Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs : approche sur sol total et phases minérales séparées

Adrien Gontier

▶ **To cite this version:**

Adrien Gontier. Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs : approche sur sol total et phases minérales séparées. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAH011 . tel-01154575

HAL Id: tel-01154575

https://theses.hal.science/tel-01154575

Submitted on 22 May 2015

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT

UMR 7517 (LHyGeS, Strasbourg)

THÈSE présentée par :

Adrien GONTIER

soutenue le : **18 juillet 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : géochimie

Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs

Approche sur sol total et phases minérales séparées

THÈSE dirigée par :

M. CHABAUX François	Professeur, Université de Strasbourg
Mme RIHS Sophie	Maître de conférences, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. CONDOMINES Michel	Professeur, Université de Montpelier
M. VIERS Jérôme	Professeur, Université de Toulouse

AUTRE MEMBRE DU JURY :

Mme TURPAULT Marie-Pierre	Directrice de recherche, INRA Nancy

Remerciements

On dit que d'une thèse, sont lus généralement la conclusion et les remerciements. A la fin de cette partie, vous aurez donc lu la moitié de ce manuscrit.

En premier lieu, je tiens à remercier François Chabaux , qui a permis à cette thèse de voir le jour mais aussi d'avancer grâce à son suivi régulier, notamment par ses visites de bureau en bureau.

Je tiens tout particulièrement, et sincèrement, à exprimer ma gratitude envers Sophie Rihs, sans qui l'idée même de faire une thèse ne me serait pas venue à l'esprit. J'ai retrouvé ta pédagogie appliquée dans tes cours, mais j'ai aussi découvert toute ta rigueur qui a été indispensable pour pouvoir m'encadrer ! J'ai indéniablement progressé à tes côtés et je garderai un excellent souvenir de ton encadrement.

Marie-Pierre Turpault, je vous remercie de m'avoir permis de travailler à la fois à Champenoux, mais aussi sur le site d'étude de Breuil où j'ai pu profiter de toute votre expérience. Confronter le monde de la pédologie à la géochimie était toujours instructif. De ces brèves collaborations, nous avons échappé de peu à un empoisonnement, mais pas à la noyade d'un ordinateur.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du jury, rapporteurs et examinatrices, pour leur évaluation de ce travail et l'apport de leur œil critique afin de pousser encore plus loin la réflexion : M. Condomines et Viers ainsi que Mmes Cornu et Turpault.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui m'ont aidé de près dans mon travail mais également en-dehors. Damien Lemarchand , j'ai grandement apprécié les discussions scientifiques toujours précises et constructives avec toi, ainsi que ton aide dans les modélisations et la compréhension du contrôle du pied droit extérieur. Au laboratoire, j'ai apprécié l'aide indispensable et la rigueur d'Eric Pelt, ainsi que ta « disponibilité », ton esprit consciencieux et le fait que tu sois toujours prêt à discuter des méthodes mises en place de manière constructive. En contrepartie, j'ai su te consoler lors de la perte de tes objets chers. Thierry Peronne qui rendait plus courtes les longues journées de labo tout en me conseillant, on retiendra que la première année de ma thèse fut celle où l'ASM a enfin été champion de France. Je n'oublie pas les analyseurs, René Boutin et Gilles Morvan qui ont contribué au data-center.

Un grand merci aux « permanents », là de près ou de loin : Marie-Claire Pierret (qui outre notre passion commune de Marie Curie, sait toujours remonter le moral), Mathieu Granet (toujours un petit pain frais à la main vers 10h), Damien Daval (qui a essayé alors qu'il n'était pas serrurier - et réussi, il faut le souligner -), Anne-Désirée (deux fois maman pendant ma thèse !), Sophie G. (l'Impératrice du café), et encore beaucoup d'autres …

Aux anciens et actuels thésards et post-docs avec lesquels j'ai tout aussi bien échangé d'un point de vue professionnel que personnel. J'ai passé des moments réellement inoubliables avec chacun d'entre vous.

Izabella , ma munkatárs préférée, soutien moral et scientifique de tous les jours, mais comme tu le dis si bien : « ha nincs ló, jó a szamár is». Malgré cela, en appuyant fort sur la tengelykapcsoló, on est allé jusqu'à Szeged, fallait en profiter, Egyszer volt Budán kutyavásár.

Kívánok minden jót.

Mes premiers colocataires qui m'ont mis à 100% dès le premier jour : Alexandre (« Gojira, je les ai dans la peau ») et Thiébaud Shoffi (on t'aime comme tu es). Vous avez été « génial » et je suis certain que pour vous « ça va bien se passer ».

Les « petits nouveaux » qui ont tout de grands : Jean Jean (utilisateur du poste MF3025, élodée crépue à ses heures perdues), Clio (on ne goûte pas du pâté de foie cru Clio), Julien (pense à mettre une blouse beige pour attirer la lumière du soleil), Bastien (qui passe ses vacances aux mêmes endroits que moi !), Marion (qui a passé 21 598 ans au MEB), Véro (« la saveur du pain – *bien*- partagée n'a point d'égale »), Harold (ta boîte à sandwichs est pour moi légendaire), Adrien B. (mais c'est incroyable !). Les grands anciens : Marie-Laure (je t'attache ?), Florence (pirates !), Caro (déesse du gâteau choco), Estelle (j'ai pris soin de ta plante durant 3 ans, je passe le relais à Mich Mich).

Et comment ne pas penser à ma famille et belle-famille.

Mes parents qui m'ont toujours laissé libre de mes choix, soutiens indéfectibles, me poussant à faire toujours mieux. Mes grands-parents alsaciens qui pourront ajouter à la boîte à dessins des petits-enfants l'affiche de la soutenance et mes grands-parents palois que j'aurais tant aimé voir ce jour-là.

Enfin ma fiancée, consœur à quelques semaines d'intervalle, dont je suis le plus fier.

Table des matières

CHAPITRE I

Introduction et contexte scientifique 1

I. Problématique générale 2

II. Les processus d'altération, vers la formation des sols 4

A. Les fractions minérales des sols 5

B. Facteurs d'altération 6

III. Quantification des vitesses de formation des sols 9

A. Etat stationnaire des sols 9

B. Méthodes de quantification des processus d'altération - érosion 10

C. Relation altération - érosion 12

D. Datation des processus secondaires pédogénétiques 13

IV. Principes des déséquilibres radioactifs et leur utilisation pour quantifier les processus d'altération 14

A. Chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium 14

B. Principe et origines du fractionnement 19

C. Utilisation des déséquilibres des chaînes de l'U et du Th pour la datation de profils d'altération et de formation des sols 22

V. Objectifs de la thèse 30

CHAPITRE II

Site d'étude et traitement des échantillons 33

I. Présentation du site de Breuil 34

A. Situation générale 34

B. Données historiques d'occupation des sols et situation actuelle 35
C. Roche mère et sols 37
II. Echantillonnage 40
A. Echantillonnage sur le site de Breuil de janvier 2011 40
B. Description pédologique des fosses 44
III. Traitements des échantillons 48
A. Traitements préliminaires 48
B. Détermination des formes de fer et d'aluminium 49

CHAPITRE III

Impact de la taille des grains de la roche mère et d'un changement de couvert forestier sur les chaînes de l'U et du Th 52

Does bedrock grain size influence the soil production rate? 56

Abstract 57
1. Introduction 58
2. Materials and methods 60
2.1. Site and sampling 60
2.2 Soil and litter analyses 62
3. Results 64
3.1. Major and trace elements concentrations in bulk soil profiles 64
3.2. Oxalate extractions 68
3.3. U- and Th-series disequilibria 70
4. Discussion 73
4.1. Soils weathering grade inferred from major elements 73
4.2. U and Th-series disequilibria in the soil profiles 74
4.3. Soil formation rate 77
5. Conclusion 86
References 88
Supplementary Electronic data 94

Insight into the use of U- and Th-series disequilibria in soils: impact of the vegetation 96

1. Introduction 97
2. Materials and methods 98
   2.1. Experimental site and sampling 98
   2.2. Selective chemical extractions and major element analyses 99
   2.3. U- and Th-series analyses 101
3. Results 103
   3.1. Concentrations in bulk soil profiles 103
   3.2. Selective extractions: distribution of Fe, Al, U and Th in the soils 106
   3.3. U- and Th-series disequilibria 112
4. Discussion 114
   4.1. Impact of land cover change on U and Th nuclides 114
   4.2. Are shallowest soil horizons suitable for U-series dating? 117
5. Conclusion 120

Tables 122

References 125

Electronic annex 130

CHAPITRE IV

Extractions sélectives 138

I. Problématique générale et objectifs 139

II. Quelles phases minérales étudier ? 141
   A. Les phases porteuses de radionucléides dans les sols 141
   B. Les différentes formes d'oxydes dans les sols et leurs dynamiques 142
   C. Associations des radioéléments et des oxydes 144

III. Techniques d'extractions des différentes phases minérales du sol et stratégie pour les sélectionner 146
   A. Extractions des phases des sols et principaux verrous 147

B. Protocole mis en œuvre pour sélectionner une méthode d'extraction 149
IV. Propriétés des matériaux étudiés 150
A. Extractants 150
B. Propriétés des oxydes et oxy-hydroxydes de fer et de manganèse testés 152
C. Minéraux silicatés 153
V. Synthèse et caractéristiques des oxydes dopés en radioéléments 158
A. Synthèse des oxydes 158
B. Caractérisation des oxydes 162
C. Tests d'extractions sur les oxydes 165
D. Tests d'extractions sélectives sur oxydes synthétiques 165
VI. Résultats et interprétations des extractions sélectives 167
A. Extraction des cations échangeables ($Mg(NO_3)_2$) 167
B. Extraction des oxydes amorphes 169
C. Extraction avec HCl 1 N 174
D. Extraction avec de l'hydroxylamine 177
E. Extractions des oxydes biens cristallisés : par oxalate à chaud et hydroxylamine/acide acétique à chaud 178
F. Tests préliminaires sur les sols de Breuil 180
G. Extractions optimales pour les sols du site de Breuil 181
VII. Impact des protocoles d'extraction sur les minéraux silicatés 182
A. Extraction des cations interfoliaires des biotites avec NaCl 182
B. Test d'incidence des extractions sélectives sur les biotites et des argiles 184
VIII. Traitement préliminaire d'argiles avec H_2O_2 188
A. Expérience mise en œuvre 188
B. Observations au MEB et diffraction des RX 189
C. Evolutions des teneurs en Ra, Th et U 192
D. Etude des rapports d'activité et déséquilibres sur argiles avant et après traitement 193
E. Conclusions sur l'impact d'un traitement des argiles à l'eau oxygénée 196
IX. Extraction de phases d'oxydes sur le profil de sol N-Fg 197
A. Protocole d'extraction séquentielle retenu 197

B. Présentation et interprétation des résultats en éléments majeurs et en traces 200
C. Interprétation des données isotopiques.....206
D. Interprétation des résultats de composition isotopique des phases extractibles à l'oxalate 209
X. Conclusion.....213

CHAPITRE V

Détermination des vitesses d'altération de minéraux séparés : les biotites 215

I. Problématique générale 216
II. Propriétés des matériaux étudiés.....217
A. Origine et analyse des biotites étudiées.....217
B. Généralités sur l'altération des biotites.....218
C. Composition chimique et minéralogique des habitus étudiés 219
III. Concentrations et rapports isotopiques des radioéléments des chaînes de l'uranium et du thorium 222
A. Comportement du thorium, de l'uranium et du radium 222
B. Cas de la biotite issue du granite 229
IV. Modélisation de l'altération des habitus de biotites.....232
A. Principes du modèle.....232
B. Contraintes et résolution du système d'équation 233
C. Résultats et interprétation de la modélisation 234
V. Conclusions 239

CHAPITRE VI

Conclusion générale et perspectives 240

I. Synthèse générale.....241
II. Perspectives 244

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

De l'ensemble des chapitres 247

ANNEXES

Annexe partie 1, méthodes analytiques 277

I. Techniques d'analyses en radioéléments 278

A. Attaque acide 278

B. Séparation et purification des échantillons pour analyse isotopique 279

C. Mesure du ^{228}Ra par TIMS 281

D. Tests du passage d'une solution d'oxalate sur résine AG1-X8 283

E. Blancs 285

F. Tests de filtration sur les extractions 286

II. Méthodes analytiques 288

A. Analyses en majeurs et traces 288

B. Mesures isotopiques 288

C. Caractérisations minéralogiques 298

Annexe partie 2, résultats 300

A. Diffractogrammes RX des oxydes synthétiques 301

B. Tests d'extractions sur oxydes synthétiques 303

C. Analyses dispersives en énergie EDX des argiles tests 306

D. Diffractogramme RX des argiles tests 308

E. Analyses des solutions d'extraction du profil N-Fg 311

CHAPITRE I

Introduction et contexte scientifique

Remarkable Rocks, Kangaroo Island (Australie). Les blocs de granite au sommet d'un dôme géant ont été sculptés par l'action du vent, des embruns et de la pluie depuis 500 millions d'années.

I. Problématique générale

La Terre est caractérisée par la diversité de ses paysages qui sont le fruit de longs processus d'interactions entre les climats, la tectonique, la vie et plus récemment l'Humanité (Hooke et Martín-Duque, 2012). A la base de cette diversité il y a le sol, une interface vitale pour les écosystèmes et l'Humanité située entre la lithosphère, l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère (Brantley, 2008; McNeill et Winiwarter, 2004; Whitney, 1927). La compréhension de son fonctionnement et de sa dynamique est donc critique dans de nombreux domaines et disciplines comme la géologie, la pédologie, l'écologie, la biologie, les bio-industries, la climatologie, ou encore l'agronomie (Lal, 2007). Au-delà du modelé des paysages (Heimsath *et al.*, 1997), la qualité des sols influence directement la qualité et l'approvisionnement en eau (Ghassemi *et al.*, 1995), la santé humaine (Abrahams, 2002; Senesil *et al.*, 1999), le maintien d'un approvisionnement durable en aliments (Cassman, 1999), la production d'énergie et de divers matériaux : sylviculture et agroforesterie (Huston, 1993) (Sanchez *et al.*, 1997; Schoenholtz *et al.*, 2000; Worrel et Hampson, 1997). Les sols sont à l'origine de 99,7 % de l'alimentation sur Terre (FAO, 2001) et cette dernière devra bientôt accueillir et nourrir 9 milliards d'habitants encore plus efficacement et équitablement au milieu du siècle à venir. Le sol sera encore dans le futur la première interface privilégiée pour la production d'aliments (Brown, 1981; Godfray *et al.*, 2010) et, en cela, l'augmentation des taux d'érosion ou de dégradation générale des sols peut s'avérer critique pour la durabilité des sociétés humaines (Nunes *et al.*, 2011; Pimentel *et al.*, 1995; Tilman *et al.*, 2002).

La réaction des roches silicatées avec le CO_2 atmosphérique à l'origine de la formation des sols agit comme une pompe à carbone (Davidson et Janssens, 2006; Martin *et al.*, 2010; Meir *et al.*, 2006; Pagani *et al.*, 2009; Schlesinger et Lichter, 2001). A l'inverse, les changements d'affectation (occupation) des sols sont reconnus comme pouvant être un facteur important d'émission de CO_2, et ceci notamment pour les zones de forêts boréales ou marécageuses où les sols sont riches en carbone (Fargione *et al.*, 2008; Fearnside et Imbrozio Barbosa, 1998; Jandl *et al.*, 2007; Tomlinson et Milne, 2006; Woodwell *et al.*, 1983) (Figure-I-1). Dans la problématique d'un changement climatique, un consensus n'a pas été établi sur l'impact des sols : ils pourraient, soit avoir un rôle de rétroaction positive (par une augmentation des vitesses de dégradation du carbone stocké, les sols seraient une source de carbone pour l'atmosphère), soit avoir un rôle de rétroaction négative (en stockant plus de carbone issu

d'une activité végétale plus importante) (Davidson et Janssens, 2006; Lal, 2007; Monson *et al.*, 2006; Raich et Potter, 1995).

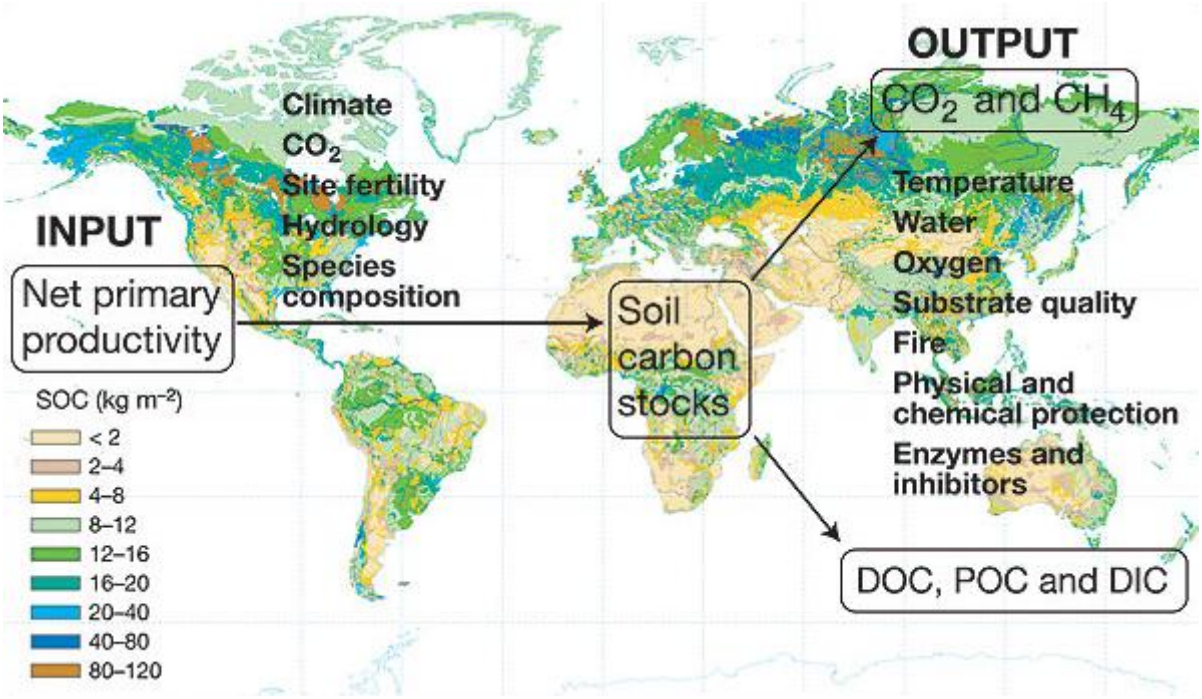


Figure I-1 : Stock de CO_2 dans les sols mondiaux (Davidson & Janssens, 2006).

Les sols sont également des réservoirs jouant un rôle important dans les transferts et les cycles des éléments chimiques à l'échelle globale. Outre leur rôle dans le cycle du carbone évoqué ci-dessus, les sols sont des pôles importants dans les cycles de l'azote (Canfield *et al.*, 2010; Myrold, 2003) du phosphore (Cross et Schlesinger, 1995; Smil, 2000), du soufre (Friend, 1973), de la silice, des nutriments (calcium, magnésium, potassium par ex.) et des oligo-éléments (cuivre, bore, fer, zinc) (Duchaufour, 1997; Stevenson et Cole, 1999). L'altération chimique des minéraux aboutit à une exportation de différents éléments chimiques du tableau périodique vers les eaux de surface (rivières, fleuves, lacs et océans) et les eaux souterraines (Garrels Robert et Mackenzie Fred, 1967) (Figure I-2).

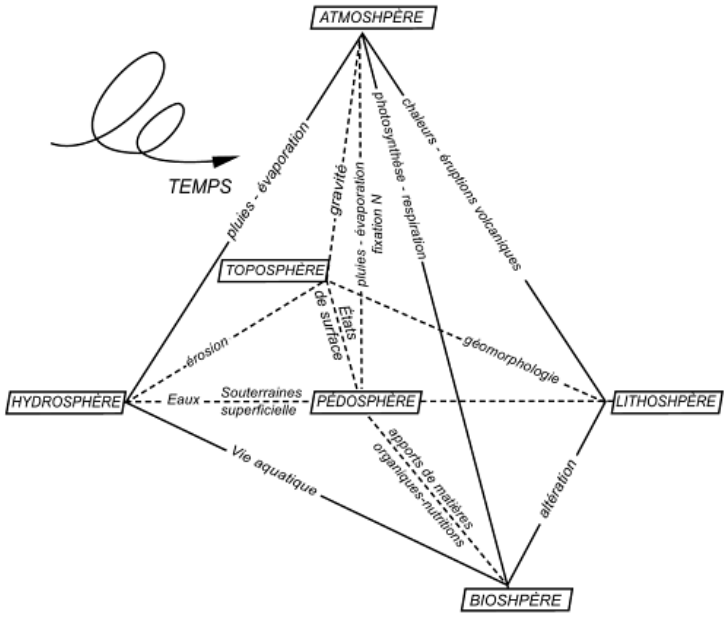


Figure I-2 : Schéma simplifié du sol comme interface des principaux réservoirs terrestres (Jabiol *et al.*, 2011).

Les sols sont donc une interface majeure, aussi bien à l'échelle locale que planétaire, qu'il convient de mieux appréhender pour en conserver tous les atouts éco-systémiques. La variable du temps dans l'évolution de ces derniers est une question scientifique majeure afin d'en prévoir les éventuels effets sur les Humains et leur Société (Bellamy *et al.*, 2005; Brantley, 2008; Wilkinson et McElroy, 2007).

II. Les processus d'altération, vers la formation des sols

En 1832, l'altération et son rôle dans les paysages sont évoqués par Henry Thomas de la Beche : *« La dégradation des terres est une tendance constante de toute substance décomposée ou dégradée d'être enlevée par la pluie ou l'eau superficielle pour être transportée à un niveau inférieur que celui occupé initialement et pour être transportée finalement vers la mer. Il n'y a pas de rocher, aussi solide soit-il, qui ne présente de marque de ce que l'on détermine comme l'altération ou de l'action de l'atmosphère »* (de la Beche, 1832). L'altération chimique des minéraux fut reprise par Jacques-Joseph Ebelmen *« On conçoit donc facilement que sous l'influence prolongée d'un liquide chargé d'acide carbonique comme le sont toutes les eaux qui filtrent dans l'intérieur du sol jusqu'à de grandes profondeurs les silicates puissent se décomposer et se dissoudre »* (Ebelmen, 1845). Plus tard seront évoqués l'altération des roches comme source de production de sol (Merrill, 1897) ainsi que l'impact des plantes sur l'altération (Clarke, 1908).

A. Les fractions minérales des sols

La formation et l'évolution des sols, c'est-à-dire la pédogenèse, dépendent de facteurs multiples en dehors du type de roche mère, tels que les saisons, le climat, le gel, l'hydrométrie, le couvert, les acides organiques produits par la végétation etc… Le résultat des interactions entre le sol et son environnement aboutit à la formation de différents horizons pédologiques qui forment alors un profil pouvant atteindre un état d'équilibre avec son environnement (Bockheim et Gennadiyev, 2000). Les minéraux constitutifs de la roche mère sont plus ou moins résistants à l'altération, donc plus ou moins réactifs (Schütz, 1990) et au final, la fraction minérale au sein du sol est principalement constituée (Figure I-3) :

- de minéraux primaires, hérités de la roche mère et ayant résisté à l'altération (comme le quartz par exemple) ;
- de minéraux transformés comme ceux ayant subi des pertes mineures en cation (comme la vermiculite par exemple) ;
- des minéraux secondaires néoformés comme la smectite, la kaolinite, les oxydes de fer, d'aluminium, de manganèse etc… (Soils USBS *et al.*, 1923; Brimhall et Dietrich, 1987; Duchafour, 1997; Johnson et Watson-Stegner, 1987; Yoo *et al.*, 2009).

Le sol est principalement formé de ces fractions minérales ainsi que de phases organiques, d'eau, de gaz et de microorganismes (Soils USBS *et al.*, 1923; Duchafour, 1997). Ces différentes phases et minéraux évoluent en parallèle, avec pour chacun des âges de formation ou de transformation différents (Targulian et Krasilnikov, 2007).

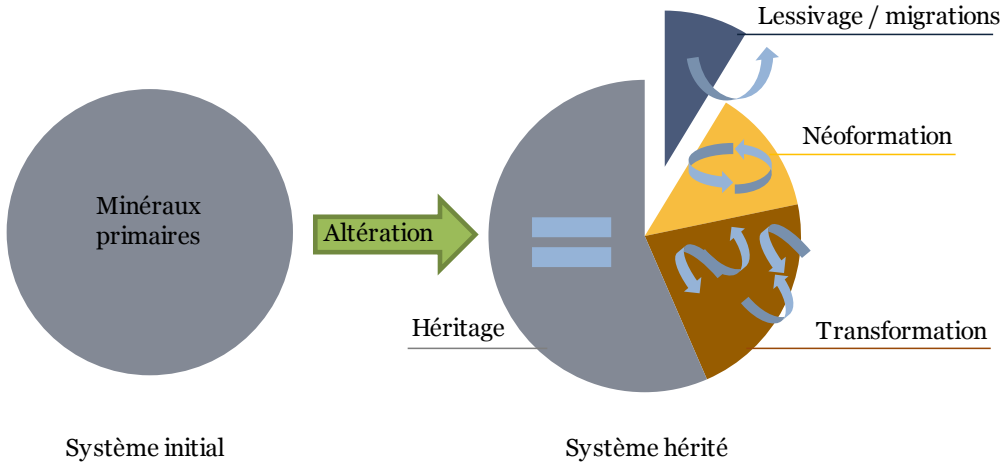


Figure I-3 : Schéma simplifié de l'altération d'une roche mère avec des minéraux primaires (système initial) en sol (système hérité).

B. Facteurs d'altération

1) Minéralogie

Les minéraux silicatés présentent chacun une résistance spécifique à l'altération en fonction de la séquence de cristallisation de Bowen (Figure 1-4). Concrètement, les minéraux qui cristallisent dans des conditions de température et de pression plus élevées s'altèrent plus rapidement que ceux formés à température et pression plus faibles (Jackson et Sherman, 1953). De nombreuses études d'altération de minéraux ont été menées, aussi bien en conditions naturelles (Taylor et Blum, 1995; White *et al.*, 1996) qu'en conditions contrôlées en laboratoire pour les plagioclases (Burch *et al.*, 1993; Chen et Brantley, 1997; Taylor *et al.*, 2000), les feldspaths potassiques (Stillings et Brantley, 1995), la biotite (Malmström *et al.*, 1996; Turpault et Trotignon, 1994; White, 2002), afin de déterminer les vitesses et les mécanismes d'altération des minéraux silicatés. Cependant, les vitesses d'altération déterminées en laboratoire ou sur le terrain peuvent aboutir à des ordres de grandeurs différents (revue dans White et al. (2003) par exemple).

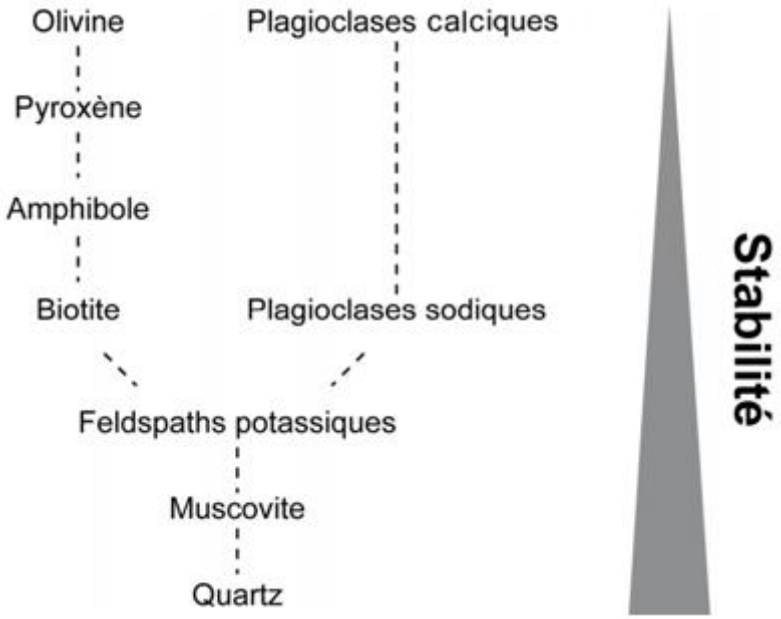


Figure I-4 : Stabilité vis-à-vis de l'altération des minéraux silicatés définie par Goldich (1938) modifiée d'après Voinot (2012).

2) Processus physiques

Les processus physiques directement liés aux conditions climatiques comme l'hydrométrie, le vent ou le gel, ainsi que l'action des racines et des organismes vivants (champignons, lombrics) influencent plus ou moins directement l'altération des minéraux du sol ou directement celle de la roche mère. Ces processus divisent les minéraux en de multiples grains, c'est la micro division (Aoudjit *et al.*, 1996; Moulton *et al.*, 2000; Pagani *et al.*, 2009). Ces interactions ne solubilisent pas directement les minéraux, mais augmentent la surface de contact entre ces derniers et les flux altérants. Ainsi, les minéraux plus petits présenteront des vitesses d'altération plus importantes (Berner et Schott, 1982).

3) Processus chimiques et biologiques

La hausse de température augmente les vitesses de dissolution des minéraux (Velbel Michael, 1987) ou augmente les vitesses de précipitation de phases minérales secondaires (Yuste *et al.*, 2003). L'altération des minéraux est aussi fortement dépendante des caractéristiques chimiques des fluides interstitiels. D'une part, l'équilibre de ces fluides avec le CO_2 gazeux atmosphérique ou au sein des sols confère à ces derniers un caractère acide. Ainsi, le pH est un facteur majeur de dissolution des minéraux, que ce soit par une forte acidité ou une forte alcalinité (Brady et Walther, 1989; Lasaga *et al.*, 1994; White et Brantley, 1995). D'autre part, la force ionique de l'eau interstitielle influence l'équilibre chimique entre le solide et la solution ; ainsi une solution saturée en éléments déplacera l'équilibre en diminuant l'effet altérant de cette dernière (White et Brantley, 1995).

Les plantes qui se développent à partir des sols mobilisent des éléments nutritifs en altérant les minéraux du sol (Barber, 1995). Les racines des plantes et les microorganismes associés, excrètent des ions H^+, des acides organiques, des ligands et du CO_2 qui abaissent le pH et favorisent l'altération des minéraux (Drever, 1994; Drever et Stillings, 1997; Kelly *et al.*, 1998). Les pouvoirs des agents chelatants, qu'ils soient inorganiques comme l'oxalate (Stillings *et al.*, 1996; Welch et Ullman, 1996) ou organiques comme les acides fulviques et humiques, vont complexer des éléments immobiles tels l'aluminium et le fer et ainsi déplacer les équilibres chimiques, amenant à une dissolution plus rapide de certains minéraux (Berner, 1997; Berner et Cochran, 1998; Boyle et Voigt, 1973; Calvaruso *et al.*, 2010; Calvaruso *et al.*, 2006; Drever et Stillings, 1997; Ford Cochran et Berner, 1996; Leythaeuser, 1973; Leyval et Berthelin, 1991;

Oliva *et al.*, 1999; Puente *et al.*, 2004). Les litières et les produits issus de leur dégradation peuvent jouer un rôle majeur dans les horizons supérieurs des sols en les acidifiant et en produisant des ligands organiques (Melillo *et al.*, 1989; Six *et al.*, 2002). La décomposition progressive de la litière produit une grande diversité de ces molécules organiques : tanins, polysaccharides, composés aromatiques, acides humiques et fulviques (Lützow *et al.*, 2006). Ces composés vont favoriser l'altération des minéraux par acidification et complexation (détaillé ci-dessus) ; de plus, la dégradation de ces composés organiques entraîne à terme la production de CO_2, lui-même promoteur d'altération (Raich et Schlesinger, 1992).

4) Changement d'essence

L'influence d'un changement d'essence sur les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques du sol et de la rhizosphère (le sol le plus en contact avec les racines) a été mis en évidence dans de nombreuses études en laboratoire et *in situ* (Augusto *et al.*, 2000; Bakker *et al.*, 2004; Binkley et Giardina, 1998; Boyle et Voigt, 1973; Ferrier *et al.*, 2010; Hinsinger *et al.*, 1992; Mareschal *et al.*, 2010; Nihlgård, 1971; Nys, 1987; Oulehle et Hruška, 2005; Quideau *et al.*, 1996; Ranger *et al.*, 1995; Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995; Zinke, 1962).

Les essences excrètent généralement par leur système racinaire plus de cations, comme les H^+, afin d'établir un équilibre ionique interne. Ainsi, les essences à pousse rapide comme les résineux acidifient plus les sols (Matzner et Ulrich, 1983). L'impact d'un changement d'essence passe donc essentiellement par l'acidification des solutions de sols causée par les essences résineuses (Augusto *et al.*, 2000; Bonneau *et al.*, 1979; Dupraz *et al.*, 1986; Ovington, 1955; Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995; Skeffington, 1983) et par une production plus importante d'acides organiques lors de la minéralisation de la litière (Johnson *et al.*, 1994; Lawrence *et al.*, 1995; Ovington, 1955; Priha et Smolander, 1997; Raulund-Rasmussen et Vejre, 1995). Ces changements vont jouer un rôle majeur dans les sols par une diminution de la disponibilité du potassium et une augmentation de fer sous épicéas comparativement aux hêtres par exemple (Collignon *et al.*, 2011; Nihlgård, 1971). Dans des conditions de laboratoire, Raulund-Rasmussen et Vejre (1995) ont montré que les solutions de sol prélevées sous épicéa altèrent plus rapidement un feldspath que des solutions prélevées sous chêne et hêtre. Ces observations ont été confirmées sur des minéraux tests (feldspaths, chlorites, plagioclases) enfouis dans des sols et soumis à des solutions altérantes en laboratoire (Augusto *et al.*, 2001;

Augusto *et al.*, 2000; Bakker *et al.*, 2004; Nys, 1987; Ranger *et al.*, 1990; Sadio, 1982; Sohet *et al.*, 1988). En général, les effets dus aux différences d'essences sont plus marqués dans les vingt premiers centimètres du sol (Binkley et Valentine, 1991; Hagen-Thorn *et al.*, 2004; Mareschal, 2008; Tice *et al.*, 1996).

III. Quantification des vitesses de formation des sols

A. Etat stationnaire des sols

Un sol est un système ouvert situé entre la saprolite et l'atmosphère. Le sol est le résultat, d'une part, de l'altération de la roche mère et, d'autre part, de l'érosion qui conduit à la perte de sol par un départ de phases solides en surface (Birkeland, 1999; Ivanov et Demkin, 1999). Le taux de dénudation (arasement de la couche superficielle du sol (D)) est égal à la somme du taux d'érosion (transport physique de matériel (E)) et du taux d'altération chimique à l'intérieur du régolithe (dissolution chimique de matériel (W)). L'état stationnaire des sols est atteint quand le taux de dénudation est égal au taux de production de sol (SP), soit D=E+W=SP (Figure I-5) (Dixon et von Blanckenburg, 2012; Heimsath *et al.,* 1997).

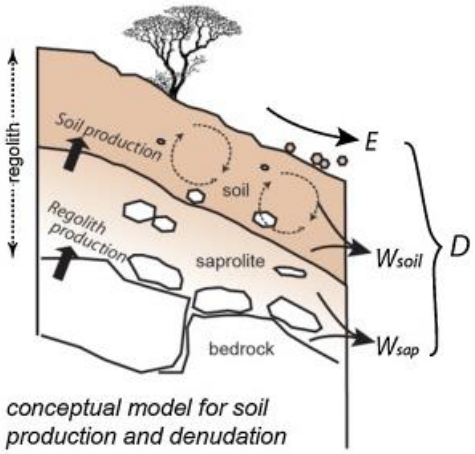


Figure I-5 : Le taux de dénudation (D) correspond à la somme des taux d'érosion physique (E) et d'altération chimique dans le régolithe (Wsoil+Wsap) et est égal, à l'état stationnaire, au taux de production de régolithe (SP) ; D=E+W=SP (Dixon et von Blanckenburg, 2012).

De manière générale, il en résulte que les épaisseurs des sols, qui ont été déterminées par différentes méthodes, sont arrivées à un état stationnaire (Dosseto *et al.*, 2008b; Fernandes et Dietrich, 1997; Heimsath *et al.*, 1997). Cependant, soumis à une action anthropique forte, la production de sol peut s'avérer de 10 à 1000 fois plus faible que l'érosion dans le cas de sols

agricoles (Dosseto *et al.*, 2012; Montgomery, 2007) et l'érosion a tendance à augmenter lors de déboisements (Dosseto *et al.*, 2012; Dupré *et al.*, 2003).

L'épaisseur des sols dépend donc des vitesses de dénudation et de production. On dénombre trois cas (Anderson, 2012; Brantley, 2008; Dosseto *et al.*, 2011; Heimsath *et al.*, 1997; Kümmerer *et al.*, 2010) :

- les taux de dénudation sont supérieurs aux taux de formation : l'épaisseur de sol diminue ou ce dernier ne peut pas se former,
- les taux de dénudation sont inférieurs aux taux de production : l'épaisseur de sol augmente,
- les taux de dénudation sont égaux aux taux de formation : l'épaisseur de sol reste constante.

B. Méthodes de quantification des processus d'altération - érosion

Afin d'estimer les vitesses d'altération, d'érosion et de formation des sols dans les milieux naturels, différentes approches ont été appliquées.

Des calculs théoriques basés sur la cinétique de dissolution des minéraux peuvent être utilisés (Ferrier *et al.*, 2010; Lasaga *et al.*, 1994; Yokoyama et Matsukura, 2006), tout comme l'extrapolation d'expériences de dissolution en laboratoire (Chorover et Amistadi, 2001; Murakami *et al.*, 2003; van Grinsven et van Riemsdijk, 1992; Zhang *et al.*, 1996). A l'échelle des bassins versants, les résultats de l'érosion et de l'altération sont directement mesurables dans les rivières et les taux de production de sol recalculés par bilans de masse. En effet, les rivières transportent une phase solide, que sont les sédiments, directement issus de l'érosion physique, quant à la phase dissoute, elle est directement liée à l'altération chimique. Ainsi, des taux d'érosion ont été estimés, soit à l'échelle mondiale (Milliman et Meade, 1983; Milliman et Syvitski, 1992; Pinet et Souriau, 1988), soit à l'échelle de petits bassins versants (Gabet *et al.*, 2010; Millot *et al.*, 2002; Viville *et al.*, 2012), en mesurant le flux de sédiments transporté par les rivières. Parallèlement, les bilans de masse de la phase dissoute ont permis de déduire les taux d'altération correspondants pouvant aboutir à des taux de production de sol (Gabet *et al.*, 2010; Millot *et al.*, 2002; Oliva *et al.*, 2003; Sak et.al, 2004; Viville *et al.*, 2012; West *et al.*, 2005; White *et al.*, 1998). Ces approches ne permettent cependant d'obtenir que des taux subactuels.

A la fin du XX^{ème} siècle, la possibilité technique d'utiliser des outils isotopiques tels que les nucléides cosmogéniques (^{10}Be-^{26}Al) ou les chaînes de l'uranium et du thorium (chaînes ^{238}U-^{234}U-^{230}Th-^{226}Ra et ^{232}Th-^{228}Ra-^{228}Th) a ouvert la voie à l'apport de nouvelles contraintes de temps sur les processus d'altération et de formation des sols. L'utilisation des nucléides cosmogéniques a permis de déterminer des durées d'exposition et des vitesses de dénudation (Brown *et al.*, 1995; Dixon *et al.*, 2012; Ferrier *et al.*, 2010; Gosse et Phillips, 2001; Heimsath et Burke, 2013; Heimsath *et al.*, 1997, 1999; Riebe *et al.*, 2003; Van Der Woerd *et al.*, 2006). Ces dernières sont assimilées aux vitesses de production du sol en supposant un état stationnaire du sol. De nombreuses études ont exploré la relation pouvant exister entre ces vitesses de dénudation et l'altération (Lal, 1991; Nishiizumi *et al.*, 1986; Portenga et Bierman, 2011; Von Blanckenburg, 2005; Von Blanckenburg *et al.*, 2004).

Les déséquilibres radioactifs des chaînes de l'U et du Th ont la particularité de pouvoir estimer directement les vitesses de production de sol, sans faire d'hypothèse sur l'éventuel état stationnaire du sol. Le principe d'utilisation de ces outils est présenté dans le paragraphe §IV de ce chapitre. Les études des déséquilibres radioactifs, donnant les taux de production de sol, ont confirmé un état stationnaire des sols étudiés (Chabaux *et al.*, 2013; Dosseto *et al.*, 2012; Dosseto *et al.*, 2008b). L'état stationnaire n'est pas atteint dans des cas particuliers, comme les sols en pente ou bas de pente, les cratons ou zones cultivées (Dosseto *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2010). Les taux de production de sol développés sur une roche mère granitique calculés grâce aux déséquilibres radioactifs des chaînes de l'U et du Th sont situés entre ~20 et 50 mm/ka (Tableau I-1).

Sol étudié	Précipitations annuelles (mm)	Temp. Moyenne (°C)	Production de sol (mm/ka)	Référence
Bassin Pitinga, Amazonie	2000	26	50	Mathieu *et al.,* 1995
Vallée de Bega, Australie	910	10	43	Dosseto *et al.*, 2008b
Kaya, Burkina Faso*	700	10	25	Dequincey *et al.*, 2002
Frogs Hollow, Australie	500	12	24	Suresh *et al*., 2013

Tableau I-1 : Taux de production de sol développés sur roche mère granitique et granodiorite (*) (Adapté d'après Suresh *et al*, 2014).

C. Relation altération - érosion

Bien que les taux d'altération et d'érosion ne soient pas contrôlés par les mêmes facteurs, un lien semble exister entre l'érosion et l'altération : une érosion physique plus importante peut augmenter les taux d'altération chimique en favorisant une exposition des minéraux frais du sol aux solutions altérantes (Berner et Kothavala, 2001; Dupré *et al.*, 2003; Gaillardet *et al.*, 1995; Gaillardet *et al.*, 1999; Goddéris *et al.*, 2008; Maher, 2010; Millot *et al.*, 2002; White et Brantley, 1995). A l'inverse, un effet « bouclier » par une couche importante de sol diminue l'effet d'altération en protégeant la roche mère des agents altérants (Heimsath *et al.*, 1997; Stallard, 2011). Ainsi, dans les régions affectées de faible taux d'érosion, une corrélation positive existe entre les taux d'érosion et les taux d'altération. Cependant, cette corrélation positive disparaît au-delà d'un certain taux d'érosion (revue dans Dixon et von Blanckenburg (2012)). L'augmentation du taux d'érosion finit par entraîner des temps de contact entre la solution altérante et les minéraux très courts, limitant l'altération chimique. Les taux d'altération et d'érosion deviennent alors anti-corrélés. Ainsi, les zones montagneuses affectées de forts taux d'érosion ne sont pas propices à des taux d'altération importants (Figures I-6,7).

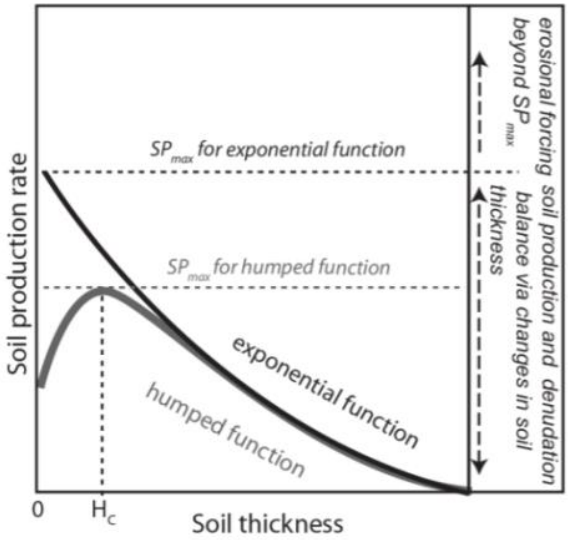


Figure I-6 : Un taux maximum de production de sol (SPmax) est prédit ainsi qu'une anti-corrélation entre l'épaisseur de sol et son taux de production. Cette corrélation répond soit à une loi exponentielle, soit en bosse, où une certaine épaisseur de sol (Hc) permet une vitesse de production maximale. Quand les taux d'érosion dépassent le maximum de taux de production, l'épaisseur de sol tend à se réduire à 0 et il y a donc un affleurement de la roche mère (Dixon et von Blanckenburg, 2012).

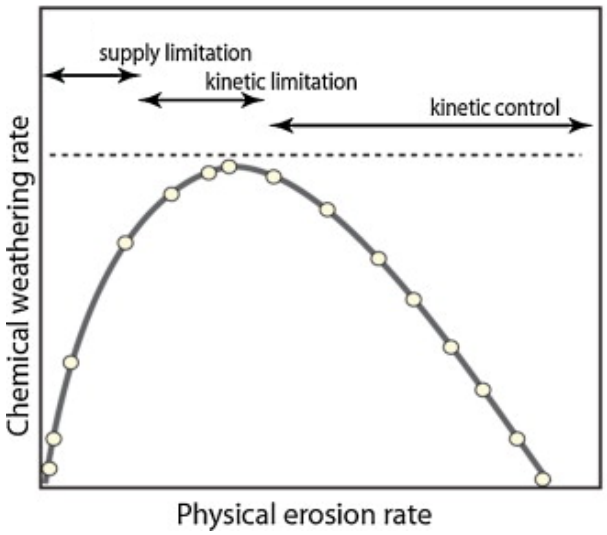


Figure I-7 : Schéma théorique de la relation entre les taux d'altération et les taux d'érosion. Le taux d'altération est faible si l'érosion est trop faible ou trop forte (l'effet bouclier empêche la roche mère d'être en contact avec des solutions de sol sous-saturées et une érosion très rapide empêche un temps de contact suffisamment long entre l'eau et les minéraux) (Dixon et von Blanckenburg, 2012).

D. Datation des processus secondaires pédogénétiques

Les processus pédogénétiques agissent sur une échelle de centaines de millions d'années à quelques minutes (Targulian et Krasilnikov, 2007). Targulian et Krasilnikov (2007) ont ainsi classé les différents processus au sein des sols en trois familles : rapides (10 à 100 ans), moyens (centaines d'années) et lents (10 à 1000 ka). Des méthodes de datation basées sur les outils isotopiques peuvent être appliquées pour dater les formations secondaires de différentes phases des sols comme la méthode ^{40}Ar-^{39}Ar pour les cryptomelane (oxydes de manganèse), U–Th/He pour les oxydes de fer, le ^{14}C pour les carbonates et la matière organique ou encore les chaînes de l'U pour l'ensemble de ces phases (Tableau I-2). L'évolution de certains minéraux comme la kaolinite ou les oxydes de fer sont aussi des indices d'âges de formation des sols (Arduino *et al.*, 1986).

Méthode de datation	Phase analysée	Processus visés	Echelle de temps
^{40}Ar-^{39}Ar	Cryptomelane	Redox	> 2 ka
U–Th/He	Oxydes de fer	Redox	> 500 ka
^{14}C	Matière organique, carbonates	Podzolisation Carbonatation	< 50 ka
Chaîne de l'U	Oxydes de fer, de manganèse, silice, carbonates	Redox Silicification Carbonatation	ka > 500 ka

Tableau I-2 : Phases minérales ciblées pour la datation de processus pédogénétiques (adapté de (Cornu *et al.*, 2009)).

IV. Principes des déséquilibres radioactifs et leur utilisation pour quantifier les processus d'altération

A. Chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium

1) Les chaînes de désintégration

Les chaînes de désintégrations radioactives de l'^{238}U et du ^{232}Th aboutissent, via une série de désintégrations α ou β, aux isotopes stables du plomb (^{206}Pb et ^{208}Pb). Entre les radionucléides en tête de la chaîne de désintégration et les isotopes stables à la fin de la chaîne, environ 30 isotopes de différents éléments sont produits (U, Th, Pa, Ac, Ra, Rn, Po, Bi, Pb) (Figure I-8). Chacun de ces radionucléides possède des propriétés chimiques différentes (état d'oxydation, solubilité etc.) et des temps de demi-vie très différents, allant de la seconde au milliard d'années. Ainsi, la variabilité des propriétés physico-chimiques et des temps de demi-vie des radionucléides concernés offre à la fois la possibilité de traçage isotopique et de mesures chronologiques sur des gammes de temps variées (Figure I-9).

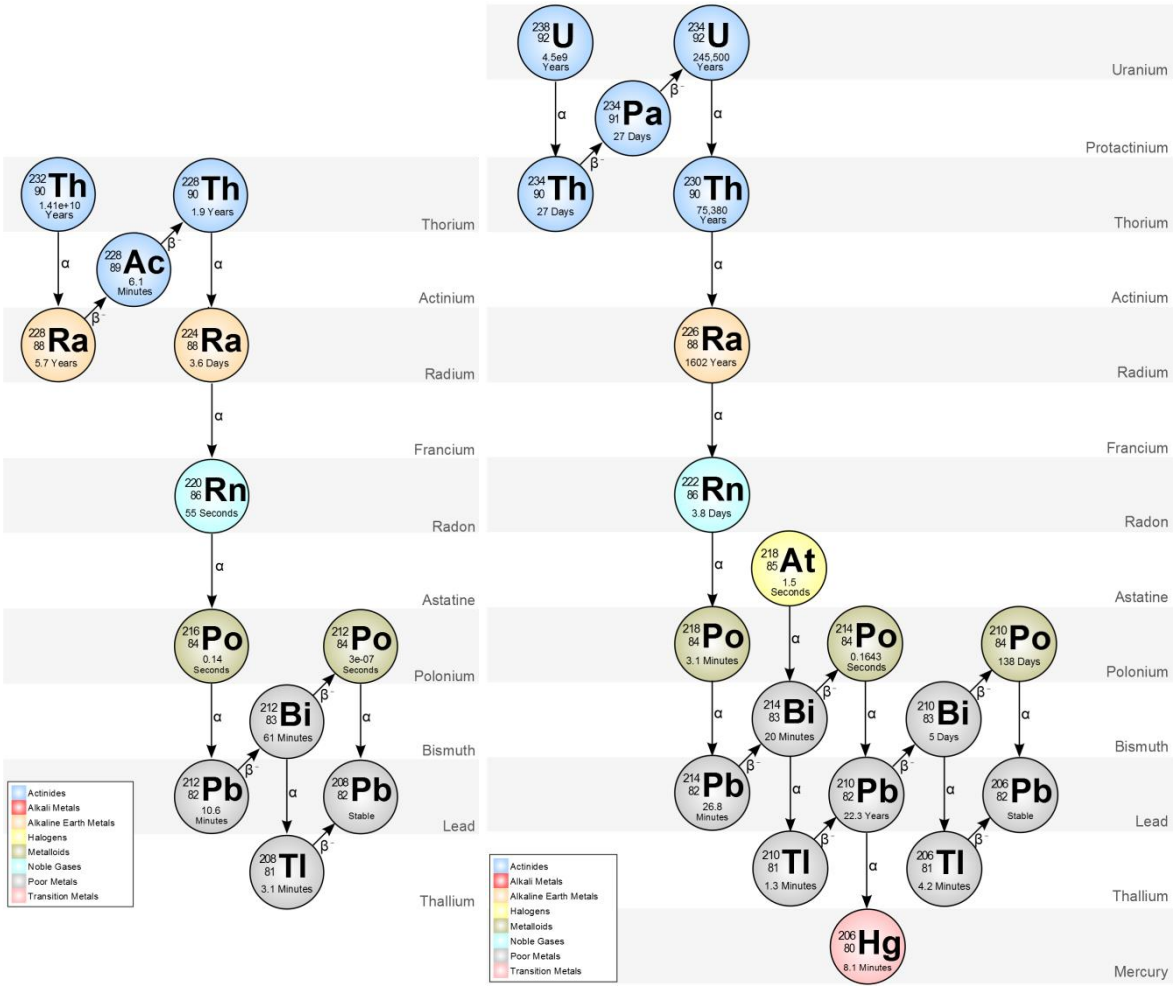


Figure I-8 : Schéma des chaînes de désintégrations radioactives du ^{232}Th et de l'^{238}U. Les désintégrations émettant des particules α sont représentées avec une flèche verticale et celles émettant une particule β^- par une flèche en diagonale (Reynolds, 2012).

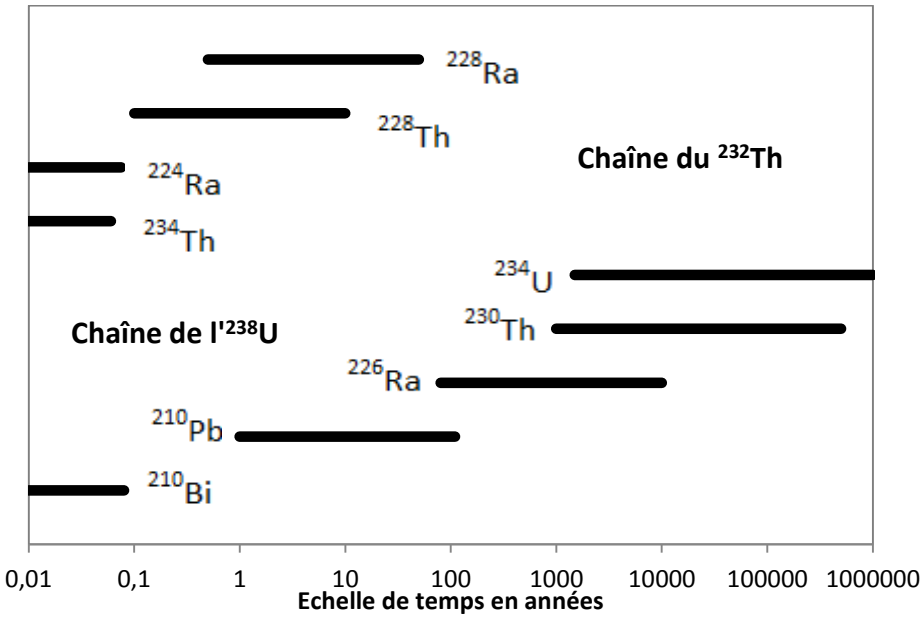


Figure I-9 : Schéma d'ordre de grandeur des gammes de datations.

2) L'équilibre séculaire et les déséquilibres radioactifs

Pour les nucléides en tête de chaîne, la variation de la quantité d'atomes d'un nucléide par unité de temps dépend uniquement de sa constante de désintégration (λ) et de la quantité d'atomes (N) selon :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

Pour un nucléide intermédiaire de la chaîne de désintégration, la variation du nombre d'atomes au cours du temps dépend de sa désintégration radioactive et de l'apport de nucléide par la désintégration de l'élément père ; elle obéit à l'équation suivante pour le scond nucléide de la chaîne:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2$$

Avec N_1 et N_2 respectivement le nombre d'atomes fils et père, et λ les constantes radioactives associées. Pour le couple père-fils en tête de chaîne, après intégration et conversion en termes d'activité (l'activité est exprimée en becquerels : $(N_N)=\lambda N$) :

$$(N_2) = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}(N_1)\left[1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}\right] + (N_2^i)e^{-\lambda_2 t}$$

Après un temps suffisamment long le système atteint un état stationnaire de décroissance radioactive, $\frac{dN_2}{dt}$ ou $e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}$ et $e^{-\lambda_2 t}$ tendent vers 0 et ainsi $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ si $\lambda_1 << \lambda_2$.

Cet état, appelé équilibre séculaire, correspond à un état où l'activité des nucléides intermédiaires est égale à l'activité du nucléide en tête de chaîne. Le principe au sein d'une chaîne de désintégration radioactive est analogue à celui d'une clepsydre (Figure I-10). Si le système est clos pendant un temps suffisant, le nucléide père va imposer son taux de décroissance à ses descendants et, ainsi, chaque réservoir va atteindre un niveau stable (nombre d'atomes d'un isotope). L'activité radioactive, qui correspond par analogie au niveau du réservoir multiplié par le diamètre de l'orifice de sortie, sera égale pour chaque réservoir de la chaîne. A l'équilibre séculaire, l'activité est égale pour l'ensemble des nucléides et les rapports d'activités des nucléides sont égaux à 1.

$$\frac{(^{234}U)}{(^{238}U)} = \frac{(^{230}Th)}{(^{234}U)} = \frac{(^{226}Ra)}{(^{230}Th)} = 1$$

Au cours de certains processus comme l'altération, cet équilibre séculaire peut être perturbé. Des nucléides peuvent être apportés ou soustraits au système, suivant le comportement physico-chimique spécifique de chaque nucléide. Chacun répondra de façon différente aux interactions eau-roche, induisant un déséquilibre au sein du système avec des rapports d'activité supérieurs ou inférieurs à 1 :

$$\frac{(^{234}U)}{(^{238}U)} \neq \frac{(^{230}Th)}{(^{234}U)} \neq \frac{(^{226}Ra)}{(^{230}Th)}$$

3) Retour à l'équilibre

Le déséquilibre est un état transitoire et le système tend toujours à être ramené à un équilibre entre chaque isotope. Si l'on considère un couple père/fils où les temps de demi-vie sont très différents avec $\lambda_f \gg \lambda_p$, le temps de retour à l'équilibre de ce couple père/fils sera équivalent à environ 5 fois le temps de demi-vie de l'isotope fils (Figure I-11).

La mesure des déséquilibres radioactifs de la chaîne de l'U et du Th permet de balayer une large gamme de temps de processus d'altération (Figure I-9). Mais elle permet aussi de déterminer leur nature par le sens du déséquilibre (inférieur ou supérieur à 1) et leur intensité, par l'intensité du déséquilibre.

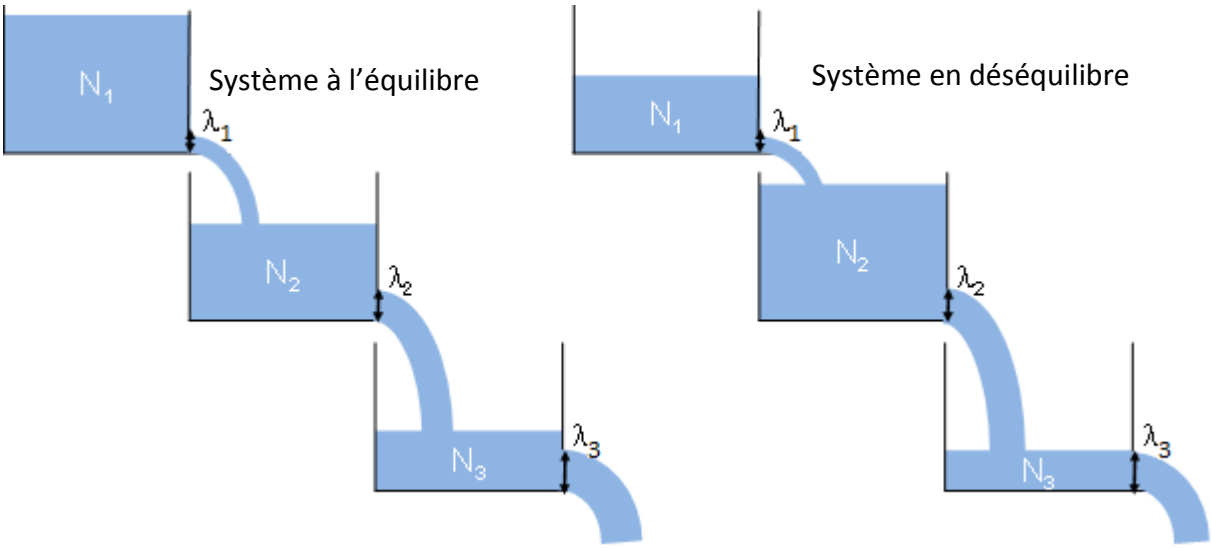


Figure I-10 : Schéma idéalisé sous forme de clepsydre d'une chaîne de désintégration à l'équilibre (à gauche) et en déséquilibre (à droite). Les hauteurs d'eau représentent la quantité d'atomes Nx et la taille des tuyaux d'évacuation les constantes de désintégration λx. Dans le cas d'un système à l'équilibre (gauche) la hauteur de liquide (le nombre d'atomes) multipliée par le diamètre à la puissance 4 du tuyau d'évacuation (constante de désintégration) est égale pour chaque nucléide considéré, contrairement au schéma de droite où des pertes ou apport d'élément ont eu lieu.

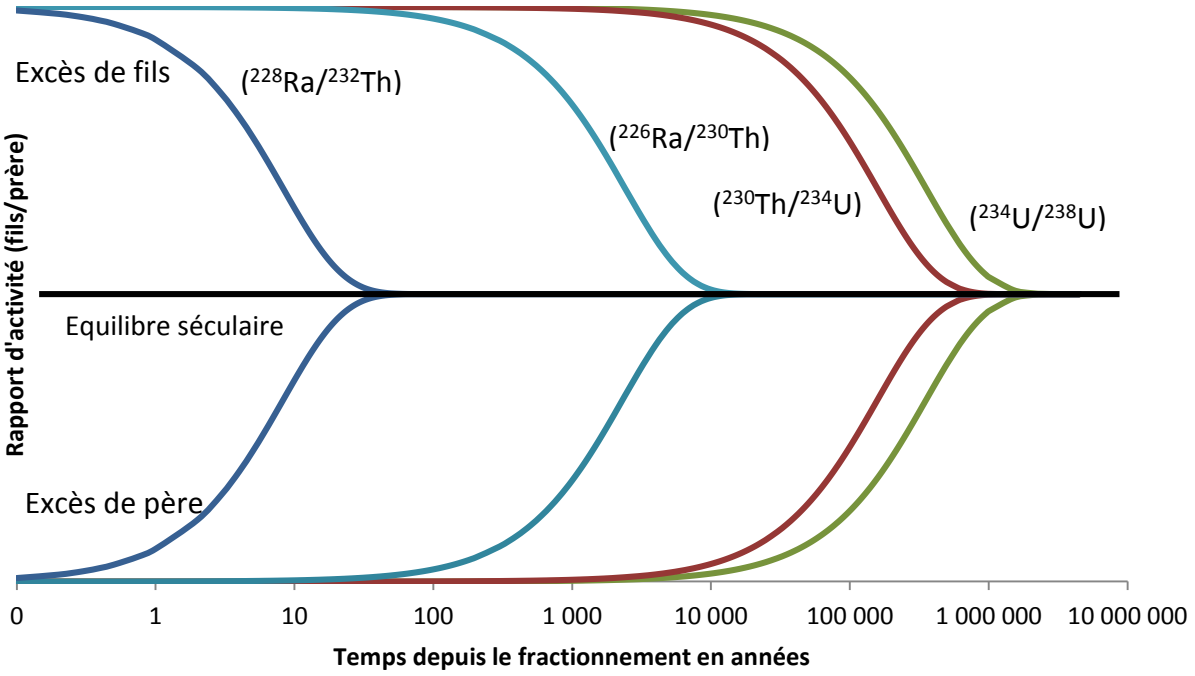


Figure I-11 : Evolution dans un système clos de couples de nucléides à partir d'un rapport initial à t=0 fixé arbitrairement. Les temps de retour à l'équilibre pour les couples ($^{228}Ra/^{232}Th$), ($^{226}Ra/^{230}Th$), ($^{230}Th/^{234}U$) et ($^{234}U/^{238}U$) sont respectivement d'environ 30 ans, 8 ka, 400 ka et 1,2 Ma.

B. Principe et origines du fractionnement

1) Effet du recul α

La désintégration de l'^{238}U en ^{234}Th est une désintégration alpha caractérisée par l'émission d'un noyau d'hélium. L'énergie cinétique du noyau d'hélium est suffisamment importante pour provoquer un phénomène de recul du nucléide fils d'environ 10 - 100 nm par rapport à l'emplacement initial de son père (Harvey, 1962; van Calsteren et Thomas, 2006). Ceci va entraîner soit l'éjection directe du nucléide en dehors du réseau cristallin, qui aboutira à un lessivage de ce dernier par les fluides interstitiels (Rosholt J. N *et al.*, 1966) (Kigoshi, 1971), soit à l'endommagement du réseau cristallin qui favorisera à terme le lessivage préférentiel de l'élément fils produit lors de l'altération dudit réseau (Fleischer, 1980). Les temps de demi-vie du ^{234}Th, puis du ^{234}Pa sont négligeables à l'échelle géologique et l'effet du recul alpha sera directement visible sur l'activité de l'^{234}U. De ce fait, les phases solides résiduelles vont présenter des déséquilibres (^{234}U/^{238}U) inférieurs à 1, quant aux eaux, elles sont caractérisées par des déséquilibres (^{234}U/^{238}U) généralement supérieurs à 1 comme l'ont montré les travaux précurseurs de Cherdyntsev (1955).

2) Fractionnement chimique et propriétés des radioéléments étudiés

a) L'Uranium

L'Apatite, le zircon, le xenotime ou la sphène par exemple sont enrichis en uranium alors que ce dernier est présent à l'état de trace dans les autres minéraux. L'uranium possède quatre états d'oxydation (III, IV, V et VI), mais à l'état naturel les deux états d'oxydations stables sont l'U(IV) et l'U(VI) (Langmuir, 1978). L'U(IV) mis en solution reprécipite rapidement en uraninite (UO_2). L'U(IV) peut s'oxyder en ion uranyle UO_2^{2+} en milieu oxique (comme dans les eaux de surface), le rendant plus soluble. L'ion uranyle s'hydrolyse alors en de nombreux complexes hydroxyles et se complexe facilement avec les ions fluorures (pH 3-4), les phosphates (pH 5-7), et les carbonates (pH 7-10), ce qui a pour effet d'augmenter sa solubilité (Langmuir, 1978) (Figure I-12.A). L'uranium s'adsorbe sur les particules (argiles, colloïdes et les oxydes de fer (voir Chapitre IV)) ainsi que sur la matière organique comme les acides fulvique et humique (Czerwinski *et al*., 1994; Jackson *et al*.,2005; Lenhart *et al.*, 2000; Porcelli *et al.*, 1997; Short *et al.*, 1988; Viers *et al.*, 1997)(Figure I-12.B). Cette adsorption influence directement la

distribution de l'uranium dans les sols (Bednar *et al.*, 2007; Ebbs *et al.*, 1998; Montavon *et al.*, 2000; Porcelli *et al.*, 1997; Read *et al*., 1998; Riotte *et al.*, 2003; Short *et al.*, 1988; Zhang *et al.*, 1997). Une majorité de l'uranium dissout peut alors être liée aux colloïdes organiques dans les eaux de nappes ou de rivière. Les bactéries en réduisant l'U(VI) en U(IV) peuvent quant à elles réduire la mobilité de l'uranium (Lovley *et al.*, 1991).

b) Le Thorium

Le thorium est un élément trace dans les minéraux silicatés, mais il est présent en plus grande quantité dans des minéraux accessoires comme la monazite ou les zircons. Il est un élément majeur dans la thorite ($(Th,U)SiO_4$) ou la thorianite (ThO_2) par exemple. Dans les solutions et les solides, le thorium est présent au degré d'oxydation IV sous la forme Th^{4+}. Cet élément a été très souvent considéré comme immobile car il est présent dans les zircons difficilement altérables, et est très peu soluble (Th<1 ppb dans les eaux de surfaces et Th<10^{-3} ppb dans les eaux de mer (Kaufman, 1969; Moore, 1967)). Le Th^{4+} peut se complexer avec des ligands inorganiques comme les hydroxyles à pH 8-10, les phosphates (pH 5-7), les fluorures et les sulfates (pH 2-5) (Langmuir et Herman, 1980).

Le Th^{4+} est très réactif et s'adsorbe sur les argiles, les oxydes et la matière organique (Syed, 1999) (Figures I-13.A, I-13.B). Ainsi, dans les eaux naturelles, le Th est fortement associé aux phases particulaires (Porcelli *et al.*, 2001; Vigier *et al.*, 2001) et aux phases colloïdales organiques et inorganiques (Guo et Santschi, 1997; Langmuir, 1978; Langmuir et Herman, 1980; Nash et Choppin, 1980; Oliva *et al.*, 1999; Orlandini *et al.*, 1990; Pokrovsky *et al.*, 2006; Viers *et al.*, 1997; Zhang *et al.*, 2004). Dans les sols acides (pH 3,6 - 4,7) et dans les solutions de sols de surfaces (0-20 cm), le thorium dissous peut ainsi être plus mobile (Ahmed *et al.*, 2012; Rihs *et al.*, 2011).

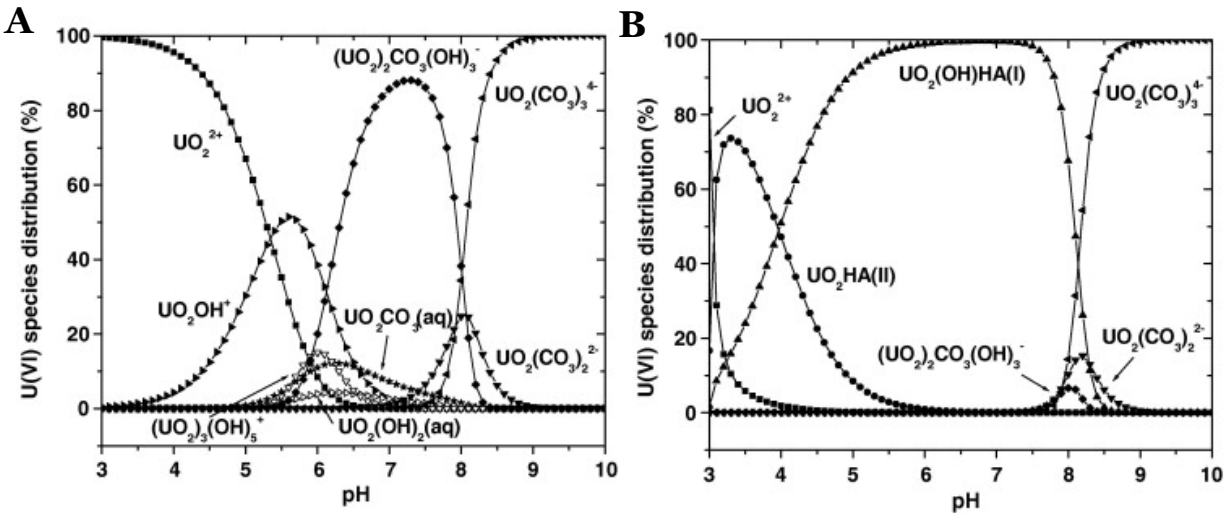


Figure I-12 : Spéciation de l'U(VI) en absence (A) et présence (B) d'acide humique. [U(VI)] = 1 × 10^{-6} M, *I* = 0,01 M $NaClO_4$, pCO_2 = $10^{-3.5}$ atm, [HA] = 0 et 35 mg.l^{-1} (Chabaux *et al.*, 2003b).

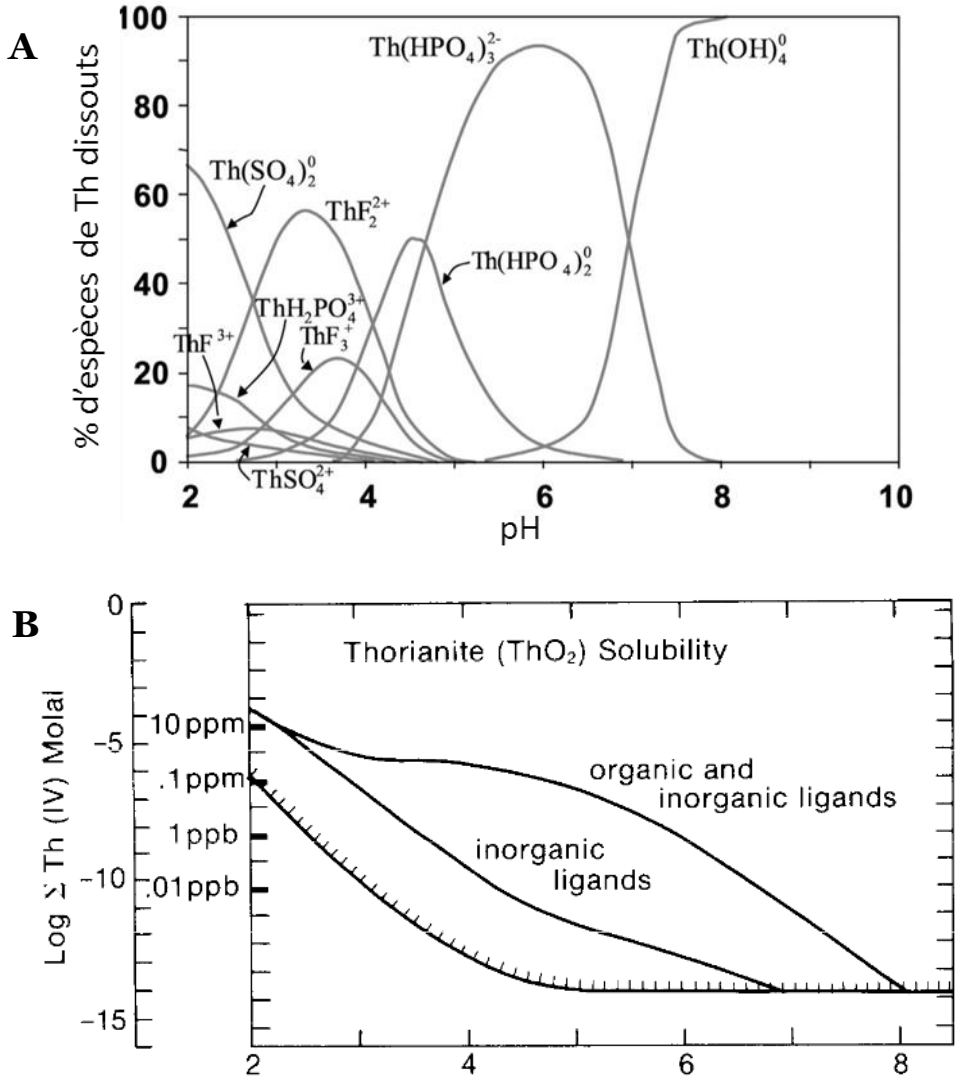


Figure I-13 : Spéciation du thorium en fonction de différents ligands inorganiques et solubilité de la thorianite en présence de ligands organiques et inorganiques dans des eaux naturelles à 25 °C (Langmuir et Herman, 1980 in Chabaux *et al.*, 2003b).

c) Le Radium

Le radium est un alcalino-terreux qui se présente sous l'état d'oxydation (II) à l'état naturel. Issu de la désintégration du ^{232}Th pour le ^{228}Ra ou de la chaîne de l'^{238}U pour le ^{226}Ra, les isotopes du radium se trouvent dans les mêmes minéraux que les éléments pères respectifs. Cependant, de par ses propriétés d'alcalino-terreux, le radium diffère fortement de l'uranium et du thorium. L'ion Ra^{2+} est faiblement complexé, mais le radium est soluble dans des eaux salines et réductrices en se complexant avec les chlorures (Dickson, 1985). Il précipite avec les ions sulfates favorisant son immobilisation dans les sols (Burnett *et al.*, 1990). Le radium co-précipite également avec des carbonates de calcium, les hydroxydes de fer (Ames *et al.*, 1983) et de manganèse (Herczeg *et al.*, 1988) et s'adsorbe sur les argiles (Reid *et al.*, 1979).

C. Utilisation des déséquilibres des chaînes de l'U et du Th pour la datation de profils d'altération et de formation des sols

1) Datation sur sol total

Un des atouts principal des chaînes de l'uranium et du thorium est de posséder des nucléides aux propriétés très différentes et aux temps de demi-vie variés, permettant de caractériser différents processus de fractionnement sur différentes gammes d'âges (voir §A.1). Le potentiel de l'utilisation des déséquilibres radioactifs pour étudier les processus d'altération a été initié par les premiers travaux de Rosholt *et al.* (1966). Puis de nombreuses études sur la datation de profil d'altération, mais aussi sur l'estimation des temps de transfert des sédiments dans les rivières ont été effectuées (Bernal *et al.*, 2006; Chabaux *et al.*, 2003b, 2006, 2008, 2013; Bonotto, 1998; DePaolo *et al.*, 2006; Dequincey *et al.*, 1999, 2002, 2006; Dosseto *et al.*, 2006a,b,c, 2008, 2012; Granet *et al.*, 2007, 2010; Hansen et Stout, 1968; Ma *et al.*, 2012; Mathieu *et al.*, 1995; Moreira-Nordemann, 1980; Pelt *et al.*, 2008; Riotte *et al.*, 2003; Vigier *et al.*, 2001, 2005, 2006). Les techniques de comptage aux faibles niveaux de précision ont été remplacées par la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), puis par la spectrométrie de masse à plasma (MC-ICP-MS) permettant de mesurer des déséquilibres plus précisément. Aux mesures des isotopes de l'uranium et du thorium, l'étude des nucléides aux temps de demi-vie plus courts comme le radium ont permis par la suite de s'intéresser aux évènements plus récents (par ex. Rihs et al, 2011).

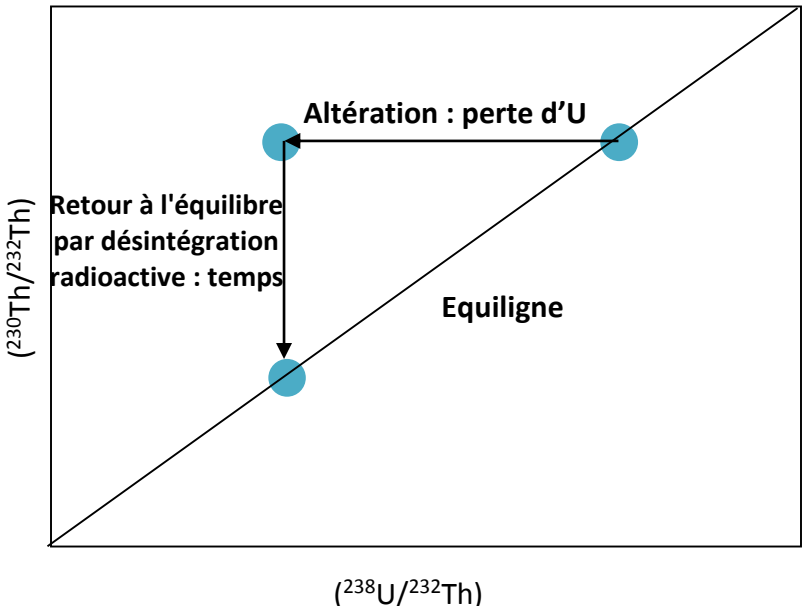


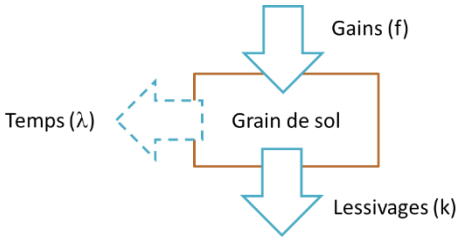
Figure I-14 : Schéma théorique du comportement du Th (considéré comme immobile) et de l'U (considéré comme mobile) lors d'une perte ponctuelle. Par mobilisation de l'U, on aboutit à un déséquilibre, qui a tendance avec le temps à revenir sur l'équiligne dans le cas de l'arrêt de la mobilisation.

Dans les sols ou latérites, l'idée première était d'imaginer qu'après un fractionnement des rapports d'activités au niveau du front d'altération, les matériaux retournent simplement à l'équilibre (Hansen et Stout, 1968) (Figure I-14). Mais ce schéma s'est avéré insuffisant pour expliquer des variations complexes des déséquilibres au sein de certains profils de sol (Boulad *et al.*, 1977; Dequincey *et al.*, 1999, 2002; Mathieu *et al.*, 1995) ou de sédiments de rivières (Vigier *et al.*, 2001). L'analyse isotopique couplée avec une analyse minéralogique et géochimique dans un profil de latérite a permis de mieux appréhender les phénomènes de fractionnements par une redistribution verticale d'U dus au démantèlement de la cuirasse ferrugineuse (Chabaux *et al.*, 2003a; Dequincey *et al.*, 2002, 2006).

En fait, l'évolution des rapports isotopiques n'est pas entièrement due au temps, mais à de nombreux mécanismes de redistribution internes au profil desquelles s'ajoutent dans certains cas, des apports atmosphériques (pluie, poussières) (Pelt *et al.*, 2013; Pett-Ridge *et al.*, 2007). Une couche du profil peut se voir, à la fois, appauvrie en radioéléments par lessivage, et enrichie par l'apport d'éléments des horizons supérieurs par précipitation et adsorption des radioéléments (Dosseto *et al.*, 2008a; Ma *et al.*, 2010; Thiel *et al.*, 1983).

Afin de modéliser l'évolution du nombre d'atomes d'un radioélément en fonction du temps, et à terme des rapports d'activité, un terme de lessivage proportionnel à la quantité du

nucléide à ce niveau est introduit (correspondant à un lessivage d'ordre 1) ainsi qu'un terme d'apport constant du nucléide (d'ordre 0) (Dequincey *et al.*, 2002; Dosseto *et al.*, 2008a; Vigier *et al.*, 2001). Ces équations sont présentées en Figure I-15.

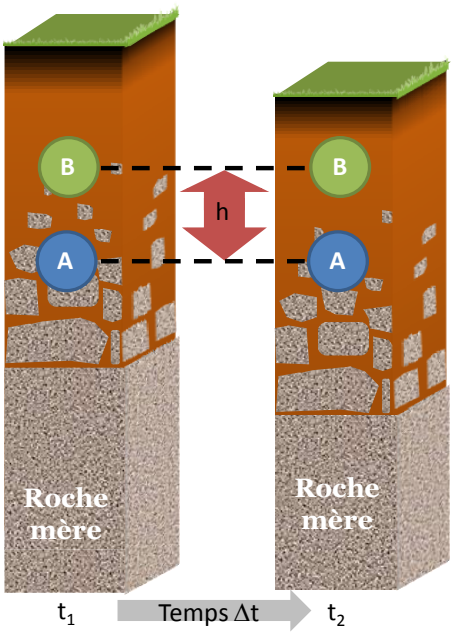


$$\frac{d\,^{238}U}{dt} = -\left(\lambda_{238U} + k_{238U}\right)^{238}U + f_{238}\,^{238}U_i$$

$$\frac{d\,^{n}N}{dt} = -\left(\lambda_{n} + k_{n}\right)^{n}N + \lambda_{n-1}\,^{n-1}N + f_{n}\,^{n}N_i$$

Figure I-15 : Système d'équations différentielles avec les processus de gains et de pertes de nucléides (et de désintégration) utilisé pour les modélisations.

Les inconnues, que sont les constantes de lessivage et de gains, sont donc à déterminer afin de modéliser l'évolution des déséquilibres mesurés le long du profil pour aboutir à l'âge de chaque couche du profil par rapport à un échantillon de référence. L'évolution de ces âges en fonction de la distance par rapport à l'échantillon de référence permet ainsi de calculer le taux de production de sol (Figure I-16).



$$v = \frac{h}{\Delta t}$$

v : vitesse de production de sol entre A et B

h : hauteur de sol entre deux points A et B

Δt : temps nécessaire pour passer d'un état de déséquilibre A à B

Figure I-16 : Le temps nécessaire pour passer d'un état de déséquilibre du point A au B est déterminé par la modélisation (Δt), tandis que la distance entre les deux points correspond à la hauteur de sol produit durant cette période (h). La vitesse de production de sol (v) est calculée par la relation h/Δt.

Ces modèles impliquent que les constantes de lessivages et de gain restent stables le long du profil d'altération considéré (Chabaux *et al.*, 2013), mais aussi au cours du temps. Certaines

études récentes envisagent l'évolution des constantes de lessivage au cours du temps afin d'expliquer les variations de déséquilibres sur certains sites (Dosseto *et al.*, 2008b; Keech *et al.*, 2013). Des constantes de lessivages de Th par rapport à l'U, plus importantes dans un second temps, ont été retrouvées, ceci pouvant s'expliquer par une percolation d'eaux riches en matière organique mobilisant plus facilement cet élément.

Cependant, le nombre important d'inconnues aboutit à résoudre des systèmes mathématiques sous-contraints. Généralement, la résolution des équations permet de trouver des constantes de lessivage et de gains différentes, mais décrivant néanmoins les mêmes valeurs mesurées, (illustration en Figure I-17). Ces différentes constantes aboutiront à des âges pouvant être très différents. Si la multiplication du nombre d'échantillons aide à contraindre les modèles, elle peut s'avérer insuffisante. Afin de contraindre les modèles, il est envisagé de s'intéresser non pas aux échantillons de sols totaux, mais à des minéraux séparés. En effet, l'utilisation de phases secondaires ou primaires séparées permettrait d'étudier des systèmes moins complexes (aux vitesses de formation et d'altération homogène).

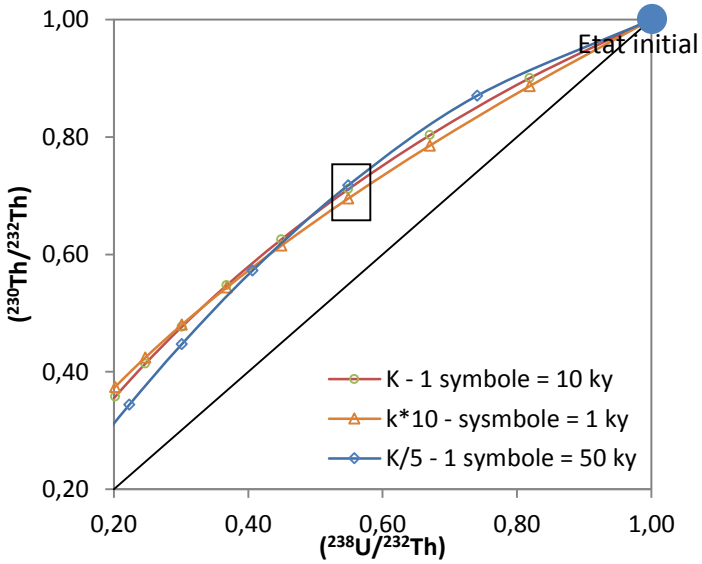


Figure I-17: Représentation de l'évolution théorique des rapports ($^{238}U/^{232}Th$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) d'un profil d'altération avec des valeurs de constantes de lessivages pour ^{238}U, ^{234}U et ^{230}Th d'ordre de grandeur différente (K correspond à un ensemble de constantes $k^{238}U$, $k^{234}U$ et $k^{230}Th$ choisies arbitrairement. Pour K×10 et K/5, l'ensemble des constantes précédentes est respectivement multiplié par 10 ou divisé par 5). Pour chaque ensemble de constantes, il est possible de trouver une solution pouvant correspondre aux valeurs mesurées mais aboutissant à un âge différent. Sur ces trois modélisations, les points encadrés pouvant correspondre à un échantillon donneraient des âges respectivement de 3000, 30 000 et 100 000 ans.

2) Datation sur phases secondaires et primaires

Une approche pour dater les différents processus pédogénétiques est l'utilisation de phases minérales secondaires (voir Tableau I-2). Les phases supergènes ont la particularité d'enregistrer les processus d'altération en précipitant lors de l'altération et en enregistrant la composition isotopique des eaux souterraines. Les isotopes de la chaîne de l'uranium ont été utilisés pour la datation de phases minérales secondaires comme les calcites pédogénétiques, les concrétions ferriques ou les argiles (Bernal *et al.*, 2005; Ku *et al.*, 1979; Short *et al.*, 1989; Szabo et Rosholt, 1982 ; revue dans Latham et Schwarz (1992) et Chabaux *et al.* (2003b)). L'idée est de considérer que le système des radionucléides reste clos après la formation de ces phases et que l'ensemble des rapports d'activité se remet à l'équilibre comme c'est le cas des oxy-hydroxydes de fer dans les horizons profonds (Bernal *et al.*, 2006). Cette approche a aussi été utilisée avec les isotopes du Be (Barg *et al.*, 1997). Ceci aboutit à un système clos simplifié, où une seule solution d'âge peut être trouvée, par comparaison avec le sol total, système ouvert où les différentes constantes de gains et de lessivage qui sont autant d'inconnues ne permettent pas d'aboutir à des solutions uniques. L'absence de thorium lors de la formation de ces phases permettrait d'en tirer directement leur âge par la mesure des déséquilibres de la chaîne de l'uranium. Cependant cette absence observée pour des formations marines ou hydrothermales est plus rare dans des profils de sol à cause de la mobilisation du Th par les molécules organiques, décrites précédemment. Des méthodes de correction du Th initial peuvent cependant être appliquées (Bischoff et Fitzpatrick, 1991; Luo et Ku, 1991).

Lowson et Short (1986) ont extrait successivement les formes amorphes, puis cristallines de fer, et les résidus par extractions sélectives pour y mesurer les rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{234}U$) dans un profil de latérite. La similitude entre les déséquilibres ($^{234}U/^{238}U$) mesurés dans les oxydes de fer amorphes et l'eau souterraine de cette étude, laisse supposer un équilibre entre les oxydes de fer mal cristallisés et l'eau. Les rapports ($^{230}Th/^{234}U$) dans les phases cristallines de fer étant encore en déséquilibres, les auteurs en déduisent que ces phases ont des cinétiques de formation d'au moins le temps de demi-vie du thorium (75 000 ans). Von Gunten *et al.* (1999) ont également effectué des extractions sélectives le long de profils d'altération dans lesquels les rapports ($^{234}U/^{238}U$) sont relativement constants (0,7-0,9) dans les oxydes de fer amorphes et proches de l'équilibre séculaire (0,9 et 1,1) dans les oxydes

de fer bien cristallisés. Les déséquilibres ($^{230}Th/^{234}U$) sont généralement très inférieurs à 1 dans les oxydes de fer mal cristallisés et supérieurs à 1 dans les oxydes bien cristallisés. Plusieurs pistes sont envisagées, mais un transfert d'^{234}U des oxydes de fer mal cristallisés vers les phases plus cristallines, favorisé par la minéralogie et le climat local, est avancé (von Gunten *et al.*, 1999). Bernal *et al.* (2006) ont utilisé non pas des extractions sélectives mais l'ablation laser pour extraire les radioéléments des oxy-hydoxydes de fer pour éviter ainsi les phénomènes de ré-adsorption du ^{230}Th, ainsi que tous les problèmes liés aux dissolutions chimiques sélectives qui seront détaillées au paragraphe suivant et dans le chapitre IV de cette thèse. Des âges compris entre 122 et 216 ka ont été avancés pour ces oxydes qui semblent avoir évolué en système clos.

Les déterminations de vitesses de productions de sol ont été effectuées grâce aux mesures de déséquilibres dans les minéraux primaires en débarrassant les échantillons des minéraux secondaires par dissolution chimique dans des échantillons de sol (Suresh *et al.*, 2014) ou dans des sédiments marins (DePaolo *et al.*, 2006; Maher *et al.*, 2004). Lors d'extractions séquentielles, Suresh *et al.* (2014) ont montré qu'aucun biais important ne modifiait les rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{238}U$) rendant possible l'analyse des déséquilibres dans certaines phases séparées après extraction. Cependant, l'extraction des différentes phases de sol peut aboutir à des biais analytiques importants. Ce point est abordé au paragraphe ci-dessous.

3) Les verrous pour la datation des phases séparées

a) Extractions sélectives

Les extractions sélectives, afin de séparer les différentes phases du sol ou des sédiments, sont généralement classées suivant leurs phases cibles (Quevauviller *et al.*, 1994; Tessier *et al.*, 1979) :

- les phases échangeables (les éléments adsorbés et dans les interfoliaires),
- les solubles dans l'acide (généralement les carbonates),
- les phases réductibles (oxydes de fer et de manganèse) ; la différentiation entre les oxydes de fer bien et mal cristallisés est également décrite (Cornell et Schwertmann, 1996)),

- les phases oxydables (sulfures et matières organiques),
- la phase résiduelle (silicates).

Au niveau des extractants, quatre familles sont utilisées :

- des sels comme le $Mg(NO_3)_2$,
- des acides faibles comme l'acide acétique,
- des acides forts comme HCl ou HNO_3,
- des agents complexants et/ou réducteurs comme l'EDTA, l'hydroxylamine, ou l'oxalate.

Malgré le fait que les phases secondaires soient de bons indicateurs géochronologiques (Chukhrov *et al.*, 1966; Strutt, 1909), l'analyse des éléments des chaînes de l'U et du Th dans ces phases est confrontée à des problèmes de sélectivité des extractants et de fractionnement. Ce fractionnement intervient par la ré-adsorption ou la re-coprécipitation des éléments extraits qui peut provoquer un fractionnement entre les isotopes de l'U, du Th et du Ra (Przybylowicz *et al.*, 1991; Shulmeister *et al.*, 1993). Cette problématique est très documentée et constitue un frein important à l'étude des déséquilibres dans les phases séparées chimiquement ; elle sera détaillée au chapitre IV de cette thèse.

b) Séparations physiques et physico-chimiques

La séparation physique des minéraux présente l'avantage d'éviter dans un certain nombre de cas la contamination chimique par des solutions d'extractions ou les défauts de sélectivité et de fractionnement provoqués par les extractants chimiques. On peut ainsi utiliser le :

- Tri par sédimentation ou centrifugation : il permet de séparer les argiles suivant leur vitesse de décantation. Préalablement, un traitement à l'eau oxygénée est nécessaire pour détruire le complexe argilo-humique.
- Tri à la main : les minéraux sont prélevés manuellement sur une fraction du sol, souvent tamisée au préalable.

- Tri magnétique : Cette méthode permet d'extraire les minéraux portant une rémanence magnétique (ferri -, ferro- et paramagnétique). Sous l'effet d'un champ magnétique, ils acquièrent une magnétisation permettant de les séparer des autres minéraux.

- Tri par séparation par la densité : l'utilisation de liqueurs à densité élevée (le Bromoforme de densité 2,9 et l'iodure de méthylène de densité 3,3) permet de séparer les minéraux grâce à leur densité propre. L'utilisation des liqueurs denses peut être une source de contamination en radioéléments.

Dans un certain nombre de cas, les extractions et séparations physiques comme le tri magnétique ou à la main permettent d'éviter les contaminations par des réactifs. Cette question est cruciale dans l'optique d'une analyse isotopique ultérieure. Dans le cas d'une séparation par sédimentation, l'incidence d'une attaque préalable à l'eau oxygénée sur les argiles n'est pas documentée d'un point de vue des déséquilibres radioactifs. Il n'existe pas de technique physique permettant de séparer l'ensemble des minéraux primaires, l'étude des minéraux primaires doit alors passer par une séparation de chaque minéral individuellement.

V. Objectifs de la thèse

La **quantification** et la caractérisation de l'altération dans les **sols** est capitale dans de nombreux domaines de recherche afin de pouvoir en assurer leur **durabilité** (Brantley, 2008). Cette étude s'inscrit dans le travail mené au LHyGeS depuis plus de 20 ans pour développer les **techniques de datation des processus d'altération** grâce aux outils de **déséquilibres radioactifs** des chaînes de l'uranium et du thorium. La dynamique et la composition **complexe** des sols posent la question de l'étude des **sols totaux** ou des **minéraux séparés du sol**.

Grâce à leurs propriétés de fractionnement et à leurs constantes de désintégrations compatibles avec les gammes de temps des processus pédogénétiques, les nucléides de ces chaînes présentent la particularité de pouvoir être à la fois des traceurs et des chronomètres des processus d'altération. Dans les profils d'altération comme les latérites et les sols, les mesures de déséquilibres ont jusqu'à présent été menées essentiellement sur des échantillons de sols totaux afin d'en déterminer les vitesses de formation. Or, la complexité des sols, aussi bien d'un point de vue de leur composition que de leur évolution, conduit à de nombreuses questions quant aux limites de l'utilisation des outils des déséquilibres radioactifs dans ces systèmes ouverts. En effet, les différentes phases minérales constitutives du sol ont une évolution conjointe mais sont caractérisées par des réactivités, des histoires et des âges différents, suggérant que la séparation de ces fractions devrait permettre d'obtenir des informations temporelles complémentaires, permettant de mieux contraindre l'histoire de ces sols. De plus, les sols peuvent aussi être soumis à l'influence de la végétation ou de la granulométrie de la roche mère lors de leur formation. Ces paramètres, qui peuvent dans certains cas évoluer au cours de l'histoire du sol, ont un impact inconnu sur les chaînes de l'uranium et du thorium. Il est donc très important de savoir comment ces paramètres peuvent perturber les déséquilibres radioactifs et donc interférer dans l'interprétation des âges reconstruits à partir de ces données.

Le sujet de cette thèse porte sur la détermination des vitesses de formation des sols par la mesure des déséquilibres radioactifs des chaînes de l'uranium et du thorium dans les échantillons de sols totaux, ainsi que les fractions minérales séparées.

Trois axes principaux ont été abordés pour ce travail :

L'ensemble des parties abordées au cours de la thèse est résumé dans la Figure I-18.

Le premier axe (chapitre III) a consisté à étudier différents profils de sol développés sur deux granites à granulométrie différente afin de comparer l'impact de la roche mère sur les chaînes de l'U et du Th. Le choix s'est porté sur des profils de sol brun acide développé sur un granite à deux micas du site de Breuil-Chenue (Morvan). Le but principal est de déterminer si les vitesses de formation de ces sols diffèrent suivant la granulométrie du granite dont le sol est issu. Ces sols ont ensuite été comparés à des profils voisins, dont le couvert végétal natif a été substitué il y a 35 ans par des monocultures de différentes essences, afin de déterminer l'impact d'un changement de végétation sur les chaînes de l'U et du Th.

Le second axe (chapitre IV) a consisté dans un premier temps à identifier des phases minérales secondaires capables d'enregistrer les informations temporelles caractéristiques du sol, puis dans un second temps à tester des méthodes de séparation chimique qui ne fractionnent pas les éléments de la chaîne de l'U et du Th afin d'étudier les déséquilibres radioactifs au sein de ces phases. La nature de ces dernières (oxy-hydroxydes de fer, manganèse, aluminium, etc.), leur réactivité et leur âge de formation peuvent être très divers. Quelles sont parmi ces phases minérales, celles capables d'enregistrer des informations temporelles représentatives du sol ? Comment les extraire ? Un protocole d'extraction des radionucléides de la chaîne de l'U sans les fractionner a été mis au point après le test de différents extractants sur des oxydes synthétisés en laboratoire (et dopés en U, Th et Ba). Ce protocole a ensuite été appliqué de façon préliminaire aux échantillons de sol du site expérimental de Breuil-Chenue.

Le troisième axe (chapitre V) est consacré à l'étude de l'évolution des déséquilibres d'un minéral primaire (biotite) dans l'un des profils de sol de Breuil-Chenue. Cette partie du travail a pour but de savoir si l'étude de phases primaires permet la détermination de façon plus efficace des vitesses de production de sols.

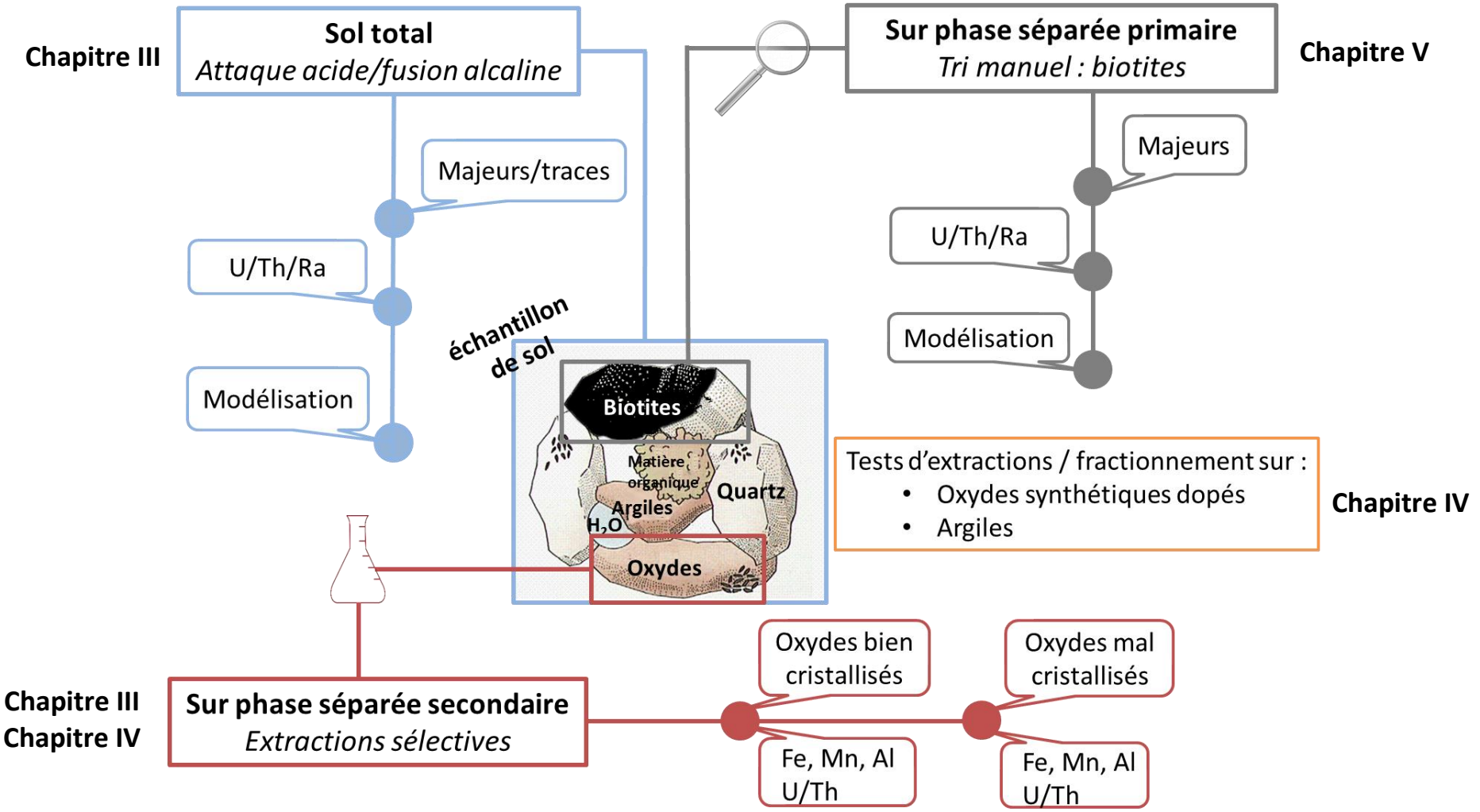


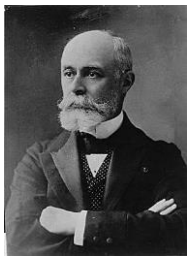
Figure I-18 : Phases du sol et éléments étudiés dans les différents chapitres de la thèse.

CHAPITRE II

Site d'étude et traitement des échantillons

Marie Curie

Pierre Curie



Henri Becquerel

Maria Skłodowska-Curie (1867, Pologne - 1934, France) co-obtient le prix Nobel de physique de 1903 pour ses travaux sur les radiations (avec Pierre Curie et Henri Becquerel) et le prix Nobel de 1911 de chimie pour ses travaux sur le polonium et le radium. Elle aide à la création des ambulances radiologiques pendant la Première Guerre Mondiale qui seront surnommées les «petites Curie». Elle mourra d'une leucémie provoquée par son exposition aux radiations.

I. Présentation du site de Breuil

A. Situation générale

Le site expérimental de Breuil est situé dans la Région de Bourgogne, dans le département de la Nièvre à 200 km à l'ouest de Dijon (Figure II-1), au sein du parc national du Morvan dans les parcelles 7 et 8 de la forêt domaniale de Breuil-Chenue (47°18'2.84"N, 4° 4'36.66"E). C'est un plateau granitique, présentant une légère inclinaison vers le sud, à une altitude de 650 m. Le site appartient au réseau des Systèmes d'Observation et d'Expérimentation pour la Recherche en Environnement (SOERE), dans la section Fonctionnement des écosystèmes forestiers (F-ORE-T). Il a été choisi car il a déjà fait l'objet de nombreuses études sur sa minéralogie ainsi que sur les effets de changement d'essences sur la terre fine du sol (Mareschal, 2008; Mareschal *et al.*, 2010), les argiles (Mareschal *et al.*, 2013), la rhizosphère (Calvaruso *et al.*, 2009), ou encore les variations minéralogiques au niveau d'une saison (Collignon *et al.*, 2012; Collignon *et al.*, 2011a; Collignon *et al.*, 2011b).

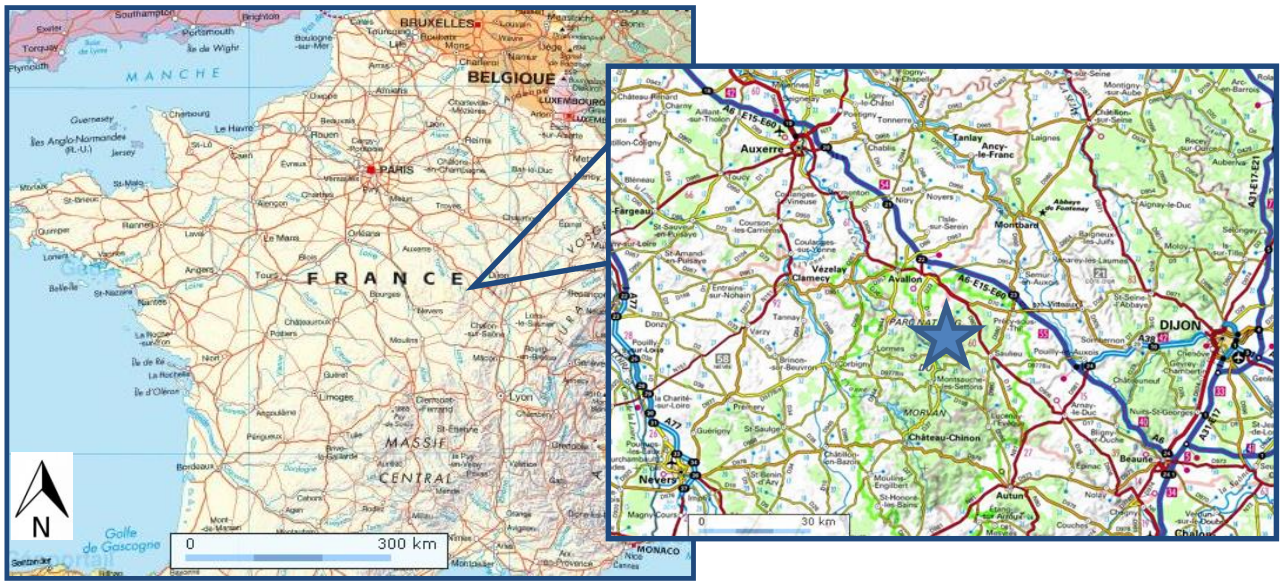


Figure II-1 : Situation générale du site expérimental dans la forêt de Breuil-Chenue.

La température moyenne annuelle sur 30 ans est de 9°C, variant de 5,4°C de moyenne pour les minima mensuels à 12,5°C de moyenne pour les maxima mensuels. La pluviométrie moyenne annuelle à Château-Chinon (28 km) est de 1280 mm (avec une dominante hivernale et des minima relatifs en avril et juillet).

B. Données historiques d'occupation des sols et situation actuelle

Dans la région du Morvan, les ressources en bois ont été mises à contribution dès l'empire Romain, pour se reconstituer par la suite. Au XIV^{ème} siècle, les forêts sont à nouveau parsemées de clairières agricoles et il est fort probable que le site de Breuil n'a pas toujours été recouvert de forêts au cours des derniers siècles (Figures II-2 et II-3).

Figure II-2 : Partie septentrionale de l'évêché d'Autun d'après Sanson Nicolas (1600-1667). Date d'édition : 1659. B : situation approximative du site de breuil.

Figure II-3 : Carte particulière du duché de Bourgogne, d'après Cassini de Thury César-François (1714-1784). Date d'édition : 1763. B : situation approximative du site de Breuil.

La forêt native est une ancienne forêt Royale (Mareschal, 2008), devenue forêt Domaniale en 1789, puis acquise par l'Etat en 1923. Elle fut d'abord exploitée au Moyen Age en futaie de fruitiers comme nourriture pour le bétail, puis en taillis fureté de hêtre pour sa biomasse

jusqu'au début du XX^{ème} siècle. La forêt évolua vers un taillis-sous-futaie à partir du XIX^{ème} siècle. C'est en 1976 qu'un site expérimental a été mis en place par M. Bonneau et C. Nys dans le cadre d'un contrat DGRST « Modification de la fertilité des sols sous boisements artificiels de résineux purs ». Il fut coordonné par la Station de Recherches sur les Sols et la Fertilisation de l'INRA de Champenoux. Il s'inscrivait dans les questionnements de l'époque à propos des repeuplements en essences résineuses : « la résinification de la France ». Le but principal de ce dispositif était de pouvoir étudier les effets d'un changement d'essences sur le fonctionnement biogéochimique du site.

Sur le site (Figure II-4), une partie de la forêt native, un taillis-sous-futaie (TsF) vieilli, a été conservée afin de garder une zone témoin. Elle est constituée principalement de hêtres (*Fagus sylvatica L*), mais aussi de chênes (*Quercus sessiliflora Smith*). Sont également présents dans les taillis d'autres essences comme le bouleau*(Betula verrucosa Ehrh)* ou le noisetier (*Corylus avelana L*). Sur d'autres parties du site, le taillis a été coupé à blanc et diverses essences feuillues et résineuses replantées. Ainsi, le site a été subdivisé en plusieurs parcelles replantées en monocultures avec des essences comme le chêne (*Quercus sessiliflora Smith*), le Hêtre (*Fagus sylvatica* L), l'épicéa commun (*Picea abies Karst.*), le Douglas (*Pseudotsuga menziesii Franco*), le sapin de Nordmann (*Abies nordmanniana Spach.*) et le pin laricio de Corse (*Pinus nigra Arn. ssp laricio Poiret var corsicana*).

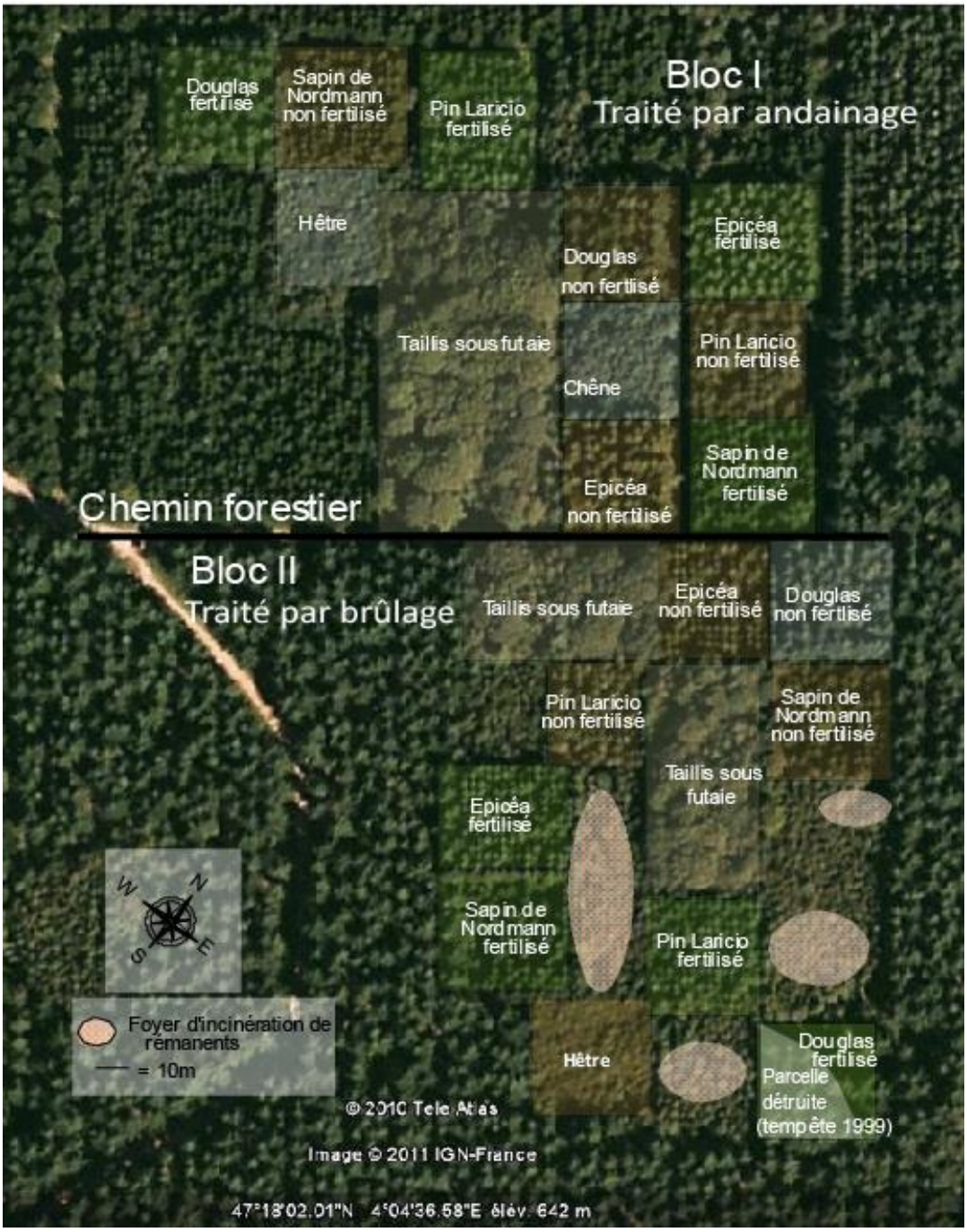


Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental du site de Breuil.

C. Roche mère et sols

Le site est positionné sur un substrat géologique constitué par le granite leucocrate à gros grains et deux micas de la Pierre-qui-Vire, d'un âge de 295 Ma (± 5 Ma) (Figure II-5) (Carrat, 1971; Fichter *et al.*, 1998). Il est subdivisé en deux blocs (bloc I et bloc II) correspondant à deux faciès granulométriques du granite : l'un à grains grossiers (bloc I) et le second à grains moyens (bloc II). La limite entre ces deux blocs est matérialisée par le chemin forestier (Figure II-4) et

le mélange des deux faciès est inférieur à 2% (Mareschal, 2008). Cette variabilité de taille de grains est due à un refroidissement rapide du magma en périphérie du batholite qui a donné des grains plus fins et un refroidissement plus lent au centre du massif qui a donné un granite plus grossier (Déjou, 1966; Vialette, 1962). La taille des cristaux du faciès à gros grains peut atteindre l'ordre du centimètre, alors que cette taille ne dépasse pas 0,5 cm dans le faciès à grains moyens (Mareschal, 2008).

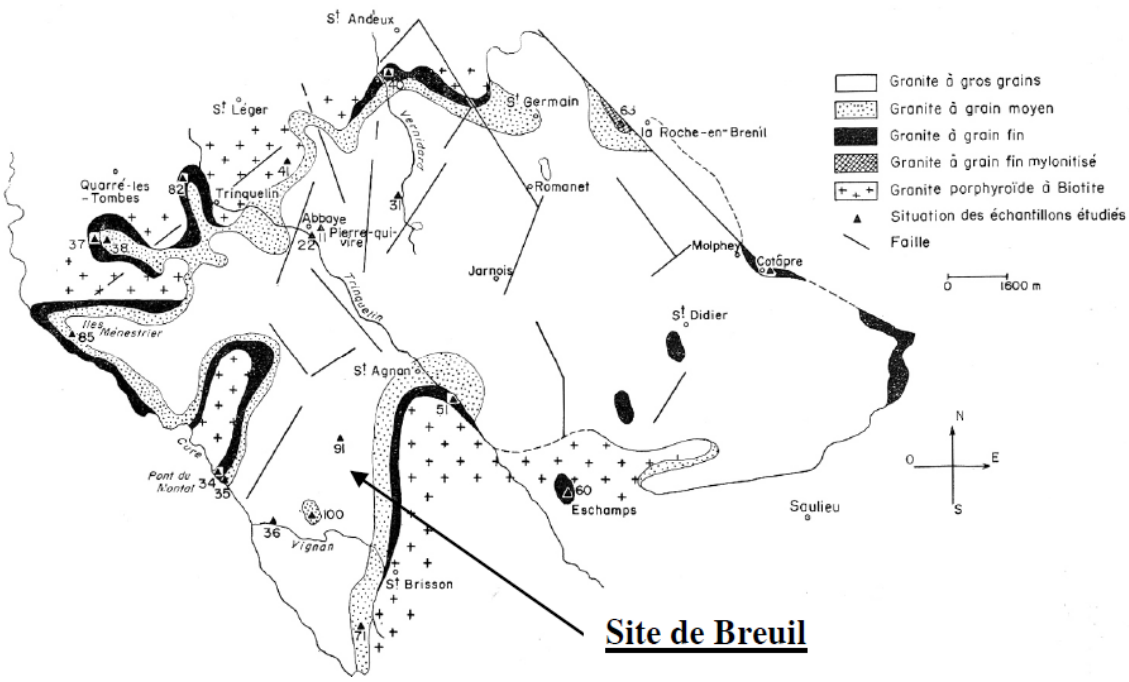


Figure II-5 : Carte géologique du site expérimental de la forêt de Breuil-Chenue (Déjou, 1966).

Mareschal (2008) a déterminé sur des lames minces les compositions chimiques des granites frais sélectionnés dans les horizons de sols profonds (> 1,3 m). Le site s'est révélé être chimiquement homogène inter-bloc (Tableau II-1).

Elément	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	PF	Tot.
Grain moyen (2)	75,46	14,15	1,22	0,05	0,21	0,37	3,32	4,73	0,10	0,13	1,15	100,9
Gros grain (1)	76,07	13,55	1,26	0,05	0,13	0,31	3,51	4,46	0,07	0,08	0,75	100.2

Tableau II-1 : Analyse chimique du granite à grains moyens (bloc 2) et grossiers (bloc 1), PF : perte au feu, Tot. : total (Mareschal, 2008).

La composition minéralogique est très voisine entre les deux blocs. Les teneurs en minéraux sont respectivement de 34 et 35% en quartz entre le bloc à grains grossiers et celui à grains moyens, 24,2 et 23,8% de feldspath potassique, 31,2 et 30,3% d'albite, 8,9 et 8,1% de muscovite, 1,2 et 2,2% de biotite (Mareschal, 2008). Des minéraux accessoires communs des granites ont été détectés comme l'apatite, les zircons et la monazite (Carrat, 1971). Des traces

d'hydrothermalisme sont aussi présentes sur le site ainsi que des traces de fluides plus froids qui sont à l'origine de précipitation d'hématite. La biotite est dans certains cas transformée en chlorite et l'albite en micas blanc.

Les sols développés à partir de cette roche mère granitique sont de type Alocrisol (AFES, 1995), encore appelés dystrochrepts (sols bruns acides). Cette acidité est mesurée par le pH_{eau} (pH mesuré par contact entre de l'eau distillée et du sol) dont la valeur est de 5 en profondeur pour diminuer jusqu'à 3,8 en surface (Tableau II-2). L'humus de la forêt native (bloc 1) est un dysmoder épais et l'enracinement y est profond. Un horizon brun chocolat discontinu en surface indique une crypto-podzolisation (Ranger et Gelhaye, 2006). Le sol présente des pics d'accumulation d'éléments libres ou liés à la matière organique comme l'aluminium ou le fer entre 5 et 20 cm (Mareschal, 2008). Mareschal (2008) décrit le sol de Breuil sous la forêt native du bloc 1 comme sablo-limoneux avec une fraction supérieure à 2 mm entre 17 et 31% le long du profil et entre 40 et 55% de sables grossiers dans la fraction inférieure à 2 mm. La capacité d'échange cationique (CEC) est comprise entre 2,7 et 9 cmolc/kg et les sites sont occupés en grande partie par de l'aluminium et des protons.

Profondeur (cm)	pH_{eau}	AE $cmol_c/kg$	CEC $cmol_c/kg$	% cailloux (>2mm)	%Lf	%Lg	%Sf	%Sg	CO (g/kg)	da sol
0-5	3,8	7,49	9	27	19,5	5,7	8,4	49,3	73,6	0,68
5-10	4,2	6,34	7	31	20,0	6,6	7,3	47,7	37,6	1,09
10-15	4,6	4,35	4,6	28	17,8	6,0	8,3	51,7	31,5	1,14
15-25	4,6	3,14	3,4	17	18,3	6,9	8,8	47,2	19,1	1,33
25-40	4,5	2,50	2,7	17	19,3	7,6	9,5	44,0	13,2	1,17
40-55	4,5	2,46	2,7	30	16,5	6,6	8,8	50,4	4,8	1,01
55-70	4,5	2,47	2,7	26	17,2	6,8	9,9	47,1	0	1,51
70-100	4,7	3,76	3,9	21	19,0	8,3	9,5	44,3	n.d.	1,28
100-140	5,0	5,18	5,4	23	14,1	7,3	11,2	50,0	n.d.	1,70

Tableau II-2 : Physico-chimie du sol sous bloc 1 (N-Cg) (Mareschal, 2008). AE : acidité d'échange (défini par pH KCl) ; Lf : limons fins ; Lg : limons grossiers ; Sf : sables fins ; Sg : sables grossiers ; CO : carbone organique en $g.kg^{-1}$; da sol : densité apparente du sol. N.d. : non déterminé.

Les sols de Breuil présentent deux types de transformations minéralogiques (Mareschal, 2008) :

1. Dans les horizons de sol profonds, près de la roche mère, la biotite et l'albite sont altérées en kaolinite et gibbsite.
2. Au niveau des horizons de surface, les micas comme la biotite et la muscovite sont transformés en phyllosilicates 2:1 hydratés (vermiculite et smectite) avec précipitation d'hydroxydes dans les espaces interfoliaires.

La biotite est transformée en chlorite par métamorphisme rétrograde ou par hydrothermalisme, essentiellement par une perte de silicium ; de potassium et de titane, et par un enrichissement en fer, magnésium, et manganèse. Des précipitations d'oxydes de fer amorphes comme la ferrihydrite peuvent avoir lieu lors de l'altération des biotites. Ces dernières présentent des inclusions d'oxydes de titane.

II. Echantillonnage

A. Echantillonnage sur le site de Breuil de janvier 2011

Les 4 et 5 janvier 2011, 11 prélèvements ont été effectués sous les forêts natives des blocs 1 et 2, ainsi que dans les parcelles sous chênes, épicéas et pins Douglas du bloc 1 (Figure II-6 et Tableau II-3). Les horizons O_L (litière), O_F-O_H (couche en fermentation et couche en humification) et H (humus, horizon organique) ont été retirés. La litière est ainsi enlevée à la main, à la truelle et au couteau ; l'humus est gratté jusqu'au changement de couleur : passage d'un horizon de couleur noire à une très fine couche grise suivie de l'horizon A de couleur chocolat au lait (Figure II-7). C'est cet horizon qui détermine le début du sol à proprement dit, le niveau 0 cm. La température était comprise entre -4 et +3°C sur les deux jours de prélèvement. Dans le profil D7, une partie de l'humus étant gelée, les conditions n'étaient pas optimales pour trouver la frontière entre l'humus et le premier horizon du sol. Le profil D6 présente aussi plus d'humus que les autres profils. De manière générale, les humus sous chênes présentent plus de radicelles et sont moins compactés que sous les autres parcelles.

Prélèvements sous forêt native (TSF ou NF)

Les sols sous les deux forêts natives (N-Cg et N-Fg) ont été prélevés à partir de fosses pédologiques. Les fosses ont été creusées sur une superficie de 40 cm x 2 m et une profondeur

de 70 à 120 cm le 4 janvier 2011. Elles ont ensuite été rafraîchies le 5 janvier 2011 lors des prélèvements et ont fait l'objet d'analyses pédologiques *in situ*. A partir de ces fosses, les échantillons de sol ont été prélevés aux profondeurs suivantes : 0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55, 55-70, 70-85 cm pour la fosse du bloc 1, soit 8 horizons, et aux mêmes profondeurs plus 85-100 et 100-120 cm, pour la fosse du bloc 2, soit 10 horizons (Tableau II-3).

Prélèvements sous forêts replantées

Des échantillons de sol sous les trois essences replantées ont été prélevés par carottage. Les horizons O_L, O_F-O_H et H sont retirés simultanément en posant un cadre en métal de 28 x 27,70 cm sur le sol, ceci afin de pouvoir échantillonner de façon quantitative. Un couteau est utilisé pour délimiter et couper verticalement ces horizons le long du cadre, les branches se situant de part d'autre du cadre sont coupées. Au sein de ce cadre, les horizons sont échantillonnés de deux manières différentes selon la profondeur. Dans les 15 premiers centimètres de sol, les carottages sont réalisés avec un pas de 5 cm (Figure II-8). Ces épaisseurs minces conduisant à des masses d'échantillons insuffisantes, 3 carottages parallèles sont effectués (toujours au sein du même cadre) et les horizons de même profondeur qui en sont issus sont regroupés. Au-delà des 15 premiers centimètres de sol, les carottages sont effectués au sein d'une seule carotte à chaque fois.

Trois carottages différents ont été effectués sur chacune des 3 parcelles d'essences différentes (épicéa, pin Douglas, chêne) aux profondeurs suivantes : 0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55 et 55-70 cm soit 7 horizons.

L'ensemble des échantillonnages est présenté dans le tableau II-3, où apparaissent la notation de chacun des profils, codifiée en anglais pour les chapitre III (NF pour Native Forest pour les profils TSF ; R-Douglas et R-Oak suivi du code de parcelle pour les parcelles replantées respectivement de pins Douglas et de chênes), ainsi que les analyses effectuées pour chaque profil. Les matériels et méthodes des différentes analyses isotopiques sont détaillés en Annexe Partie 1.

Bloc	Essence	Profondeurs prélevées	N° sous Parcelle	Code	Code dans les articles	Analyses majeurs et traces	Analyses isotopiques sur sol total (U, Th, Ra)	Analyses spéciations de Fe et Al et U/Th au sein des phases de Fe	Analyses isotopique au sein de phases secondaires
Bloc 1	**Douglas**	0-5 (x3) ; 5-10 (x3) ; 10-15 (x3) 15-25 ; 25-40 ; 40-55 ; 55-70 cm	6	D6	R-Douglas 6	✓	✗	✓	✗
			7	D7	R-Douglas 7	✓	✗	✓	✗
			10	D10	R-Douglas 10	✓	✓	✓	✗
	Chêne	0-5 (x3) ; 5-10 (x3) ; 10-15 (x3) 15-25 ; 25-40 ; 40-55 ; 55-70 cm	6	C6	R-Oak 6	✓	✓	✓	✗
			7	C7	R-Oak 7	✓	✗	✓	✗
			10	C10	R-Oak 10	✓	✗	✓	✗
	TsF	0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55, 55-70, 70-85 cm	8	N-Cg	N-Cg	✓	✓	✓	✗
Bloc 2	**TsF**	0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55, 55-70, 70-85, 85-100, 100-120 cm	2	N-Fg	N-Fg	✓	✓	✓	✓ (2 profondeurs)

Tableau II-3 : Récapitulatif de l'échantillonnage de janvier 2011 et des analyses effectuées sur les différents échantillons.

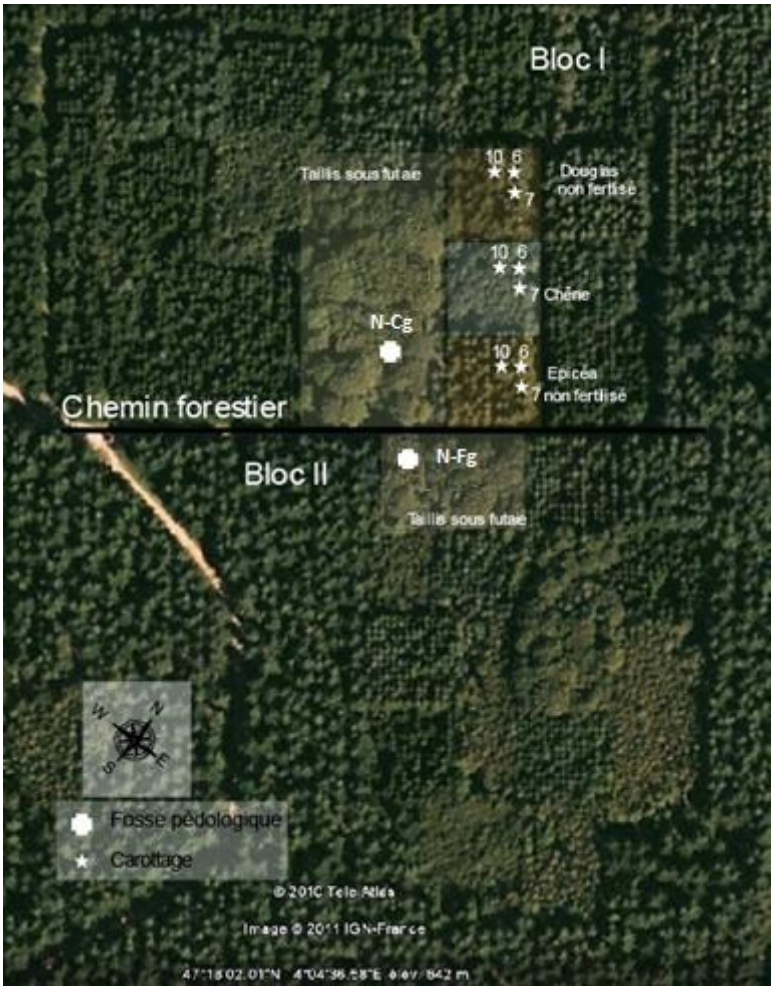


Figure II-6 : Echantillonnage du 4-5/01/2011.

Figure II-7 : Extraction des horizons supérieurs de manière quantitative.

Figure II-8 : Carottage des 15 premiers centimètres du sol.

B. Description pédologique des fosses

1) Fosse N-Cg

Le profil est présenté en Figure II-9. Couche d'humus : elle présente beaucoup de cailloux et de racines et l'humus y est très épais (~ 10cm).

0-5 cm. La surface supérieure est irrégulière sur 3 cm avec quelques infiltrations d'humus, tout comme la surface inférieure sur 2 cm. On note une présence importante de racines. La texture est limono-argilo sableuse. La structure principale est polyédrique subangulaire alors que la sous-structure présente des structures polyédriques subangulaires et des particules arrondies. Il y a une présence de grains de granite non recouverts d'oxydes. La porosité est moyenne. Couleur : 7.5 YR-3/6 (d'après le Nuancier de Munsell).

5-10 cm. L'horizon est dans la continuité du précédent. Il y a une présence importante de racines. La texture est limono sableuse. La structure principale est polyédrique subangulaire mais plus arrondie que celles de la couche supérieure et la sous structure présente des structures polyédriques subangulaires et des particules arrondies. Il y a une présence de graviers non recouverts d'oxydes et un grain de quartz. La porosité est moyenne. Couleur : 10 YR-3/6.

10-15 cm. Présence importante de racines. La texture est limono sableuse. La structure principale est polyédrique subangulaire pluricentrimétrique, alors que la sous-structure est de l'ordre de 5 mm. Couleur : 7.5 YR-4/4.

15-25 cm. Présence importante de racines avec des rhizomes de fougères. La texture est limono sableuse avec des grains de quartz arrondis sans revêtement. La structure principale est subangulaire très arrondie et les sous structures sont fines et subangulaires ; la porosité est moyenne. L'horizon présente une couleur nettement différente, bien plus jaune : 7.5 YR-5/6.

25-40 cm. La texture est limono argileuse. La structure principale est subangulaire polyédrique sur plusieurs centimètres (il y a plus de gros blocs) et les sous-structures sont subangulaires polyédriques à arrondies ; la porosité est moins forte que la précédente car l'horizon est plus compact. L'horizon présente une couleur 7.5 YR-4/6.

40-55 cm. Présence importante de racines avec des rhizomes de fougères. L'horizon est régulier sur 5 cm. La texture est limono sableuse présentant une porosité moyenne. La structure principale, de l'ordre de 10 cm, est subangulaire polyédrique et les sous-structures sont subangulaires polyédriques à arrondies. Il y a la présence de nombreux cailloux de 5 cm avec un recouvrement d'oxyde de fer. L'horizon présente une couleur 7.5 YR-5/6.

55-70 cm. Présence moins importante de racines avec des rhizomes de fougères. L'horizon est régulier sur 5 cm. La texture est sablo argilo limoneuse présentant une bonne porosité mais moins perméable que l'horizon supérieur. La structure principale est subangulaire polyédrique et les sous-structures sont subangulaires polyédriques. Il y a la présence de graviers avec un fort recouvrement d'oxydes de fer. L'horizon présente une couleur 7.5 YR-5/6.

70-85 cm. Quelques racines sont présentes. Texture sableuse. La structure est fine et angulaire. Il y a la présence de graviers centimétriques avec de forts recouvrements d'oxydes de fer. Couleur : 5 YR-5/6.

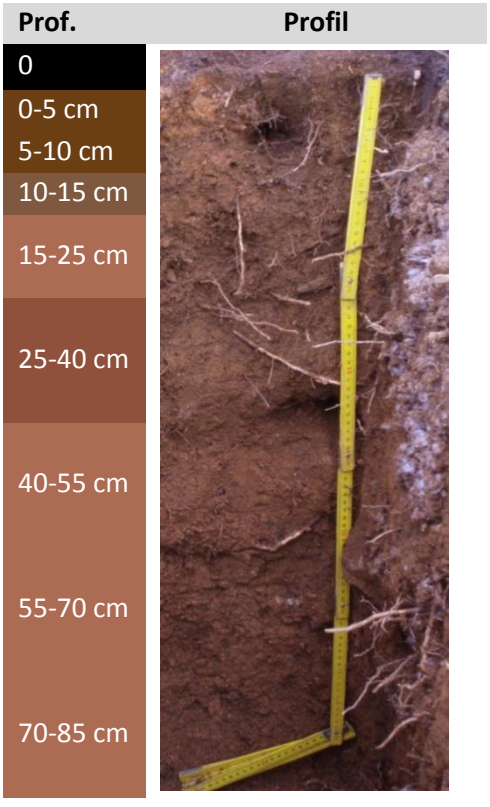


Figure II-9 : Profil de la fosse N-Cg.

2) Fosse N-Fg

Le profil est présenté en Figure II-10. La couche d'humus est gelée et plus fine que sur le haut du profil N-Cg.

0-5 cm. La surface supérieure est très nette et régulière (sur 1 cm). La texture est limoneuse, il y a aussi la présence de sable fin. La structure principale est polyédrique subangulaire poreuse et la sous-structure présente des structures polyédriques subangulaires très marquées. Des grains de quartz de 0,5 cm sont présents et quelques grains grossiers. Couleur : 7.5 YR-2,5/2

5-10 cm. Présence importante de racines. La texture est limoneuse, il y a aussi la présence de sable fin. La structure principale est polyédrique subangulaire arrondie, la sous-structure présente des structures fermes inférieures au centimètre. Des grains de minéraux primaires avec beaucoup plus de revêtement d'oxydes de fer sont présents. Couleur : 7.5 YR-3/4.

10-15 cm. Présence de racines. La texture est limoneuse avec un peu de sable. La structure principale est polyédrique subangulaire arrondie assez ferme, alors que la sous-structure est moins marquées. Couleur : 7.5 YR-4/6.

15-25 cm. Présence importante de racines et de rhizomes de fougères. La texture est limoneuse avec quelques graviers. La structure principale est subangulaire et très peu ferme. Couleur : 7.5 YR-4/6.

25-40 cm. Présence importante de racines et de gros rhizomes de fougères (2-3 cm de diamètre) ainsi que de nombreuses racines fines. Il y a de petites intrusions de matière organique. La structure principale est subangulaire et peu ferme, les sous-structures sont très peu marquées et moyennement poreuses. Il y a la présence d'un gros grain de quartz. L'horizon présente une couleur: 7.5 YR-4/4.

40-55 cm. Présence de racines, de rhizomes et de gros cailloux. La texture est limono argileuse. La structure principale est peu ferme, tout comme la sous-structure. L'horizon présente une couleur 7.5 YR-4/6.

55-70 cm. Présence de nombreuses racines avec des rhizomes de fougères et quelques cailloux ainsi que des grains de quartz. Les graviers présentent un revêtement d'oxydes de fer et d'argile. La texture est argilo limoneuse. La structure principale est subangulaire et les sous-structures n'ont pas de tenue. L'horizon présente une couleur 5 YR-4/6.

70-85 cm. Présence de quelques racines, de racines fines et de trous. La porosité est moyenne. La structure principale est subangulaire à angulaire ferme et les sous-structures sont subangulaires polyédriques. De forts revêtements d'argile et d'oxydes de fer recouvrent les minéraux. Présence de quelques blocs de granite. La texture est argilo-sablo limoneuse. Couleur : 5 YR-4/6.

85-100 cm. Présence des quelques racines et de blocs de granite ainsi que de quelques cailloux centimétriques avec un revêtement d'oxydes de fer et d'argile. Cet horizon présente une porosité peu pénétrable. La structure principale est subangulaire à angulaire et les sous-structures sont angulaires. La texture est argilo-sablo limoneuse. Couleur : 5 YR-4/6.

100-120 cm. L'horizon est dans la continuité du précédent. Présence de quelques racines et de matière organique. Cet horizon présente une porosité peu pénétrable. La structure principale est très ferme, angulaire et les sous-structures fermes. La texture est très argilo sableuse. Couleur : 5 YR-4/6.

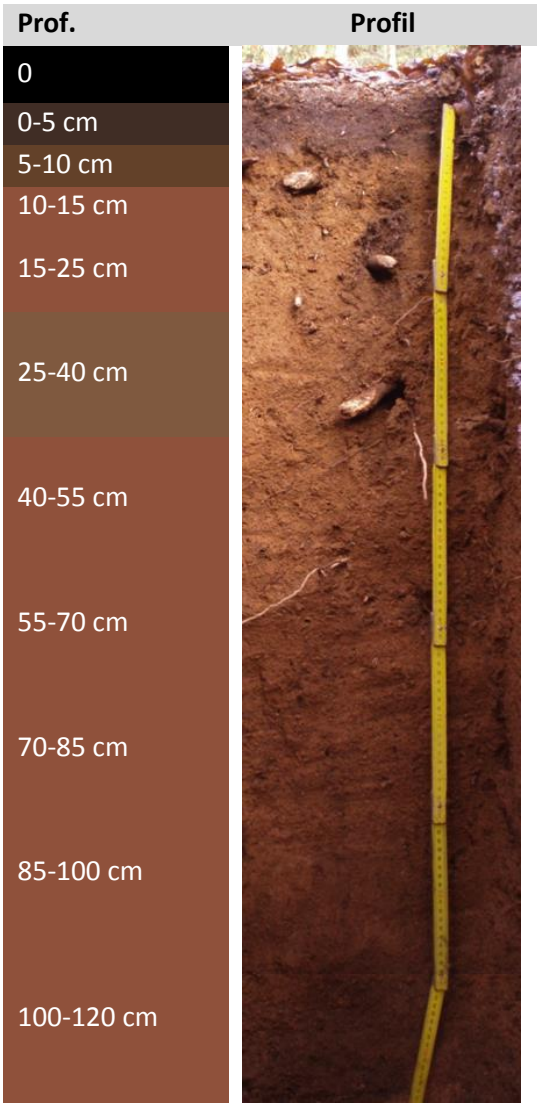


Figure II-10 : Profils de la fosse N-Fg.

III. Traitements des échantillons

A. Traitements préliminaires

Les 93 échantillons de sol n'ayant pu être traités simultanément, un certain nombre a été conservé au frais (chambre froide, 4°C), dans les sacs d'échantillonnage (Nasco Whirl Pak®). Les échantillons ont été séchés en étuve ventilée à 30°C entre 7 et 9 jours afin d'éviter la transformation de certains oxydes (Calvaruso *et al.*, 2010). Ils ont été régulièrement pesés pour vérifier l'avancement du séchage. Une fois prêt, chaque échantillon est tamisé à sec à 2 mm sur des tamis en nylon (Nylon DIN 4197) ; une pesée est effectuée sur les refus et la partie fine. Un sous-échantillonnage de la fraction inférieure à 2 mm est broyé dans un broyeur à anneaux ou à billes en agate, puis tamisé à 50 ou à 100 µm sur un tamis en nylon (Nylon DIN 4197) (Figure II-11). La teneur en eau a été calculée après avoir séché une aliquote de 100 g de l'échantillon dans des barquettes en aluminium à 105°C. Après 48 heures, le sous-échantillon est pesé régulièrement pour vérifier l'avancement du séchage.

Avant chaque tamisage et broyage, les instruments sont lavés à l'eau du robinet et au savon, puis brossés et passés au papier (Kimwipes de Kimberly-Clark). Ensuite ils sont rincés à l'eau ultra pure et à l'éthanol (Prolabo Technical normapur) pour faciliter le séchage du matériel. Le broyeur en agate est nettoyé en broyant du sable de Fontainebleau avant de subir à nouveau un cycle de lavage. Le broyeur et les tamis sont ensuite conditionnés avec chaque échantillon.

L'étude des sols a été exclusivement effectuée sur la fraction inférieure à 2 mm aussi appelée « terre fine ». Cette terre fine est composée de matière organique, de sables, argiles et limons et les refus plus grands sont composés de « cailloux ». La fraction inférieure à 2 mm est conventionnellement utilisée pour l'étude des sols afin de pouvoir comparer de manière représentative différents échantillons.

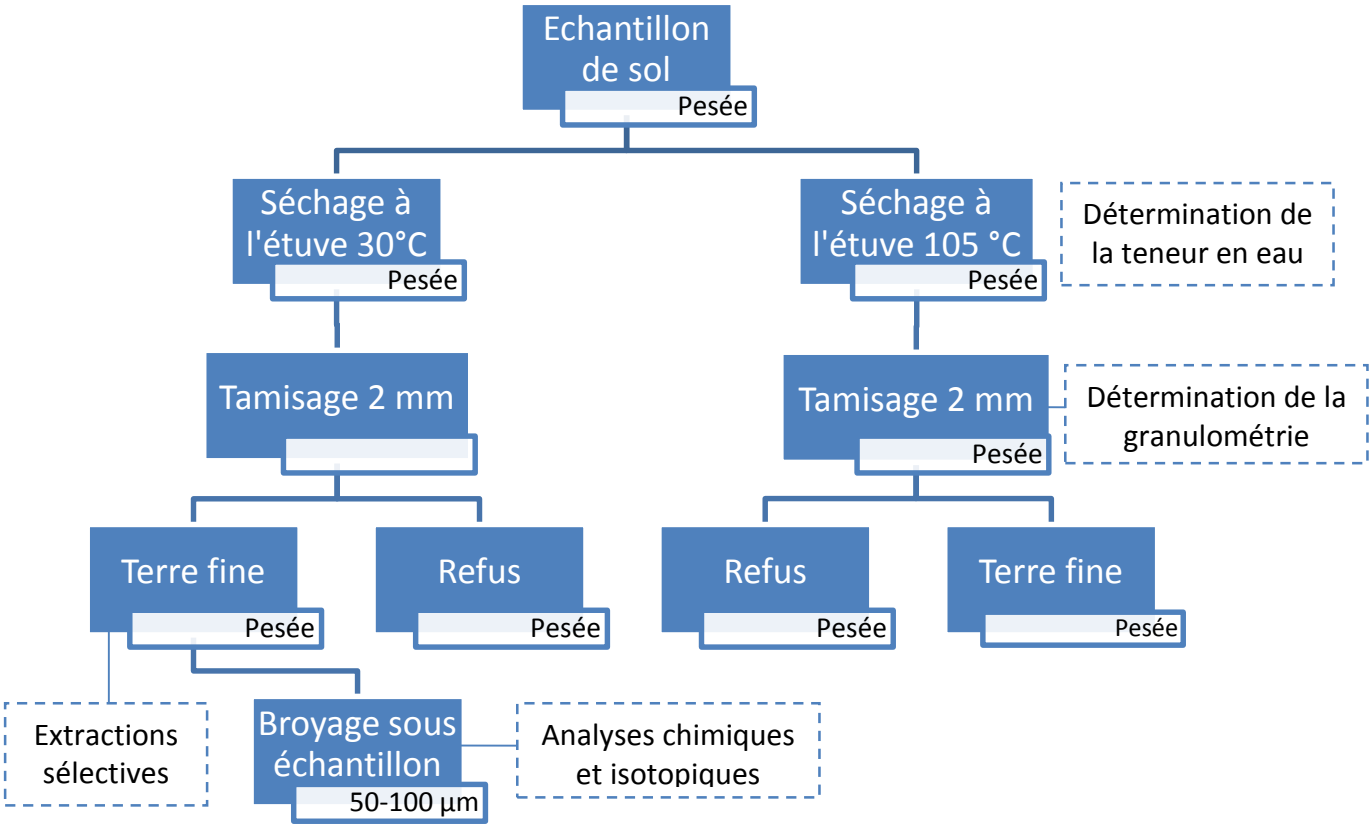


Figure II-11 : Répartition et traitement de l'échantillon.

B. Détermination des formes de fer et d'aluminium

Des extractions sélectives ont été utilisées pour quantifier les éléments libres tels que le fer et l'aluminium (Figure II-12). Elles ont été effectuées sur les fractions de sol inférieures à 2 mm non broyées pour l'ensemble des extractions.

1) Oxalate d'ammonium/acide oxalique (oxalate)

L'extraction à l'oxalate d'ammonium selon le protocole de Tamm (1922) modifié par Schwertmann (1964) dissout les formes amorphes et extrait les formes libres et complexées du fer et de l'aluminium.

Réactif : 10,92 g d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$; $2H_2O$) et 16,11 g d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$; H_2O) sont dissous dans un 1 litre d'eau déminéralisée pour obtenir une solution d'oxalate 0,2 M à pH de 3.

Extraction : 1,5 g de sol et 60 ml d'extractant sont introduits dans des tubes de centrifugation en polypropylène (PP) puis agités 4 heures dans l'obscurité à température ambiante (20°). Ils

sont ensuite centrifugés pendant 5 minutes à 5000 $tr.min^{-1}$ et filtrés sur du papier filtre en cellulose.

2) Citrate-bicarbonate-dithionite (CBD)

Le citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) (protocole de Mehra et Jackson (1960), modifié par Schwertmann (1964)) dissout la totalité des formes libres du fer : les complexes formés avec la matière organique, les formes amorphes et les oxydes bien cristallisés.

Réactif : 78,43g de tricitrate de sodium ($C_6H_5Na_3O_7$; $2H_2O$) et 9,33g de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) sont dissous dans 1 litre d'eau déminéralisée, pour obtenir une solution de tricitrate 0,3M à pH de 7,3.

Extraction : 1 g de sol, un barreau aimanté et 50 ml d'extractant sont introduits dans un tube de centrifugation de 100 ml en PP. Le mélange est porté à 80°C dans un agitateur à bain-marie. Au bout de 15 minutes, 1 g de dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$) est ajouté et l'échantillon laissé au bain-marie encore 30 minutes. Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 5 minutes à 5000 $tr.min^{-1}$. Le surnageant est filtré sur un papier filtre en cellulose. Une deuxième extraction est effectuée avec uniquement 25 ml suivant le même protocole et le surnageant récupéré.

3) Extraction Tamura

Cette extraction permet d'extraire notamment l'aluminium amorphe ainsi que des oxy-hydroxydes mal cristallisés (Tamura, 1958).

Réactif : Solution de tricitrate de sodium ($C_6H_5Na_3O_7$; $2H_2O$) 1N, ajustée à pH 7,3 avec HCl.

Extraction : Dans les tubes de centrifugation de 100 ml sont mélangés 0,20g de sol, un barreau aimanté et 40 ml d'extractant. Le tout est porté à ébullition pendant 1 heure. Les tubes sont centrifugés 5 minutes à 5000 $tr.min^{-1}$ et le surnageant est récupéré après filtration sur du papier en cellulose. Trois extractions consécutives d'une heure sont réalisées.

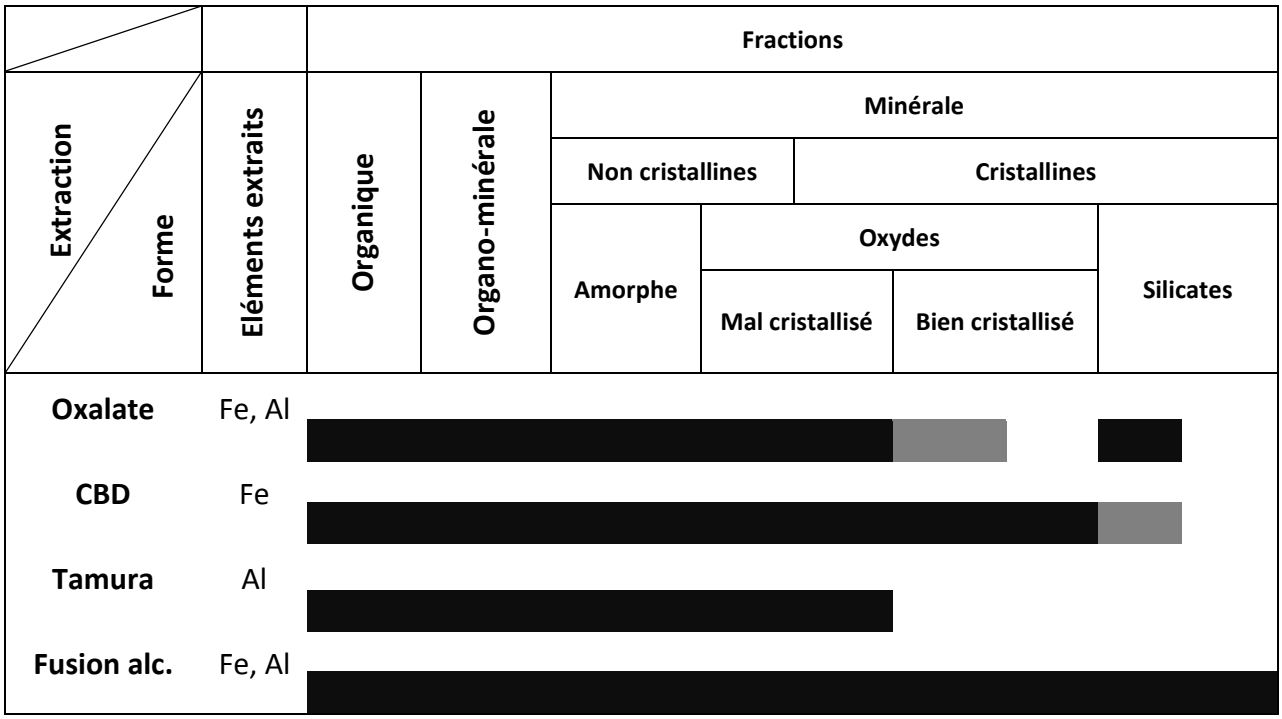


Figure II-12 : Sélectivité des extractions. Oxalate : oxalate d'ammonium et oxalate, CBD : Citrate bithionite, Fusion alc.: fusions alcalines.

Les éléments Fe, Al, Si et Mg ont été déterminés par ICP-AES (Jobin-Yvon Instruments, Longjumeau, France, model JY 180) pour chacune de ces extractions. Un blanc et 5 échantillons de références qui ont subi le même jour les mêmes protocoles d'extractions sont analysés au sein de la série. Les courbes de calibration sont construites grâce à des solutions standards réalisées dans les mêmes matrices que les extractants.

L'ensemble des techniques de purification et d'analyse des échantillons est reporté en Annexe, Partie 1.

CHAPITRE III

Impact de la taille des grains de la roche mère et d'un changement de couvert forestier sur les chaînes de l'U et du Th

Parcelle de chênes et de Douglas du site de Breuil, fosse de prélèvements, échantillons de sol, chimie séparative.

L'utilisation des déséquilibres radioactifs comme chronomètres dans les profils de sol sous couvert forestier n'a pas été beaucoup étudiée. Dans le contexte d'un sol forestier, quelle est l'influence de la roche mère sur le comportement des nucléides des chaînes de l'U et du Th ? Le couvert forestier peut-il lui aussi avoir un impact sur ces nucléides et donc sur l'utilisation des outils des déséquilibres radioactifs ? Dans ce cas, quels nucléides sont mobilisés et quelles phases sont concernées ?

Afin de répondre à ces questions, ce chapitre a été divisé selon deux articles en vue d'être soumis pour publication à la revue Geochimica et Cosmochimica Acta : « Gontier A., Rihs S., Lemarchand D., Chabaux F., Pelt E., Turpault M.P. **Does bedrock grain size influence the soil production rate?**» et à la revue Chemical Geology :« Gontier A., Rihs S., Pelt E., Chabaux F., Turpault M.P. **Insight into the use of U- and Th-series disequilibria in soils: impact of the vegetation** ».

Le choix du site à étudier s'est porté sur le site expérimental de Breuil situé au sein du parc national du Morvan, sur un plateau de granite présentant 2 faciès granulométriques différents. En 1976 certaines parcelles de forêt native ont été remplacées par de nouvelles essences par l'INRA de Champenoux. Le site a déjà fait l'objet de nombreuses études sur sa minéralogie, ainsi que sur les effets de changement d'essences sur cette dernière (Collignon *et al.*, 2011a; 2011b ; 2012 Mareschal *et al.*, 2008; 2010; 2013). Ainsi, deux profils de sol situés sous des parcelles replantées (l'un de chênes et l'autre de pins Douglas) et deux profils sous la forêt native (sur les deux faciès de granite, respectivement à grain fin et grossier) ont été prélevés et analysés. Afin de vérifier la variabilité intra-parcelle, deux profils supplémentaires ont été prélevés sous chaque essence replantée, pour lesquels seules les concentrations en élément majeurs et U et Th ont été analysées (sans analyse isotopique). Ces huit profils ont permis de comparer à la fois l'impact de la granulométrie de la roche mère sur la vitesse de formation des sols, ainsi que l'impact d'un changement d'essence (soit par un feuillu, soit par un résineux) comparativement à la parcelle au couvert forestier conservé. En plus de l'étude des déséquilibres radioactifs, des extractions sélectives en vue de préciser les phases responsables de la dynamique de U et Th dans les sols ont été menées sur les huit profils.

Premier article: Does bedrock grain size influence the soil production rate?

Les deux profils de sol sous forêt native présentant une granulométrie différente semblent montrer un stade d'altération différent. Le profil de sol sur granite à grain fin est à un stade d'altération plus avancée avec des rapports réduits en U/Ti et Th/Ti comparativement au profil développé sur la granulométrie plus grossière. Cependant, aucun lien ne semble exister entre la taille des grains de granite à l'origine des deux profils de sol et leur stade d'altération.

En effet, les extractions sélectives d'oxydes amorphes montrent une redistribution podzolique de l'U et du Th liée à la dynamique de l'Al semblable dans les deux sols. Les déséquilibres radioactifs, les éléments majeurs et la spéciation de l'U et du Th ont permis de caractériser trois zones distinctes au sein des deux profils. Dans la couche en surface située entre 0 et -25 cm, une différentiation légère entre les deux profils est visible sans que cette différentiation ne semble liée à la granulométrie de la roche mère. Entre -25 et -70 cm, les couches de sols entre les deux profils présentent des déséquilibres U-Th similaires et constants. Ces résultats indiquent qu'un état stationnaire a été atteint et que la taille des grains de la roche mère sur les déséquilibres des chaînes de l'U et du Th n'a aucun effet. En dessous de 70 cm des rapports ($^{234}U/^{238}U$) légèrement distincts sont interprétés comme consécutifs à la différence de stade d'altération entre les deux profils.

Afin d'estimer les vitesses de production du sol dans ces deux profils, une modélisation des déséquilibres radioactifs basée sur un système ouvert de gain et de perte des nucléides a été effectuée. Un granite avec des teneurs identiques en uranium semble à l'origine des deux profils de sol sous forêt native, confirmant une homogénéité géochimique de la roche mère. La granulométrie ne paraît pas avoir d'influence significative sur les constantes de lessivage ou de gain des nucléides car ces dernières sont du même ordre de grandeur pour les deux profils. Une vitesse de production du sol d'environ 2 mm/ka a ainsi pu être déterminée pour les deux profils. Ces résultats suggèrent une exposition à l'altération plus récente pour le profil de sol dérivé du granite à grain grossier. Ces valeurs de vitesse de production de sol sont d'un ordre de grandeur inférieur aux valeurs reportées dans la littérature pour des lithologies similaires, et reflètent la très faible érosion physique affectant ce site localisé sur un plateau.

Deuxième article: Insight into the use of U- and Th-series disequilibria in soils: impact of the vegetation

La seconde partie a consisté à étudier l'impact d'un changement de couvert forestier sur les nucléides des chaînes de l'U et du Th en comparant les profils de sols sous parcelles replantées (chênes et pins Douglas) comparativement à ceux sous forêt native.

Un lessivage clair d'uranium est observé entre les profils de replantés de chênes et les profils sous forêt native. Les analyses de la spéciation du fer indiquent qu'une perte de phases silicatées riches en fer et en uranium semble être à l'origine de ce lessivage. Pour les déséquilibres radioactifs, un découplage apparaît entre les horizons de surface (0-40 cm) et les horizons en profondeur (entre 40 et 70 cm). Dans les horizons inférieurs des quatre différents profils de sol (les deux sous forêt native et les deux sous parcelle replantée), les rapports d'activité des radionucléides de la chaîne de l'U varient très peu, suggérant un état stationnaire: 0,94 à 0,95 pour les rapports ($^{234}U/^{238}U$), de 1,19 à 1,22 pour les rapports ($^{230}Th/^{234}U$) et généralement compris entre 1,00 et 1,08 pour les rapports ($^{226}Ra/^{230}Th$). Le lessivage de phases silicatées suggéré a un impact très faible sur les déséquilibres radioactifs.

En revanche, les horizons supérieurs présentent des différences entre les profils : alors que les rapports ($^{230}Th/^{234}U$) restent constants dans le profil N-Fg, une redistribution de ^{230}Th (visible grâce aux rapports ($^{230}Th/^{234}U$) et ($^{226}Ra/^{230}Th$)) est mise en avant dans les profils sous parcelles replantées et le profil N-Cg. Les déséquilibres dans ces horizons sont reliés à la dynamique de l'aluminium, suggérant qu'un effet essence en particulier n'est pas à l'origine de cette distribution.

Ces résultats démontrent que les processus pédogénétiques de surface peuvent avoir une incidence significative dans les couches les moins profondes du sol (0-40cm), rendant l'utilisation des déséquilibres radioactifs compliquée pour déterminer des taux d'altération du substratum. En revanche, les couches les plus profondes du sol ne montrent pas d'impact d'un changement végétation ou de processus pédogénétiques sur les déséquilibres radioactifs.

Dans cette partie, les tables de résultats sont présentées en fin d'article, après la conclusion.

I. Article soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta

Does bedrock grain size influence the soil production rate?

GONTIER Adrien[a], RIHS Sophie[a*], CHABAUX Francois[a], LEMARCHAND Damien[a], PELT Eric[a], TURPAULT Marie-Pierre[b].

[a] Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, EOST, Université de Strasbourg and CNRS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

[b] Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, INRA, Champenoux, France

* Corresponding author : rihs@unistra.fr; Phone: 00 33 3 68 85 03 72

Abstract

The objective of this study is to address the impact of the bedrock grain size on the soil formation rates. U- and Th-series disequilibria were measured in two soil profiles developed from two different facies of the same granitic bedrock (fine and coarse grain size) in a geomorphic flat landscape (the Breuil-Chenue experimental forest site, Morvan, France). Selective chemical extractions were performed in order to investigate the distribution of U and Th between the soil fractions.

Despite difference in bedrock grain size, significant redistribution of U and Th from the uppermost soil layers as well as variable weathering grades, the U- and Th-series disequilibria and the deduced soil formation rate (1-2mm/ky) are almost identical along these two soil profiles This indicates that the soil production rate is more affected by regional geomorphology than the underlying bedrock texture. Such production rate inferred from residual soil minerals (integrated over the age of the soil) is consistent with the flat and slowly eroding geomorphic landscape of the studied site and compares well to the one inferred from dissolved solutes (integrated over the shorter time scale of solutes transport) from granitic and basaltic watersheds under similar climate but is significantly lower than the denudation or soil formation rates previously reported from either cosmogenic isotopes measurements or U-series from similar climate and lithology.

These results highlight the particular low soil formation rates of flat terrains in temperate climate and evidence that the reactions of mineral weathering actually take place in horizons deeper than 1 m, while a chemical steady state (steady concentrations and U-series disequilibria) is established in the upper soil layers, above ~70 cm. In such soils, the use of soil surface horizons is preclude to determine weathering rates and therefore illustrates the need to rather focus on deepest soil horizons in order to get reliable weathering rates.

Key-words: U-series, Th-series, weathering, grain size bedrock, granite, soil production rate

1. Introduction

The soil formation rate, including bedrock breakdown, mineral chemical weathering and physical soil erosion, is a key parameter to understand landscapes evolution. Over the last decades, numerous studies have explored the influence of climate, tectonic, geomorpholgy, lithology or vegetation as forcing parameters of chemical weathering and physical erosion (e.g. Dixon et al., 2012; Millot et al., 2002; Oliva et al., 2003; Riebe et al., 2003; Riebe et al., 2004; West et al., 2005; White and Brantley, 1995, Mareschal et al, 2013). The combination of these chemical and physical processes yields to highly variable soil formation rates mostly controlled by the establishment of transport- or weathering-limited systems. The soil formation rates are classically calculated from either the measurement of weathering and erosion fluxes at the outlet of small watersheds (Gabet et al., 2010; Millot et al., 2002; Viville et al., 2012), or from the denudation rates inferred from cosmogenic nuclides (Dixon et al., 2012; Ferrier et al., 2010; Heimsath and Burke, 2013; Heimsath et al., 1999; Riebe et al., 2003). This later method however relies on the assumption of steady-state soil thickness (i.e. the soil formation rate balances the denudation one), which is difficult to reliably evaluate. Alternatively, Uranium- and Thorium -series nuclides were recently used to determine weathering rates in regoliths and soils over various time scales (Chabaux et al., 2003, 2013; Dequincey et al., 2002, 2006; Dosseto et al., 2008b, 2012; Keech et al., 2013; Ma et al., 2010; Pelt et al., 2008; Richter et al., 2007; Rihs et al., 2011; Suresh et al., 2013, see also Chabaux et al. (2008), or Vigier and Bourdon (2011) for recent reviews). The matching between the half-lives of these nuclides and the timescales of pedogenic and weathering processes makes them particularly suitable to infer the time constants of element transfer within soil layers. The disequilibrium between U- and Th-series nuclides may therefore theoretically works as chronometers of the time elapsed since inception of the parent bedrock, from which the soil formation rate can be deduced. This approach has the advantage of not requiring assumption of a soil thickness steady-state.

Based on these various approaches, some increasingly sophisticated numerical models were proposed to describe the relationship between chemical weathering and physical erosion (Ferrier and Kirchner, 2008; Gabet and Mudd, 2009). In slowly eroding landscape (supply-limited), the soil formation rates are dominated by the downward propagation of the bedrock chemical weathering (Gabet and Mudd, 2009; Riebe et al., 2004; West et al., 2005).

In such context, the impact of the physical properties of the bedrock (such as the grain size) on the weathering rate remains an open question. Different water - solid ratios (defined by the porosity, permeability or the organization of the solid) should influence the intensity and the rate of mineral weathering. However, the few studies addressing this point have demonstrated that the relationship between weathering advancement and bedrock grain size is complex, due to the competition between chemical and physical processes (Smith, 1962; Dejou, 1966; Birkeland, 1999; Wakatsuki et al., 2005). For instance, coarser mineral size implies reduced chemical interactions but higher physical disintegration of the bedrock because of the smaller needed amount of water (Wakatsuki et al., 2005). It is therefore difficult to predict the effect of the grain size onto the bedrock weathering and, hence, on soil formation rates.

Recently, Mareschal (2008) and Mareschal et al (submitted) studied twenty acid forest soil profiles developed above two granites facies, and showed that the different crystal grain sizes of the granite impact the particle size distribution in the soils, the water retention in the soil and the mineral weathering. In the shallowest soil horizons, a smaller proportion of Fe and Al-oxy-hydroxydes and higher swelling of smectitic layers was observed in the soil developed on the fine grain granite, which correspond to a more intense complexolyse process. However, classical mineralogical or chemical approaches cannot differentiate between different weathering rates or different weathering duration to explain the observed differences. Resolving the exposure time to weathering with independent chronometers would therefore supply further clues to address this issue.

The objective of this study is to address the effect of the bedrock grain size on the soil formation rate in a slowly eroding (geomorphic flat) landscape, using U- and Th-series chronometers. To this end, U- and Th-series disequilibria were measured in two of the profiles studied by Mareschal et al. (submitted) and developed from two different facies of the same granitic bedrock (fine and coarse grain size). In order to determine the U and Th vertical redistribution by pedogenic processes in these soil profiles, selective extractions of Fe-Al oxy-hydroxides were performed and the results will be briefly discussed here, while a companion paper (Gontier et al., submitted) investigates this aspect more precisely.

2. Materials and methods

2.1. Site and sampling

The studied site is located on a flat geomorphic plateau in the Breuil-Chenue forest (Morvan Mountains, altitude of 638 m, 47°18N-4°05E, France). This experimental site, created in 1976 by BEF team of INRA to investigate the effect of tree species, is in the SOERE FORET network (www.gip-ecofor.org/f-ore-t/reseau). The mean annual air temperature and precipitation are 9 °C and 1280 mm, respectively (Calvaruso et al., 2009). The soil is acidic well drained, classified as Typic Dystrochrept (USDA, 1999) with depths ranging from 100 to 140 cm and developed on the "Pierre qui Vire" leucogranite (Seddoh, 1973). Two distinct blocks were demarcated on site according to the different grain size facies of this granite (Fig. 1): a coarse grain size facies (maximum grain size = 1 cm) predominates in block 1 whereas finest grain size is present in block 2 (maximum grain size = 0.5 cm) (Mareschal, 2008). In both blocks the native forest is a 150 year-old coppice with standards which is dominated by beech trees (*Fagus sylvatica* L).

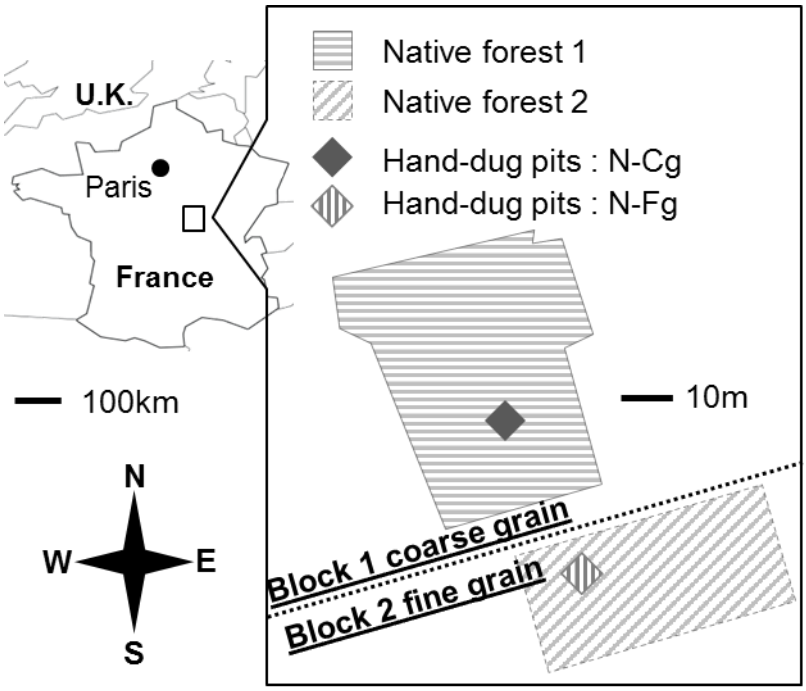


Fig. 1: Sampling location of the soil profiles developed on the coarse grain size (N-Cg) or on the fine grain size (N-Fg) bedrock facies in the experimental site of Breuil-Chenue, created by a BEF-INRA team.

The mineralogical compositions are similar for the two facies, with quartz (34-35 %), K-feldspar (24.2-23.8 %), plagioclase (albite 31.2-30.3 %), micas (muscovite 8.9-8.1%, biotite 1.2-2.2 %), chlorite (0.5-0.8 %) and accessory minerals (Mareschal, 2008), and the chemical composition of the minerals are the same. In soils, two major types of mineralogical transformation currently occur: i) near the bedrock the biotite and albite are transformed into kaolinite and gibbsite and ii) in surface layers, the remaining biotite and muscovite are transformed into vermiculite and smectite with precipitation of hydroxides in their interlayer sheets (Mareschal, 2008). The carbon content increases from 0.7 % in the 25-40 cm layer to 7.4 % in the 0-5 cm layer to constitute a moder humus form (Mareschal, 2008). The production of complexing organic acids in these layers results in a cryptopodzolisation by migration and redistribution of Al and Fe (Cornelis et al., 2011; Mareschal, 2008; Mareschal et al., 2010). This redistribution evolved with the tree species (Mareschal et al, 2010; 2013) and the season (Collignon et al., 2012).

On the basis of the twenty soil profiles studied by Mareschal (2008) to address the effect of the granite grain size on the soil pedogenesis, we selected two representative profiles in both blocks. These profiles were sampled in January 2011 and collected by hand-dug pits down to 85 cm for the block 1 (coarse grain size) and 100 cm for the block 2 (fine grain size, hereafter referred as N-Cg and N-Fg respectively). About 1 kg of soil was collected for each layers sampled through the entire profile (0-5, 5-10, 10-15, 15-25, 25-40, 40-55, 55-70, 70-85 and 85-100 cm), dried (30°C, 7-9 days) and sieved (<2 mm). The fine earth fraction represents between 45 % and 85 % of the total soil fraction. The soil humidity at the sampling time was significantly higher (up to +40%) in N-Fg. An aliquot of this fraction (~200 g) was crushed and sieved at 100 µm. These powders were used for all the analyses, except for selective extractions. A large block of the coarse grain size granite representing the saprolite was sampled under the N-CG profile. Unfortunately a similar sampling of the saprolite under N-Fg turned out to be impossible without heavy equipment. This sample was crushed after the removal of the external borders of the block and an aliquot was sieved at 100 µm. A litter sample was collected on top of N-CG and was briefly washed with ultrapure water and dried in oven (30°C) during 7-9 days.

2.2 Soil and litter analyses

2.2.1 Litter calcination, selective extraction, and chemical purification

About 80 g of litter were mandatory for $^{228}Ra/^{226}Ra$ measurement by gamma spectrometry. The litter was ashed in a furnace at 450°C during 24h, ensuring a 85 % Ra recovery yield (Rihs et al. 2011)

The major and trace element concentrations in the fine earth fraction of the soils and the saprolite were measured after alkali fusion with $Li_2B_4O_7$. Amorphous and poor-crystallized oxy-hydroxides (Fe, Mn, ± Al) were selectively extracted from the uncrushed fine earth fraction with 0.2M acid oxalic and oxalate ammonium at pH 3 during 4h in the dark (Tamm, 1922). After a centrifugation, the final solutions were filtered through Whatmann paper before the measurement of, Fe, Mn, Al, U and Th contents.

The contents and isotopic compositions of U, Th and Ra in the soil fine earth fractions and the saprolite sample were determined by isotopic dilution. About 100 mg of the crushed samples were spiked with a purified ^{228}Ra and artificial ^{233}U-^{229}Th tracers before dissolution. The dissolution procedure was performed using ultrapure HNO_3-HF acids (70°C, during 24 h), before adding $HClO_4$ acid (150°C, during 48h) and HCl-H_3BO_3 acids (100°C, during 24h). The U-Th separation and purification procedures were performed following classical anion exchange chromatography developed at the Laboratory of Hydrology and Geochemistry of Strasbourg (LHYGES) (Dequincey et al., 1999; Dequincey et al., 2002; Granet et al., 2007; Pelt, 2007). The Ra separation and purification were performed following the procedure adapted by (Pelt et al., 2013).

2.2.2 Analytical techniques

Major and trace element concentrations (including U and Th concentrations in the oxalate solutions) were determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), respectively. The analytical uncertainties are 3% and 10 % (2SD) for major and trace elements respectively.

The concentrations of ^{238}U, ^{234}U and ^{226}Ra in soils were measured by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) on a Thermo-Finnigan Triton spectrometer mass. The U concentrations were calculated from the measured $^{233}U/^{235}U$ ratios, assuming a constant

$^{238}U/^{235}U$ ratio of 137.88. The Ra concentrations were calculated from the measured $^{226}Ra/^{228}Ra$ spiked ratios and the natural $^{226}Ra/^{228}Ra$ ratio measured by gamma spectrometry.

The concentrations of ^{232}Th and ^{230}Th were measured on a multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) Thermo-Finnigan Neptune using about 50 ppb ^{232}Th solutions. ^{232}Th was measured on a faraday cup, whereas ^{230}Th and ^{229}Th were measured on the central SEM. Thorium concentrations were calculated from the measured $^{232}Th/^{229}Th$ ratios. The classical standard-sample-standard bracketing method was applied to correct raw data from instrumental mass using in house standard (IRMM35 and ^{229}Th spike mixture).

The accuracy and reproducibility of the measurements were controlled by analyzing the HU1, AThO and IRMM-036 standards, as well as the isotopic ratio of the Ra spike measurement before each series of samples. The change of the spike Ra isotopic ratio over time due to the ^{228}Ra decay was ensured to be consistent with theoretical decay. The average ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio and $^{230}Th/^{232}Th$ isotopic ratios in HU1 and IRMM-036 standards were equal to 0.999±0.004 (2 SD, n=5) and 323 413±984 (2 SD, n=6) respectively, in agreement with the previously published values of HU1 (Chabaux et al., 2013; Pelt et al., 2013) and IRMM-036 (Sims et al., 2008). Replicate analyses of standards and references samples yield a long-term reproducibility better than 1.5 % (2SD) for U, Th and Ra concentrations and better than 0.5 % (2SD) for ($^{234}U/^{238}U$) isotopic ratios. The total process blanks ranged from 60 to 1300 pg for Th, from 2 to 96 pg for U and were lower than 0.05 fg for ^{226}Ra, therefore representing less than 1 ‰ of the analyzed sample.

An Ortec-Ametek gamma spectrometer with high-efficiency well type germanium detector was used for the measurement of (^{228}Ra) (Rihs et al., 2011). Approximately 7 g of sample were sealed in polyethylene tubes. The (^{228}Ra) activities were determined by the means of the ^{228}Ac emission at 338.3 and 911 keV peaks. Counting time ranged from 7 to 14 days in order to achieve more than 5 000 counts on each peak. A correction due to self-absorption of γ-rays inside the sample matrix was calculated following the model proposed by Appleby et al. (1992) for each photopeak. The measured (^{228}Ra) activities were corrected for decay since the time of collection when necessary.

3. Results

3.1. Major and trace elements concentrations in bulk soil profiles

Major and trace element concentrations are reported in Table 1. While the concentrations of Fe are remarkably similar in the two profiles, the N-Cg soil displays slightly lower Si contents (mean SiO_2 = 66 % and 70 % in N-Cg and N-Fg , respectively), but higher Al or K contents (mean Al_2O_2 = 16 % and 14.9 %, mean K_2O = 4.3 % and 3.8 % in N-Cg and N-Fg, respectively). Despite the choice of a particular element as a conservative tracer is delicate (Cornu et al., 1999; Oliva et al., 1999), Ti and Zr were considered as immobile elements to normalize elemental concentrations for easier comparison of the two profiles. In soils, the Zr concentrations seem mainly controlled by the abundance of zircons in the bedrock and their physical detachments from the host minerals upon weathering. In contrast, Ti mostly depends on the release from the structure of biotites, through chemical weathering, and its reprecipitation as neoformed mineral phases (Taboada et al., 2006a). In the present study, the Zr/Ti ratios are comparable in the two soil profiles and the granite, and show only little variations (except in the 55-70cm layer) along each soil profile (Fig. 2). Therefore, the choice of Zr or Ti as conservative element yields to similar trends and can both provide reliable information on the transfer of more mobile elements. Ti was further chosen for normalization because of its more precise analytical measurement. The two profiles show remarkably similar [Si/Ti] and [Fe/Ti] ratios (Fig. 2). In contrast, the N-Fg profile displays significantly lower [Na/Ti] (not shown), [K/Ti], and [Al/Ti] ratios, especially in the deepest horizons (below 50 cm). All these ratios show a decrease from deepest horizons to about -50cm, suggesting active weathering in this layer. Except for [Si/Ti], the elemental ratios are only slightly higher, or even lower (Al/Ti and Al/Si) in the saprolite sample than in the two soil profiles, suggesting that this sample already underwent some intense weathering.

U and Th depth profiles show similar trend to the major elements (Fig. 3). Both nuclides undergone a significant depletion from the deepest to mid-depth layers in the two profiles, albeit the [U/Ti] and [Th/Ti] ratios are always higher and the decrease steeper in the N-Cg profile. While these ratios vary slightly in the shallowest horizons of N-Cg, they remain constant in N-Fg. It should be noted the unexpected closely related behavior of these two nuclides in these profiles, leading to a constant [U/Th] ratio (Fig. 3) and a striking evolution of the [U/Ti] and [Th/Ti] ratios along the same trend (Fig. 4).

Table 1 : Granulometry and composition of the N-Cg and N-Fg soils and the N-Cg saprolite.

Profile	Depth	Fine earth-fraction %	LOI 1000°C	SiO_2 %	Al_2O_3 %	MgO %	CaO %	Fe_2O_3 %	MnO %	TiO_2 %	Na_2O %	K_2O %	[Zr] $\mu g.g^{-1}$	[U] $\mu g.g^{-1}$	[Th] $\mu g.g^{-1}$
N-Cg	0-5 cm	79%	11.7	68.0	11.91	0.26	<dl	1.95	0.03	0.30	0.76	3.77	136	4.92	13.05
	5-10 cm	71%	10.0	65.4	15.67	0.37	0.05	2.47	0.08	0.35	1.37	4.21	159	6.18	16.00
	10-15 cm	75%	8.4	65.9	15.30	0.35	<dl	2.44	0.07	0.34	1.36	4.33	135	6.68	17.23
	15-25cm	78%	7.1	67.5	15.10	0.34	0.06	2.45	0.05	0.34	1.39	4.42	129	7.35	18.96
	25-40 cm	83%	6.5	67.6	16.88	0.44	0.18	2.89	0.09	0.37	1.68	4.10	164	7.31	18.90
	40-55 cm	81%	5.4	68.0	17.57	0.45	0.07	2.81	0.10	0.40	1.52	4.36	190	8.02	21.36
	55-70 cm	67%	5.0	66.1	18.97	0.47	0.08	2.76	0.08	0.35	1.60	4.56	192	9.22	24.21
	70-85 cm	65%	5.5	63.6	20.78	0.45	0.08	2.68	0.07	0.31	2.04	4.64	141	11.09	25.45
	Saprolite	/		76.9	12.10	0.54	0.30	1.92	0.06	0.21	2.56	4.40	111	8.10	24.70
N-Fg	5-10 cm	87%	8.8	70.6	12.90	0.32	0.10	2.36	0.04	0.31	0.78	3.60	133	5.21	13.39
	10-15 cm	81%	7.6	70.9	13.70	0.36	0.10	2.48	0.06	0.33	0.79	3.60	152	5.63	14.28
	15-25cm	87%	7.1	70.6	14.34	0.38	0.10	2.66	0.07	0.36	n.a.	3.63	166	6.08	16.81
	25-40 cm	88%	6.5	68.8	15.15	0.48	<dl	2.75	0.08	0.37	n.a.	3.90	159	6.13	16.01
	40-55 cm	85%	6.1	70.5	15.13	0.44	0.13	2.81	0.08	0.40	0.98	3.85	163	6.50	16.62
	55-70 cm	89%	5.5	69.9	14.60	0.42	0.10	2.95	0.08	0.41	0.79	4.13	179	6.25	16.53
	70-85 cm	87%	5.2	71.7	15.93	0.41	0.09	2.64	0.06	0.36	n.a.	3.90	157	6.44	17.43
	85-100 cm	71%	5.3	70.0	17.00	0.38	0.06	2.30	0.04	0.28	n.a.	3.90	129	6.97	18.08

dl : detection limit, n.a.: not analyzed, LOI 1000 °C stand for the loss on ignition at 1000 °C.

[U] and [Th] concentrations were measured by isotopic dilution. The precisions as deduced from replicates are 3 % for major elements, 10 % for [Zr], 1.5 % for [U] and 0.7 % for [Th] concentrations respectively.

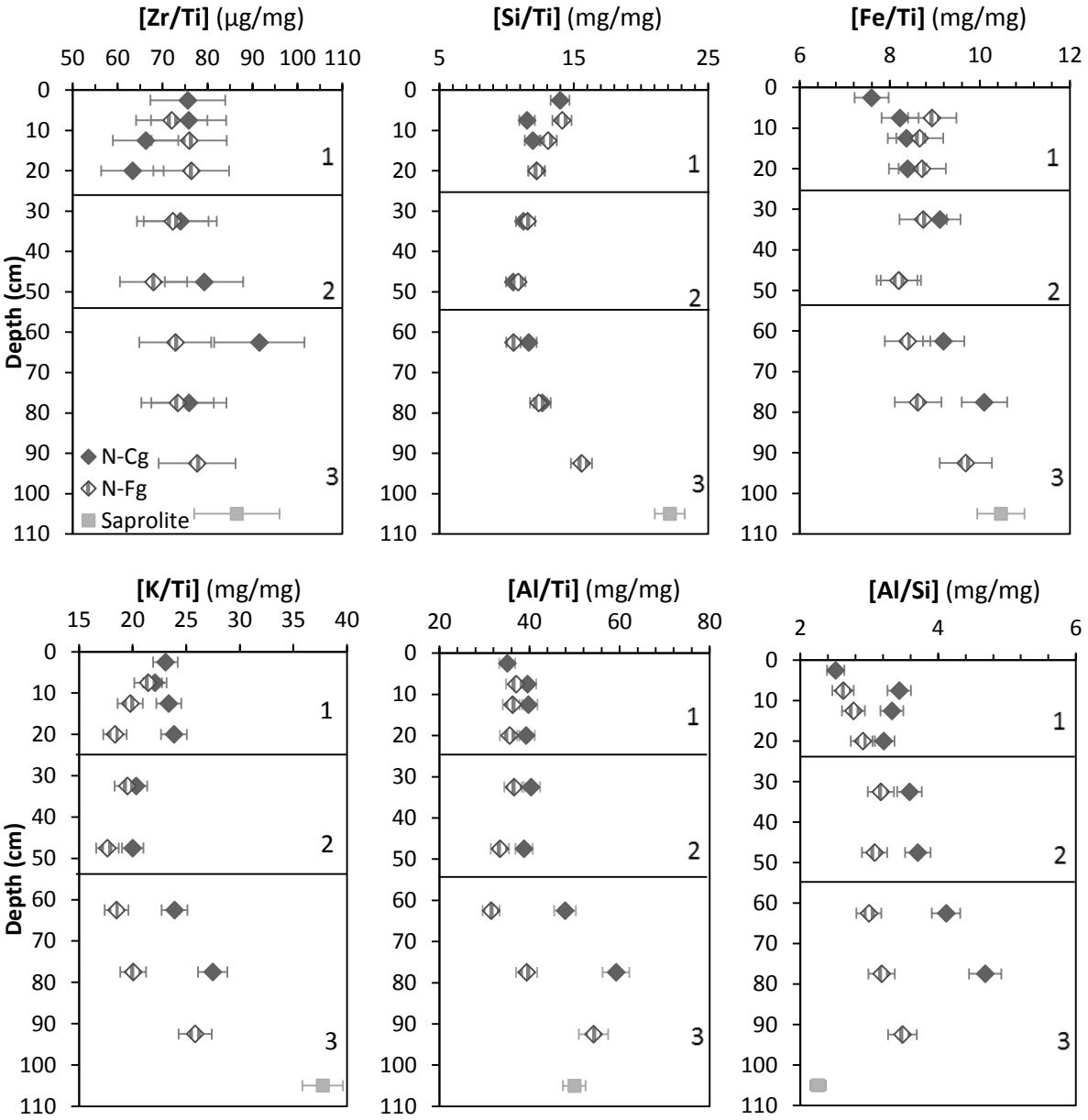


Fig. 2: Comparison of the concentration of major elements in N-Cg and N-Fg soils and in the saprolite under N-Cg using Ti as a conservative reference. Three sections can be distinguished characterized by complexolyse and podzolic redistribution or vegetation cycling (1), chemical steady-state (2), and divergent soil weathering grades (3).

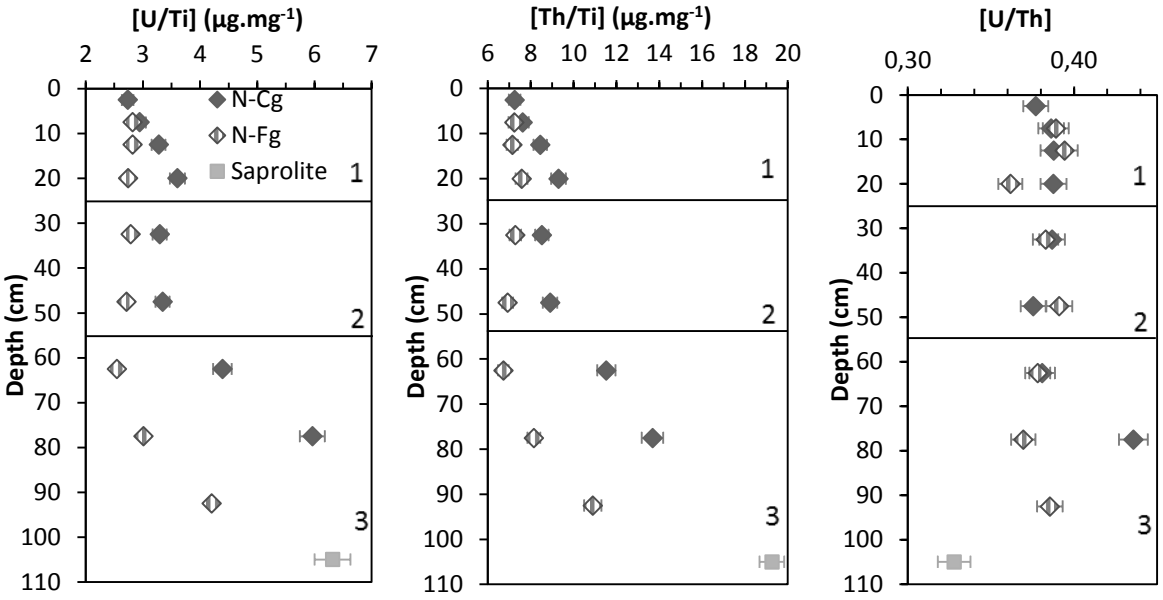


Fig. 3: [U/Ti], [Th/Ti] and [U/Th] distributions in N-Cg and N-Fg profiles. The three sections defined with major elements are reported.

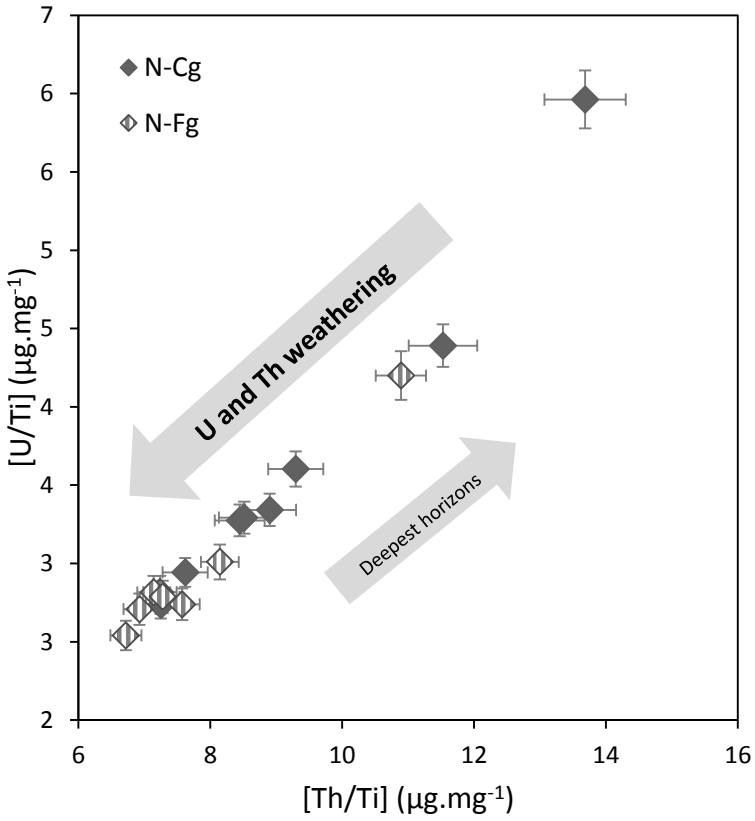


Fig. 4: [U/Ti] and [Th/Ti] evolution in two profiles. The remarkable evolution of these ratios along the same trend suggests an unexpected closely related behavior of the two nuclides in these profiles and supports the chemical homogeneity of the bedrock.

3.2. Oxalate extractions

Amorphous to poorly-crystallized Fe oxy-hydroxides as well as exchangeable cations were extracted in order to investigate the distribution of U and Th within these mineralogical soil fractions. Duplicates analyses show that the overall reproducibility of the procedure used in the present study is better than 10 % for Fe and Al contents and better than 4 % for U and Th contents (Gontier et al., submitted). A preliminary test of extraction using $Mg(NO_3)_2$ 1M also demonstrates that the U and Th amounts associated with the exchangeable fraction in these soils were negligible (< 0.5% of the total content). The proportion of Fe, Al, U and Th extracted with oxalate (referred hereafter as Fe-ox, Al-ox, U-ox and Th-ox) is reported in Table A.1 (electronic supplementary data) and presented in Figure 5. The depth distribution of these so-extracted elements is remarkably similar in N-Cg and N-Fg below ~30cm, while small differences appear in the shallowest horizons where Fe-ox, Al-ox, U-ox and Th-ox are higher in N-Cg. The Fe-ox proportion displays a general evolution through the soil profiles significantly different than Al-ox, U-ox or Th-ox. While the Fe-ox proportion regularly increases from the deepest horizons (8%) up to the top layers (30%), the U-ox and Th-ox show, as Al-ox, a maximum proportion in the 15-25 cm layer for N-Cg and 25-40 cm for N-Fg. These results show that between 10 % and 20 % of total U and Th seem to be associated with amorphous Fe-Al oxy-hydroxides in these soils.

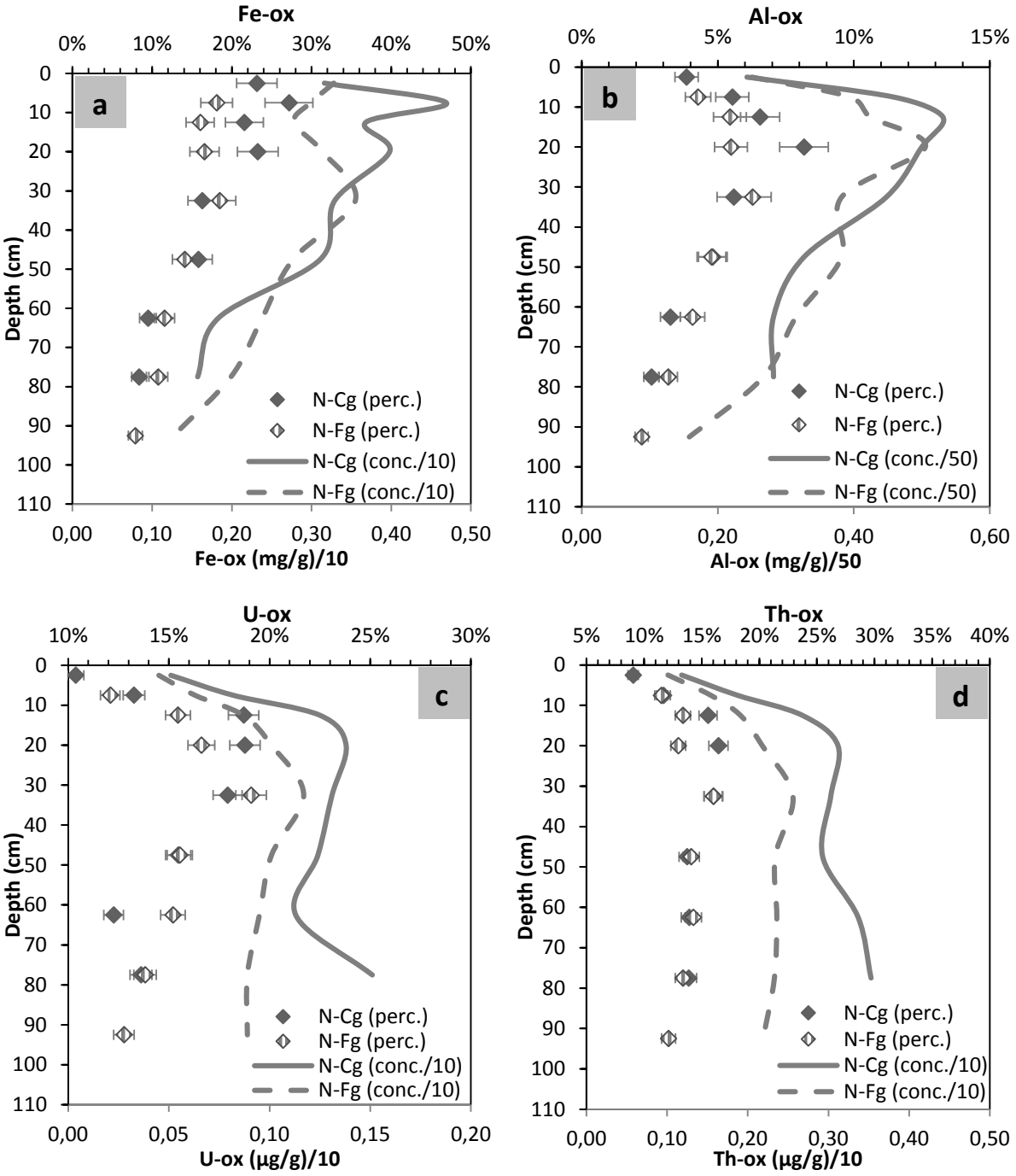


Fig. 5: Concentrations (conc) and percentages (perc) of Fe, Al, U and Th in the oxalate-extracted fraction. The concentrations were divided by 10 or 50 for representation purposes.

.

3.3. U- and Th-series disequilibria

Nuclides activity ratios are reported in Table 2 and shown in Fig.6.

Table 2 : Activity and isotopic ratios in the N-Cg and N-Fg soils and the N-Cg litter and sapro

Profile	Depth	$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)$	$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)$	$\left(\frac{^{226}Ra}{^{230}Th}\right)$	$\left(\frac{^{228}Ra}{^{232}Th}\right)$	$\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)$	$\left(\frac{^{226}Ra}{^{228}Ra}\right)$
N-Cg	Litter	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1.41 ± 5
	0-5 cm	0.930 ±5	1.19 ±2	0.90 ±2	0.92 ±6	1.26 ±3	1.24 ±7
	5-10 cm	0.912 ±5	1.20 ±2	1.05 ±2	1.11 ±7	1.28 ±3	1.21 ±7
	10-15 cm	0.926 ±5	1.24 ±2	1.02 ±2	1.01 ±8	1.36 ±3	1.37 ±11
	15-25cm	0.927 ±5	1.23 ±2	1.00 ±2	0.98 ±8	1.34 ±3	1.35 ±11
	25-40 cm	0.937 ±5	1.20 ±2	1.02 ±2	1.00 ±5	1.32 ±3	1.35 ±7
	40-55 cm	0.947 ±5	1.22 ±2	1.03 ±2	0.94 ±6	1.31 ±3	1.43 ±9
	55-70 cm	0.943 ±5	1.22 ±2	1.05 ±2	0.97 ±8	1.34 ±3	1.45 ±12
	70-85 cm	0.968 ±5	1.19 ±2	1.05 ±2	0.85 ±7	1.52 ±3	1.88 ±15
	Saprolite	0.850 ±5	1.07 ±1	0.84 ±1	n.a.	0.91 ±2	n.a.
N-Fg	5-10 cm	0.931 ±5	1.22 ±2	0.97 ±2	1.14 ±6	1.34 ±3	1.13 ±6
	10-15 cm	0.937 ±5	1.22 ±2	0.98 ±2	1.09 ±5	1.37 ±3	1.23 ±6
	15-25cm	0.944 ±5	1.20 ±2	1.02 ±2	1.01 ±4	1.24 ±2	1.25 ±5
	25-40 cm	0.945 ±5	1.20 ±2	1.01 ±2	1.02 ±5	1.31 ±3	1.30 ±7
	40-55 cm	0.943 ±5	1.19 ±2	1.03 ±2	1.04 ±8	1.33 ±3	1.31 ±11
	55-70 cm	0.949 ±5	1.20 ±2	1.05 ±2	1.07 ±4	1.31 ±3	1.29 ±5
	70-85 cm	0.934 ±5	1.21 ±2	1.01 ±2	1.03 ±8	1.26 ±3	1.24 ±10
	85-100 cm	0.952 ±5	1.22 ±2	0.98 ±2	1.12 ±6	1.36 ±3	1.19 ±6

The (^{228}Ra) activities are re-calculated at the sampling time. Analytical uncertainties are given on the last digit at the 2σ level. n.a.: not analyzed.

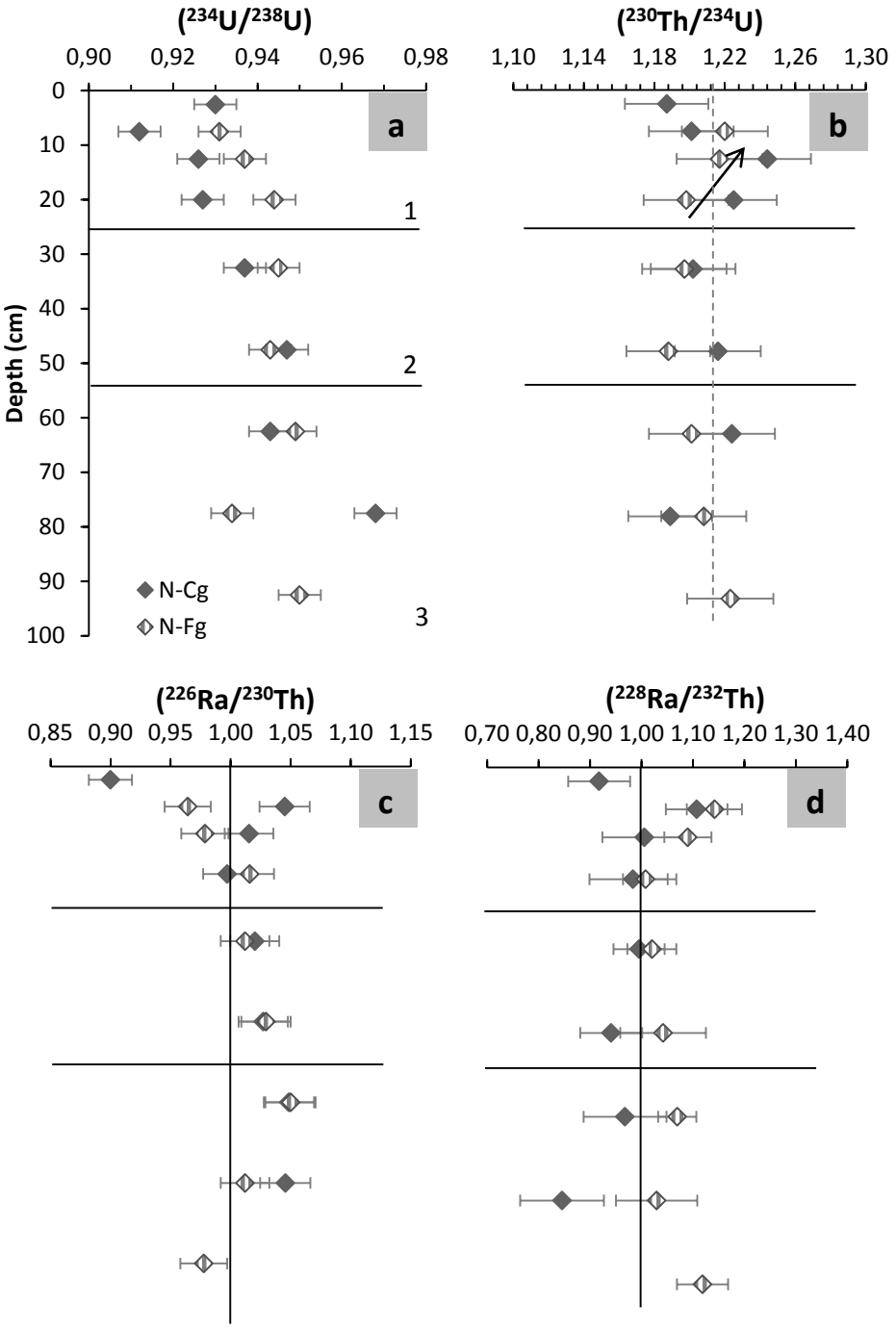


Fig. 6: U and Th-series activity ratio in N-Cg and N-Fg profiles. In b, the arrow highlights the slight increase of (^{230}Th/^{234}U) ratios in N-Fg. The three sections defined with major elements are reported. The two profiles display identical and nearly constant U- and Th-series disequilibria below 25 cm, while few discrepancies appear within the shallowest layers (5-25 cm) only.

3.3.1 Long-lived ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios

The ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) ratios are remarkably similar in the two profiles, and vary within a narrow range of values: from 0.91 to 0.97 for ($^{234}U/^{238}U$) and from 1.18 to 1.24 for ($^{230}Th/^{234}U$) (Fig. 6a,b). While these ratios remain constant below 25cm, the ($^{234}U/^{238}U$) ratios show the same decrease trend from -25cm to -5cm in the two profiles, albeit with slightly lesser extent in the N-Fg profile (Fig. 6a). The ($^{230}Th/^{234}U$) ratios concurrently increase in N-Fg, but show an opposite trend in N-Cg (Fig. 6b).

The ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios in the saprolite significantly deviate from equilibrium, corroborating the advanced weathering state of this sample already assessed with major elements.

3.3.2. Short-lived ($^{226}Ra/^{230}Th$) and ($^{228}Ra/^{232}Th$) activity ratios

Unlike the long-lived activity ratios, the ($^{226}Ra/^{230}Th$) and ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios fluctuate around radioactive equilibrium through each soil profiles (Fig. 6c,d). No clear relationship between the two activity ratios was observed. Instead, both ratios vary through each soil profiles from slightly below 1 to slightly above 1, highlighting subtle differences in Ra and Th isotopes mobility currently occurring along the soil profile. Few features should nevertheless be emphasized. As for long-lived nuclides, activity ratios follow the same trend in deepest horizons of N-Cg and N-Fg profiles whereas discrepancies arise in the shallowest layers. While the ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratios are higher than 1 below 40 cm (1.03 - 1.05), the ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios are close to equilibrium in the same horizons, reflecting disconnected ^{226}Ra and ^{228}Ra isotopic behavior either related to their different half-live or different crystallographic location. The origin of the low ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratio (0.84) in the 70-85 cm layer of N-Cg remains unclear, but the underlying saprolite sample shows a similar low ratio. In the 15-40 cm horizon, both ratios are close to equilibrium in both profiles. Finally, in the 5-15 cm layer, the ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratio increases above equilibrium in N-Cg while it decreases below equilibrium in N-Fg. In contrast, the ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratio increases above equilibrium in both profiles.

4. Discussion

4.1. Soils weathering grade inferred from major elements

Previous studies (Dejou, 1966; Mareschal, 2008) have demonstrated the mineralogical and chemical homogeneity between the two facies of the granitic bedrock. The similar Zr/Ti ratios observed in the two soil profiles and the underlying coarse saprolite support this bedrock homogeneity as well as the strong correlation between [U/Ti] and [Th/Ti] ratios along the two profiles (Fig. 4). Indeed, such trend would not, *a priori*, be expected in case of local bedrock heterogeneity, and results more likely from the advancement of an increasing weathering of the same bedrock.

Major elements concentrations in these soils allow to define three distinct sections (0-25cm, 25-50cm and below 50cm) characterized by distinct weathering intensity and/or processes, in which some difference arise in the two soils (Fig. 2). In the shallowest section (0-25cm), the two soils show divergent Si/Ti, or K/Ti ratios. Albeit following a different trend in the two profiles, these ratios overall increase relatively to the underlying layers toward the surface, characteristic of elements strongly cycled by plants (Jobbagy and Jackson, 2001). Cornellis et al. (2010) specifically demonstrate the importance of recycling of Si by the trees on the Si conservation in the soil from the studied site. Although the apparent constant Al/Ti ratios shown in these shallow layers, the Al-ox vertical distribution (Fig. 5b) suggests that a mobilization of Al and accumulation within the organic-amorphous oxides phases occur in the shallow horizons. This redistribution is typical of a podzolic redistribution (Buurman and Jongmans, 2005; Cornu et al., 2008; Gustafsson et al., 1995) and consistent with the crypto-podzolization reported by Mareschal et al (2008) from nearby profiles or the strong complexation of the dissolved Al with organic matter in the soil solutions reported by Jaffrain (2006). It should be noted the downward shifted location of this accumulation in the N-Fg profile (15-25 cm in N-Cg and 25-40cm in N-Fg), suggesting a slightly more advanced podzolic stage in this latter soil. Overall, complexolysis weathering as well as plants cycling seem to simultaneous affect the shallowest layers.In contrast, in the middle section (25-50cm), the two soils display noteworthy identical and uniform elemental ratios, suggesting that a chemical steady state was reached in these layers. Such steady-state might not have been reached yet in the deepest section (below 50cm), where all the elemental ratios (except Zr/Ti) increase

downward, with some significant difference between the two profiles. While both profiles show similar Si/Ti ratios, the N-Fg soil displays a meaningful depletion of K, Na and Al relative to N-Cg below 50 cm. Although small chemical heterogeneities within the bedrock can never been precluded despite the studies and arguments mentioned above, a different weathering grade reached within the two soil profiles seems also account for the differences. The N-Fg soil presents a depletion of the most mobile cations Na and K, whereas the more immobile Fe remains closer in the two profiles. Al is also usually assumed to remain immobile compared to Si, leading to an increasing Al/Si ratio during weathering, in apparent disagreement with the lower Al/Si (or Al/Ti) ratios observed in the N-Fg profile (Fig. 2). However, Riebe et al. (2003) showed that Al might be depleted relatively to Si in organic-rich soils where Al can form stable complexes with organic ligands. These observations are consistent with the conclusion of Mareschal (2008) and Mareschal et al. (submitted) which put forward a more intense weathering grade in the soils from the small grain size bedrock (nearby N-Fg) from the physico-chemical characteristics of the clay fractions.

The distinct weathering grades observed in the two soil profiles can either reflect: i) different weathering intensity or ii) different exposure time to weathering. While variable weathering intensity could be related to the bedrock grain size, variable weathering duration would overprint any potential grain size effect. Previous studies concluded that chemical weathering and soil formation proceed faster on coarser grain size bedrocks, due to the larger amount of water supplied to the weathering front (Birkeland, 1999; Wakatsuki et al., 2005). Taboada et al. (2006b) also reported that a higher proportion of gravels improve the leaching of U and Th thanks to an enhanced water movement in the soil. These conclusions claim against the less weathered grade observed in the Breuil coarser soil profile (N-Cg). In this context, an unambiguous assessment of grain size effect is difficult to provide on the basis of major elements contents. Resolving the exposure time to weathering of the two profiles with U-series chronometers would therefore supply further clues to address this issue.

4.2. U and Th-series disequilibria in the soil profiles

The proportions of U and Th extracted from the two soils by oxalate leaching (U-ox and Th-ox) are remarkably similar, despite the higher weathering grade observed in N-Fg (Fig. 5c,d). The trends defined by the U-ox and Th-ox fractions suggest a mobilization of U and Th from the shallowest layers (above ~10 or 15 cm) followed by an accumulation within the

organic-amorphous oxides phases in the ~20-40 cm horizon, analogously to the Al-ox vertical podzolic distribution (Fig. 5b). Only few previous studies reported such translocation of U- and Th-series nuclides (Evans et al., 1997; Morton et al., 2002; Morton et al., 2001; Nielsen and Murray, 2008). In contrast, the different trend defined by the Fe-ox fraction, with no clear horizon of accumulation (Fig. 5a), suggests a distinctive behavior between Fe and Al-U-Th.

Beyond their differences in bulk U and Th contents, the two soil profiles display identical and almost constant U- and Th-series disequilibria below 25 cm, while few discrepancies appear (as for major elements) within the shallowest section (5-25 cm) (Fig. 6). In these shallow layers, the ($^{234}U/^{234}U$) activity ratios decrease toward the surface in both N-Cg and N-Fg profiles, which suggests an increase of weathering intensity, and can be due to more acidic conditions prevailing in this horizon (Mareschal, 2008). In N-Fg, the slight increase of the ($^{230}Th/^{234}U$) ratio (Fig. 6b) relative to the deepest soil layers together with the decline of the ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratio below 1 (Fig. 6c) are consistent with an improved ^{234}U and ^{226}Ra leaching. In contrast, N-Cg shows a more complex trend in these layers, and the joint evolution of ($^{230}Th/^{234}U$) and ($^{234}U/^{238}U$) ratios cannot be explained by a mere ^{234}U leaching. An enhanced (relative to the underlying layers) mobilization of ^{230}Th from the 5-10 cm layer must additionally be assumed to describe the observed ($^{230}Th/^{234}U$) ratio. This assumption is supported by the ($^{228}Ra/^{232}Th$) and ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratios above radioactive equilibrium (1.11 and 1.05, respectively) measured in this sample (Fig. 6c,d). Although a part of the unsupported Ra observed in this layer might be due to an input flux from litterfall degradation (as Si and K), a mass budget calculation using the same approach as developed in Rihs et al. (2011) demonstrates that the ^{228}Ra flux produced by litter degradation cannot account for the total amount of unsupported ^{228}Ra in this layer. Moreover, the ($^{226}Ra/^{228}Ra$) as well as ($^{230}Th/^{232}Th$) ratios are significantly lower in this layer than the underlying ones (1.21 vs ~1.37 and 1.28 vs 1.36, respectively, Table 2). With a ($^{226}Ra/^{228}Ra$) ratio in the litter equal to 1.4 (Table 2), a Ra input from litter degradation cannot explain the observed decrease of ($^{226}Ra/^{228}Ra$), which is more likely related to the ($^{230}Th/^{232}Th$) decrease caused by a pedogenic process affecting Th isotopes rather than Ra isotopes. Therefore, the various activity ratios recorded in the 5-10 cm of N-Cg reflect a preferential mobilization of ^{230}Th relative to ^{234}U, ^{226}Ra, but also to ^{232}Th. Such distinct mobility between Th isotopes was previously observed in a similar podzolic soil profile (Rihs et al., 2011), as well as in other various soil-types (Dosseto et al., 2008b; Keech et

al., 2013; Ma et al., 2010; Rezzoug et al., 2009). A strong link between the enhanced mobilization of ^{230}Th and Al dynamic was demonstrated in a companion paper (Gontier et al., submitted). The following order of radionuclides mobilization taking place in this shallow layer of N-Cg can therefore be proposed: ^{230}Th > ^{234}U> ^{238}U = ^{232}Th > ^{226}Ra. In contrast, the (^{230}Th/^{232}Th) ratios in N-Fg shallowest horizons remain unchanged, indicating that such enhanced ^{230}Th mobilization is not systematic even in nearby soils. The (^{226}Ra/^{230}Th) ratio < 1 in this layer implies a reverse order of radionuclides mobilization in N-Fg relative to N-Cg: ^{234}U > ^{226}Ra > ^{230}Th = ^{232}Th = ^{238}U. These results hint that the pedogenic processes occurring in the shallowest horizons do not equally affect the U- and Th-series nuclides in N-Cg and N-Fg. Given the very close U-series signatures of the deepest horizons in N-Cg and N-Fg soils, it is difficult to rely the discrepancy between the relative mobility of U- and Th-nuclides to the bedrock grain-size. More likely, this contrasted behavior may be explained by an uneven contribution of acid versus organic complexolysis weathering. Evans et al. (1997) also evidenced that multiple processes might act in opposite directions in A horizons,resulting in divergent U- and Th-series disequilibria.

Despite the different weathering state recognized in N-Cg and N-Fg, the U- and Th-series disequilibria remain remarkably comparable through the two soils below 25 cm, except in the 70-85cm layer, in which N-Cg presents a slightly higher (^{234}U/^{234}U) ratio than N-Fg (0.968 vs 0.934) (Fig. 6a). This layer also being the only one in which the U/Th ratio was higher in N-Cg than in N-Fg (Fig. 3), a lower intensity or younger leaching of U can be assessed in this N-Cg layer. Apart from this layer in N-Cg and despite a clear decrease of the U/Ti and Th/Ti ratios toward the surface a surprising steadiness of the U/Th ratios thoroughly the two profiles is observed (Fig. 3), evidencing similar mobilization rates for U and Th. Such Th mobilization was related to organic matter complexation in few previous studies (Dosseto et al., 2006; Langmuir and Herman, 1980; Rezzoug et al., 2009; Rihs et al., 2011; Taboada et al., 2006b), but this study demonstrates that Th mobilization may occur over the entire soil profiles and is not restricted to shallow horizons. Although a bioturbation process could hypothetically be advanced to explain the steadiness of the elemental as well as activity ratios through these soils, several arguments claim against such homogenization : i) the vertical redistribution of U, Th or Al associated with the amorphous Fe-Al oxyhydroxides in the shallowest layers, and ii) the similar (^{230}Th/^{234}U) and (^{234}U/^{238}U) ratios displayed in the deep horizons (where U/Ti

and Th/Ti ratios change) and in the middle layers (where U/Ti and Th/Ti ratios remain constants), since it is doubtful that homogenization of hypothetically variable activity ratios in the middle horizons would result in a mean ratio rigorously identical to the underlying layers. More likely, the constancy of the activity ratios suggest that a steady-state in the U- and Th-series nuclides dynamic (leaching, translocation, adsorption etc…) was reached in the two soils, independently of the bedrock grain size. Such steady-state might not have been reached yet in the lowest layer of N-Cg (70-85 cm), representing the youngest stage of weathering in these profiles. The low ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratio highlights that some intense pedogenic processses (^{228}Ra leaching or ^{232}Th gain) currently take place in this layer.

Unexpectedly, the ($^{234}U/^{238}U$), ($^{226}Ra/^{230}Th$) or ($^{228}Ra/^{232}Th$) radioactive disequilibria are more pronounced in the saprolite than in the overlying N-Cg soil (Table 2), which could, *a priori,* suggest currently more intense weathering conditions in the saprolite. However, enhanced leaching of ^{234}U should produce higher ($^{230}Th/^{234}U$) disequilibria, in contradiction with the measured values. When compared to the saprolite, the soil samples present higher ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$), ($^{226}Ra/^{230}Th$) or ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios which could reflect the gain of nuclides (from atmospheric deposition and/or illuviation) in these samples. In contrast, reduced gain can be expected in saprolite, and the measured values in this sample could reflect disequilibria produced by a leaching process (almost) alone. If valid, this assumption highlights the importance of the input flux and nuclides redistribution onto the U-series disequilibria measured in soils. The origin of this flux (atmospheric deposition versus illuviation) is address below (section 4.3).

4.3. Soil formation rate

U-series disequilibria induced by water-rock interactions in soils and clasts were previously used to calculate the time elapsed since the bedrock weathering was initiated (Chabaux et al., 2013; Chabaux et al., 2003; Chabaux et al., 2011; Dequincey et al., 2002; Dosseto et al., 2011; Dosseto et al., 2012; Dosseto et al., 2006; Ma et al., 2010; Ma et al., 2012; Pelt et al., 2008; Suresh et al., 2013). Owing to the assessed podzolic redistribution affecting the U-series nuclides over short timescale in the shallow horizons (section 4.2), only the U-series disequilibria below 25 cm were further considered. We used a model similar to the studies mentioned above, in which the evolution of the soil composition is described, besides

radioactive decay, by a continuous loss and gain of nuclides (precipitation/adsorption from atmospheric deposition and/or illuviation). A first order leaching of the nuclides was assumed, according to previous results from laboratory leaching experiments (Andersen et al., 2009; Latham and Schwarcz, 1987). The evolution of each nuclide activity (^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th and ^{226}Ra) in the soil through the time was modeled by the differential equations proposed by Dequincey et al. (2002) and Dosseto et al. (2008b), slightly modified in the present study to model the [nuclides/Ti] ratios:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,\frac{^{238}U}{Ti}}{dt} &= -\left(\lambda_{238U} + k_{238U}\right)\frac{^{238}U}{Ti} + f_{238U}\frac{^{238}U_i}{Ti} \\ \frac{d\,\frac{^{n}N}{Ti}}{dt} &= -\left(\lambda_{n} + k_{n}\right)\frac{^{n}N}{Ti} + \lambda_{n-1}\frac{^{n-1}N}{Ti} + f_{n}\frac{^{n}N_i}{Ti} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

where ^{n}N stands for the number of atoms of ^{234}U, ^{230}Th or ^{226}Ra, and $^{n}N_i$ the corresponding initial abundances (at t = 0). f_n , k_n and λ_n (yr^{-1}) are the input rate, leaching rate and decay constant of the nuclide ^{n}N, respectively. The abundance of Ti was assumed to remain constant.

We solved the set of the model equations (1) by a Monte Carlo approach on the unknown gain and loss rates and using the differential equation solver (ode45) proposed by the matlab® commercial software. In order to representatively cover a wide range of possible values, we randomly tested 9.10^6 sets of k_n and f_n values and solved the differential equations over 400 ky. On the basis of the previously reported k_{238} values in granitic soil (Dosseto et al., 2008a, Rihs et al., 2011; Ma et al., 2010; Vigier et al., 2001), random k_{238} and k_{226} values ranging from 10^{-4} to 10^{-7} y^{-1} were tested. The k_{234} values were taken within the range 1 to 2 x k_{238} and the k_{230} values within the range 0 to 1 x k_{234}. The input rate of ^{238}U (f_{238}) was taken over the same range of values as k_{238}, while the other f values (f_{234}, f_{230}, f_{226}) were restricted to the range 0.5 to 1.5 x f_{238}. According to the interpretation of the measured data described in the previous sections, only the sets of parameters that match with all the following features were retained: i) for both profiles, the ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$) and ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratios should reach a steady state around 0.945, 1.20 and 1.03, respectively (± 2%), ii) a final steady (^{238}U)/Ti ratio (around 0.04 $Bq.mg^{-1}$ or 0.03 $Bq.mg^{-1}$ ± 5% for N-Cg and N-Fg profiles respectively) should be achieved,

and iii) the weathering age calculated from the (^{238}U)/Ti ratio should yield modeled (^{234}U/^{238}U), (^{230}Th/^{234}U) and (^{226}Ra/^{230}Th) ratios that fit the measured values within analytical uncertainties. In the model, a steady-state of ratios was assumed when they did not relatively change by more than 5% between 250 and 400 ky. A radioactive equilibrium was assumed in the initial material, but the (^{238}U)/Ti of this latter was considered as unknown in the model (within the range 0.09-0.17 Bq.mg^{-1}).

Since the establishment of the steady-state described above preclude further use of the activity ratios to get any time information (similarly to the return to radioactive equilibrium), such inquiry remained reachable only from the two deepest layers of each NF profiles in which the (^{238}U)/Ti ratios are still above the steady-state values.

Over the large range of tested parameters, the model provided only a narrow range of solutions that met all the requirements (Table 3). The range of initial (^{238}U)/Ti ratios required to fit the data was remarkably similar for N-Cg and N-Fg (0.11 - 0.15 Bq.mg^{-1}), coherent with the assumption of a homogeneous chemical composition of the bedrock inferred above (section 4.1). These initial ratios would correspond to a concentration of [^{238}U] ranging from 16 to 22 ppm (assuming a maximum Ti concentration equal to 1.86 mg.g^{-1}, i.e. the concentration in the N-Cg 70-85 cm layer). These values are high, but consistent with the usual U concentration in the late Carboniferous French leucogranite (~20 ppm, (Cuney et al., 1990)). This therefore suggests that in the soil-deepest layers (but also in the saprolite), between 20 and 40 % of the initial bedrock U contents was lost, despite a (^{234}U/^{238}U) ratio close to equilibrium (0.97). A significant loss of U from a granodioritic saprolite preceding the soil formation was similarly reported by Dosseto (2008b). Recently, Keech et al. (2013) have used a two-stage model similar to the one proposed by Dosseto et al. (2008b), in which an initial fast loss of U occurs during granodioritic sediments weathering. Although such two-stage evolution cannot be excluded in the present soils, no evidence was found out, and all the measured data can be explained by a single-stage model. The sets of parameters yielding to the best fit of the data for initial (^{238}U)/Ti ratios = 0.11 ±0.1 or 0.15 ±0.1 are reported in Table 3 and used to calculate the modeled ratios shown in Fig. 7 and 8.

The origin of the input flux implied by the model can be refined. Within the framework of Eq. (1), the total input of nuclide N_{input} over the duration T to a given volume of soil is described by:

$$N_{input} = \int_0^T f_n \, {}^{n}N_i \, (t)dt \qquad (2)$$

where N_i is the initial abundance of the nuclide N in the given volume of unweathered solid.

Since the radioactive equilibrium was assumed in the unweathered solid ($(^{234}U/^{238}U)_i = 1$), the modeled f_{234}/f_{238} ratio corresponds to the ($^{234}U/^{238}U$) ratio of the input flux, and ranges from 0.91 to 0.99 (Table 3). It is difficult to explain these ratios lower than 1 by other means than a significant occurrence of solid material such as dust in this input flux. Previously reported ($^{234}U/^{238}U$) ratios in rain waters are usually >1 (Chabaux et al., 2005; Stevenson and Pan, 1996), and chemical illuviation from the shallowest soil layers is also expected to produce a U flux with ($^{234}U/^{238}U$)>1. The ($^{234}U/^{238}U$) ratios measured in the oxalate-extracted fractions (amorphous Fe-Al oxides) of the studied soil (1.07-1.14, Gontier et al., submitted) corroborate this latter assumption. Of course, the modeled values can actually reflect a mixing of U-input fluxes with ($^{234}U/^{238}U$)>1 (atmospheric wet deposition or/and chemical illuviation) and < 1 (solid material). Therefore, the global ($^{234}U/^{238}U$) ratio < 1 implies either a dominant fraction of solid material relative to dissolved U in the input flux, or an input of highly ^{234}U-depleted solid (i.e.: ($^{234}U/^{238}U$)<< 1). It should be noted that these modeled values are within the range of the previously reported ($^{234}U/^{238}U$) ratios in atmospheric dusts, i.e.: from 0.83 to 1.08 in Greenland or Antartic ice cores (Goldstein et al., 2004; Lupker et al., 2010) or Saharan dusts (Pelt et al., 2013; Rydell and Prospero, 1972).

In both NF profiles, the soil formation rate R ($mm.ky^{-1}$) was calculated using the modeled weathering age of the two deepest layers following:

$$R = \frac{T_n - T_{n-1}}{h} \qquad (3)$$

where T_n and T_{n-1} are the weathering age (ky) of two adjacent layers, and h the thickness of the soil between these two layers (here 150 mm). Using this approach, the calculation is

independent of the physical erosion on the top of the profile, and no assessment of a denudation- soil production steady-state is required.

All the model solutions yield to remarkably similar soil formation rates ranging from 0.9 to 2.6 mm.ky^{-1}. No significant difference (neither in the soil formation rates, nor in the nuclides leaching constants) was observed between the two profiles. According to the parameters reported in Table 3, the weathering ages of the 70-85 cm layer range from 57 to 105 ky in N-Cg and from 124 to 300 ky for N-Fg. The slightly different weathering stages observed in the two profiles seem therefore due to a variable time exposure to weathering rather than variable weathering intensity (different k values).

Such long-term rate of soil formation from granitic lithology is significantly lower than the denudation or soil formation rates previously deduced from either cosmogenic isotopes measurements (e.g. Heimsath and Burke, 2013), or U-series (review in Dosseto et al., 2012, Suresh et al., 2013) under similar climate. However, most of these studies are located in actively eroding terrain. The low rate inferred here is actually fully consistent with the flat geomorphic of the Breuil site, which yields to a low physical erosion rate. In this case, the soil formation rate is mostly due to chemical weathering. Several recent studies predict or demonstrate the decrease of chemical weathering (and therefore the soil formation rate) with decreasing physical erosion rate, due to the limited supply of fresh minerals (e.g. Dixon and von Blanckenburg, 2012; Ferrier and Kirchner, 2008; Gabet and Mudd, 2009; Riebe et al., 2004). Considering the relative thickness of the studied soils here (> 1m), low formation rates are actually predicted by the widely reported exponential relationship between soil thickness and soil production (Dietrich et al., 1995; Heimsath et al., 1997). For instance, with the maximum soil production rate (P_0 = 100.8 mm.ky^{-1}) and depth scaling factor (α = 0.0279 cm^{-1}) values reported by Ma et al. (2010), a soil formation rate equal to 3 mm.ky^{-1} would be predicted for the 120 cm-thick N-Fg soil.

The ~2 mm.ky^{-1} rates deduced from the Breuil soils also compare well to the range of chemical weathering rates based on solute fluxes (short term rates) from granitic and basaltic watersheds with similar mean annual temperature (9°C, Mareschal, 2008), i.e.: 1 to 3 t.km^{-1}.y^{-1} (reviewed by Millot et al. (2002)). These chemical rates would correspond to soil formation rates of 0.7 to 2.1 mm.ky^{-1} (assuming a mean soil density = 1.4 g.cm^{-3}). Recently, Viville et al.

(2012) also reported a chemical weathering rate of 2 $t.km^{-1}.y^{-1}$ (≈ 1.4 $mm.ky^{-1}$) from another French granitic watershed with similar climatic conditions.

These results highlight the really low soil formation rate affecting flat terrains in temperate climate. In these soils, the active weathering seems to currently take place in horizons deeper than 1 m, while a chemical steady state (steady concentrations and U-series disequilibria) is reached above ~80-60 cm, precluding the use of such horizons for weathering rate determination. This study therefore illustrates the need, in such context, to look for the deepest soil horizons in order to get reliable time information.

Table 1 : Model parameters for U-series in N-Cg and N-Fg profiles. For each profile, the best fits to the measured data for the minimum and maximum initial (^{238}U)/Ti_{ini} values are reported.

	(^{238}U)/Ti_{ini}	**Production rate**	**$k^{238}U$**	**$k^{234}U$**	**$k^{230}Th$**	**$k^{226}Ra$**	**$f^{238}U$**	**$f^{234}U$**	**$f^{230}Th$**	**$f^{226}Ra$**	**k_{234}/k_{238}**	**f_{234}/f_{238}**
	($Bq.mg^{-1}$)	($mm.ky^{-1}$)	k ($x10^{-5}$) (y^{-1})				f ($x10^{-6}$) (y^{-1})					
N-Cg range	0.12-0.15	1.98-2.63	1.07-1.53	1.09-1.59	0.81-1.54	0.03-0.18	2.68-5.52	2.53-5.25	2.71-7.07	3.77-6.04	1.00-1.05	0.91-0.99
N-Cg best fit [a]	0.15	2.06	1.07	1.09	0.81	0.18	2.68	2.53	2.71	3.89	1.02	0.94
N-Cg best fit	0.12	2.23	1.53	1.56	1.50	0.09	5.52	5.25	7.07	6.04	1.02	0.95
N-Fg range	0.11-0.15	0.92-2.14	1.22-2.76	1.29-2.78	1.06-2.44	0.01-0.50	2.74-8.56	2.72-7.99	3.49-9.23	3.22-5.63	1.01-1.06	0.93-0.99
N-Fg best fit [a]	0.15	1.02	1.22	1.29	1.14	0.01	2.74	2.72	3.49	3.22	1.06	0.99
N-Fg best fit	0.11	2.11	2.76	2.78	2.44	0.50	8.56	7.99	9.23	5.00	1.01	0.93

[a] Parameter values used for the models shown in Fig. 7 and 8

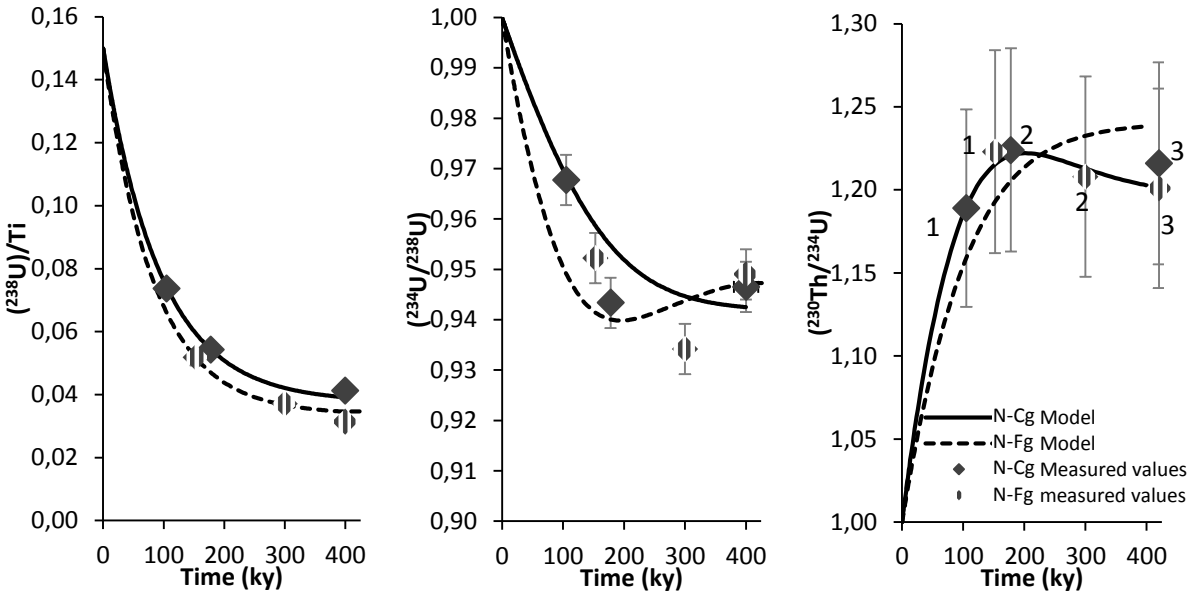


Fig. 7: Modeled (^{238}U)/Ti, (^{234}U/^{238}U) and (^{230}Th/^{234}U) ratios with the parameters outstanding in Table 3. The measured values in the N-Cg profile (1, 2 and 3 correspond to 85-100 cm, 70-85 cm and 55-70 cm layers, respectively) and the N-Fg profile (1, 2 and 3 correspond to 70-85 cm, 55-70 cm and 40-55 cm layers, respectively) are represented.

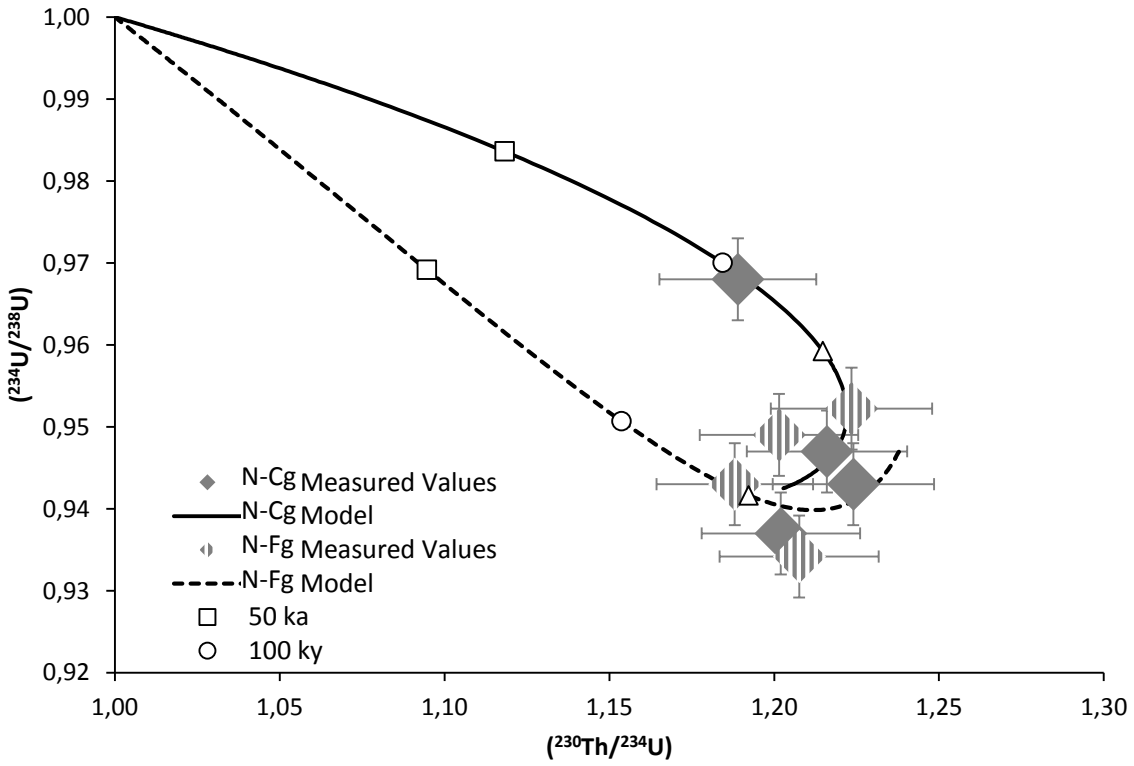


Fig. 8: Measured and modeled (^{230}Th/^{234}U) and (^{234}U/^{238}U) ratios in the N-Cg and N-Fg profiles. The two models are calculated over 400 ky with the parameters outstanding in Table 3.

4.4. Impact of the granite grain size?

Despite a chemical homogeneity of the bedrock, several dissimilarities were observed between the soils developed above the two granite facies. In the shallowest horizons, some differences arise between the two soils in major elements as well as U-series disequilibria. However, considering the remarkably same features demonstrated by the two profiles in the underlying horizons, a link between these differences and the bedrock grain-size seems unlikely, and slightly different pedogenic processes such as plant recycling or complexolysis may more likely account for the differences. In the mid soil section (25-50cm) the similarity between the two soils in major elements and U-series claims against any impact of the bedrock grain size. Finally, in the deepest soil horizons, major elements and U-series seem to lead to contradictory conclusions: while major elements and mineralogical studies (Mareschal, 2008, Mareschal et al., submitted) hint that the soil developed over the small grain size granite is more intensely weathered, U-series nuclides show similar disequilibria leading to comparable soil formation rates. At a first glance, such lack of bedrock grain size impact on soil formation rate might appears in contradiction with previous studies that have addressed the issue (Smith, 1962; Dejou, 1966; Birkeland, 1999; Wakatsuki et al., 2005, Mareschal, 2008). However, U-series disequilibria provide mean, long-term formation rate, integrated over the entire exposure to weathering (more than 100ky in the studied soil layers), including early bedrock weathering and further chemical weathering of the resulting materials in the soil. However, crystal grain size might influence weathering processes in an opposite way in fractured rocks, where the water transport parameter leads to faster physical disagregation of coarser-grained rocks (Smith, 1962, Wakatsuki et al., 2005), or in soil, where the chemical weathering rate would increase with finer grain size due to slower water migration and higher specific surface area of the particles (Cronan, 1985, Birkeland, 1999; Mareschal, 2008). If both processes occur concurrently, the age of the soil could influence the resulting impact of grain size. Further studies on younger soils would be necessary to assess this latter assumption. The key parameter allowing to reconcile major and U-series data is the longer exposure to weathering calculated from U-series data for the fine grain size N-Fg profile, which would result in a more weathered profile despite identical weathering rate. U series disequilibria can be analogous in the two soils because these latter are old enough to allow the U-series nuclide

to reach a steady state thanks to the radioactivity which counterbalance leaching (Fig. 7). During this time, however, major element (and ^{238}U concentration) will keep being leached. Therefore, in the present studied site, the bedrock grain size does not seem to influence the long term rate of weathering, but might be related to the earlier infiltration of water through the finer bedrock. The involved mechanism remains however unclear since early physical disintegration is expected to be favored in coarser grained rock.

5. Conclusion

U- and Th-series disequilibria and U, Th, Fe and Al speciation were used to compare the soils developed on two different granite facies in order to address the bedrock grain size influence onto soil production rates. Based on major elements contents as well as U- and Th-series disequilibria, three distinct sections characterized by distinct weathering intensity and/or processes can be defined in these soils. In the 0-25 cm layer, some pedogenic processes such as podzolic redistribution or vegetation cycling involving the U- and Th-series nuclides as well as major elements appear to take place with variable intensity, resulting in variable composition between the two soils. A link between these differences and the bedrock grain size is unlikely. The middle section (25-50 cm) displays remarkably uniform chemical characteristics (including U-series disequilibria) in the two profiles, suggesting that a chemical steady-state (between leaching, transport, redistribution etc…) was reached in these layers. Such steady-state might not have been reached yet in the deepest horizon (below 50cm), where distinct weathering grades were assessed in the two soils, in agreement with previously published mineralogical data. In contrast, U- and Th-series disequilibria remain remarkably comparable through these soils. Below 70 cm, however, a small divergence between ($^{234}U/^{238}U$) and U/Th ratios in the two profiles might be related to their different weathering grades, and puts forward that the active weathering currently takes place in horizons deeper than 1 m in these soils.

Solving a numerical model based on U-series disequilibria, a similar rate of soil formation between 1 and 2 $mm.ky^{-1}$ was deduced from the two studied soils. No significant influence of the bedrock grain size on the long term soil production rate was therefore detected, and the different weathering states observed in the two profiles was attributed to different time exposures to weathering, leading to a different depth of the soil-saprolite front. The rates

inferred in this study mostly reflect chemical weathering rates, and highlight the really low soil production rate affecting flat and slowly eroding terrains in temperate climate.

Acknowledgements: The authors acknowledge R. Boutin for the ICP analyses (LHyGeS) and Carine Cochet for Fe speciation analyses (INRA). This work was financially supported by the INSU- Syster program and by REALISE (REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement). This research is an EOST contribution.

References

Andersen M.B., Erel Y. and Bourdon B. (2009) Experimental evidence for $^{234}U/^{238}U$ fractionation during granite weathering with implications for $^{234}U/^{238}U$ in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4124-4141.

Appleby P., Richardson N. and Nolan P. (1992) Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **71**, 228-233.

Birkeland P. (1999) *Soils and Geomorphology*. Oxford University Press, Oxford.

Buurman P. and Jongmans A.G. (2005) Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma* **125**, 71-83.

Calvaruso C., Mareschal L., Turpault M.-P. and Leclerc E. (2009) Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73**, 331-338.

Chabaux F., Blaes E., Stille P., di Chiara Roupert R., Pelt E., Dosseto A., Ma L., Buss H.L. and Brantley S.L. (2013) Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 73-95.

Chabaux F., Bourdon B. and Riotte J. (2008) U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes. In: *Radioactivity in the Environment* (Eds. S. Krishnaswami and J.K. Cochran). Elsevier, pp. 49-104.

Chabaux F., Dequincey O., Lévèque J.-J., Leprun J.-C., Clauer N., Riotte J. and Paquet H. (2003b) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). C. R. Geosci. **335**, 1219-1231.

Chabaux F., Riotte J. and Dequincey O. (2003a) Fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**, 533-576.

Chabaux F., Riotte J., Schmitt A.-D., Carignan J., Herckes P., Pierret M.-C. and Wortham H. (2005) Variations of U and Sr isotope ratios in Alsace and Luxembourg rain waters: origin and hydrogeochemical implications. *C.R. Geosci.* **337**, 1447-1456.

Collignon C., Ranger J. and Turpault M.P. (2012) Seasonal dynamics of Al- and Fe-bearing secondary minerals in an acid forest soil: influence of Norway spruce roots (*Picea abies* (L.) Karst.) *Eur. J. Soil Sci.* **63**, 592-692.

Cornelis J.-T., Ranger J., Iserentant A. and Delvaux B. (2010) Tree species impact the terrestrial cycle of silicon through various uptakes. *Biogeochemistry* **97**, 231–245.

Cornelis J.-T., Titeux H., Ranger J. and Delvaux B. (2011) Identification and distribution of the readily soluble silicon pool in a temperate forest soil below three distinct tree species. *Plant Soil* **342**, 369-378.

Cornu S., Besnault A. and Bermond A. (2008) Soil podzolization induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of Fe and Al. *Eur. J. Soil Sci.* **59**, 222-232.

Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.P., Luizão F., Rouiller J., Bonnay M. and Neal C. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* **91**, 281-295.

Cronan C. (1985) Chemical weathering and solution chemistry in acid forest soils: differential influence of soil type, biotic processes, and H^+ deposition. In *The Chemistry of Weathering* (Ed. J. Drever). Springer Netherlands, pp. 175-195.

Cuney M., Friedrich M., Blumenfeld P., Bourguignon A., Boiron M.C., Vigneresse J.L. and Poty B. (1990) Metallogenesis in the French part of the Variscan orogen. Part I: U preconcentrations in pre-Variscan and Variscan formations - a comparison with Sn, W and Au. *Tectonophysics* **177**, 39-57.

Dejou J. (1966) Le Massif de granite à 2 micas de la Pierre-Qui-Vire (Yonne et Nièvre): Etude pétrographique de ses différents faciès. *Ann. Agronomiques*. **17**, 99-141.

Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Liewig N. and Muller J.-P. (1999) Dating of weathering profiles by radioactive disequilibria: Contribution of the study of authigenic mineral fractions. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sci. Ter. Plan.* **328**, 679-685.

Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Sigmarsson O., Liewig N. and Leprun J.C. (2002) Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1197-1210.

Dietrich W.E., Reiss R., Hsu M.L. and Montgomery D.R. (1995) A process-based model for colluvial soil depth and shallow landsliding using digital elevation data. *Hydrol. Processes* **9**, 383-400.

Dixon J.L., Hartshorn A.S., Heimsath A.M., DiBiase R.A. and Whipple K.X. (2012) Chemical weathering response to tectonic forcing: A soils perspective from the San Gabriel Mountains, California. *Earth Planet. Sci. Lett.* **323–324**, 40-49.

Dixon J.L. and von Blanckenburg F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sci. Ter. Plan* **344**, 597-609.

Dosseto A., Buss H.L. and Suresh P.O. (2012) Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for landscape evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337–338**, 47-55.

Dosseto A., Turner S.P. and Chappell J. (2008) The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 359-371.

Dosseto A., Turner S.P. and Douglas G.B. (2006) Uranium-series isotopes in colloids and suspended sediments: Timescale for sediment production and transport in the Murray–Darling River system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 418-431.

Evans C., Morton L. and Harbottle G. (1997) Pedologic assessment of radionuclide distributions: Use of a radio-pedogenic index. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **61**, 1440-1449.

Ferrier K.L. and Kirchner J.W. (2008) Effects of physical erosion on chemical denudation rates: A numerical modeling study of soil-mantled hillslopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **272**, 591-599.

Ferrier K.L., Kirchner J.W., Riebe C.S. and Finkel R.C. (2010) Mineral-specific chemical weathering rates over millennial timescales: Measurements at Rio Icacos, Puerto Rico. *Chem. Geol.* **277**, 101-114.

Gabet E.J. and Mudd S.M. (2009) A theoretical model coupling chemical weathering rates with denudation rates. *Geology* **37**, 151-154.

Gabet E.J., Wolff-Boenisch D., Langner H., Burbank D.W. and Putkonen J. (2010) Geomorphic and climatic controls on chemical weathering in the High Himalayas of Nepal. *Geomorphology* **122**, 205-210.

Goldstein S.J., Murrell M.T., Nishiizumi K. and Nunn A.J. (2004) Uranium-series chronology and cosmogenic ^{10}Be–^{36}Cl record of Antarctic ice. *Chem. Geol.* **204**, 125-143.

Gontier A. (2014) Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs. Approche sur sol total et phases minérales séparées. Ph. D. Thesis, Strasbourg Univ.

Granet M., Chabaux F., Stille P., France-Lanord C. and Pelt E. (2007) Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **261**, 389-406.

Gustafsson J.P., Bhattacharya P., Bain D.C., Fraser A.R. and McHardy W.J. (1995) Podzolisation mechanisms and the synthesis of imogolite in northern Scandinavia. *Geoderma* **66**, 167-184.

Heimsath A.M. and Burke B.C. (2013) The impact of local geochemical variability on quantifying hillslope soil production and chemical weathering. *Geomorphology* **200**, 75-88.

Heimsath A.M., Dietrich W.E., Nishiizumi K. and Finkel R.C. (1997) The soil production function and landscape equilibrium. *Nature* **388**, 358-361.

Heimsath A.M., E Dietrich W., Nishiizumi K. and Finkel R.C. (1999) Cosmogenic nuclides, topography, and the spatial variation of soil depth. *Geomorphology* **27**, 151-172.

Jaffrain J. (2006) Effet des essences forestières sur le fonctionnement organo-minéral d'un sol acide: observations et modélisation. Ph. D. Thesis, Nancy I Univ.

Jobbagy E.G. and Jackson R.B. (2001) The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* **53**, 51–77

Keech A.R., West A.J., Pett-Ridge J.C. and Henderson G.M. (2013) Evaluating U-series tools for weathering rate and duration on a soil sequence of known ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* **374**, 24-35

Langmuir D. and Herman J.S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1753-1766.

Latham A.G. and Schwarcz H.P. (1987) The Relative Mobility of U, Th and Ra Isotopes in the Weathered Zones of the Eye-Dashwa Lakes Granite Pluton, Northwestern Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2787-2793.

Lupker M., Aciego S., Bourdon B., Schwander J. and Stocker T. (2010) Isotopic tracing (Sr, Nd, U and Hf) of continental and marine aerosols in an 18th century section of the Dye-3 ice core (Greenland). *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 277-286.

Ma L., Chabaux F., Pelt E., Blaes E., Jin L. and Brantley S. (2010) Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297**, 211-225.

Ma L., Chabaux F., Pelt E., Granet M., Sak P.B., Gaillardet J., Lebedeva M. and Brantley S.L. (2012) The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series

isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochim. Cosmochim. Acta* **80**, 92-107.

Ma, L., Chabaux, F., West, N., Kirby, E., Jin, L., and Brantley, S. (2013): Regolith production and transport in the Susquehanna Shale Hills Critical Zone Observatory, Part 1: Insights from U-series isotopes. *Journal of Geophysical Research, Earth Surface* **118,** 722-740.

Mareschal L. (2008) Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). Ph. D. Thesis, Nancy I Univ.

Mareschal L., Bonnaud P., Turpault M.P. and Ranger J. (2010) Impact of common European tree species on the chemical and physicochemical properties of fine earth: an unusual pattern. *Eur. J. Soil Sci.* **61**, 14-23.

Mareschal L., Turpault M.P., Bonnaud P., and Ranger J. (2013) Relationship between the weathering of clay minerals and the nitrification rate: a rapid tree species effect. *Biogeochemistry* **112**, 293–309.

Mareschal L., Ranger J. and Turpault M.-P. Effect of granite crystal grain size on soil properties and pedogenic processes*. Submitted*.

Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (2002) The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83-98.

Morton L., Evans C. and Estes G. (2002) Natural uranium and thorium distributions in podzolized soils and native blueberry. *J. Environ. Qual.* **31**, 155-162.

Morton L., Evans C., Harbottle G. and Estes G. (2001) Pedogenic fractionation and bioavailability of uranium and thorium in naturally radioactive spodosols. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **65**, 1197-1203.

Nielsen A. and Murray A. (2008) The effects of holocene podzolisation on radionuclide distributions and dose rates in sandy coastal sediments. *Geochronometria* **31**, 53-63.

Oliva P., Viers J. and Dupré B. (2003) Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* **202**, 225-256.

Oliva P., Viers J., Dupré B., Fortuné J.P., Martin F., Braun J.J., Nahon D. and Robain H. (1999) The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétélé site, Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 4013-4035.

Pelt E. (2007) Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs ^{238}U–^{234}U–^{230}Th–^{226}Ra dans les profils d'altération. Ph. D. Thesis, Strasbourg Univ.

Pelt E., Chabaux F., Innocent C., Navarre-Sitchler A.K., Sak P.B. and Brantley S.L. (2008) Uranium-thorium chronometry of weathering rinds: Rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **276**, 98-105.

Pelt E., Chabaux F., Stille P., Innocent C., Ghaleb B., Girard M. and Guntzer F. (2013) Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chem. Geol.* **341**, 147-157.

Rezzoug S., Fernex F., Michel H., Barci-Funel G. and Barci V. (2009) Behavior of uranium and thorium isotopes in soils of the Boréon area, Mercantour Massif (S.E. France): Leaching and weathering rate modeling. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279**, 801-809.

Richter D.d., Hofmockel M., Callaham M.A., Powlson D.S. and Smith P. (2007) Long-Term Soil Experiments: Keys to Managing Earth's Rapidly Changing Ecosystems. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **71**, 266-279.

Riebe C.S., Kirchner J.W. and Finkel R.C. (2003) Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4411-4427.

Riebe C.S., Kirchner J.W. and Finkel R.C. (2004) Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **224**, 547-562.

Rihs S., Prunier J., Thien B., Lemarchand D., Pierret M.-C. and Chabaux F. (2011) Using short-lived nuclides of the U- and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7707-7724.

Rydell H.S. and Prospero J.M. (1972) Uranium and thorium concentrations in wind-borne Saharan dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 397-402.

Seddoh F.K. (1973) Altération des roches cristallines du Morvan (granite, granophyres, rhyolites). Etude minéralogique, géochimique et micro-morphologique. Ph. D. Thesis, Dijon Univ.

Smith W.W. (1962) Weathering of some Scottish basic igneous rocks with reference to soil formation. *J. Soil Sci.* **13**, 202-215.

Sims K.W.W., Gill J.B., Dosseto A., Hoffmann D.L., Lundstrom C.C., Williams R.W., Ball L., Tollstrup D., Turner S., Prytulak J., Glessner J.J.G., Standish J.J. and Elliott T. (2008) An Inter-Laboratory Assessment of the Thorium Isotopic Composition of Synthetic and Rock Reference Materials. *Geostand. Geoanal. Res.* **32**, 65-91.

Stevenson K. and Pan V. (1996) An assessment of uranium in surface air within the continental US. *J. Environ. Radioact.* **31**, 223-235.

Suresh P., Dosseto A., Hesse P. and Handley H. (2013) Soil formation rates determined from Uranium-series isotope disequilibria in soil profiles from the southeastern Australian highlands. *Earth Planet. Sci. Lett.* **379**, 26-37.

Taboada T., Cortizas A.M., García C. and García-Rodeja E. (2006a) Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma* **131**, 218-236.

Taboada T., Martínez Cortizas A., García C. and García-Rodeja E. (2006b) Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Sci. Tot. Environ.* **356**, 192-206.

Tamm O. (1922) Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. *Medd. Statens Skogsförsökanst* **19**, 385-404.

USDA (1999) *Soil Taxonomy : A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys Second Edition*. U.S. Gov Print Office, Washington, DC.

Vigier N., Bourdon B., Turner S. P. and Allegre C. J. (2001) Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 549-563.

Vigier N. and Bourdon B. (2011) Constraining Rates of Chemical and Physical Erosion Using U-Series Radionuclides. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry* (Ed. M. Baskaran), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp 553-574.

Viville D., Chabaux F., Stille P., Pierret M.C. and Gangloff S. (2012) Erosion and weathering fluxes in granitic basins: The example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena* **92**, 122-129.

Wakatsuki T., Tanaka Y. and Matsukura Y. (2005) Soil slips on weathering-limited slopes underlain by coarse-grained granite or fine-grained gneiss near Seoul, Republic of Korea. *Catena* **60**, 181-203.

West A.J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 211-228.

White A.F. and Brantley S.L. (1995) Chemical weathering rates of silicate minerals; an overview. *Rev. Mineral. Geochem.* **31**, 1-22.

Supplementary Electronic data

GONTIER Adrien[a], RIHS Sophie[a*], CHABAUX Francois[a], LEMARCHAND Damien[a], PELT Eric[a], TURPAULT Marie-Pierre[b].

[a] Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, EOST, Université de Strasbourg and CNRS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

[b] Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, INRA, 54280, Champenoux, France

* Corresponding author: rihs@unistra.fr; Phone: 00 33 3 68 85 03 72

Table A.1: Fe, Al, U and Th contents in the oxalate-extracted fraction.

The concentrations are given per g of soil dried at 30°C.

Profile	Depth	Fe-ox	Al-ox	U-ox	Th-ox
		$mg.g^{-1}$ ± 10%		$\mu g.g^{-1}$ ± 4%	
N-Cg	0-5 cm	3.16	2.43	0.51	1.18
	5-10 cm	4.69	4.59	0.82	1.87
	10-15 cm	3.68	5.31	1.25	2.68
	15-25 cm	3.98	6.53	1.38	3.12
	25-40 cm	3.29	5.00	1.31	3.03
	40-55 cm	3.11	4.48	1.24	2.93
	55-70 cm	1.83	3.27	1.13	3.37
	70-85 cm	1.57	2.82	1.51	3.53
N-Fg	0-5 cm	3.28	2.50	0.45	1.01
	5-10 cm	2.99	2.92	0.63	1.54
	10-15 cm	2.78	3.95	0.87	1.91
	15-25cm	3.14	4.24	1.01	2.18
	25-40 cm	3.55	5.05	1.17	2.56
	40-55 cm	2.77	3.82	1.01	2.34
	55-70 cm	2.38	3.15	0.95	2.36
	70-85 cm	1.99	2.67	0.89	2.33
	85-100 cm	1.27	1.98	0.89	2.19

II. Article en préparation pour soumission à Chemical Geology

Insight into the use of U- and Th-series disequilibria in soils: impact of the vegetation

Gontier Adrien[a], Rihs Sophie[a*], Chabaux Francois[a], Pelt Eric[a], Turpault Marie-Pierre[b].

[a] Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg, EOST, Université de Strasbourg and CNRS, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg cedex, France.

* Corresponding author : rihs@unistra.fr

[b] Laboratoire de Biogéochimie des Ecosystèmes Forestiers, INRA, Champenoux, France

1. Introduction

The soils are the conjugation of mineral and life. The quantification of their formation rates is a major concern, not only because soils are essential to sustaining life on Earth (Brantley, 2008), but also because these rates are a key parameter to understanding landscapes evolution. Uranium and Thorium decay-series nuclides were previously recognized as potential chronometers of weathering processes in regolith and soils over various scales of time (Chabaux *et al.*, 2003a, 2013, 2011; Dequincey *et al.*, 2002, 2006; Dosseto *et al.*, 2008; 2011, 2012; Harmon, 1982; Rosholt. *et al.*, 1966; Keech *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2010; Pelt *et al.*, 2008; Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011), see also Chabaux *et al.* (2003b) and Vigier and Bourdon (2011) for recent comprehensive reviews. The matching of the half-lives of these nuclides to the pedogenic processes rates makes them especially suitable to investigate the time constants of transfers within a soil-water-plant system. Nevertheless, some concerns may arise about the use of these chronometers in soil profiles, in which the water-rock interactions can be strongly influenced by the biological activity. The impact of plants onto soil weathering was extensively studied (e.g. review in Berner (2004)) and recent works demonstrate the enhanced weathering processes in the rhizosphere, relative to the bulk soil (e.g. (Calvaruso *et al.*, 2009; Clegg and Gobran, 1997; Séguin *et al.*, 2005; Uroz *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2001)) or the root effect on Al and Fe oxy-hydroxides behaviour (Collignon *et al.*, 2012b). Consequently, a land cover change can affect within few decades the silicon cycle (Cornelis *et al.*, 2010), or the clay fraction properties of a soil (Mareschal *et al.*, 2013), but the most significant effects seem to involve oxy-hydroxides (Fe, Al, Mn) dynamic (Collignon *et al.*, 2012a; Mareschal *et al.*, 2013; van Hees *et al.*, 2006) Considering the strong association of U, Th and Ra with these oxy-hydroxides (e.g. (Ames *et al.*, 1983; Duff *et al.*, 2002; Koons *et al.*, 1980; Murphy *et al.*, 1999)), the impact of such change onto U and Th mobility, and therefore onto U- and Th- series disequilibrium need to be assessed.

The objective of this study was therefore to address the impact of the vegetation on the U- and Th- series signal recorded in forested soils. For this purpose, U- and Th-series disequilibrium were measured in three soil profiles developed from the same granitic bedrock, but on which the vegetation was replaced 35 years ago. In order to understand the link with oxy-hydroxides (Fe, Al, Mn) dynamic, selective extraction of these oxides was performed to quantify U and Th amount, as well as isotopic ratios in these soil fractions.

2. Materials and methods

2.1. Experimental site and sampling

The experimental studied site is located in the Breuil-Chenue forest (Morvan Mountains, 47°18N-4°05E, France). The site was developed by INRA-BEF, and belong to the ORE network (Long term observation of forest ecosystems). The mean annual air temperature and precipitation are 9 °C and 1280 mm respectively (Calvaruso *et al.*, 2009). The soils are acid brown soils classified as Typic Dystrochrept (USDA, 1999) with depths ranging from 100 to 140 cm and derived from the "Pierre qui Vire" leucogranite (Seddoh, 1973). Two different grain-size facies of this granite were recognized through the studied site leading to the demarcation of two distinct blocks (Fig. 1): a coarse grain-size facies (maximum grain-size = 1 cm) predominates in block 1 whereas grain-size is finest (maximum grain-size = 0.5 cm) in block 2 (Mareschal, 2008).

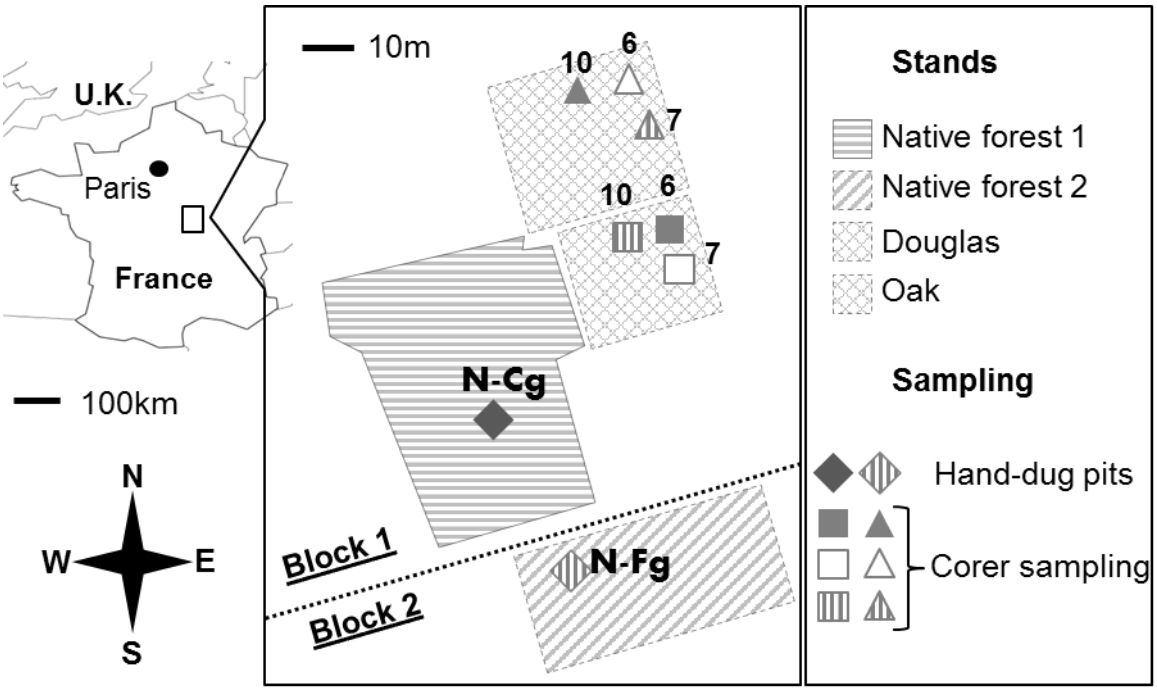


Fig. 1 : Sampling location of the soil profiles developed under the native forest (N-Cg), replaced Oak stand, replaced Douglas fir stand (block 1) and under the native forest from block 2 (N-Fg) in the experimental site of Breuil-Chenue, created by a BEF-INRA team.

The bedrock chemical and mineralogical composition is similar for the two facies, with quartz (34-35%), K-feldspar (24.2-23.8%), plagioclase (albite 31.2-30.3%), micas (muscovite 8.9-8.1%, biotite 1.2-2.2%), chlorite (0.5-0.8%) and accessory minerals, leading to total concentrations

of ~76% SiO_2, 14% Al_2O_3, 1.2% Fe_2O_3, 0.1-0.2% MgO, 3.5% Na_2O, 0.3-0.4% CaO and 4.4-4.7% K_2O (Mareschal, 2008). In both blocks the native forest is a 150 year-old coppice with standards and is dominated by beechs (*Fagus sylvatica* L) and oaks (*Quercus sessiliflora* Smith). Different plots of this native forest were partially clear-felled in 1976 and replaced by mono-specific plantations such as oaks (*Quercus sessiliflora* Smith) and Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco) distributed in different stands, in order to compare tree species effects on soils (Collignon *et al.*, 2012b; Mareschal *et al.*, 2010). Previous studies demonstrate that the soil physical and chemical properties were identical between the different plots when the experimental site was set up (Bonneau *et al.*, 1979; Mareschal *et al.*, 2013).

Eight soil profiles were sampled in January 2011. Two profiles developed under the native forest were collected by hand-dug pits down to 85 cm from the block 1 and 100 cm from the block 2 (hereafter referred to as N-Cg and N-Fg respectively), and analyzed in a previous study (Gontier *et al.*, submitted) in order to address the impact of the bedrock grain size on the soil formation rate. The soils developped under the Oak and the Douglas fir stands (block 1) were sampled with a hand auger drilling equipment. Three profiles were sampled from each stands. For each profile, the shallowest horizons (0–5, 5–10 and 10–15 cm) were collected from three cores drilled in the corners of a 28.0 x 27.7 cm square, and the three corresponding layers from each core were mixed together, in order to obtain sufficient amount of sample for the 3 horizons. The underlying samples (15-25, 25-40, 40-55, and 55-70 cm) were sampled from just one core. These profiles will be referred to as R-Oak (6, 7 and 10) and R-Douglas (6, 7 and 10) hereafter.

The soils were dried at 30°C during 7-9 days before to be sieved (<2 mm). An aliquot of this fraction was crushed to pass through a 100 µm mesh size sieve in order to achieve powder homogeneity for the analyses.

2.2. Selective chemical extractions and major element analyses

Some selective extractions were performed in order to extract Al hydroxides, amorphous and poor-crystallized oxy-hydroxides (Fe, Mn, ± Al), and well-crystallized Fe oxides from the uncrushed fine-earth fraction (<2 mm). These extractions were not sequential. Amorphous and poor-crystallized Fe-Mn-Al oxy-hydroxides were extracted from 5 g of sample with 60 ml of a 0.2M oxalate solution (prepared by mixing of acid oxalic ($C_2O_4H_2$, $2H_2O$) and oxalate

ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$, H_2O) solutions) at pH 3 (Tamm, 1922) modified by Schwertmann (1964). The suspension was shacked during 4 hours in the dark, before to be centrifuged (5000 rpm, 5 min) to collect the supernatant. Amorphous and crystalline Fe oxy-hydroxides were extracted from 1 g of sample with 50 ml of a citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) solution (prepared by mixing of a 0.3M $Na_3C_6H_5O_7$, $2H_2O$ solution and 0.1M $NaHCO_3$ solution) adjusted to pH 7.3 at 80°C (Schwertmann, 1964). After 15 min, 1 g of sodium dithionite ($Na_2S_2O_4$) was added to this suspension which was further left for 30 min at 80°C. After centrifugation (5000 rpm, 5 min), the supernatant was filtrated and collected. The extraction from the residue was repeated with fresh CBD solution once. The two filtrated solutions were finally mixed before analysis. In addition, amorphous and well-crystallized Al hydroxides (including hydroxides located in the phyllosilicates interlayers) were extracted from four selected profiles with 40 ml of 1N Na-tricitrate ($Na_3C_6H_5O_7$, $2H_2O$) solution (adjusted to pH 7.3) in contact to 0.2 g of soil during 1 hour at 100°C (Tamura, 1958). After centrifugation (5000 rpm, 5min), the supernatant was filtrated and collected. The extraction from the residue was repeated with fresh Na-tricitrate solution two more times. The three filtrated solutions were finally mixed before analysis.

All the final solutions were filtered through Whatmann paper before the measurement of Fe, Mn and Al contents. In addition, U and Th concentrations were measured in the oxalate fractions. The reproducibility of this latter extraction was tested with two duplicates which show a maximum of ~4% of deviation for U and Th concentrations (Table A.1 in the electronic annex). A preliminary test demonstrates that U and Th are lost from the CBD and Na-tricitrate solutions after their extraction, precluding the analysis of U and Th concentrations in the well-crystallized Fe oxide and Al-hydroxides fractions. A re-adsorption of the nuclides onto the residues or vessel, linked to the near-neutral pH of these solutions might explain this loss.

In addition, for two layers of the N-Fg profile (25-40 and 85-100 cm) a sequential procedure was applied in order to analyze the isotopic composition of the different extracted phases from about 1.4 g of soil (fine-earth fraction). The exchangeable cations were first removed with a ~50ml of $MgCl_2$ solution (1M). After centrifugation, the supernatant was filtrated (0.45 µm) and keep for analysis. The residue was washed with DI water (~50 ml) and dried before to be reacted with oxalate/oxalate ammonium solution (~50 ml, 0,2M) during 4 h in the dark. The same procedure was repeated one more time, with centrifugation, washing with DI water

and drying of the residue each time after the extraction. The two oxalate solutions were filtrated (0.45 µm) and analyzed (U-series nuclides) separately. Finally, the residue was crushed (100 µm) before to be dissolved and analyzed following the same procedure than bulk soil (section 2.3)

Major and trace element contents in the soils were determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) after fusion with $Li_2B_4O_7$. U and Th concentrations in the oxalate (except in the experiments dedicated to isotopic measurements) and $MgCl_2$ solutions were also measured by ICP-MS. The analytical uncertainties are 3% and 10 % for major and trace elements respectively.

The pH of the fine earth fraction of the soils was measured in H_2O, using 5 g of sample in 25 ml of water (pH meter SENTRON, Argus X).

2.3. U- and Th-series analyses

Analyses of the U and Th-series nuclides were performed for only one of the three sampled profile from each replaced stand (R-Oak 6 and R-Douglas 10). Analyses of the two profiles from the native forest were previously reported, along with detailed analytical procedure in (Gontier *et al.*, submitted). Briefly, about 100 mg of the crushed samples were spiked with a purified ^{228}Ra and artificial ^{233}U-^{229}Th tracers before dissolution with HNO_3-HF-$HClO_4$-HCl-H_3BO_3. The oxalate solutions were formerly treated with H_2O_2 and HNO_3 (~1 ml H_2O_2 110 V and 1 ml HNO_3 7.5N added to 10 ml of the oxalate solutions) in order to destroy the oxalate molecules, before to be spiked and purified following the same procedure than for the solid samples. Isotopic analyses were not performed for $MgCl_2$ solutions since a preliminary analysis by ICP-CM reveals the really low concentration of U and Th in these solutions. The U-Th separation and purification procedures were performed following classical anion exchange chromatography developed at the Laboratory of Hydrology and Geochemistry of Strasbourg (LHYGES) (Dequincey *et al.*, 1999; Dequincey *et al.*, 2002; Granet *et al.*, 2007; Pelt, 2007). The Ra separation and purification were performed following the procedure adapted by (Pelt *et al.*, 2013).

The concentrations of ^{238}U, ^{234}U, and ^{226}Ra were measured by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) with a Thermo-Finnigan Triton spectrometer mass. The U concentrations were calculated from the measured $^{233}U/^{235}U$ ratios, assuming a constant $^{238}U/^{235}U$ ratio of 137.88. The ^{226}Ra concentrations were calculated from the measured $^{226}Ra/^{228}Ra$ spiked ratios and the natural $^{226}Ra/^{228}Ra$ ratio measured either by gamma spectrometry or TIMS. The ^{232}Th and ^{230}Th concentrations were measured with a multiple collector inductively-coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) Thermo-Finnigan Neptune. The bracketing method was used to calculate a bias factor (mass fractionation and yield of the ion counter) and correct the raw measured ratios using in house standard made from IRMM-035 and ^{229}Th spike mixture.

The accuracy and reproducibility of the measurements were controlled by analyzing the HU1, AThO and IRMM-036 standards, as well as the isotopic ratio of the Ra spike measurement before each series of samples. The change of the spike Ra isotopic ratio over time due to the ^{228}Ra decay was ensured to be consistent with theoretical decay. The average ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio and $^{230}Th/^{232}Th$ isotopic ratios in HU1 and IRMM-036 standards were equal to 0.999±0.004 (2σ, n=5) and 323 413±984 (2σ, n=6) respectively, in agreement with the previously published values of HU1 (Chabaux *et al.*, 2013; Pelt *et al.*, 2013) and IRMM-036 (Sims *et al.*, 2008). Replicate analyses of standards and references samples yield a reproducibility better than 1.5% (2σ) for U, Th and Ra concentrations and better than 0.5% (2σ) for ($^{234}U/^{238}U$) isotopic ratios. The total process blanks ranged from 60 to 1300 pg for Th, from 2 to 96 pg for U and were lower than 0.05 fg for ^{226}Ra, therefore representing less than 1‰ of the analyzed samples.

An Ortec-Ametek gamma spectrometer with high-efficiency well type germanium detector was used for the measurement of (^{228}Ra) in all the soil samples (Rihs *et al.*, 2011). The (^{228}Ra) activities were determined by the means of the ^{228}Ac emission at 338.3 and 911 keV peaks. A correction due to self-absorption of γ-rays inside the sample matrix was calculated following the model proposed by (Appleby *et al.*, 1992) for each photopeak. The measured (^{228}Ra) activities were corrected for decay since the time of collection when necessary.

In addition, the ^{228}Ra concentration in 4 selected samples (R-Oak 6 5-10 cm, N-Cg 70-85 cm, R-Douglas 10 15-25 cm and R-Douglas 10 55-70 cm) was also measured by TIMS. Approximately 500 mg of crushed sampled were completely dissolved with acids, dried,

before to be redissolved in diluted HCl. Ra was extracted from this solution by a Mn co-precipitation procedure: 100 µl of $KMnO_4$ 0.5M and 200 µl of $MnCl_2$ 0.5 M were added to the diluted HCl solution and homogenized by stirring. The pH was further increased with ~3 ml of NH_4OH (25%) to initiate the precipitation of Mn oxides. After centrifugation the supernatant was discarded and the residue was dissolved with 3 ml of HCl 2N to be purified following the procedure mentioned above. The measured natural $^{228}Ra/^{226}Ra$ ratio allows to calculate the ^{228}Ra concentration, using the concentration of ^{226}Ra determined from a separated analysis.

3. Results

3.1. Concentrations in bulk soil profiles

The pHs, U and Th concentrations (measured by isotope dilution) and selected major elements in R-Oak 6 and R-Douglas 10 are summarized in Table 1. The full major elements analyses as well as U and Th concentrations (measured by ICP-MS) in the other replaced profiles are reported in the electronic annex (Table A.2). Although all these profiles were sampled from block 1 (corresponding to the coarse grain-size granite facies), the soil sampled under the native forest from block 2 (N-Fg corresponding to the fine grain-size granite facies) is shown along with N-Cg in most of the figures for comparison. The representativity of the mere N-Cg profile is assessed in Gontier et al (submitted).

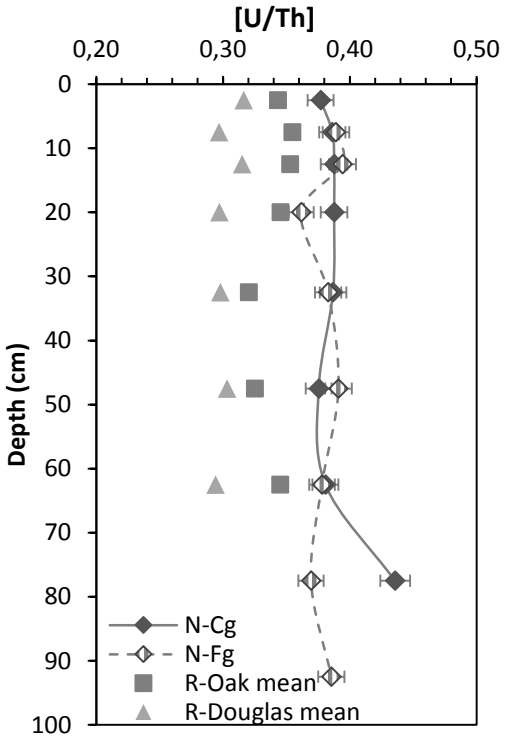


Fig. 2: Evolution of the mean [U/Th] ratios under the replaced stands (R-Oaks and R-Douglas) and the native forest (N-Cg). The native forest profile from the adjacent block (N-Fg) is shown for comparison. The mean ratios were calculated from the three profiles sampled under each replaced stand.

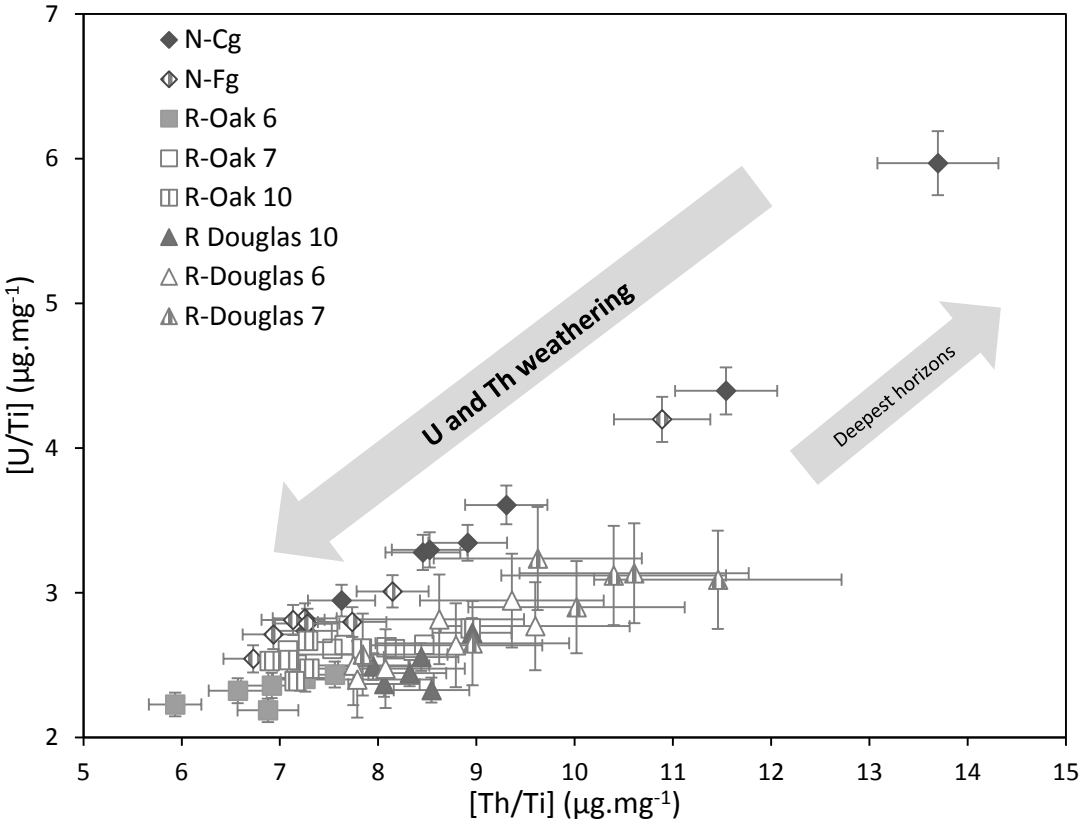


Fig. 3 : Evolution of [U/Ti] and [Th/Ti] ratios in the two native forest profiles (N-Cg and N-Fg) and the replaced profiles (R-Oaks and R-Douglas). For R-Oak 7, R-Oak 10, R-Douglas 6 and R-Douglas 7, U and Th concentrations were measured by ICP-MS, leading to high analytical uncertainties (~11%). U and Th concentrations in the remaining profiles were measured by isotope dilution (analytical uncertainties <4%).

The U and Th contents show a similar depletion from the deepest to shallowest layers in the all profiles, albeit the concentrations are generally higher and decrease steeper under N-Cg. The U concentrations vary within a narrow range through the six replaced profiles: from 6.1-7.4 $\mu g.g^{-1}$ in the 55-70 cm layers to 4.7-5.5 $\mu g.g^{-1}$ in the 0-5cm layers. The Th concentrations display a higher variability, mostly due to one profile under Douglas (R-Douglas 6) which shows a concentration systematic higher than in the five remaining profiles. In these latter, the Th concentrations range from 18.1 to 21.5 $\mu g.g^{-1}$ in the 55-70 cm layers, down to 14.8 - 15.7 $\mu g.g^{-1}$ in the 0-5cm layers (Table 1). The [U/Th] ratios through the profiles under the replaced stands are significantly lower than under the native forest (Fig. 2), with mean ratios equal to 0.38, 0.32 and 0.29 in NFs, Oaks and Douglas respectively. The difference between the replaced profiles and the native forest is also clearly illustrated with the use of Ti as conservative reference to normalize the concentrations. Figure 3 shows the deviation of all the replaced profiles from the noteworthy correlation between U/Ti and Th/Ti ratios observed in the two native forest profiles. The consistency of these two latter profiles, regardless of the difference between the bedrock grain-size, is addressed in a joint study (Gontier *et al.*, submitted). The three Oak profiles present systematically lower U/Ti ratios compared to N-Cg and N-Fg (Fig. A.1a in the electronic annex), while the Th/Ti ratios are within the range defined by N-Cg and N-Fg (Fig. A.1b). In Oak profiles, the low U/Th (relative to the native forest) mentioned above seem therefore to be related to lower U concentrations. The three Douglas profiles show more contrasted ratios. In two profiles the U/Ti ratios are lower than in the corresponding native forest profile N-Cg, but these ratios are similar to N-Cg in one profile (R-Douglas 6) (Fig. A.1c). The Th/Ti ratios compare to N-Cg, except, again, the R-Douglas 6 profile which shows Th/Ti ratios higher than N-Cg (Fig. A.1d). The low U/Th ratios also observed in these profiles are therefore more difficult to decipher than for profiles under Oak since these ratios seem to be related to lower U concentrations in two profiles, but related to higher Th concentrations in one of the three analyzed profiles.

The total iron content (Fe-tot) ranges from ~13 to 21 $mg.g^{-1}$ in the eight profiles. The three Oak profiles show remarkably similar [Fe/Ti] ratios (Fig. A.1e) with a mean value slightly lower than the native forest (Fig. 4a). In contrast, the Douglas profiles show more variable [Fe/Ti] ratios (Fig. A.1f), and the mean value is not significantly different than N-Cg (Fig. 4b). The total Al content (Fe-tot) show a regular depletion, from the deepest to shallowest layers, ranging

from 110 to 63 mg.g^{-1}. The [Al/Ti] ratios in all the replaced profiles are constant through each profile, close to the value measured in the native forest profile (Fig. 4b).

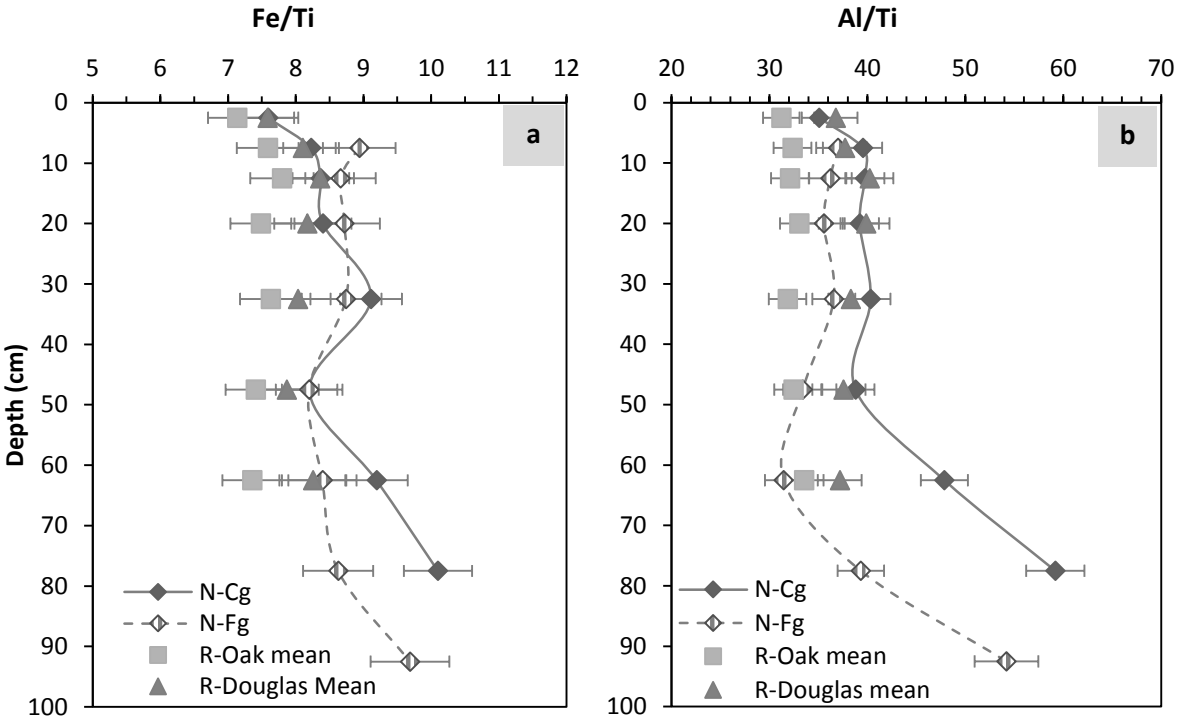


Fig. 4: Fe/Ti (a) and Al/Ti (b) ratios in the Oaks, Douglas and native forest (N-Cg) profiles. The native forest profile from the adjacent block (N-Fg) is shown for comparison. The reported mean values were calculated from the three profiles sampled under each replaced stand. The values for each individual profile are shown in the electronic annex (Fig. A.1).

3.2. Selective extractions: distribution of Fe, Al, U and Th in the soils

The full Fe, Al, U and Th speciations measured in each soil profiles are reported in Table A.2 and Fig. A.2,3 in the electronic annex. Due to an analytical problem, the results for the R-Douglas 6 profile are not represented for U and Th speciation. The exchangeable and amorphous to poorly-crystallized Fe oxyhydroxides forms extracted by oxalate/oxalate ammonium solution will be referred to as Fe-ox. The fraction of Fe hold in crystalline Fe oxides (referred to as Fe-w) and in the residual silicated minerals (referred to as Fe-s) were calculated following:

$$\left.\begin{aligned} \text{Fe-w} &= Fe_{CBD} - \text{Fe-ox} \\ \text{Fe-s} &= Fe_{tot} - Fe_{CBD} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

where Fe_{CBD} stands for the amount of Fe extracted by CBD solution.

The distribution of Fe between these phases is shown in Fig. 5a,b,c, in which the mean values calculated from the Oak or the Douglas profiles are reported. The values for each individual profile are shown in the electronic annex (Fig. A.2). Similarly to the native forest (Gontier *et al.*, submitted), the Fe-ox proportion in the all the replaced profiles regularly increases from the deepest horizons (~15%) up to the top layers (max 50%), with no clear occurrence of accumulation in a particular horizon. The mean values for the Oak and Douglas profiles are only slightly higher than the native forests. In contrast, the Oak profiles display a fraction Fe-w significantly higher than the native forest, which therefore represents the majority of iron phases (up to 80%), against about 35% under the native forest (Fig. A.2c). Concurrently, the contribution of Fe-s decreases in these profiles relatively to the native forest. These results suggest that a significant part of Fe hold by silicates (Fe-s) seems to be converted into crystalline Fe-oxides (Fe-w) in the Oak profiles. In contrast, such evolution can not be demonstrated in the Douglas profiles, since the two profiles show a contradictory behavior, with either a significantly lower or higher proportion of Fe-w (or Fe-s) relative to the native forest (Fig. A.2d). These opposite data yield mean values of Fe-w and Fe-s fractions close to the values measured under the native forest, therefore precluding the assessment of any evolution in these profiles.

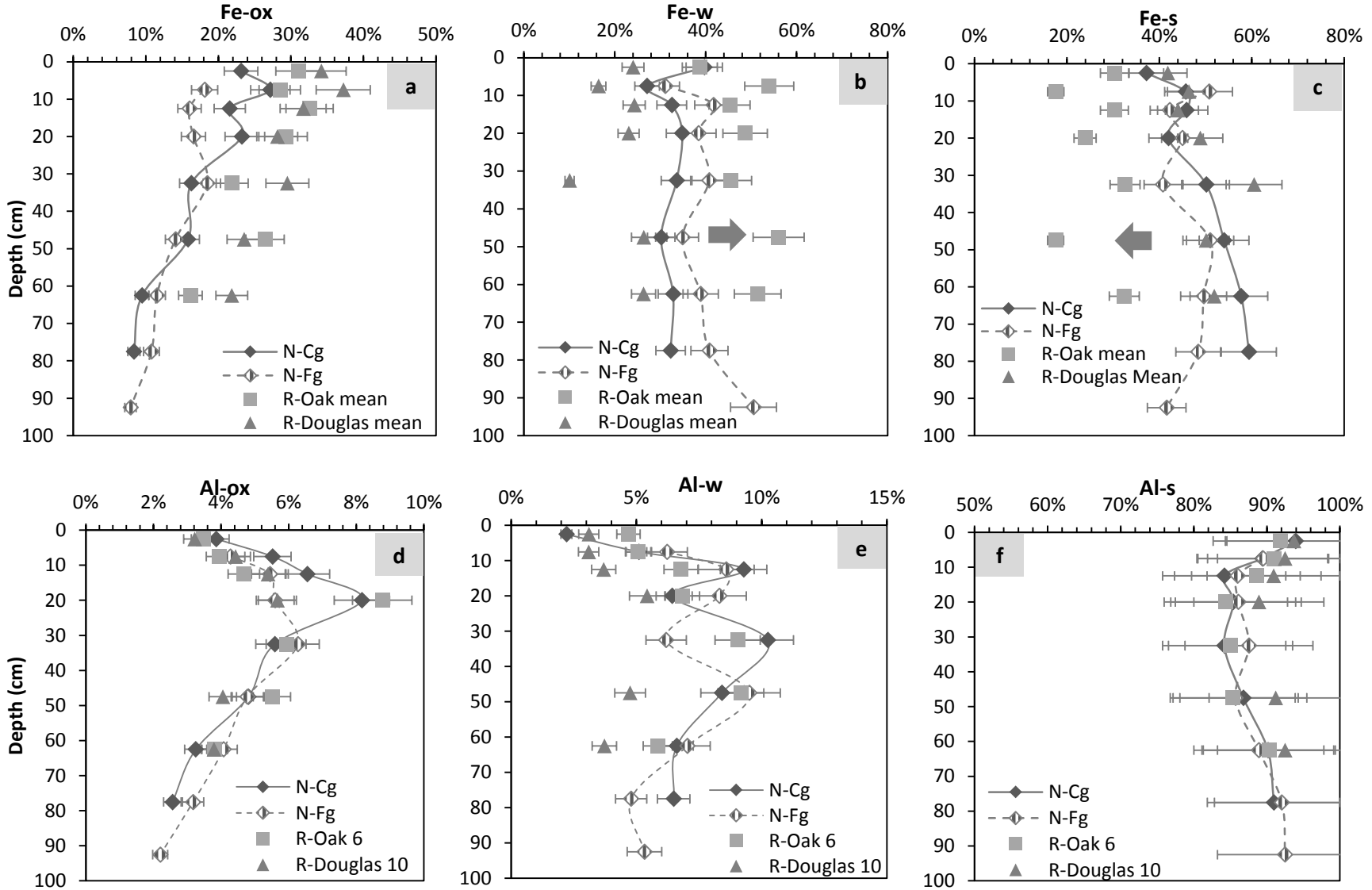


Fig. 5: Distribution of Fe and Al within the different soil phases: organic and amorphous oxides (Fe-ox and Al-ox), well crystallized oxides (Fe-w and Al-w) and silicated minerals (Fe-s and Al-s). The mean values calculated from the three profiles sampled under each replaced stand are reported. The values for each profile are shown in the electronic annex (Fig. A.2).

Al distribution was measured in only one profile of each replaced stand. The same indices than for Fe were used to designate the different extracted fractions: the exchangeable, organic and amorphous to poorly-crystallized Al oxyhydroxides forms extracted by oxalate/oxalate ammonium solution will be referred to as Al-ox. The fraction of Al hold in crystalline Al oxides and in phyllosilicate interlayers (referred to as Al-w) and in the residual silicated minerals (referred to as Al-s) were calculated following:

$$\left.\begin{aligned} \text{Al-w} &= \text{Al}_T - \text{Al-ox} \\ \text{Al-s} &= \text{Al}_{tot} - \text{Al}_T \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

where Al_T stands for the amount of Al extracted by Na Tricitrate solution.

The replaced profiles display Al-ox proportions comparable to the native forest, with a characteristic maximum reaching 9% in the 15-25 cm layer (Fig. 5d). The significantly dissimilar behavior of Fe-ox and Al-ox through these profiles should be noted. The Al-s proportions show an almost mirror behavior to Al-ox in all the profiles, with minimum values mostly located in the 15-25 cm layer (Fig. 5f). Consistently, the Al-w fractions do not change significantly below 10 cm within or between each profile (Fig. 5e). On the basis of these partial results (no replicate under replaced stands), no difference in Al speciation between the Oak and the Douglas profiles, or between the replaced and the native forest profiles, can be highlighted.

The contents of U and Th in the oxalate-extracted fraction are reported in Fig. 6 and Fig. A.3. The U-ox fraction holds between 6 to 37% of the total U and between 6 to 29% of the total Th in the replaced profiles. Similarly to the native forest and to the Al-ox fraction, the U-ox and Th-ox fractions show maximum values in the 15-25 cm layer in the Oak profiles, with significantly higher values than in the native forest profiles. In the Douglas profiles, this maximum seems to be located below (25-40 cm) albeit this assumption relies on only one analysis (R-Douglas 7), and the proportion of U or Th hold by the oxalate fraction does not significantly deviate from the native forest values.

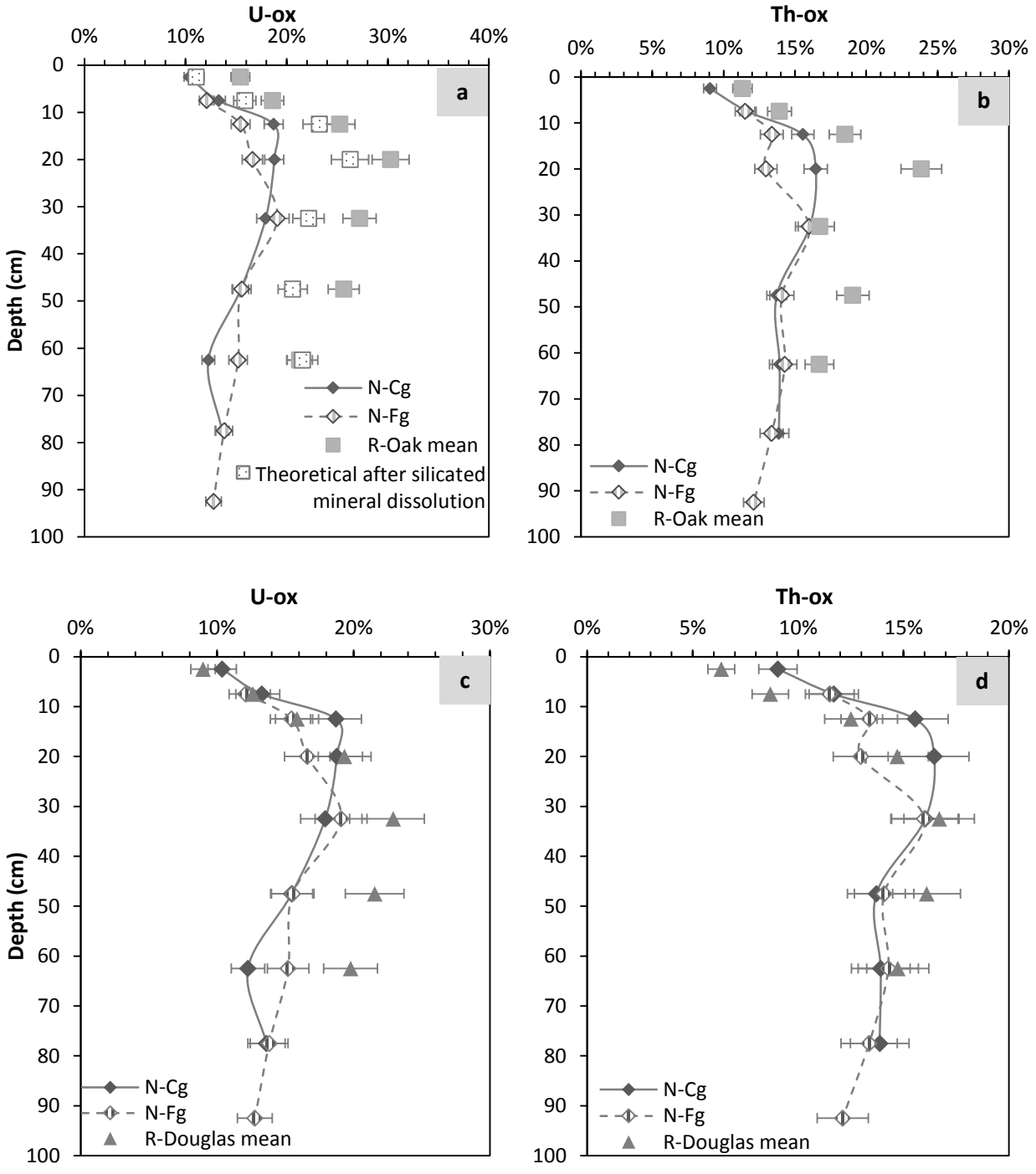


Fig. 6: U and Th proportions in the oxalate-extracted fractions in the Oak (a,b) and Douglas (c,d) profiles compared to the native forest (N-Cg). The mean values calculated from the three or two profiles sampled under each replaced stand are reported. The native forest profile from the adjacent block (N-Fg) is shown for comparison. The theoretical percentage of U or Th expected in this fraction following the partial dissolution of silicated U (Fe)-bearing minerals from the native forest soil is shown for the Oak profiles (see text for explanation).

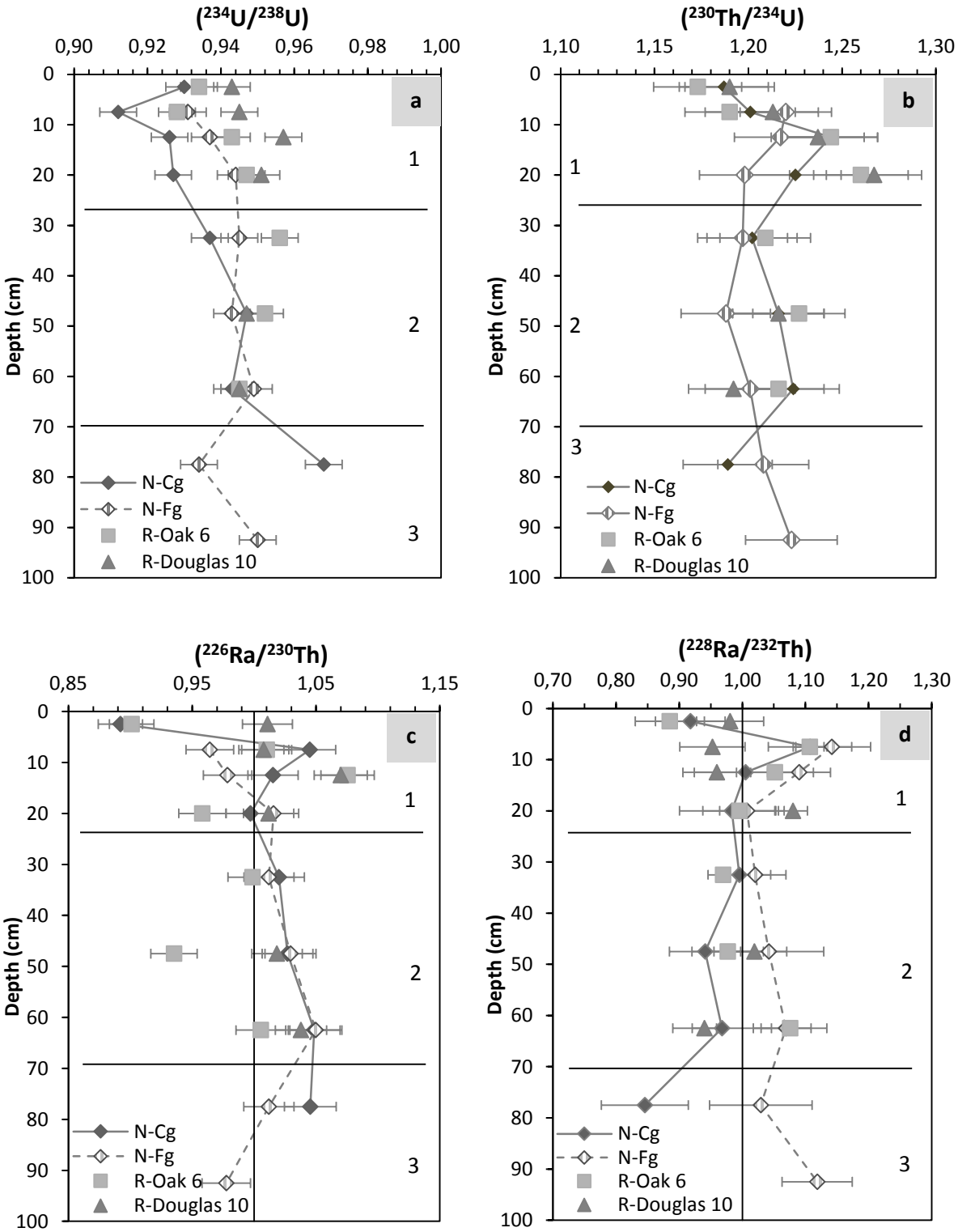


Fig. 7: U- and Th- series activity ratios in R-Oak 6 and R-Douglas 10 profiles compared to the native forest profiles (N-Cg and N-Fg). Three distinct pseudo-horizons (in term of isotopic composition) can be defined : 1) the replaced and native forest profiles present some discrepancies, 2) the four profiles present the same disequilibria, and 3) the native forest profiles N-Cg and N-Fg present some discrepancies. When available, the ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios measured by TIMS are reported in (d).

3.3. U- and Th-series disequilibria

3.3.1. Long-lived ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios

Nuclides activity ratios are reported in Table 2. At a glance, the four soil profiles show remarkably analogous activity ratios (Fig. 7a,b). In deepest horizons (25-80 cm), these ratios vary within a narrow range of values: from 0.943 to 0.952 for ($^{234}U/^{238}U$) and from 1.19 to 1.22 for ($^{230}Th/^{234}U$). These ratios are slightly more dispersed in the shallowest horizons (0-25 cm), ranging from 0.91 to 0.96 for ($^{234}U/^{238}U$) and from 1.17 to 1.27 for ($^{230}Th/^{234}U$). Between -40cm to -5cm, the ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios show the same tendency of decrease in the R- Oak 6 profile and in the native forests N-Cg. Such trend is not visible in the R-Douglas 10 profile. The evolution of the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios also shows a clear variation thorough the shallowest horizons of the replaced and N-Cg profiles, with a significant increase in the 10-25 cm horizon compared to under- and overlying layers. Such increase is not visible in the native forest N-Fg profile.

The ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios in the two oxalate fractions (oxalate 1 and oxalate 2) and in residues of the N-Fg 25-40 cm and 85-100 cm layers are showed in Table 3. For both samples, the ($^{234}U/^{238}U$) ratios in the successively extracted oxalate 1 and oxalate 2 leachates are noteworthy identical: 1.076-1.076 in the 25-40 cm layer and 1.142-1.136 in the 85-100 cm layer. These ratios are significantly higher than the corresponding ratios in the bulk samples (0.945 and 0.952 respectively). In contrast, the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios evolve between the two oxalate leachates, from 1.32 and 1.51 in the 25-40 cm layer. This ratio was only measured in the second oxalate leachate in the 85-100 cm layer (=1.61). Consistently, the ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) ratios measured in the residues are lower than the corresponding bulk values.

3.3.2. Short-lived ($^{226}Ra/^{230}Th$) and ($^{228}Ra/^{232}Th$) activity ratios

The ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios calculated from TIMS and gamma spectrometry measurements are compared in Table 2. Figure 8 shows the fairly good agreement between the results, validating the significance of the measured disequilibria.

Unlike the long-lived activity ratios, the ($^{226}Ra/^{230}Th$) and ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratios fluctuate around radioactive equilibrium along each soil profiles (Fig. 7c,d). In the shallowest and most organic layer (0-5 cm) of the Oak profile, both ratios are significantly lower than 1 (~0.9) and similar

to the native forest, whereas these ratios do not deviate from equilibrium in the Douglas profile. In the underlying horizon (5 - 25cm), the (^{228}Ra/^{232}Th) ratios keep showing the same disagreement between the profiles under Douglas relative to the ones under Oak and native forest: this ratio indeed increases from below to above radioactive equilibrium (0.94 at -5cm to 1.15 at -25cm) in Douglas, whereas it shows an opposite trend (decreases from 1.1 at -5cm to equilibrium at -25cm) in Oak and native forest. This latter feature can be linked to the ^{232}Th depletion shown by the ^{232}Th/Ti ratio between 5 and 15 cm, relative to deepest horizons, under Oak and native forest (Fig. A.1 in the electronic annex). Below 25 cm, the (^{228}Ra/^{232}Th) ratios remain close to equilibrium. The (^{226}Ra/^{230}Th) ratios do not show the same systematic between Oak and native forest in one hand, and Douglas in the other hand. The main discrepancies between the different profiles occur in the 10-15 cm layer, in which the (^{226}Ra/^{230}Th) ratio significantly deviates from equilibrium in the two replaced profiles, whereas it remains near equilibrium in the native forest. Below, the (^{226}Ra/^{230}Th) ratios are near or below equilibrium in the Oak profile, and near to above equilibrium in the Douglas and native forest profiles.

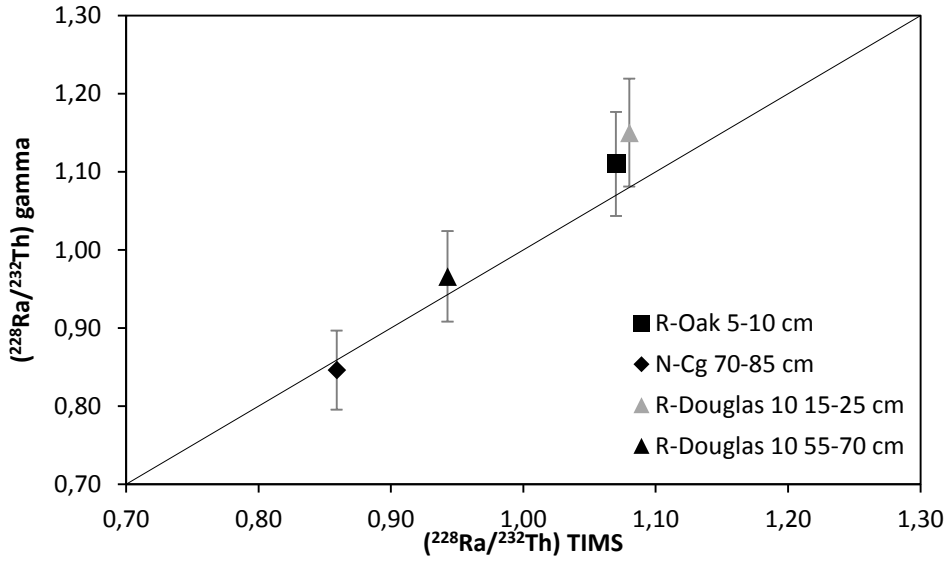


Fig. 8: Comparison between the (^{228}Ra/^{232}Th) ratios calculated from (^{228}Ra) activities measured either by TIMS or gamma spectrometry in four samples.

4. Discussion

4.1. Impact of land cover change on U and Th nuclides

Previous studies demonstrate several chemical and mineralogical changes in soils induce by land cover change e.g. (Augusto *et al.*, 2000; Binkley and Giardina, 1998; Cornu *et al.*, 2008; Lafleur *et al.*, 2013; Mareschal *et al.*, 2013). Mareschal (2008) shows that the main change observed in the Breuil soils was a significant dissolution of poorly crystalline Al minerals in the clay fraction under Douglas and pine stands, leading to an increase in the CEC as well as the swelling of expandable minerals. In contrast, this author did not detect significant effect under Oak stands. Our results also suggest that Douglas and Oak soil profiles should be considered separately, however more significant effect under Oak relative to Douglas was observed. As highlighted by Mareschal (2008), the soils under replaced stands are in a transition phase and might evolve year after year. Moreover, observations on bulk soil (this study) may differs from investigations on clay fractions.

Among the major elements, the main difference observed between the Oak profiles and native forest profile arises for Fe. The decrease of the Fe/Ti ratios in the Oak profiles (Fig. 4a) indicates that a loss of Fe has occurred under the Oaks. Concurrently, the speciation of Fe also changes in these soils, with a significant decrease of the silicated fraction (Fe-s) (Fig. 5c), suggesting a dissolution of Fe-bearing silicates in these profiles. In the granitic bedrock biotite, muscovite and chlorite are the main Fe-bearing primary minerals, holding about 25-44 %, 18-31% and 14 to 20% of the total Fe amount respectively (Mareschal, 2008). Andersen *et al.* (2009) showed during an experimental leaching of granite by water that a complete dissolution of biotite and chlorite occurs within less than 3 months. Biotite or muscovite weathering as well as chlorite vermiculitization are known to produce well crystallized oxides rather than poorly crystalline Fe oxides, (Aspandiar and Eggleton, 2002; Lee and Baik, 2009; Murakami *et al.*, 1996; Murakami *et al.*, 1997; Schwertmann *et al.*, 1999; Singh and Gilkes, 1991), which is consistent with the changes observed in the Oak profiles. Moreover Fe-bearing primary minerals dissolution was previously related to acidification of the soils after land cover change (Cornu *et al.*, 2008; Dupraz *et al.*, 1986; Nordborg and Olsson, 1999; Sohet *et al.*, 1988; Spyridakis *et al.*, 1967), such as the one observed in the shallowest soil horizon under the Oak stand (Table 1) (about- 0.3 unit pH relative to the native forest). Concurrently, the Oak profiles

also show a significant decrease of the U/Th ratios relative to the native forest soils (Fig. 2), due to an enhanced mobilization of U relative to Th (section 3.1). Along with this mobilization, the proportion of U in poorly crystalline oxides (U-ox fraction) increases (Fig. 6a), implying a leaching/dissolution of U from either well crystallized oxides or silicates. The determination of U in the CBD-extracted fraction being impossible (see section 2.2), the origin of the liberated U can not be unambiguously resolved. However, the dissolution of the Fe-bearing silicates described above is expected to induce a significant concurrent loss of U, owing to the high content of U measured in some biotites samples from the native forest profile (U= 30 – 60 ppm, Gontier, 2014). The assumption that the observed loss of U in the replaced Oak profiles is due to dissolution of Fe- and U-bearing silicates can therefore been put forward. However, following this dissolution, U and Fe display distinctive behavior, since the proportion of lost U relative to the native forest is higher than the proportion of lost Fe. While a significant part of Fe seems to be converted into well crystallized oxides, U was most likely exported. The assumption that the amount of lost U between the two profiles would be due to the mere dissolution of the silicated U-bearing phases (without re-adsorption) can be assessed with the calculation of the theoretical percentage of U that should be observed in the oxalate fraction of the depleted soil.

$$\%U_{ox}^{r} = \frac{\%U_{ox}^{i}}{100 - \%U_{lost}} \qquad (3)$$

with $\%U_{ox}^{r}$ and $\%U_{ox}^{i}$ the resulting and initial percentage of U in the oxalate fraction respectively ($\%U_{ox}^{i}$ = percentage measured in the N-Cg profile, taken as representative of the soil before the tree substitution), and $\%U_{lost}$ the percentage of U lost between N-Cg and the mean of the Oak profiles, calculated from the difference between U/Ti ratios.

The results reported in Fig. 6 show the good agreement between the theoretical and measured percentage of U in the oxalate fraction in most of the Oak profile layers, implying that it is indeed possible to explain the significant increase of U proportion in oxalate fraction by the dissolution of U -bearing silicated phases. If these phases are Fe-bearing silicates such as biotite, as assumed above, a release of Th should concurrently occur since these minerals also contain high Th contents (Th= 90 – 340 ppm in the biotites from the studied soil, (Gontier, 2014)). However, the variation of the Th/Ti ratio between the native forest and the Oak

profiles is not clearly significant. These discrepancies can be reunited if an almost full re-incorporation of Th in the oxalate-extracted fraction occur after its dissolution, which is consistent with the observed increase of Th-ox in the Oak profiles, but also with the decrease (not shown) of the U/Th ratio in the oxalate-extracted fraction from these profiles relative to the native forest (Th is re-adsorbed while U is exported).

Surprisingly, this U and Th redistribution does not seem to affect the U-series disequilibria. Indeed, no significant difference between the ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$) or ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratios under the native forest or the Oak profile was detected (Fig. 7). The measurement of U-series activity ratios in the oxalate and residual fractions extracted from the 25-40 cm and 85-100 cm layers of the native forest soil (Table 3) allow to demonstrate that the extent of the observed U mobilization from the silicate fraction would theoretically produce a shift in U-series activity ratios, albeit this shift is lower than the analytical uncertainties, therefore being almost undistinguishable. Indeed, a mass budget calculation shows that the congruent dissolution of up to 20% (mean amount of U lost from the native forest soil) of the total ^{238}U, ^{234}U and ^{230}Th from the residual fraction (i.e.: well crystallized oxides + silicates, remaining after oxalate extraction) increases the ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios by less than 1% and 2% respectively (Table 3). Owing to the uncertainties of the measurements, as well as the approach (replicate analyses of the three profiles from the Oak stand demonstrate a variability in concentrations larger than 2%), such difference between two profiles would not be significant.

The effect of substitution under Douglas stands is more difficult to decipher. The three Douglas profiles show contrasted evolutions relative to N-Cg. All the considered ratios (Fe/Ti, U/Ti, or Th/Ti), as well as the distribution of these element among the different soil phases are within the different Douglas profiles either similar, lower or higher than the native forest N-Cg profile. One profile (R-Douglas 6) even shows some puzzling Th/Ti ratios higher than in N-Cg. Owing to these inconsistent features, a local primary heterogeneity of the soil sampled under the Douglas stand might be suspected. Mareschal (2008) also related to a local heterogeneity the lack of chlorite observed under this particular stand. A Scanning Electron Microscope analysis of the granite bedrock had allowed identifying monazites as accessory minerals in this granite, which can show up to 6.3% of Th in weight content and small amount of Y, while U is generally below the detection limit (Carrat, 1971). A small variation of monazite

content within the soil could for instance produce the observed variability of Th/Ti ratios. In this context, no conclusion on the impact of Douglas specie substitution can be put forward. However, it must be emphasized that the ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$) or ($^{226}Ra/^{230}Th$) activity ratios measured in the R-Douglas 10 profile remain really close to the N-Cg and Oak profiles, highlighting that the various U-series disequilibria recorded in these soils are independent of a primary chemical heterogeneity. In contrast, distinct ($^{228}Ra/^{232}Th$) features seem to arise in the shallow layer of this profile relative to the native forest or Oak profiles. An enhanced mobilization of ^{232}Th in the shallowest layer of the N-Cg profile was demonstrated in a previous study (Gontier *et al.*, submitted), and the ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratio higher than 1 in the 5-15cm horizon of the R-Oak 6 profile (Fig. 7d), as well as the concurrent decrease of the Th/Ti ratio (not shown) in this profile hint at a similar ^{232}Th mobilization. In the Douglas profile, however, the ($^{228}Ra/^{232}Th$) ratio close to equilibrium implies that no mobilization of ^{232}Th currently occurs in the 5-15 cm layer. A distinct location of ^{232}Th within the soil minerals (e.g. monazite) might account for such variable ^{232}Th mobilization. Concurrently the ($^{226}Ra/^{230}Th$) ratios demonstrate that a mobilization of ^{230}Th takes place from the shallow layer of the Douglas profile. Such mobilization is also observed in N-Cg and Oak (i.e: the three profiles from bloc 1), but not in N-Fg, suggesting a link with the weathered grade of the profile (bloc 1 versus bloc 2, see Gontier *et al.*, (submitted) rather than with vegetation type and/or substitution. These results bear out the disconnected behaviour of the two Th isotopes in soils previously reported (Dosseto *et al.*, 2008; Keech *et al.*, 2013; Ma *et al.*, 2010; Rezzoug *et al.*, 2009 , Rihs, 2011).

4.2. Are shallowest soil horizons suitable for U-series dating?

Owing to the U- and Th-series discrepancies in the different soil profiles within the shallowest 5-25 cm layer, the use of these geochronometers in such horizon should be addressed. To this aim, we tried to work out the origin of the complex trend observed in these layers. In the three soils from block 1 (N-Cg, R-Oak 6 and R-Douglas 10) a clear relationship between the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios and the amount of U in the oxalate fraction was observed, while such relationship was not so clear in N-Fg profile (Fig. 9a)

These results suggest that in these layers the sesquioxides can hold a significant part of U disequilibrium. However, our results most likely suggest a control of U and Th by Al oxides,

rather than Fe oxides, despite several previous studies inferring that iron oxides significantly controlled the behavior of U in soils (Ames *et al.*, 1983; Aubert *et al.*, 2004; Cornu *et al.*, 2005; Duff *et al.*, 2002; Gadelle *et al.*, 2001; Hsi and Langmuir, 1985; Land *et al.*, 1999; Leleyter and Probst, 1999; Moyes *et al.*, 2000; Steinmann and Stille, 1997; Stille *et al.*, 2009; von Gunten *et al.*, 1999). The similar pattern of U-ox or Th-ox and Al-ox through the profiles was already emphasized above, and in the three soils from block 1 the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios also show a significant correlation with the proportions of Al extracted by Na tricitrate (amorphous and interlayer aluminum hydroxides), while no correlation is observed with the proportions of extracted Fe (neither by oxalate, nor by CBD) (Fig. 9b,c)

These results are consistent with the current mineralogical dynamic occurring in these soils, mostly related to Al: in shallowest horizons biotite and albite are transformed into vermiculite and smectite with precipitation of Al hydroxides in the phyllosilicate interlayers below (Mareschal, 2008). The enhanced mobilization of ^{230}Th observed in the three soils from block 1 seems therefore to be strongly associated to Al dynamic. It should be note that no ^{230}Th mobilization was detected in N-Fg profile ($^{226}Ra/^{230}Th < 1$), concurrently with the lack of correlation between the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios and the percentage of Al extracted by Na tricitrate. Consequently, owing to the continuous dynamic of dissolution/precipitation of the sesquioxides, the shallowest soil layers appear unsuitable for U-series dating, at least on bulk soils analyses. The extraction of these phases, such as the approach of Suresh et al (2013) would hence have to be performed for further use of U-series in shallow soil horizons.

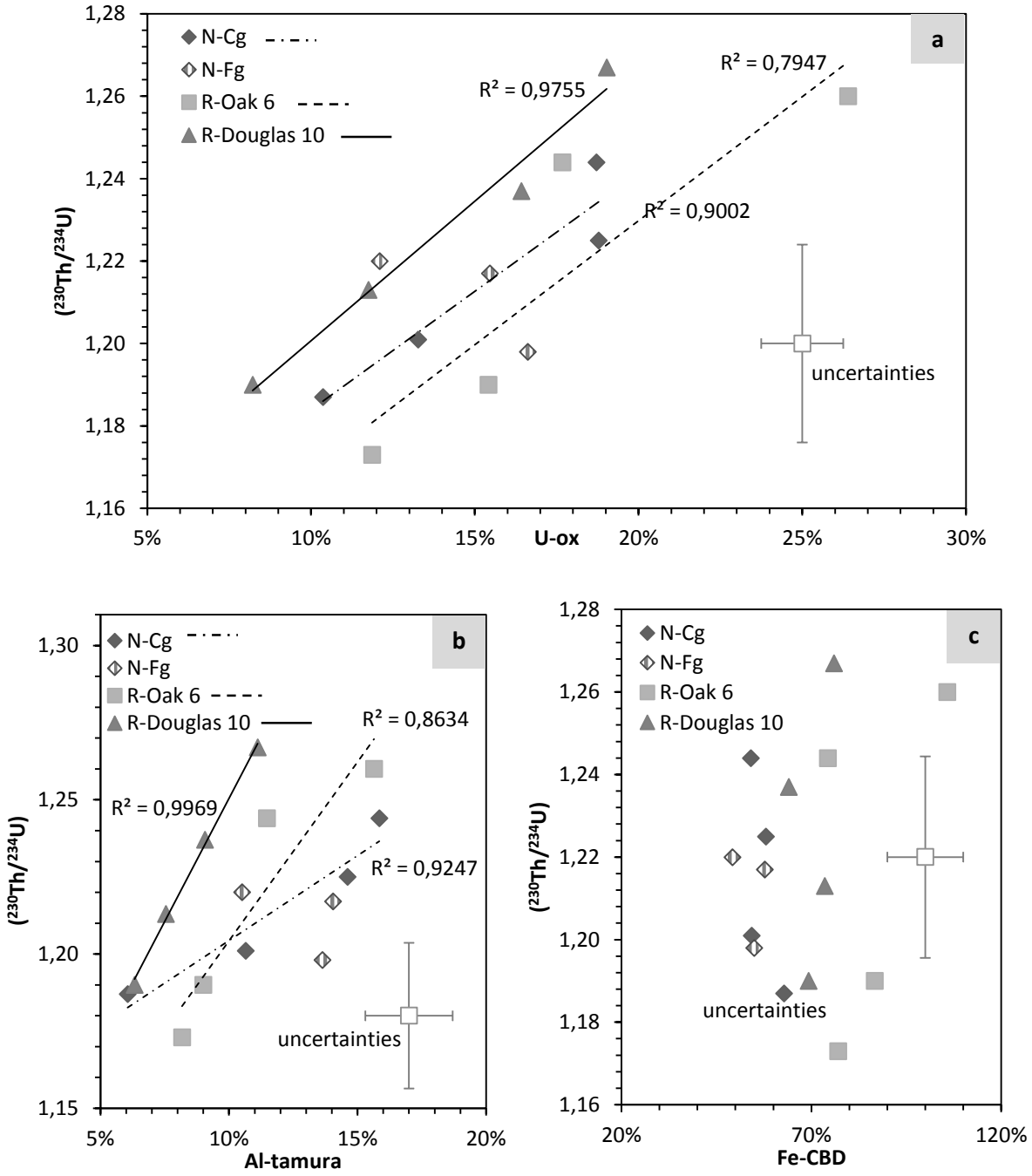


Fig. 9 :Relationship between the ($^{230}Th/^{234}U$) activity ratios and the percentage of U extracted bo oxalate (a), Al extracted with Na tricitrate solution (Al-Tamura)(b) and Fe extracted with CBD solution (c) in the shallowest (0-25cm) soil layers. While a significant correlation can be seen between the ($^{230}Th/^{234}U$) ratios and U-ox or Al_T (but also Al-w, not shown) in the three profiles from block 1, no relationship with Fe-CBD (nor Fe-ox or Fe-w, not shown) comes out.The native forest from block 2 (N-Fg) does not show any correlation.

5. Conclusion

U- and Th-series disequilibria and U, Th, Fe and Al speciation, were measured in several soil profiles in order to address the influence of a land cover change onto U and Th nuclides. Thirty-five years after an experimental clear-felling of the native forest, the soil developed under two replacing mono-specific plantations (Oak and Douglas fir) were therefore compared to the undisturbed native forest soil. The analogous physical and chemical properties of these soils before the replacement were formerly demonstrated.

Our results suggest that a shift in the iron distribution seems to occur under the stand replaced by Oaks, with a significant replacement of Fe-bearing silicates by well crystallized Fe oxides. In contrast, such evolution was not demonstrated in the soils under Douglas, mostly due to a local heterogeneity under this stand which preclude any definitive assessment of the cover change impact under these trees. Since a substantial part of U and Th is primary hold by Fe-bearing silicates, the concurrent loss of these nuclides from the soils under Oak was tentatively related to the dissolution of Fe-bearing minerals. A mass budget calculation demonstrates that the observed increase in U oxalate-extracted fractions can quantitatively be explained through the entire profiles by a mere dissolution of up to 20% of U-Fe-bearing silicated minerals, without significant re-adsorption onto the amorphous Fe-Al oxides for U, while Th, in contrast would re-adsorbed almost entirely.

Beside this release form primary minerals induced by the cover change, the mobility of U and Th seems more likely controlled by Al phases rather than Fe oxides in surface layers during further pedogenic processes. Indeed, some of the U- and Th series disequilibria seem to be strongly related to Al dynamic in these layers. This relationship can be seen in the native forest profiles as well as in the replaced profiles, suggesting that this feature is not linked to the cover change. The redistribution of U and Th isotopes through these pedogenic processes therefore rule out the use of U-series for weathering rate determination in shallowest soils layers.

Surprisingly, below 25 cm, the release of U and Th as well as the change of their distribution among the soil phases does not affect U- and Th series disequilibria. The activity ratios measured in oxalate leachates and the residues allow to demonstrate that the dissolution of a silicated U-bearing mineral and the consequent release of up to 20% of U would shift the ($^{234}U/^{238}U$) and ($^{230}Th/^{234}U$) ratios by less than 2%. These results therefore reveal that, after 35

years, no significant impact of the cover change on U-series disequilibria was recorded in the main part of the soil profiles, which, at this stage, justify the use of these nuclides as chronometers for weathering determination. Further studies on longer term impact would however be necessary to confirm this latter statement.

Acknowledgements: The authors acknowledge René Boutin for the ICP analyses (LHyGeS), Carine Cochet for Fe and Al speciation analyses (INRA), Manon Rees and Luc Litschgy for complementary analyses (EOST). This work was financially supported by the INSU- Syster program and by REALISE (REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement). This research is an EOST contribution.

Tables

Table 1: pH, U, Th and selected major elements (Fe, Al, Ti,) concentrations in the two soil profiles R-Oak 6 and R-Douglas 10.

Profile	Layer	pH	[U]	[Th]	[Fe]	[Al]	[Ti]
			$\mu g.g^{-1}$	$\mu g.g^{-1}$	$mg.g^{-1}$	$mg.g^{-1}$	$mg.g^{-1}$
R-Oak 6	0-5 cm	3.95	4.72	14.84	14.70	65.14	2.16
R-Oak 6	5-10 cm	4.26	4.54	12.09	15.42	67.26	2.04
R-Oak 6	10-15 cm	4.53	5.15	14.57	16.69	72.56	2.22
R-Oak 6	15-25 cm	4.69	5.19	15.66	15.79	74.15	2.16
R-Oak 6	25-40 cm	4.73	6.15	18.03	21.47	84.74	2.61
R-Oak 6	40-55 cm	4.69	5.69	17.67	17.68	81.56	2.34
R-Oak 6	55-70 cm	4.64	6.07	18.14	18.62	84.21	2.52
R-Douglas 10	0-5 cm	4.05	5.11	17.39	15.49	75.21	2.16
R-Douglas 10	5-10 cm	4.23	5.02	18.43	16.60	78.91	2.16
R-Douglas 10	10-15 cm	4.60	5.42	18.45	16.93	82.09	2.22
R-Douglas 10	15-25 cm	4.67	5.36	17.70	16.02	83.15	2.10
R-Douglas 10	25-40 cm	4.57	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 10	40-55 cm	4.55	5.97	19.06	18.07	90.56	2.40
R-Douglas 10	55-70 cm	4.57	6.53	21.47	20.49	88.98	2.40

The precisions as deduced from replicates are 1.5 and 0.7 % for [U], [Th] concentrations respectively (isotope dilution measurements), and 3% for Fe, Al and Ti contents

Table 2 : Activity and isotopic ratios in the two soil profiles R-Oak 6 and R-Douglas 10.

Profile	**Depth**	$\left(\frac{^{234}U}{^{238}U}\right)$	$\left(\frac{^{230}Th}{^{234}U}\right)$	$\left(\frac{^{230}Th}{^{238}U}\right)$	$\left(\frac{^{226}Ra}{^{230}Th}\right)$	$\left(\frac{^{228}Ra_{\text{gamma}}}{^{232}Th}\right)$	$\left(\frac{^{228}Ra_{\text{TIMS}}}{^{232}Th}\right)^{a}$	$\left(\frac{^{230}Th}{^{232}Th}\right)$
R-Oak 6	0-5 cm	0.934 ±5	1.17 ±2	1.10 ±2	0.90 ±2	0.89 ±5	n.a.	1.06 ±2
R-Oak 6	5-10 cm	0.928 ±5	1.19 ±2	1.10 ±2	1.01 ±2	1.11 ±7	1.07±1	1.26 ±3
R-Oak 6	10-15 cm	0.943 ±5	1.24 ±2	1.17 ±2	1.07 ±2	1.05 ±6	n.a.	1.26 ±3
R-Oak 6	15-25cm	0.947 ±5	1.26 ±3	1.19 ±2	0.96 ±2	1.00 ±6	n.a.	1.20 ±2
R-Oak 6	25-40 cm	0.956 ±5	1.21 ±2	1.16 ±2	1.00 ±2	0.97 ±5	n.a.	1.20 ±2
R-Oak 6	40-55 cm	0.952 ±5	1.23 ±2	1.17 ±2	0.94 ±2	0.98 ±6	n.a.	1.14 ±2
R-Oak 6	0-5 cm	0.945 ±5	1.22 ±2	1.15 ±2	1.01 ±2	1.08 ±5	n.a.	1.17 ±2
R-Douglas 10	0-5 cm	0.943 ±5	1.19 ±2	1.12 ±2	1.01 ±2	0.98 ±5	n.a.	1.00 ±2
R-Douglas 10	5-10 cm	0.945 ±5	1.21 ±2	1.15 ±2	1.01 ±2	0.95 ±5	n.a.	0.95 ±2
R-Douglas 10	10-15 cm	0.957 ±5	1.24 ±2	1.18 ±2	1.07 ±2	0.96 ±6	n.a.	1.06 ±2
R-Douglas 10	15-25cm	0.951 ±5	1.27 ±3	1.21 ±2	1.01 ±2	1.15 ±6	1.08±1	1.11 ±2
R-Douglas 10	25-40 cm	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 10	40-55 cm	0.947 ±5	1.22 ±2	1.15 ±2	1.02 ±2	1.02 ±5	n.a.	1.09 ±2
R-Douglas 10	55-70 cm	0.945 ±5	1.19 ±2	1.13 ±2	1.04 ±2	0.97 ±6	0.94±1	1.04 ±2

n.a. not annalysed.

[a] : (^{228}Ra/^{232}Th) ratios calculated with ^{228}Ra activities determined by TIMS.

Table 3 : Analytical uncertainties are given on the last digit at the 2σ level. The activity ratios in oxalate 1 (first extraction), oxalate 2 (repeated extraction), and residues were measured. The theoretical bulk AR corresponds to the activity ratios re-calculated from the values measured above (mass budget calculation). The theoretical AR after residue dissolution corresponds to the activity ratios expected in the bulk soils after a hypothetical congruent dissolution of 20% of the residues (see section 4.1 for explanation)

[a]: calculated using the mean weighted value of Oxalate 1 and Oxalate 2.

	25-40cm		**85-100cm**	
	($^{234}U/^{238}U$)	**($^{230}Th/^{234}U$)**	**($^{234}U/^{238}U$)**	**($^{230}Th/^{234}U$)**
Oxalate 1	1.076 ±5	1.32±2	1.142±5	nd
Oxalate 2	1.076±5	1.56±3	1.136±5	1.61±**3**
Residue	0.910±5	1.12±2	0.924±5	1.14±**2**
(% U remaining)	(75% ^{238}U)		(79% ^{238}U)	
	(72% ^{234}U)		(76% ^{234}U)	
Measured bulk AR	0.945±5	1.20 ±2	0.952±5	1.22±2
Theoretical bulk AR[a]	0.951	1.20	0.970	1.25
Theoretical AR after residue dissolution	**0.962**	**1.21**	**0.981**	**1.27**

References

Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F., 1983. Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. Chem. Geol. 40, 135-148.

Andersen M.B., Erel Y. and Bourdon B., 2009. Experimental evidence for $^{234}U/^{238}U$ fractionation during granite weathering with implications for $^{234}U/^{238}U$ in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 4124-4141.

Appleby, P., Richardson, N., Nolan, P., 1992. Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 71, 228-233.

Aspandiar, M.F., Eggleton, R.A., 2002. Weathering of chlorite: I reactions and products in mycrosystems controlled by the primary mineral. Clays Clay Minerals. 50, 685-698.

Aubert, D., Probst, A., Stille, P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). Appl. Geochem. 19, 899-916.

Augusto, L., Turpault, M.-P., Ranger, J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. Geoderma. 96, 215-237.

Berner, R.A., 2004. The Phanerozoic carbon cycle: CO_2 and O_2. Oxford University Press Oxford.

Binkley, D., Giardina, C., 1998. Why do tree species affect soils? The warp and woof of tree-soil interactions. Biogeochemistry. 42, 89-106.

Bonneau, M., Brethes, A., Lelong, F., Levy, G., Nys, C., Souchier, B., 1979. Effets de boisements résineux purs sur l'évolution de la fertilité du sol. Revue forestière française XXXI 198-207

Brantley, S.L., 2008. Understanding Soil Time. Science. 321, 1454-1455.

Calvaruso, C., Mareschal, L., Turpault, M.-P., Leclerc, E., 2009. Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem. Soil Sci. Soc. Am. J. 73, 331-338.

Carrat, H.G., 1971. Relations entre la structure des massifs granitiques et la distribution de l'uranium dans le Morvan. Mineral. Deposita. 6, 1-22.

Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L., Brantley, S.L., 2013. Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). Geochim. Cosmochim. Acta. 100, 73-95.

Chabaux, F., Dequincey, O., Lévèque, J.-J., Leprun, J.-C., Clauer, N., Riotte, J., Paquet, H., 2003a. Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). Cr. geosci. 335, 1219-1231.

Chabaux, F., Ma, L., Stille, P., Pelt, E., Granet, M., Lemarchand, D., Roupert, R.d.C., Brantley, S.L., 2011. Determination of chemical weathering rates from U series nuclides in soils and weathering profiles: Principles, applications and limitations. Appl. Geochem. 26, S20-S23.

Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O., 2003b. U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. Rev. Mineral. Geochem. 52, 533-576.

Clegg, S., Gobran, G.R., 1997. Rhizospheric P and K in forest soil manipulated with ammonium sulfate and water. Can. J. Soil Sci. 77, 515-523.

Collignon, C., Boudot, J.P., Turpault, M.P., 2012a. Time change of aluminium toxicity in the acid bulk soil and the rhizosphere in Norway spruce (*Picea abies* (L.) *Karst*.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) stands. Plant Soil. 357, 259-274.

Collignon, C., Ranger, J., Turpault, M.P., 2012b. Seasonal dynamics of Al- and Fe-bearing secondary minerals in an acid forest soil: influence of Norway spruce roots (Picea abies (L.) Karst.). Eur. J. Soil Sci. 63, 592-602.

Cornelis, J.T., Ranger, J., Iserentant, A., Delvaux, B., 2010. Tree species impact the terrestrial cycle of silicon through various uptakes. Biogeochemistry. 97, 231-245.

Cornu, S., Besnault, A., Bermond, A., 2008. Soil podzolization induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of Fe and Al. Eur. J. Soil Sci. 59, 222-232.

Cornu, S., Deschatrettes, V., Salvador-Blanes, S., Clozel, B., Hardy, M., Branchut, S., Le Forestier, L., 2005. Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. Geoderma. 125, 11-24.

Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Liewig, N., Muller, J.-P., 1999. Dating of weathering profiles by radioactive disequilibria: Contribution of the study of authigenic mineral fractions. C. R. Acad. Sci. Paris, Sci. Ter. Plan. 328, 679-685.

Dequincey, O., Chabaux, F., Clauer, N., Sigmarsson, O., Liewig, N., Leprun, J.C., 2002. Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria. Geochim. Cosmochim. Acta. 66, 1197-1210.

Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larqué, P., 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. Eur. J. Soil Sci. 57, 816-830.

Dosseto, A., Buss, H., Suresh, P.O., 2011. The delicate balance between soil production and erosion, and its role on landscape evolution. Appl. Geochem. 26, S24-S27.

Dosseto, A., Buss, H.L., Suresh, P.O., 2012. Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for landscape evolution. Earth Planet. Sci. Lett. 337–338, 47-55.

Dosseto, A., Turner, S.P., Chappell, J., 2008. The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 274, 359-371.

Duff, M.C., Coughlin, J.U., Hunter, D.B., 2002. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. Geochim. Cosmochim. Acta. 66, 3533-3547.

Dupraz, C., F.;, L., Bonneau, M., 1986. Effects of Pure Conifer Stands on the Development of Soil Fertility: Preliminary Results from Experimental Catchments Areas on Mont Lozere, Lozere Department, France. Ann Sci Forest. 43, 147-164.

Gadelle, F., Wan, J., Tokunaga, T.K., 2001. Removal of uranium(VI) from contaminated sediments by surfactants. J. Environ. Qual. 30, 470-478.

Gontier, A., 2014. Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs. Approche sur sol total et phases minérales séparées. PHD Thesis Strasbourg Univ.

Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., France-Lanord, C., Pelt, E., 2007. Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers. Earth Planet. Sci. Lett. 261, 389-406.

Ivanovich, M., & Harmon, R. S. (Eds.). (1982). Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems. Oxford University Press, USA.

Hsi, C.-K.D., Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. Geochim. Cosmochim. Acta. 49, 1931-1941.

Rosholt, J. N., Doe, B. R., & Tatsumoto, M. Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. Geological Society of American Bulletin. 77, 987–1004.

Keech, A.R., West, A.J., Pett-Ridge, J.C., Henderson, G.M., 2013. Evaluating U-series tools for weathering rate and duration on a soil sequence of known ages. Earth Planet. Sci. Lett. 374, 24-35.

Koons, R.D., Helmke, P.A., Jackson, M.L., 1980. Association of Trace Elements with Iron Oxides During Rock Weathering1. Soil Sci. Soc. Am. J. 44, 155-159.

Lafleur, B., Paré, D., Claveau, Y., Thiffault, É., Bélanger, N., 2013. Influence of afforestation on soil: The case of mineral weathering. Geoderma. 202, 18-29.

Land, M., Öhlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. Chem. Geol. 160, 121-138.

Lee, S.Y., Baik, M.H., 2009. Uranium and other trace elements' distribution in Korean granite: Implications for the influence of iron oxides on uranium migration. Environ. Geochem. Health. 31, 413-420.

Leleyter, L., Probst, J.-L., 1999. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 73, 109-128.

Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Blaes, E., Jin, L., Brantley, S., 2010. Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. Earth Planet. Sci. Lett. 297, 211-225.

Mareschal, L., 2008. Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan). PhD thesis Nancy I Univ.

Mareschal, L., Bonnaud, P., Turpault, M.P., Ranger, J., 2010. Impact of common European tree species on the chemical and physicochemical properties of fine earth: an unusual pattern. Eur. J. Soil Sci. 61, 14-23.

Mareschal, L., Turpault, M.P., Bonnaud, P., Ranger, J., 2013. Relationship between the weathering of clay minerals and the nitrification rate: A rapid tree species effect. Biogeochemistry. 112, 293-309.

Moyes, L.N., Parkman, R.H., Charnock, J.M., Vaughan, D.J., Livens, F.R., Hughes, C.R., Braithwaite, A., 2000. Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. Environ Sci Technol. 34, 1062-1068.

Murakami, T., Isobe, H., Sato, T., Ohnuki, T., 1996. Weathering of chlorite in a quartz-chlorite schist; I, Mineralogical and chemical changes. Clays Clay Minerals. 44, 244-256.

Murakami, T., Ohnuki, T., Isobe, H., Sato, T., 1997. Mobility of uranium during weathering. Am. Mineral. 82, 888-899.

Nordborg, F., Olsson, S., 1999. Changes in soil mineralogy and exchangeable cation pools in stands of Norway spruce planted on former pasture land. Plant Soil. 207, 219-229.

Pelt, E., 2007. Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs 238U–234U–230Th–226Ra dans les profils d'altération. PhD thesis, Strasbourg Univ.

Pelt, E., Chabaux, F., Innocent, C., Navarre-Sitchler, A.K., Sak, P.B., Brantley, S.L., 2008. Uranium-thorium chronometry of weathering rinds: Rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. Earth Planet. Sci. Lett. 276, 98-105.

Pelt, E., Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Girard, M., Guntzer, F., 2013. Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. Chem. Geol. 341, 147-157.

Rezzoug, S., Fernex, F., Michel, H., Barci-Funel, G., Barci, V., 2009. Behavior of uranium and thorium isotopes in soils of the Boréon area, Mercantour Massif (S.E. France): Leaching and weathering rate modeling. J. Radioanal. Nucl. Chem. 279, 801-809.

Rihs, S., Prunier, J., Thien, B., Lemarchand, D., Pierret, M.-C., Chabaux, F., 2011. Using short-lived nuclides of the U- and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. Geochim. Cosmochim. Acta. 75, 7707-7724.

Schwertmann, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde. 105, 194-202.

Schwertmann, U., Friedl, J., Stanjek, H., 1999. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. J. Colloid Interf. Sci. 209, 215-223.

Séguin, V., Courchesne, F., Cagnon, C., Martin, R.R., Naftel, S.J., Skinner, W., 2005. Mineral weathering in the rhizosphere of forested soils. In:, Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere. Huang PM, Gobran GR (Elsevier), Amsterdam, pp. 29-55.

Sims, K.W.W., Gill, J.B., Dosseto, A., Hoffmann, D.L., Lundstrom, C.C., Williams, R.W., Ball, L., Tollstrup, D., Turner, S., Prytulak, J., Glessner, J.J.G., Standish, J.J., Elliott, T., 2008. An Inter-Laboratory Assessment of the Thorium Isotopic Composition of Synthetic and Rock Reference Materials. Geostand. Geoanal. Res. 32, 65-91.

Singh, B., Gilkes, R.J., 1991. Weathering of a chromian muscovite to kaolinite. Clays Clay Minerals. 39, 571-579.

Sohet, K., Herbauts, J., Gruber, W., 1988. Changes caused by Norway spruce in an ochreous brown earth, assessed by the isoquartz method. J. Soil Sci. 39, 549-561.

Spyridakis, D.E., Chesters, G., Wilde, S.A., 1967. Kaolinization of Biotite as a Result of Coniferous and Deciduous Seedling Growth1. Soil Sci. Soc. Am. J. 31, 203-210.

Steinmann, M., Stille, P., 1997. Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. Appl. Geochem. 12, 607-623.

Stille, P., Pierret, M.C., Steinmann, M., Chabaux, F., Boutin, R., Aubert, D., Pourcelot, L., Morvan, G., 2009. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). Chem. Geol. 264, 173-186.

Tamm, O., 1922. Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. Medd. Statens Skogsförsökanst. 19, 385-404.

Tamura, T., 1958. Identification of clay minerals from acid soils. J. Soil Sci. 9, 141-147.

Uroz, S., Calvaruso, C., Turpault, M.P., Sarniguet, A., de Boer, W., Leveau, J.H.J., Frey-Klett, P., 2009. Efficient mineral weathering is a distinctive functional trait of the bacterial genus Collimonas. Soil Biol Biochem. 41, 2178-2186.

USDA, 1999. Soil Taxonomy : A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys Second Edition. Agriculture Handbook, Number 436. U.S. Gov Print Office, Washington, DC.

van Hees, P.A.W., Rosling, A., Lundström, U.S., Finlay, R.D., 2006. The biogeochemical impact of ectomycorrhizal conifers on major soil elements (Al, Fe, K and Si). Geoderma. 136, 364-377.

Vigier, N., Bourdon, B., 2011. Constraining Rates of Chemical and Physical Erosion Using U-Series Radionuclides. In: Baskaran, M. (Ed.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Advances in Isotope Geochemistry. Springer Berlin Heidelberg, pp. 553-571.

von Gunten, H.R., Roessler, E., Lowson, R.T., Reid, P.D., Short, S.A., 1999. Distribution of uranium- and thorium series radionuclides in mineral phases of a weathered lateritic transect of a uranium ore body. Chem. Geol. 160, 225-240.

Wang, Z., Göttlein, A., Bartonek, G., 2001. Effects of growing roots of Norway spruce (Picea abies [L.] Karst.) and European beech (Fagus sylvatica L.) on rhizosphere soil solution chemistry. J Plant Nutr Soil Sci. 164, 35-41.

Electronic annex

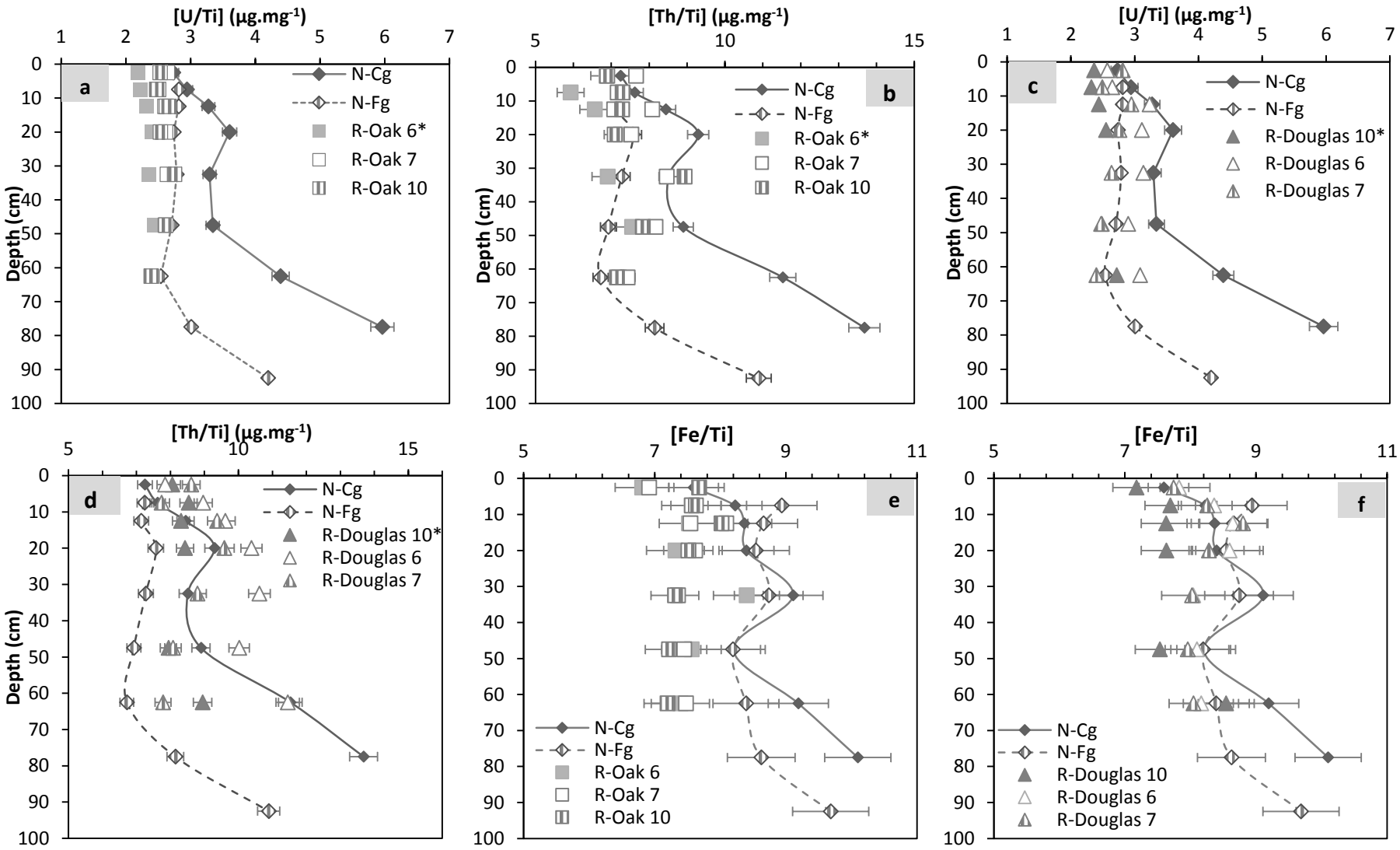


Fig. A.1: [U/Ti], [Th/Ti] and [Fe/Ti] ratios in three Oak (a,b,e) and Douglas (c,d,f) profiles, compared to the native forest profile N-Cg. The native forest profile from the adjacent block (N-Fg) is shown for comparison. * indicates the profiles in which U and Th concentrations were measured by isotope dilution.

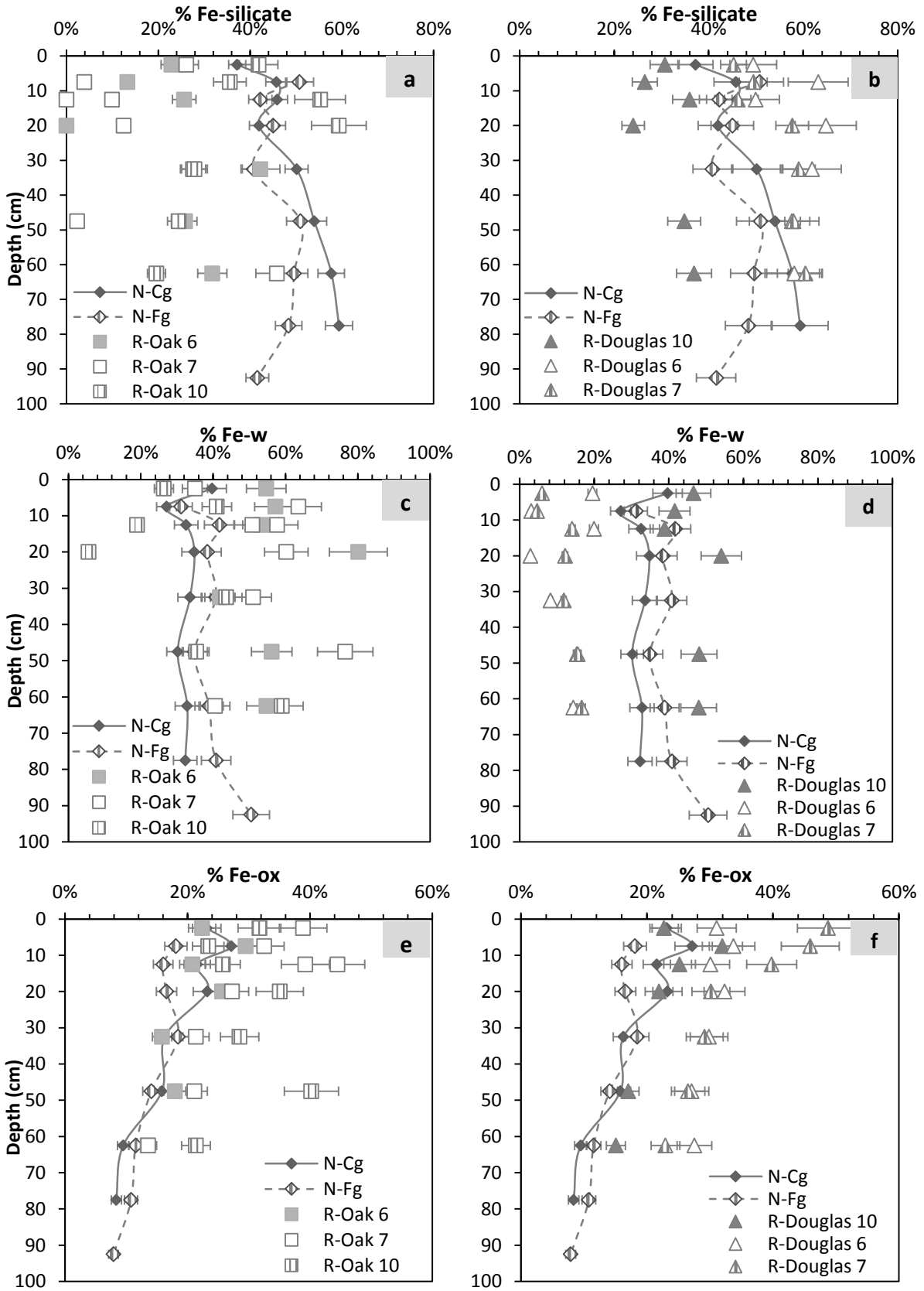


Fig. A.2: Iron in silicate minerals in replaced stand profiles of oak (a) and Douglas (b) compared to profiles of Native forest 1 and 2 and iron in well crystallized oxides in replaced stand profiles of oak (c) and Douglas (d) compared to profiles of Native forest 1 and 2.

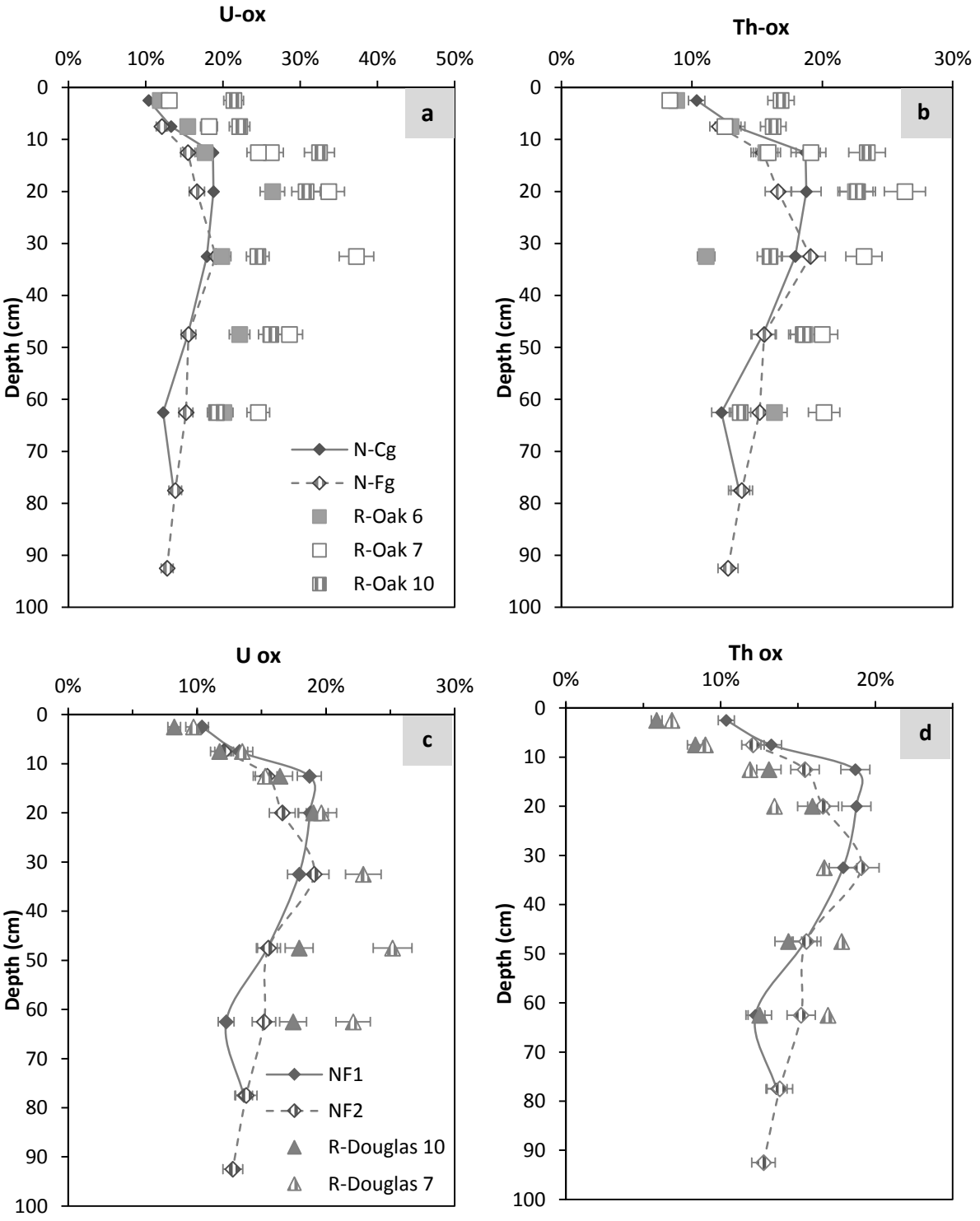


Fig. A.3: U and Th in oxalate fraction for the three oak profiles (a,b) compared to N-Cg and N-Fg, and U and Th in oxalate fraction for the three Douglas profiles (c,d) compared to N-Cg and N-Fg.

Table A.1 : U and Th duplicate tests in oxalate fraction.

	Content of elements in oxalate fraction ($\mu g.g^{-1}$ of soil)	
Profile and layer	U-ox	Th-ox
Oak 5-10 cm	0.70	1.57
Oak 5-10 cm	0.72	1.59
Oak 40-55 cm	1.26	3.29
Oak 40-55 cm	1.28	3.41

Table A.2: Full analyses (pH, major Trace elements and U, Th contents, Fe, Al, U and Th sequential extractions) of the eight studied soil profiles.

Profile	**Layer**	**pH**	**[Th] bulk**	**[U] bulk**	**LOI 1000**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**CaO**	**Fe_2O_3**	**MnO**	**TiO_2**	**Na_2O**	**K_2O**	**Fe-CBD**	**Fe-ox**	**Al-ox**	**Al-Tricitrate.**	**U-ox**	**Th-ox**
			µg.g^{-1}			% oxides									mg.g-1				Percentage of bulk	
N-Cg[a]	0-5 cm	4.17	13.05[b]	4.92[b]	11.71	68.0	11.9	0.26	<l.d.	1.95	0.03	0.30	0.76	3.77	8.58	3.16	2.43	3.82	10%	9%
N-Cg[a]	5-10 cm	4.49	16.00[b]	6.18[b]	9.99	65.4	15.7	0.37	0.05	2.47	0.08	0.35	1.37	4.21	9.37	4.69	4.59	8.83	13%	12%
N-Cg[a]	10-15 cm	4.77	17.23[b]	6.68[b]	8.38	65.9	15.3	0.35	<l.d.	2.44	0.07	0.34	1.36	4.33	9.23	3.68	5.31	12.83	19%	16%
N-Cg[a]	15-25 cm	4.85	18.96[b]	7.35[b]	7.14	67.5	15.1	0.34	0.06	2.45	0.05	0.34	1.39	4.42	9.94	3.98	6.53	11.67	19%	16%
N-Cg[a]	25-40 cm	4.93	18.90[b]	7.31[b]	6.51	67.6	16.9	0.44	0.18	2.89	0.09	0.37	1.68	4.10	10.08	3.29	5.00	14.17	18%	16%
N-Cg[a]	40-55 cm	4.86	21.36[b]	8.02[b]	5.37	68.0	17.6	0.45	0.07	2.81	0.10	0.40	1.52	4.36	9.05	3.11	4.48	12.32	15%	14%
N-Cg[a]	55-70 cm	4.84	24.21[b]	9.22[b]	4.98	66.1	19.0	0.47	0.08	2.76	0.08	0.35	1.60	4.56	8.16	1.83	3.27	9.92	12%	14%
N-Cg[a]	70-85 cm	4.96	25.45[b]	11.09[b]	5.49	63.6	20.8	0.45	0.08	2.68	0.07	0.31	2.04	4.64	7.63	1.57	2.82	9.97	14%	14%
N-Fg[a]	5-10 cm	4.61	13.39[b]	5.21[b]	8.82	70.6	12.9	0.32	0.10	2.36	0.04	0.31	1.68	3.6	8.13	2.99	2.92	7.17	12%	12%
N-Fg[a]	10-15 cm	4.78	14.28[b]	5.63[b]	7.61	70.9	13.7	0.36	0.10	2.48	0.06	0.33	1.70	3.6	10.02	2.78	3.95	10.18	15%	13%
N-Fg[a]	15-25 cm	4.77	16.81[b]	6.08[b]	7.12	70.6	14.3	0.38	0.10	2.66	0.07	0.36	1.51	3.6	10.42	3.14	4.24	10.53	17%	13%
N-Fg[a]	25-40 cm	4.75	16.01[b]	6.13[b]	6.48	68.8	15.2	0.48	<l.d.	2.75	0.08	0.37	2.22	3.9	11.39	3.55	5.05	10.03	19%	16%
N-Fg[a]	40-55 cm	4.72	16.62[b]	6.50[b]	6.12	70.5	15.1	0.44	0.13	2.81	0.08	0.40	0.98	3.9	9.63	2.77	3.82	11.42	16%	14%
N-Fg[a]	55-70 cm	4.73	16.53[b]	6.25[b]	5.47	69.9	14.6	0.42	0.10	2.95	0.08	0.41	0.79	4.1	10.40	2.38	3.15	8.59	15%	14%
N-Fg[a]	70-85 cm	4.71	17.43[b]	6.44[b]	5.23	71.7	15.9	0.41	0.09	2.64	0.06	0.36	1.47	3.9	9.53	1.99	2.67	6.70	14%	13%
N-Fg[a]	85-100 cm	4.71	18.08[b]	6.97[b]	5.35	70.0	17.0	0.38	0.06	2.30	0.04	0.28	1.58	3.9	9.40	1.27	1.98	6.77	13%	12%

Profile	Layer	pH	[Th] bulk	[U] bulk	LOI 1000	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Fe-CBD	Fe-ox	Al-ox	Al-Tricitrate.	U-ox	Th-ox
R-Oak 6	0-5 cm	3.95	14.84 [b]	4.72 [b]	15.22	63.8	12.3	0.30	<l.d.	2.10	0.03	0.36	1.10	3.72	11.33	3.29	2.26	5.31	12%	9%
R-Oak 6	5-10 cm	4.26	12.09 [b]	4.54 [b]	9.89	69.0	12.7	0.28	<l.d.	2.20	0.03	0.34	1.20	4.12	13.37	4.55	2.66	6.07	15%	13%
R-Oak 6	10-15 cm	4.53	14.57 [b]	5.15 [b]	9.04	68.2	13.7	0.31	<l.d.	2.39	0.05	0.37	1.26	4.02	12.41	3.47	3.39	8.31	18%	16%
R-Oak 6	15-25 cm	4.69	15.66 [b]	5.19 [b]	7.08	69.9	14.0	0.31	<l.d.	2.26	0.06	0.36	0.96	4.12	16.71	4.05	6.5	11.57	26%	23%
R-Oak 6	25-40 cm	4.73	18.03 [b]	6.15 [b]	6.82	70.1	16.00	0.62	0.12	3.07	0.08	0.44	1.62	3.80	12.40	3.40	5.02	12.68	20%	11%
R-Oak 6	40-55 cm	4.69	17.67 [b]	5.69 [b]	4.85	71.8	15.4	0.37	<l.d.	2.53	0.07	0.39	0.96	4.35	13.11	3.17	4.49	11.97	22%	19%
R-Oak 6	55-70 cm	4.64	18.14 [b]	6.07 [b]	4.98	70.1	15.9	0.39	<l.d.	2.66	0.06	0.42	0.92	4.16	12.70	2.51	3.21	8.14	20%	16%
R-Oak 7	0-5 cm	4.04	15.40	5.31	18.05	61.9	12.0	0.29	0.18	1.99	0.03	0.34	0.93	3.71	10.28	5.41	n.a.	n.a.	13%	8%
R-Oak 7	5-10 cm	4.24	15.20	5.31	12.36	65.7	12.6	0.37	0.59	2.29	0.03	0.35	1.00	3.94	15.42	5.22	n.a.	n.a.	18%	13%
R-Oak 7	10-15 cm	4.64	15.40	5.66	12.59	64.7	12.6	0.44	0.53	2.35	0.03	0.36	1.07	3.90	16.77	7.31	n.a.	n.a.	26%	19%
R-Oak 7	10-15 cm bis	-	18.60	6.04	11.37	64.5	13.6	0.46	0.58	2.66	0.04	0.38	1.15	3.78	16.77	7.31	n.a.	n.a.	25%	16%
R-Oak 7	15-25 cm	4.82	16.00	5.55	8.14	68.2	14.0	0.40	0.28	2.31	0.05	0.35	1.24	4.11	14.16	4.41	n.a.	n.a.	34%	26%
R-Oak 7	25-40 cm	4.84	21.00	6.55	6.12	68.5	15.1	0.52	0.45	2.61	0.07	0.41	1.16	4.19	13.22	3.90	n.a.	n.a.	37%	23%
R-Oak 7	40-55 cm	4.84	20.90	6.68	5.24	67.3	15.7	0.54	0.66	2.73	0.06	0.43	1.14	4.35	18.62	4.03	n.a.	n.a.	29%	20%
R-Oak 7	55-70 cm	4.73	18.50	6.78	4.87	68.4	15.3	0.58	0.71	2.66	0.06	0.42	1.37	4.28	10.08	2.53	n.a.	n.a.	25%	20%
R-Oak 10	0-5 cm	4.45	15.10	5.54	13.78	64.3	13.3	0.39	0.26	2.40	0.06	0.37	1.03	3.84	9.78	5.34	n.a.	n.a.	21%	17%
R-Oak 10	5-10 cm	4.70	16.80	5.70	8.24	67.8	14.1	0.37	0.18	2.51	0.05	0.38	0.93	4.02	11.31	4.11	n.a.	n.a.	22%	16%
R-Oak 10	10-15 cm	4.79	17.40	6.37	8.36	66.5	15.3	0.47	0.15	2.74	0.07	0.40	1.16	4.21	8.57	4.94	n.a.	n.a.	32%	23%
R-Oak 10	15-25 cm	4.81	16.40	5.86	7.17	68.4	14.2	0.45	0.46	2.49	0.06	0.39	0.99	3.99	7.07	6.10	n.a.	n.a.	31%	23%
R-Oak 10	25-40 cm	4.92	23.70	7.30	6.70	69.1	15.3	0.45	0.22	2.77	0.08	0.44	1.05	4.07	13.98	5.53	n.a.	n.a.	25%	16%
R-Oak 10	40-55 cm	4.94	20.90	6.98	5.56	68.1	15.0	0.47	0.23	2.75	0.07	0.45	1.07	3.99	14.55	7.75	n.a.	n.a.	26%	19%
R-Oak 10	55-70 cm	4.85	20.10	6.72	5.36	68.1	15.6	0.61	0.68	2.89	0.08	0.47	1.09	4.16	16.27	4.33	n.a.	n.a.	19%	14%

Profile	Layer	pH	[Th] bulk	[U] bulk	LOI 1000	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Fe-CBD	Fe-ox	Al-ox	Al-Tricitrate.	U-ox	Th-ox
R-Douglas 10	0-5 cm	4.05	17.39 [b]	5.11 [b]	13.94	65.0	14.2	0.29	<l.d.	2.22	0.03	0.36	0.85	3.92	10.74	3.52	2.42	4.75	8%	6%
R-Douglas 10	5-10 cm	4.23	18.43 [b]	5.02 [b]	11.02	66.9	14.9	0.30	<l.d.	2.37	0.04	0.36	0.87	4.02	12.21	5.31	3.49	5.93	12%	8%
R-Douglas 10	10-15 cm	4.60	18.45 [b]	5.42 [b]	9.68	66.7	15.5	0.32	<l.d.	2.42	0.06	0.37	0.85	4.14	10.84	4.26	4.42	7.45	16%	13%
R-Douglas 10	15-25 cm	4.67	17.70 [b]	5.36 [b]	7.87	67.9	15.7	0.33	<l.d.	2.29	0.06	0.35	0.87	4.26	12.17	3.51	4.71	9.22	19%	16%
R-Douglas 10	25-40 cm	4.57	n.a.	n.a.	n.a	n.a.	n.a.	n.a.	<l.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	11.63	3.34	4.54	9.32	n.a.	n.a.
R-Douglas 10	40-55 cm	4.55	19.06 [b]	5.97 [b]	5.78	69.1	17.1	0.38	<l.d.	2.58	0.07	0.40	0.91	4.36	11.78	3.08	3.67	7.97	18%	14%
R-Douglas 10	55-70 cm	4.57	21.47 [b]	6.53 [b]	6.32	67.8	16.8	0.41	0.08	2.93	0.06	0.40	0.79	3.54	12.93	3.09	3.37	6.68	17%	13%
R-Douglas 6	0-5 cm	n.a.	15.70	5.15	13.63	63.5	14.3	0.33	0.11	2.24	0.03	0.33	0.45	3.92	7.93	4.87	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	5-10 cm	n.a.	19.60	5.80	10.57	65.4	15.8	0.42	0.26	2.62	0.04	0.36	0.53	4.23	6.73	6.17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	10-15 cm	n.a.	18.40	6.19	8.25	67.5	15.7	0.36	0.10	2.37	0.04	0.32	0.50	4.49	8.28	4.98	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	15-25 cm	n.a.	22.00	6.60	7.94	66.4	16.5	0.40	0.13	2.60	0.05	0.35	0.56	4.36	6.41	5.89	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	25-40 cm	n.a.	24.60	7.27	7.14	67.5	16.9	0.42	0.13	2.67	0.07	0.39	0.49	4.28	7.10	5.56	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	40-55 cm	n.a.	23.60	6.83	6.68	66.9	17.1	0.51	0.32	2.73	0.07	0.39	0.53	4.27	8.09	5.17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 6	55-70 cm	n.a.	27.40	7.39	5.96	67.3	17.6	0.43	0.11	2.79	0.07	0.40	0.43	4.39	8.18	5.38	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
R-Douglas 7	0-5 cm	n.a.	15.40	5.03	14.88	64.9	12.7	0.29	0.08	1.98	0.02	0.30	0.32	3.58	7.58	6.75	n.a.	n.a.	10%	7%
R-Douglas 7	5-10 cm	n.a.	14.30	4.61	12.10	66.3	13.4	0.32	0.09	2.18	0.02	0.31	0.36	3.76	7.71	7.01	n.a.	n.a.	14%	9%
R-Douglas 7	10-15 cm	n.a.	17.00	5.35	9.88	67.7	13.8	0.31	0.06	2.28	0.03	0.30	0.22	3.81	8.60	6.36	n.a.	n.a.	15%	12%
R-Douglas 7	15-25 cm	n.a.	19.10	5.51	9.92	67.2	14.6	0.49	0.22	2.36	0.05	0.33	0.64	3.76	6.99	4.98	n.a.	n.a.	20%	13%
R-Douglas 7	25-40 cm	n.a.	19.60	5.88	7.43	68.2	16.0	0.43	0.13	2.56	0.06	0.37	0.46	3.90	7.33	5.22	n.a.	n.a.	23%	17%
R-Douglas 7	40-55 cm	n.a.	19.60	6.01	6.42	68.1	16.8	0.45	0.11	2.76	0.07	0.40	0.37	3.99	8.13	5.13	n.a.	n.a.	25%	18%
R-Douglas 7	55-70 cm	n.a.	20.30	6.26	6.08	68.0	17.5	0.50	0.12	3.00	0.07	0.44	0.38	3.95	8.30	4.81	n.a.	n.a.	22%	17%

The precision is ±0.05 for pH measurements, 3% for major elements concentrations measured by ICP-AES, and 10% for U and Th concentrations in soils as well as Fe and Al in extracted solutions measured by ICP-MS. Replicate analyses of U-ox and Th-ox extraction show a reproducibility better than 4%. The indices ox, CBD and Tricitrate correspond to the concentrations in oxalate, CBD and Na-tricitrate solutions respectively.

[a]: data for major elements from Gontier *et al.* (Submitted) [b]: U and Th concentrations measured by isotope dilution (TIMS and MC-ICPMS). The precisions are 1.5 and 0.7 % for [U] and [Th] respectively.

Table connexe : Humidité et densité de terre fine des différents profils.

Profil	Prof.	%>2mm	humidité TF	Densité ($g.cm^{-3}$)	Profil	Prof.	%>2mm	humidité TF	Densité ($g.cm^{-3}$)
N-Cg	0-5 cm	21%	19%	n.d.	D6	0-5 cm	20%	23%	0.59
N-Cg	5-10 cm	29%	18%	n.d.	D6	5-10 cm	27%	17%	0.65
N-Cg	10-15 cm	25%	20%	n.d.	D6	10-15 cm	24%	18%	0.70
N-Cg	15-25 cm	22%	28%	n.d.	D6	15-25 cm	22%	18%	0.89
N-Cg	25-40 cm	17%	19%	n.d.	D6	25-40 cm	20%	19%	0.85
N-Cg	40-55 cm	19%	18%	n.d.	D6	40-55 cm	27%	18%	0.96
N-Cg	55-70 cm	33%	13%	n.d.	D6	55-70 cm	28%	18%	0.91
N-Cg	70-85	35%	12%	n.d.	D7	0-5 cm	22%	21%	0.64
N-Fg	0-5 cm	14%	26%	n.d.	D7	5-10 cm	18%	17%	0.63
N-Fg	5-10 cm	13%	21%	n.d.	D7	10-15 cm	18%	21%	0.77
N-Fg	10-15 cm	19%	35%	n.d.	D7	15-25 cm	12%	22%	0.77
N-Fg	15-25 cm	13%	24%	n.d.	D7	25-40 cm	17%	18%	0.90
N-Fg	25-40 cm	12%	19%	n.d.	D7	40-55 cm	20%	18%	1.03
N-Fg	40-55 cm	15%	18%	n.d.	D7	55-70 cm	20%	16%	1.09
N-Fg	55-70 cm	11%	16%	n.d.	D10	0-5 cm	20%	24%	0.60
N-Fg	70-85 cm	13%	14%	n.d.	D10	5-10 cm	23%	20%	0.74
N-Fg	85-100 cm	29%	13%	n.d.	D10	10-15 cm	25%	20%	0.78
N-Fg	100-120cm	6%	13%	n.d.	D10	15-25 cm	18%	20%	1.06
C6	0-5 cm	15%	22%	0.62	D10	25-40 cm	16%	19%	0.78
C6	5-10 cm	22%	21%	0.83	D10	40-55 cm	32%	16%	1.01
C6	10-15 cm	16%	20%	0.90	D10	55-70 cm	34%	16%	1.03
C6	15-25 cm	12%	20%	0.86					
C6	25-40 cm	14%	17%	0.96					
C6	40-55 cm	14%	18%	1.18					
C6	55-70 cm	18%	15%	1.13					
C7	0-5 cm	13%	30%	0.50					
C7	5-10 cm	15%	25%	0.72					
C7	10-15 cm	19%	23%	0.73					
C7	15-25 cm	17%	21%	0.82					
C7	25-40 cm	13%	18%	1.03					
C7	40-55 cm	18%	16%	1.44					
C7	55-70 cm	21%	16%	1.23					
C10	0-5 cm	16%	23%	0.56					
C10	5-10 cm	21%	18%	1.01					
C10	10-15 cm	21%	18%	0.80					
C10	15-25 cm	21%	18%	1.05					
C10	25-40 cm	24%	19%	0.89					
C10	40-55 cm	24%	18%	1.10					
C10	55-70 cm	14%	17%	1.10					

CHAPITRE IV

Extractions sélectives

Créés aux temps des rêves, Uluru et Kata-Tjuta (Australie) sont les sites les plus sacrés des aborigènes. Leur couleur rouge est due à un recouvrement par des oxydes de fer.

I. Problématique générale et objectifs

Les analyses des déséquilibres des séries de l'U et du Th dans les sols ont été en grande majorité effectuées sur des échantillons totaux, comme cela a été proposé au chapitre III de cette thèse. La modélisation de l'évolution des déséquilibres et des radioéléments au sein des profils d'altération ont permis de remonter à des taux d'altération et de déterminer des taux de production de sol. Cependant, cette approche est basée sur une évolution homogène des grains de sols. Or, les sols dérivés de roche mère granitique sont caractérisés par des phases minérales primaires héritées comme les quartzs, les micas, les feldspaths etc., et par des phases secondaires qui sont le résultat de l'altération de ces dernières : les oxydes, les argiles etc. Ainsi, les sols présentent une grande hétérogénéité de phases minérales aux propriétés physico-chimiques différentes. Les minéraux silicatés présentent des vitesses d'altération différentes (White et Blum, 1995) et les oxydes de fer ont des dynamiques spécifiques avec des phénomènes de dissolutions et re-précipitations qui peuvent intervenir au cours d'une saison (Collignon *et al.*, 2012). Chacune de ces phases a ainsi la capacité d'enregistrer des « histoires » différentes suivant leur dynamique au sein du sol, et le sol est au final un mélange de phases aux histoires différentes (Duchaufour, 1997) et non un système homogène évoluant de manière congruente.

L'objectif de ce chapitre est d'extraire des phases néoformées afin d'évaluer la signification des déséquilibres radioactifs au sein de ces phases et de savoir s'ils permettraient de remonter à des vitesses de processus pédogénétiques et à terme de contraindre les modèles utilisés pour déterminer les taux de production des sols. Il est indispensable dans un premier temps d'identifier parmi les différentes phases minérales des sols celles qui sont porteuses des radionucléides U, Th et Ra et quelles sont leurs dynamiques. Ensuite, il s'agit de déterminer la meilleure méthode pour les séparer du sol afin d'éviter de créer fortuitement un fractionnement par la méthode d'extraction. Des tests d'extraction et de traitement seront effectués respectivement sur des phases synthétiques dopées ou des argiles commerciales. Ensuite, pour vérifier la sélectivité de la méthode sélectionnée, cette dernière sera testée sur d'autres phases, ceci dans le but d'appliquer une méthode d'extraction à des échantillons de sol.

Le déroulement de ce chapitre est présenté en Figure IV-1.

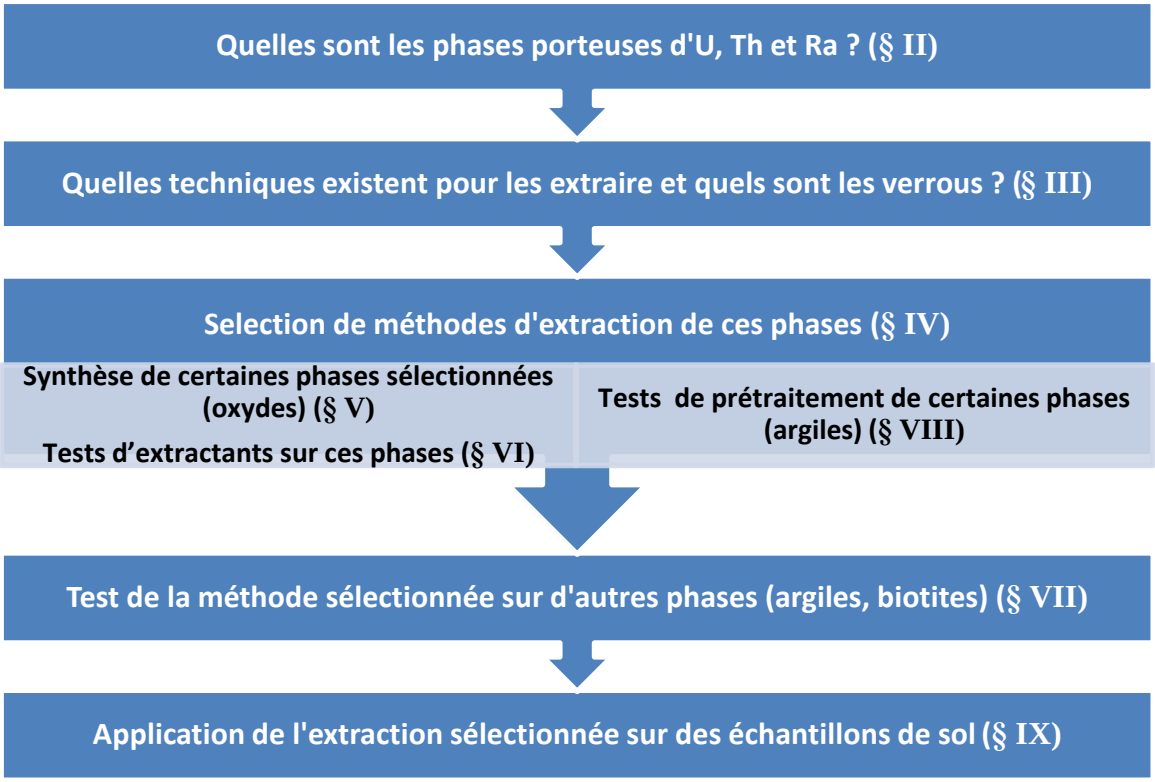


Figure IV-1 : Stratégie et déroulement du chapitre IV.

II. Quelles phases minérales étudier ?

Cette partie est destinée à déterminer quelles sont les phases porteuses des radioéléments et quelles sont leurs propriétés.

A. Les phases porteuses de radionucléides dans les sols

Dans les roches mère granitiques, l'U et le Th sont incorporés dans les minéraux accessoires comme l'allanite, la monazite, les xénotimes, les zircons, la sphène, la rutile ou l'apatite et ces minéraux regroupent de 70 à 90 % des terres rares dans beaucoup de roches (Ayres et Harris, 1997; Braun *et al.*, 1998). Ces minéraux accessoires peuvent être, au sein des sols, des pôles importants de radioéléments suivant leur degré d'altération. En effet, les zircons par exemple sont des minéraux très résistants à l'altération et peuvent ainsi « traverser » le profil au cours du temps. Les minéraux accessoires du site expérimental de Breuil n'ont pas été quantifiés, mais la présence de zircons ou de monazites par exemple a été détectée (Carrat, 1971; Mareschal, 2008; Voinot, 2012). Les minéraux silicatés peuvent contenir aussi des radioéléments sous forme de trace. Ainsi les biotites, suivant leur quantité dans la roche mère du site de Breuil, renferment de 4 à 8 % environ de l'U et du Th. Cependant, la localisation et la quantification exacte des radioéléments dans les biotites n'ont pas été déterminées (des zircons, xénotimes et monazites sont inclus au sein des minéraux d'après les observations au MEB). Les minéraux silicatés primaires et les minéraux accessoires évoluent au cours du temps et le long du profil de sol ; l'U, le Th et le Ra sont mobilisés et changent de phases pour s'adsorber ou co-précipiter avec d'autres phases.

L'adsorption de l'U et du Th a été très largement étudiée sur les minéraux secondaires comme les argiles, par ex. (Campos *et al.*, 2013; Křepelová *et al.*, 2006; Pabalan et Turner, 1997; Schmeide *et al.*, 2000; Sylwester *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2010), ainsi que leur co-précipitation et adsorption avec les oxydes de fer et de manganèse par ex. (Ames *et al.*, 1983; Brioschi *et al.*, 2013; Cornu *et al.*, 2005; Duff *et al.*, 2002; Hsi et Langmuir, 1985; Land *et al.*, 1999; Moyes *et al.*, 2000; Murphy *et al.*, 1999; Reid *et al.*, 1979; Steele *et al.*, 2002; Steinmann et Stille, 1997; Stille *et al.*, 2009; Waite *et al.*, 1994; Wazne *et al.*, 2003) ; ces affinités seront présentées plus en détail dans le §C. Les oxydes d'aluminium γ-Al_2O_3 ont aussi la capacité d'adsorber le Th et l'U (Chen et Wang, 2007a; Chen et Wang, 2007b; Galindo *et al.*, 2010) tout comme la matière organique (Bednar *et al.*, 2007; Dai et Benitez-Nelson, 2001; Dowdall et O'Dea, 2002;

Murakami *et al.*, 1997). Aubert *et al.* (2004) ont montré que, dans un sol acide dérivé de granite (Strengbach, Vosges), l'U et le Th ne sont pas associés aux phases échangeables de manière notable. Cependant, environ 5 % de l'U total est associé à la matière organique, entre 5 et 10 % aux oxydes de fer amorphes et entre 5 et 10 % aux oxydes de fer bien cristallisés. Entre 5 et 20 % du Th total est associé aux oxydes de fer mal cristallisés contre 5 % dans les phases d'oxydes bien cristallisés. En tout, entre 15 et 30 % de l'U est extractible, contre 10 à 30 % pour le Th dans ce cas. Des résultats semblables ont été trouvés pour les sols de Breuil (Chapitre III). Dans un profil de sol dérivé de la dolomite, Greeman *et al.* (1990) ont montré que de 8 à 23 % de l'U et de 8 à 51 % du Th sont associés aux oxydes de fer et de 8 à 30 % du Ra est associé à la matière organique. Dans ces deux exemples, les taux d'U et de Th associés aux oxydes augmentent généralement avec la profondeur. Les argiles sont aussi enrichies en U et Th dans les sols granitiques, et ainsi les phases les plus fines peuvent être 30 fois plus concentrées en U et Th que le sol total (Taboada *et al.*, 2006) et dans un sol dérivé de dolomite par exemple, 67 à 80 % de l'U et 50 à 70 % du Th sont dans les fractions fines (argiles, limons) (Greeman *et al.*, 1990).

Les phases secondaires telles que les oxydes et les argiles sont des pôles très importants de radioéléments dans les profils de sol en général. Au sein des sols de Breuil, les biotites en sont aussi une source importante. Trois pôles ont donc été choisis pour étudier les déséquilibres radioactifs au sein de phases minérales séparées : les oxydes, les argiles et les biotites. L'extraction physique est envisagée pour étudier les biotites, elle est détaillée au chapitre V.

B. Les différentes formes d'oxydes dans les sols et leurs dynamiques

1) L'aluminium

L'aluminium est un composant majeur de la croute terrestre. Les ions Al^{3+} sont libérés par l'altération des minéraux primaires et peuvent rester en solution si cette dernière est acide, ou être intégrés dans les feuillets d'argiles. L'aluminium forme des oxy-hydroxydes insolubles amorphes et cristallins. Sa forme cristalline (gibbsite) est présente dans des milieux peu organiques. Les allophanes en sont la forme amorphe et aluminosilicique et sont présents dans des sols podzoliques suite à l'immobilisation des complexes mobiles entrainés depuis la surface (Duchaufour, 1997).

2) Le fer

De manière générale, le sol est composé de 1 à 20 % de fer (2-3 % dans les sols du site de Breuil). Le fer ferreux Fe(II) issu de l'altération des minéraux ferromagnésiens primaires forme rapidement, par oxydation en fer ferrique Fe(III), des oxy-hydroxydes moins solubles (Cornell et Schwertmann, 1996). La précipitation du fer dans les sols conduit généralement à la formation de ferrihydrite (Fe_5O_8H ; $4H_2O$) qui peut évoluer en des formes plus ordonnées et plus stables comme la goethite (α-Fe_2O_3) après dissolution et re-précipitation (Cudennec et Lecerf, 2006; Liu *et al.*, 2010; Schwertmann et Murad, 1983), ou encore l'hématite (Cudennec et Lecerf, 2006; Schwertmann *et al.*, 1999; Schwertmann et Murad, 1983) ou en magnétite (Fe_3O_4) (Cudennec et Lecerf, 2006; Liu *et al.*, 2010) par transformation topotactique (par déshydratation interne). Dans les sols sous climat tempéré, le fer est principalement sous forme de goethite et de ferrihydrite (Blume, 1988), et cette dernière peut évoluer rapidement en hématite (Schwertmann, 1988).

Le pH est un facteur important dans les mécanismes de transformations et de formation des oxydes (Cudennec et Lecerf, 2006; Schwertmann et Murad, 1983) et la matière organique est un facteur limitant empêchant la cristallisation de la ferrihydrite (Schwertmann, 1966). Les microorganismes jouent aussi un rôle majeur dans la dissolution et la dynamique des oxydes de fer (Bonneville *et al.*, 2004; Chatain *et al.*, 2005; Fortin et Langley, 2005; Konhauser, 1998; Lovley; Roden et Zachara, 1996). A l'échelle de la saison, Collignon *et al.* (2012) ont montré qu'au niveau de la rhizosphère, la spéciation du fer pouvait varier, suggérant que ces phases peuvent être des marqueurs très réactifs aux changements environnementaux dans les sols. Les oxydes de fer peuvent être présents sous forme de nodules, de revêtements, de concrétions, au sein de la matrice d'argile (Blume, 1988; Cornu *et al.*, 2005). Dans les sols bruns acides comme à Breuil, le fer est lessivé des horizons supérieurs par la formation de complexes avec la matière organique pour précipiter sous forme de revêtements de ferrihydrite en profondeur ou dans des interstices formés par les racines où l'oxygène est présent (Blume, 1988).

3) Le manganèse

Le manganèse est le dixième élément le plus abondant dans la croûte terrestre (0,1 %) et les sols du site de Breuil contiennent environ 0,05 % de MnO_2 contre 0,6 à 1 % dans la roche mère

du site. Le manganèse est transféré des minéraux à l'eau interstitielle des sols et est très soluble dans les milieux acides. A la surface, le Mn est rapidement oxydé en oxydes et oxy-hydroxydes. Il existe une trentaine d'oxydes de manganèse (Post, 1999) et ceux formés dans les sols sont principalement la vernadite (MnO_2, nH_2O), la birnessite ($[Na,Ca,Mn(II)](Mn_7O_{14})_2$ $8H_2O$), la todorokite $(Ca,Na,K)_{3\text{-}5}[Mn(IV), Mn(III), Mg]_6O_{12}$ $_{3\text{-}4,5}H_2O$) et la lithiophorite ($LiAl_2[Mn(IV)_2Mn(III)]O_6(OH)_6$) (Post, 1999). Ce sont à la fois les conditions de pH et le potentiel électrique qui contrôlent les formations et dynamiques des oxydes de manganèse (Gotoh et Patrick, 1972) : dans des conditions alcalines, le Mn^{2+} s'oxyde immédiatement (Mc Kenzie, 1989), tandis que dans des conditions acides, la formation d'oxyde de Mn est limitée mais peut être favorisée par l'activité biologique ou par adsorption des ions Mn^{2+} sur des oxydes préexistants (McBride, 1994). Les oxydes de Fe et de Mn sont souvent associés au sein de nodules (par ex. (Blume, 1988; Cornu *et al.*, 2005)).

C. Associations des radioéléments et des oxydes

1) Adsorption

L'adsorption est un processus de sorption établi lors d'un transfert d'élément de la phase liquide vers la phase solide, par complexation (directement par liaison chimique ou via une sphère d'hydratation) ou encore par précipitation de surface.

Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse sont des pôles importants d'éléments traces et de métaux lourds (Balistrieri et Chao, 1990; Belzile *et al.*, 1989; Kester *et al.*, 1986; Leckie, 1986; Samanidou et Fytianos, 1987; Tessier *et al.*, 1979; Trolard *et al.*, 1995). Cette propriété est principalement due aux capacités d'échange cationique (CEC) particulièrement importantes des oxydes de manganèse et de fer : de l'ordre de la centaine de meq/100g ; ce qui est particulièrement élevé comparativement aux minéraux primaires comme le quartz ou les plagioclases (7) les argiles comme la kaolinite (3-15) ou la montmorillonite (80-120) (Blume *et al.*, 2010).

Le Th s'adsorbe sur les oxydes de fer et de manganèse (Crespo *et al.*, 1993; Hunter *et al.*, 1988; LaFlamme et Murray, 1987; Loganathan et Burau, 1973; Murphy *et al.*, 1999; Rojo *et al.*, 2009). L'adsorption de l'U sur la goethite (Dodge *et al.*, 2002; Gabriel *et al.*, 1998; Jang *et al.*, 2007; Moyes *et al.*, 2000; Steele *et al.*, 2002), l'hématite (Hsi et Langmuir, 1985; Jang *et al.*, 2007;

Langmuir, 1978), la magnétite (Sagert *et al.*, 1989), les oxydes de fer mal cristallisés comme la ferrihydrite (Hsi et Langmuir, 1985; Langmuir, 1978; Van Der Weijden *et al.*, 1985; Waite *et al.*, 1994) et les oxydes de manganèse (Al-Attar et Dyer, 2002; Crespo *et al.*, 1993) a été largement étudiée. Le Ra s'adsorbe sur les oxydes de fer mal cristallisés (Ames *et al.*, 1983), la goethite (Bassot *et al.*, 2000) et les oxydes de manganèse (Crespo *et al.*, 1993; Herczeg *et al.*, 1988).

2) Co-précipitation

La co-précipitation des métaux lourds avec les oxydes de fer a été observée (Ford *et al.*, 1997; Martinez et McBride, 1998). Mais si la co-précipitation d'uranium dans la ferrihydrite a été reportée (Bruno *et al.*, 1995; Ohnuki *et al.*, 1997; Sato *et al.*, 1997; Van Der Weijden *et al.*, 1985), son incorporation au sein d'oxydes de fer bien cristallisés comme la goethite a été écartée, contrairement au thorium (Gerth, 1990). L'uranium semblerait être, lors de la cristallisation de la goethite, plutôt encapsulé sous forme de microcristaux au sein de l'oxyde sans y être associé (Ohnuki *et al.*, 1997). En effet, si le thorium et le radium sont présents dans les eaux souterraines sous forme ionique, souvent complexés avec des anions (sulfate, carbonates, matière organique, phosphates etc. (voir Chapitre I)), l'uranium est présent principalement sous forme d'uranyle UO_2^{2+}. Le rayon ionique plus important de l'UO_2^{2+} (~1,8 Å) comparativement à celui du Fe^{3+} (0,65 Å) rend l'uranyle difficilement incorporable dans les oxydes et oxy-hydroxydes de fer. De plus, les deux oxygènes axiaux de la molécule uranyle ne peuvent pas se lier aux atomes d'oxygène de la structure de l'oxyde de fer (Dodge *et al.*, 2002; Duff *et al.*, 2002). Il a été proposé que les ions uranyles sont dans un premier temps complexés à la surface des oxy-hydroxydes, puis incorporés lors de précipitations des oxydes de fer (Allard *et al.*, 1999; Manceau *et al.*, 1992; Waite *et al.*, 1994). Dans les milieux naturels, la précipitation directe de phases d'uranyle est plus rapide que l'incorporation d'uranium au sein des oxydes de fer bien cristallisés (Duff *et al.*, 2002).

3) Dynamique des radioéléments en fonction des conditions physicochimiques du sol

Les réactions de co-précipitation et d'adsorption sont influencées par différentes conditions physico-chimiques et notamment du pH dans le sol (Al-Attar et Dyer, 2002; Ames *et al.*, 1983; Barnett *et al.*, 2000; Waite *et al.*, 1994). A pH bas, les ions H^+, peuvent désorber fortement les

surfaces solides et ainsi mettre en solution les cations préalablement adsorbés. La présence de matière organique et d'acides humiques permet de favoriser l'adsorption d'uranium et de thorium sur les oxydes de fer à des pH très bas (pH<3), mais inhibe leur adsorption à des pH plus élevés (Lenhart et Honeyman, 1999; Murphy *et al.*, 1999; Reiller *et al.*, 2002). Les carbonates diminuent aussi l'adsorption de l'uranium et du thorium en les complexant pour les maintenir en solution (Ching-kuo Daniel et Langmuir, 1985; Hsi et Langmuir, 1985; LaFlamme et Murray, 1987; Wazne *et al.*, 2003).

Les mécanismes réduisant la mobilité de l'U en surface sont présentés en Figure IV-2.

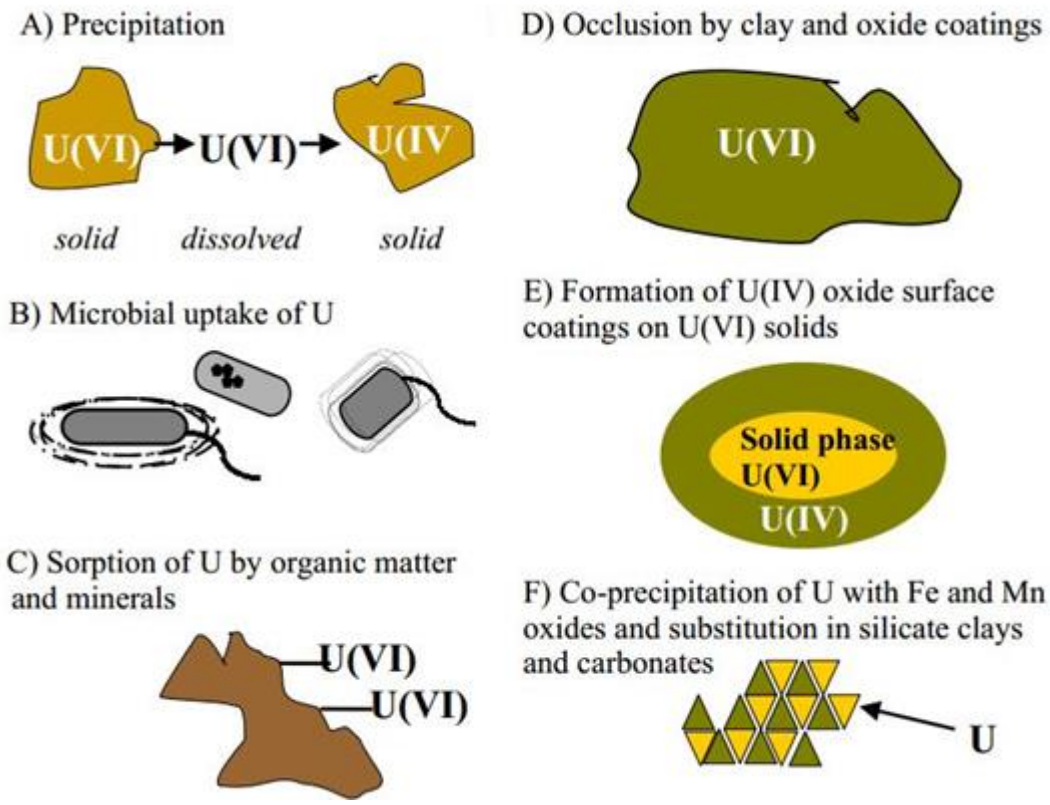


Figure IV-2 : A) Précipitation des phases U(VI) en U(IV) ; B) absorption ou adsorption microbienne d'U ; C) sorption d'U par la matière organique ou inorganique tels que les acides humiques et les oxydes de Fe ; D) occlusion d'U par des argiles ou par revêtement d'oxyde métallique ; E) formation d'oxydes d'uranium autour d'U(IV) solide ; F) co-précipitation d'U avec des minéraux silicatés et oxydes amorphes et cristallins (Duff *et al.*, 2002). Nous nous intéressons dans ce chapitre aux cas C), D) et F).

III. Techniques d'extractions des différentes phases minérales du sol et stratégie pour les sélectionner

Cette partie consiste à étudier les différentes méthodes d'extraction des phases secondaires évoquées précédemment et la stratégie à mettre en place pour les sélectionner.

A. Extractions des phases des sols et principaux verrous

1) Verrous concernant l'extraction des phases minérales

Les extractions sélectives visent principalement à séparer certaines catégories de phases du sol : les cations échangeables, la fraction acido-soluble (carbonates), les oxydes réductibles (fer et/ou manganèse, bien et/ou mal cristallisés), la fraction oxydante (dont la matière organique) et enfin les phases résiduelles. De nombreuses techniques d'extractions sélectives ont été mises au point (revues par ex. dans Clark *et al.*, 2000; Gleyzes *et al.*, 2002), ainsi que des extractions séquentielles permettant d'extraire au fur et à mesure des phases spécifiques dans les sols et les sédiments (par ex. Hall *et al.*, 1996b; Leleyter et Probst, 1999; Li *et al.*, 1995; Quevauviller *et al.*, 1994 ; Tessier *et al.*, 1979; Ure *et al.*, 1995). Toutefois, l'efficacité et la sélectivité des extractions de ces phases ont été très largement étudiées et les révèlent souvent incomplètes ou pas entièrement sélectives :

- La dissolution ou l'extraction des phases n'est pas complète et le taux d'extraction ou de dissolution peut varier suivant le temps de contact entre la solution extractante et le solide (par ex. Chao et Zhou, 1983; Dong *et al.*, 2001; Sahuquillo *et al.*, 1999; Tessier *et al.*, 1979),

- de nombreux extractants sont reconnus depuis longtemps comme pas complètement sélectifs, en attaquant d'autres phases comme les silicates (par ex. Chao et Zhou, 1983; Iyengar *et al.*, 1981; McKeague et Day, 1966),

- les grains de solides fins peuvent réagir préférentiellement lors d'une dissolution comparativement à des grains de même minéralogie mais de taille supérieure (par ex. Clark *et al.*, 2000; Larsen et Postma, 2001; Van Oorschot *et al.*, 2002),

- le rapport entre la masse d'échantillon et le volume de réactif affecte la sélectivité et le rendement de l'extraction (per ex. Claff *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 2001; Hall *et al.*, 1996a; Kaasalainen et Yli-Halla, 2003; Lee *et al.*, 2007; Leleyter et Probst, 1999; Miller *et al.*, 1986; Schultz *et al.*, 1998; Van Oorschot *et al.*, 2002; Xie et Dunlop, 1998).

Comme l'ont souligné Gleyzes *et al.* (2002), aucun extractant n'est idéal mais chacun doit être choisi suivant la minéralogie du sol et la phase à extraire.

2) Verrous concernant l'extraction des éléments U/Th/Ra

Dans le cas de nos travaux, une contrainte supplémentaire est à prendre en considération. En effet, une extraction incomplète de phase n'est pas forcément critique dans l'analyse des déséquilibres radioactifs, mais un fractionnement des éléments U/Th/Ra est particulièrement critique car il peut aboutir à des déséquilibres uniquement provoqués par l'extraction. Une extraction sans fractionnement est une condition *sine qua non* à l'étude des déséquilibres des séries de l'uranium ou du thorium dans ces phases. Au cours des extractions, le fractionnement peut intervenir principalement à cause de deux facteurs de risque : soit par la dissolution fortuite d'une autre phase, soit par des phénomènes de ré-adsorption et de précipitation des éléments U/Th et Ra mobilisés lors de l'extraction.

Ce premier facteur de risque est inhérent à la technique d'extraction mise en œuvre. Afin de tester différentes extractions sélectives, Bayon *et al.* (2002) ont utilisé les rapports isotopiques du strontium pour déterminer l'extractant le plus efficace et le plus sélectif dans le cas de leur étude (hydroxylamine 0,04M et 1M, ainsi qu'un mélange acide oxalique/oxalate d'ammonium). Tester directement un extractant sur des phases du sol à étudier est une méthode pour déterminer la sélectivité de l'extractant *a posteriori*.

Le deuxième facteur de risque consiste en une ré-adsorption des d'éléments traces. Ce phénomène a été observé lors des extractions par spikage, avec par ex. de 20 à 30 % du Cd et du Zn libérés de la fraction acido-soluble attaquée qui sont ré-adsorbés sur les oxydes (Ho et Evans, 2000). La ré-adsorption dépend à la fois de l'élément étudié et de l'extractant. Dans le cas de sédiments, Kheboian et Bauer (1987) ont montré que 90 % de Cu est re-adsorbé dans des sédiments quelle que soit l'extraction ($MgCl_2$, acétate de sodium, hydroxylamine-acide acétique, oxydants forts), alors que le Zn et le Pb sont récupérés à environ 60 % dans le cas de l'extraction à l'hydroxylamine-acide acétique. Les oxydes de fer et de manganèse sont justement les phases qui sont les plus susceptibles de ré-adsorber les éléments fraîchement extraits. Tipping *et al.* (1985) ont montré que le plomb extrait d'oxydes de Mn au sein d'un mélange d'oxyde de Mn et de Fe était partiellement transféré par ré-adsorption sur les oxydes de Fe. Dominik *et al.* (1983) ont constaté que le ^{210}Pb est extrait dans les quatre premières étapes de l'extraction séquentielle alors que son élément fils (^{210}Po) n'est extrait que lors de la dernière extraction des phases résiduelles, mettant en avant la ré-adsorption du ^{210}Po lors des différentes extractions sélectives. Les ré-adsorptions de métaux et d'éléments traces ont

donc été observées à de nombreuses reprises lors d'extractions, aussi bien sur des sédiments que sur des sols (Gruebel *et al.*, 1988; Luoma et Bryan, 1978; Miller *et al.*, 1986; Rendell *et al.*, 1980; Samanidou et Fytianos, 1987). L'ajout d'EDTA (Schultz *et al.*, 1998) ou de citrate de sodium (Lucey *et al.*, 2007) a une capacité à réduire la ré-adsorption de l'uranium ou du plutonium. Cependant, l'utilisation de ces complexants peut entrainer d'autres freins : i) l'extraction d'oxydes d'aluminium avec du tricitrate de sodium (méthode Tamura) par exemple est effectuée à un pH de 7,3, un pH haut qui favorise généralement l'adsorption d'U et de Th (écartant l'extraction des oxydes d'aluminium pour notre étude), ii) ces complexants forts peuvent attaquer des phases non ciblées.

B. Protocole mis en œuvre pour sélectionner une méthode d'extraction

Il est primordial de tester préalablement l'efficacité de la technique d'extraction avant de l'appliquer au sol étudié, que ce soit sur les phases d'oxydes ou argileuses.

Pour cela nous avons choisi de tester une sélection d'extractants sur une sélection d'oxydes dont les concentrations initiales en U, Th et Ba sont connues. Des oxydes de fer et de manganèse, bien et mal cristallisés, dopés en éléments U, Th, et Ba ont été synthétisés. Le Ba a été utilisé comme analogue au Ra, car il est plus aisé de s'en procurer et de l'analyser. La synthèse d'oxydes d'aluminium dopés a été tentée mais n'a pas aboutie. Ces tests permettront dans un premier temps d'étudier la sélectivité et l'efficacité des extractants afin de savoir à quel taux ils dissolvent les oxydes. Ils permettront aussi de savoir si ces extractions provoquent des fractionnements en U, Th et Ba.

Le but n'est pas forcément d'extraire la totalité d'une phase, mais de l'extraire exclusivement et sans fractionnement chimique.

Des tests d'extraction sur des biotites, minéraux contenant de fortes teneurs en U et Th, permettront de valider la sélectivité de certains extractants. La méthode optimale retenue pour l'extraction des phases d'oxy-hydroxydes de fer et oxydes de manganèse sera appliquée sur deux horizons d'un des profils de Breuil. L'ensemble des expériences menées dans ce chapitre est résumé dans le §IV, Tableau IV-2.

Des argiles seront traitées à l'eau oxygénée, préalable indispensable à leur extraction du sol, pour savoir si ce traitement provoque un fractionnement U/Th et donc si cette phase peut être extraite.

IV. Propriétés des matériaux étudiés

A. Extractants

Cette partie résume les choix d'extractants qui seront testés sur des oxydes synthétiques de fer et de manganèse dopés en U/Th/Ba (détaillés par la suite) afin d'évaluer leur sélectivité et les fractionnements U/Th/Ba qu'ils peuvent provoquer.

1) Extraction des éléments facilement échangeables

Les éléments que nous proposons d'extraire lors de cette procédure sont les espèces adsorbées par de faibles interactions électrostatiques et pouvant être libérées par échange d'ions grâce à la force ionique de l'extractant. Les réactifs couramment utilisés sont des sels comme par ex. $CaCl_2$, NH_4Cl, $BaCl_2$, NH_4OAc (Roger, 1986). L'extractant le plus utilisé est le $MgCl_2$ car il combine l'ion bivalent Mg qui a une forte capacité d'échange, et les ions chlorures qui ont une faible capacité de complexation ; cette extraction présente le désavantage de provoquer de légères dissolutions de carbonate ou d'oxydes de manganèse mais n'attaque pas les silicates (revue dans (Clark *et al.*, 2000; Gleyzes *et al.*, 2002)). Les chlorures peuvent amener à surestimer la quantité de cations adsorbés (revue dans (Leleyter et Baraud, 2005)) et pour ces raisons, Leleyter et Probst (1999) ont choisi comme extractant pour les phases échangeables le nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$ 1M. Afin de réduire les phénomènes d'adsorption, le pH habituellement neutre est aussi réduit à 5.

2) Extraction des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Les oxydes de fer et de manganèse peuvent être dissous en contrôlant le pH et le potentiel redox des réactifs. Les réactifs les plus efficaces sont ceux pouvant à la fois réduire et complexer les ions libérés à la fois les majeur et les traces dans notre cas. L'acide oxalique et l'hydroxylamine sont largement utilisés avec des temps de réaction, des pH, et l'addition de certains agents complexant variant suivant les méthodes (revue dans (Clark *et al.*, 2000; Gleyzes *et al.*, 2002)).

Oxalate/oxalate d'ammonium (oxalate)

Une des extractions choisies pour extraire les oxydes de fer mal cristallisés et les oxydes d'aluminium comprend une solution d'ammonium oxalique $C_2O_4(NH_4)_2$ et d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) 0,2M à pH3 dans le noir. L'ion oxalate se complexe aux sites hydroxyles et, sous l'action des ions H^+, enclenche la dissolution des oxy-hydroxydes. Ce réactif est spécifique aux phases de fer amorphes avec un faible degré de cristallinité et de fer complexé à la matière organique (Chao et Zhou, 1983) et permet aussi d'extraire les allophanes (Fey et LeRoux, 1977; Higashi et Ikeda, 1974; McKeague et Day, 1969). Le mélange de l'acide oxalique à de l'oxalate d'ammonium, sa base conjuguée, confère à la solution d'extractant les propriétés de solution tampon, c'est-à-dire qui tend à maintenir le pH constant quelles que soient les réactions. De plus, l'oxalate a la propriété de complexer l'U (Razik *et al.*, 1989), le Th (Erten *et al.*, 1993), et le Ba (Sekine *et al.*, 1966). Cette extraction n'attaque que légèrement des silicates comme la vermiculite et la montmorillonite, respectivement à hauteur de 0,2 et 0,5 % (Hodges et Zelazny, 1980). Il y a habituellement peu de réactivité vis-à-vis de la goethite et de la magnétite (des oxydes de fer bien cristallisés), cependant l'hématite peut être significativement dissoute (dissolution de l'ordre de 20 % après 4 h dans des conditions similaires) (Chao et Zhou, 1983). Les oxydes de manganèse comme l'hausmannite synthétique et la rhodochrosite sont en grande partie, ou complètement, dissous par le mélange acide oxalique/oxalate d'ammonium (Mendelovici et Sagarzazu, 1991). La pyrolusite et la manganosite sont plus résistantes, mais une fois broyées elles sont en partie attaquées (Mendelovici et Sagarzazu, 1991).

Oxalate à chaud

Sous la catalyse de la lumière et de la chaleur, une solution d'oxalate/oxalate ammonium, seule ou en présence d'un ligand supplémentaire (acide ascorbique, acétate), a la propriété de dissoudre les oxydes de fer mal cristallisés et bien cristallisés (lepidocrocite, maghemite, goethite) (revue dans (Clark *et al.*, 2000; Gleyzes *et al.*, 2002)). L'extraction conjointe d'oxydes d'Al a été mentionnée pour ces extractions (Shuman, 1989).

Hydroxylamine

L'hydroxylamine acidifiée ($NH_2OH{\cdot}HCl$, 0,25M) est aussi choisie pour l'extraction d'oxydes de fer (Tack *et al.*, 2006), donnant une meilleure sélectivité vis-à-vis des oxydes de fer bien

cristallisés comme la magnétite (Chao et Zhou, 1983), mais son action produit une dégradation considérable des vermiculites (Iyengar *et al.*, 1981). L'hydroxylamine acidifiée est généralement utilisée pour l'extraction totale des oxydes de manganèse car elle réduit le Mn^{4+} insoluble en Mn^{2+} soluble (Arunachalam *et al.*, 1996; Dong *et al.*, 2001; Leleyter et Probst, 1999; Shuman, 1982). Préparée dans une solution de 0,01M HNO_3 (pH2) l'hydroxylamine dissout 85 % des oxydes de manganèse contre 5 % des oxydes de fer dans les sédiments (Bayon *et al.*, 2002; Chao, 1972).

Hydroxylamine à chaud

Un mélange d'hydroxylamine et d'acide (acétique ou HCl) à chaud solubilise aussi bien les oxydes de manganèse que les oxydes de fer. Nous avons choisi le mélange hydroxylamine et acide acétique à chaud (90°C) pour solubiliser l'ensemble des oxydes (Chester et Hughes, 1967; Tessier *et al.*, 1979).

HCl

Une solution de HCl 1N a la capacité de dissoudre les oxydes de fer et de manganèse (Steinmann et Stille, 1997; Stille *et al.*, 2009) et présente l'avantage d'être suffisamment acide pour empêcher la ré-adsorption d'éléments.

B. Propriétés des oxydes et oxy-hydroxydes de fer et de manganèse testés

Deux oxydes de fer et deux oxydes de manganèse (mal et biens cristallisés à chaque fois) ont été choisis suivant leur abondance dans les sols. Ceci dans le but, dans un premier temps, de les synthétiser en les dopant en U/Th/Ba (le Ba étant utilisé comme analogue au Ra). Dans un second temps, il s'agit de tester leur dissolution ainsi que les fractionnements possibles en U/Th/Ba lors des extractions sélectives sélectionnées ci-dessus.

1) Les oxydes de fer : la goethite et la ferrihydrite

La ferrihydrite est un oxy-hydroxyde de fer à surface spécifique très élevée (150-300 $m^2.g^{-1}$), de formule générale Fe(O,OH) ou $Fe_5HO_8.\ 4H_2O$, qui précipite sous forme de revêtements ou dans des interstices des sols (Blume, 1988; Jambor et Dutrizac, 1998). La structure exacte de

la ferrihydrite n'est pas encore communément admise, mais le terme d'amorphe n'est plus reconnu.

La goethite (α-FeO(OH)) est un oxy-hydroxyde de fer des plus répandus car le plus stable thermodynamiquement à température ambiante. De structure orthorhombique, c'est un oxyde bien cristallisé avec une surface spécifique de l'ordre de 90 $m^2.g^{-1}$ (Cornell et Schwertmann, 1996).

2) Les oxydes de manganèse : la birnessite et la vernadite

La birnessite est un phyllomanganate composé de couches de structures généralement hexagonales ou tricliniques en fonction du pH (Drits *et al.*, 1997; Jones et Milne, 1956). La vernadite est un analogue désordonné de la birnessite caractérisé par un empilement turbostratique des feuillets et aux grains de taille nanométrique (Grangeon *et al.*, 2012; Villalobos *et al.*, 2003). Son analogue synthétique est le δ-MnO_2 (Giovanoli *et al.*, 1970; Post, 1999).

Ces oxydes sont les plus courants dans les nodules océaniques (Burns et Burns, 1979; Crerar et Barnes, 1974), les sédiments de lac (Bodeï *et al.*, 2007) et les sols (Dixon et Skinner, 1992; Isaure *et al.*, 2005; Manceau *et al.*, 2003; Palumbo *et al.*, 2001; Post, 1999). Ces phases sont également les plus représentatives des oxydes biogéniques issus de l'activité des micro-organismes (Bargar *et al.*, 2009; Villalobos *et al.*, 2005; Villalobos *et al.*, 2006; Villalobos *et al.*, 2003).

C. Minéraux silicatés

1) Biotites

Afin de tester la dissolution potentielle des minéraux silicatés riches en fer, mais aussi en éléments U et Th, lors des extractions décrites ci-dessus, des biotites "modèles" provenant de Bancroft (Ontario, Canada) et des biotites provenant du granite du site de Breuil ont été sélectionnées. Ces dernières proviennent de l'intérieur d'un bloc du granite à grain grossier (bloc 1) dont les parties externes altérées ont été enlevées. La biotite est un phyllosilicate de type 2:1, c'est-à-dire composé de 2 feuillets tétraédriques et 1 feuillet octaédrique, et dont l'espace interfoliaire est occupé par du potassium (Figure IV-3).

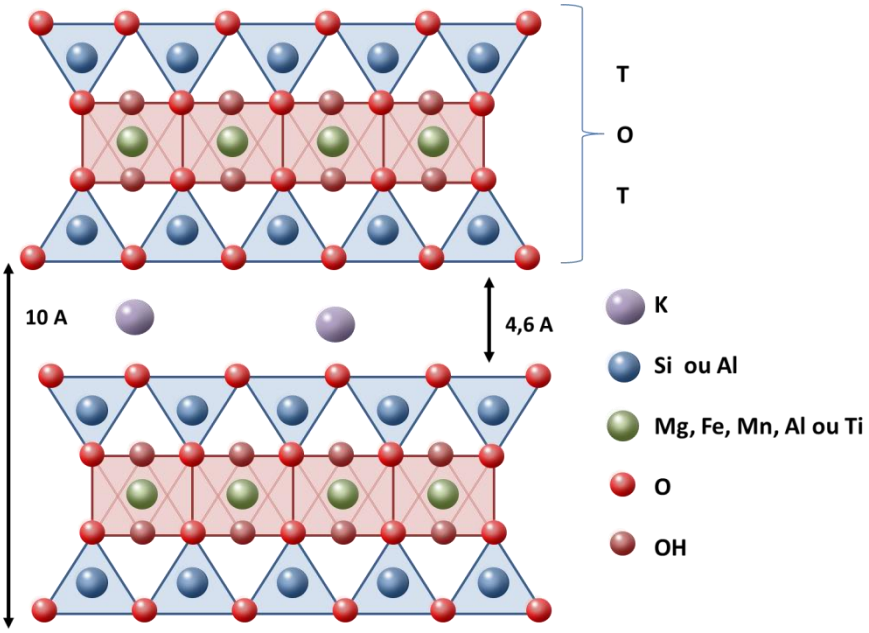


Figure IV-3 : Schéma idéalisé d'une biotite.

La biotite du granite de Breuil utilisée pour les tests d'extractions est la même que celle analysée lors de la série d'analyses de biotites du profil N-Cg (Chapitre V). Cette biotite est pure à 92 % et les 8 % restant sont composés de quartz alors que la biotite de Bancroft est pure. Leurs compositions respectives mettent en avant des compositions légèrement plus importantes en aluminium et fer dans la biotite de Breuil (Tableau IV-1).

Biotite	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	Th	U
Breuil	43	18.9	4.22	0.1	19.00	0.50	2.40	0.70	7.20	102.26	30.34
Bancroft	41	10.9	18.9	n.a.	10.05	0.27	2.28	0.41	9.46	148.00	45.00

Tableau IV-1 : Compositions des biotites étudiées en pourcentage d'oxydes ; le Th et l'U sont en $\mu g.g^{1}$.

2) Argiles

Les mêmes argiles ont été utilisées pour examiner 1) l'impact des extractants préalablement choisis sur des argiles présentes dans le sol à étudier et 2) l'impact potentiel du protocole de destruction de la matière organique du complexe argilo-humique.

Trois argiles commerciales différentes ont été utilisées : kaolinite, montmorillonite et illite.

a) Kaolinite (0,1-0,4 µm)

Argile de type 1:1 (Figure IV-4), la kaolinite est issue de l'altération de l'albite et de la biotite dans les sols de Breuil. La kaolinite est choisie parce que c'est une argile commune et que les

horizons profonds du site de Breuil en présentent de fortes teneurs. Le potentiel d'adsorption de l'uranium par la kaolinite a été montré par plusieurs études (Guerra *et al.*, 2010; Křepelová *et al.*, 2006; Payne *et al.*, 2004), notamment en présence d'acides humiques (Wang *et al.*, 2010). Cette même propriété a été étudiée conjointement avec le thorium (Kaplan et Serkiz, 2001). Spyridakis *et al.* (1967) ont observé la transformation de la biotite en kaolinite sous l'influence de conifères et de feuillus par exemple. Dans le cadre d'une étude sur l'effet du changement de la végétation sur le sol, l'évolution de la kaolinite peut être un levier de compréhension important de la dynamique du sol de Breuil.

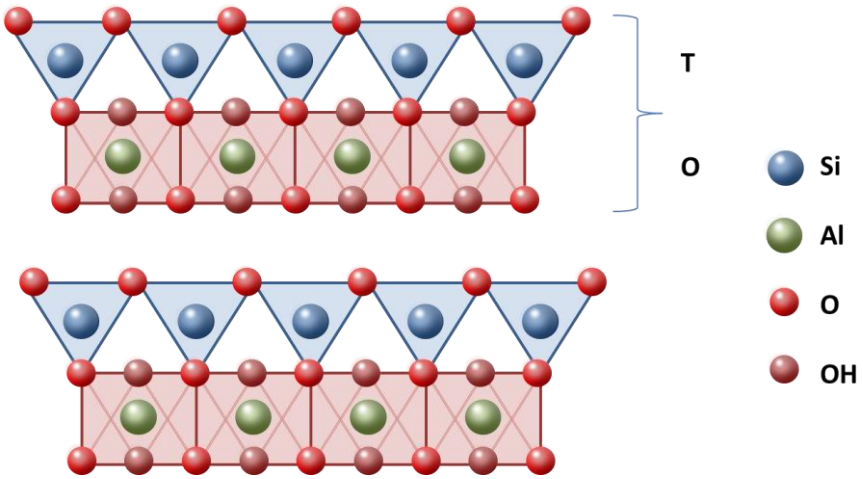


Figure IV-4 : Schéma idéalisé d'une kaolinite.

b) Illite du Puy

L'illite est une argile de type 2:1 (Figure IV-5). Sur le site de Breuil, elle est issue de l'altération de la muscovite et évolue en vermiculite en perdant du potassium (Mareschal, 2008). La Figure IV-6 résume l'origine de la kaolinite et de l'illite au sein des sols de Breuil. La fraction fine des sols du bloc 1 de Breuil est enrichie en illite. L'illite étudiée est une illite du Puy.

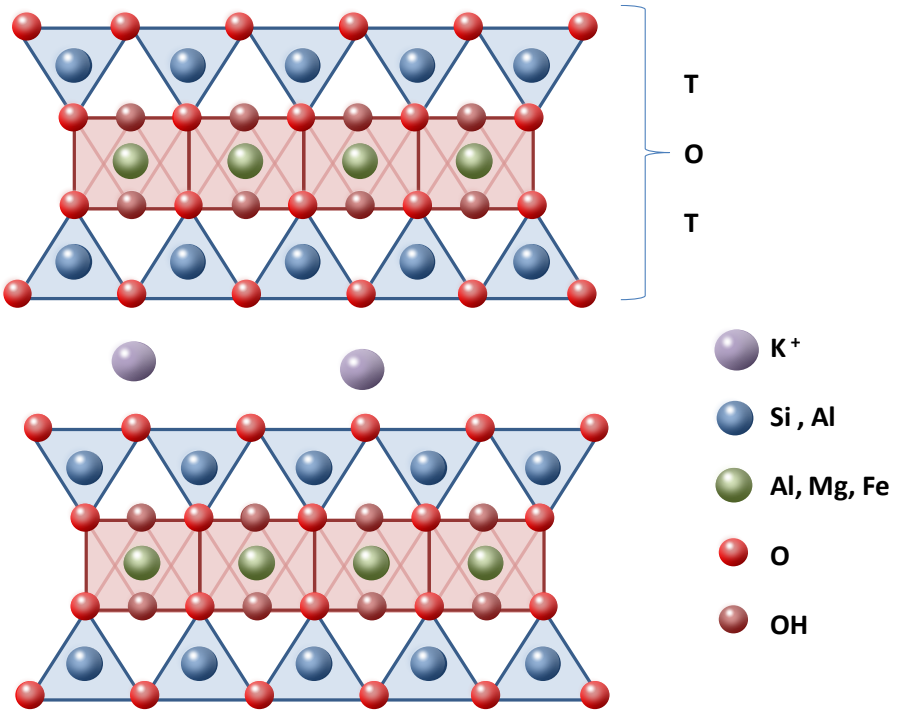


Figure IV-5 : Schéma idéalisé d'une illite.

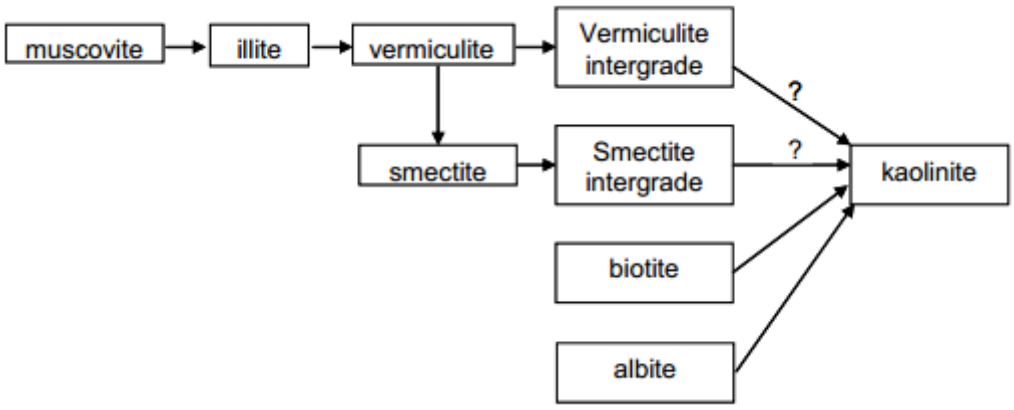


Figure IV-6 : Représentation schématique des réactions de transformation et de précipitation des minéraux au droit du bloc 1 du site de Breuil (Mareschal, 2008).

c) Montmorillonite du Wyoming

La présence de montmorillonite n'est pas avérée dans les sols de Breuil. Cependant, ses propriétés en font une argile intéressante à étudier. En effet, la montmorillonite est de la famille des argiles expansibles de type 2:1 dont les substitutions dans la couche octaédrique lui confèrent des charges permanentes (typiquement Mg^{2+}, Fe^{2+} ou Mn^{2+} pour Al^{3+}). La capacité d'adsorption de l'uranium par la montmorillonite a été largement étudiée (Hyun *et al.*, 2001; Kowal-Fouchard *et al.*, 2004; McKinley *et al.*, 1995; Pabalan et Turner, 1997; Schlegel et Descostes, 2009), y compris en présence d'acides humiques (Campos *et al.*, 2013).

Opération	Phase		Extractant / Traitement
Test sur la sélectivité et le fractionnement provoqué par divers extractants ou traitements	**Oxydes**	Oxydes de fer bien et mal cristallisés	Goethite Ferrihydrite	Oxalate à froid Oxalate à chaud HCl $Mg(NO_3)_2$ Hydroxylamine à froid
		Oxydes de manganèse bien et mal cristallisés	Birnessite δ-MnO2	
	Minéraux silicatés	Biotites	De Breuil De Bancroft	Application des extractions optimales suivant les résultats précédents : oxalate à froid et à chaud
		Argiles	Kaolinite Illite Montmorillonite	Eau oxygénée, oxalate à froid et à chaud
Application des extractions optimales suivant les résultats précédents	**Sol**	Horizons de sol N-Fg	25-40 cm & 85-100 cm	Application des extractions optimales suivant les résultats précédents : oxalate à froid

Tableau IV-2 : Résumé des tests d'extractions sur des oxydes et des biotites, des tests de traitement des argiles en vue de leur application sur des échantillons de sol.

V. Synthèse et caractéristiques des oxydes dopés en radioéléments

A. Synthèse des oxydes

Différents minéraux ont été synthétisés dans le but de tester leur dissolution avec une série de solutions d'extractants, mais surtout l'absence de fractionnement entre les éléments U/Th/Ba qui y sont intégrés (co-précipités, adsorbés). Le baryum a été utilisé comme analogue du radium. L'ensemble des synthèses sont résumées dans le Tableau IV-3.

Une solution (= solution (0)) d'U/Th/Ba est préparée à environ 1 ppm dans une matrice de HNO_3 1N à partir de solutions standards Ventron, Alfa Products.

1) Synthèse de ferrihydrite

Cet oxyde de fer mal cristallisé a été préparé selon le protocole de Cornell et Schwertmann (1996).

1. Les solutions suivantes sont préparées : (1) 18,44 g de KOH dans 330 ml d'eau ultra pure, (2) 20,29 g de $Fe(NO_3)_3$ ¤ $9H_2O$ dans 500 ml d'eau ultra pure.
2. La solution (3) est préparée en ajoutant 4 ml de la solution de radioéléments (0) dans la solution de $Fe(NO_3)_3$ (2) sous agitation.
3. La solution (1) est ajoutée au goutte à goutte sous agitation à la préparation précédente (3) sous contrôle du pH. Il se forme un précipité rouge/brun et l'ajout de la solution (1) est arrêté quand le pH 7,2 est atteint (ce qui représente près de 250 ml de la solution (1)).
4. Après décantation, le surnagent est jeté et 3 cycles de lavage à l'eau ultra pure sont réalisés (40 min d'agitation puis 20 min de centrifugation (4000 $tr.min^{-1}$)).
5. Puis 6 cycles de lavages avec une solution de NaCl 0,1N sont réalisés (40 min d'agitation puis 20 min de centrifugation (4000 $tr.min^{-1}$)).
6. Puis 6 cycles de lavages à l'eau ultra pure sont réalisés (40 min d'agitation et 20 min de centrifugation (4000 $tr.min^{-1}$)).
7. Le précipité est remis en suspension dans de l'eau ultra pure pour être stocké au réfrigérateur.

2) Synthèse de goethite

Cet oxyde de fer bien cristallisé a été préparé selon le protocole de Cornell et Schwertmann (1996) et Liu *et al.* (2009).

1. Les solutions suivantes sont préparées : (1) 50,49 g de KOH dans 180 ml d'eau ultra pure, (2) 40,09 g de $Fe(NO_3)_3$ ¤ $9H_2O$ dans 100 ml d'eau ultra pure.
2. La solution (3) est préparée en ajoutant 8 ml de la solution de radioéléments (0) dans la solution de $Fe(NO_3)_3$ (2) sous agitation.
3. La solution (1) est ajoutée au goutte à goutte à la préparation précédente (3) sous agitation : il se forme un précipité rouge.
4. Cette suspension est mise à l'étuve à 70°C pendant 70 h, le précipité devient jaune.
5. Après décantation, le surnagent est jeté et un cycle de lavage est réalisé avec une solution de NaCl 0,1N (15 min d'agitation puis 20 min de centrifugation (4000 $tr.min^{-1}$)).
6. Puis 14 cycles de lavages à l'eau ultra pure sont réalisés (40 min d'agitation puis 20 min de centrifugation (4000 $tr.min^{-1}$)).
7. Le précipité est remis en suspension dans de l'eau ultra pure pour être stocké au réfrigérateur.

3) Synthèse de birnessite

Ce phyllomanganate résulte de la déshydratation de la busérite ($Na_{0,3}MnO_2nH_2O$). Cette dernière a été synthétisée selon le protocole décrit par Giovanoli *et al.* (1970).

1. Un litre d'eau ultra pure est mis à bouillir pendant environ 2 h afin de préparer les solutions suivantes exemptes de CO_2 dissous : (1) 55,30 g NaOH dans 250 ml et (2) 19,9 g $MnCl_2$¤$4H_2O$ dans 320 ml.
2. La solution (2) est dopée en U/Th/Ba en y ajoutant 4 ml de la solution (0) : = solution (4).
3. La solution de $MnCl_2$ dopée (4) est ajoutée au goutte-à-goutte à la solution d'hydroxyde de sodium (1) sous forte agitation. Un précipité blanc de pyrochroïte apparaît.
4. Ce mélange est placé sous bullage d'oxygène pendant environ 4 h à un débit de 4 $l.min^{-1}$ afin d'oxyder la pyrochroïte en busérite.

5. Puis le mélange est mis à l'étuve à 90°C pendant au moins 24 h.
6. Le mélange est centrifugé (20 min, 4000 tr.min^{-1}) et le surnagent est jeté.
7. Ensuite 15 cycles de lavage à l'eau ultra pure sous agitation (15 min) et de centrifugation (20 min, 4000 tr.min^{-1}) sont effectués (le surnagent est jeté et remplacé par de l'eau ultra pure lors de chaque lavage).
8. Le précipité est remis en suspension dans de l'eau ultra pure et stocké au réfrigérateur.

4) Synthèse de δMnO$_2$

Ce phyllomanganate mal cristallisé est un analogue synthétique du minéral naturel vernadite, et considéré comme un équivalent turbostratique de la birnessite (Villalobos *et al.*, 2006). Il a été synthétisé selon le protocole décrit par Villalobos *et al.* (2003).

1. Les solutions suivantes sont préparées à partir d'eau ultra pure bouillie et dégazée : (1) 7,06 g de NaOH dans 360 ml d'eau ultra pure, (2) 9,98 g de $KMnO_4$ dans 320 ml d'eau ultra pure et (3) 18.93 g de $MnCl_2$¤$4H_2O$ dans 320 ml d'eau ultra pure.
2. La solution de $KMnO_4$ (2) est ajoutée doucement à la solution de NaOH (1) sous agitation : = solution (4).
3. La solution de $MnCl_2$ (3) est ajoutée au goutte à goutte (3 ml.min^{-1}) sous agitation à la préparation précédente (4). En même temps 5 ml de la solution d'U/Th/Ba (0) sont ajoutés. Un précipité brun se forme.
4. Après décantation, le surnagent est jeté et 5 cycles de lavage - centrifugation avec NaCl 1N sont réalisés.
5. Puis 4 cycles de lavages - centrifugation avec de l'eau ultra pure sont réalisés.
6. Le précipité est remis en suspension avec une solution NaCl 1N pour être stocké au réfrigérateur.

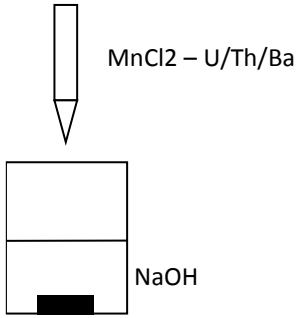
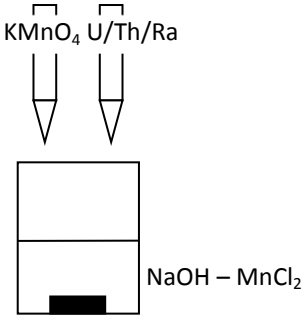
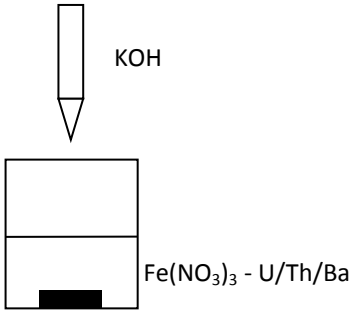
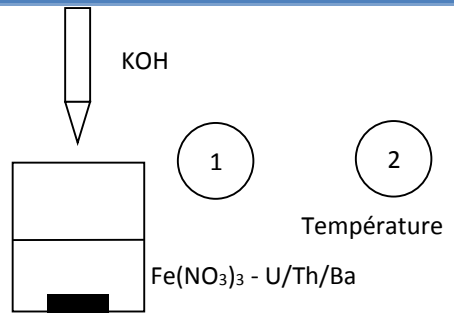
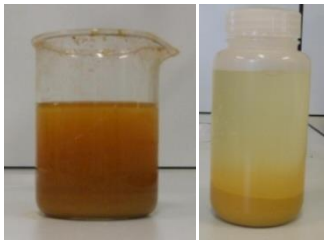
Birnessite	δMnO2	Ferrihydrite	Goethite
			
			 Ferrihydrite t =0 / Goethite t=+2h (70°C)  Goethite t=+6h / Goethite t=+60h

Tableau IV-3: Synthèses des oxydes dopés en U/Th/Ba.

B. Caractérisation des oxydes

La nature et la pureté des différents oxydes synthétiques dopés ont été caractérisées par diffraction des rayons X, MEB et analyses chimiques.

1) Diffraction des rayons X (DRX)

Après un léger broyage, les oxydes ont été analysés par diffraction des rayons X : les diffractogrammes sont présentés en Annexe (Partie 2, A) et les résultats sont repris dans le Tableau IV-4.

	Pics caractéristiques mesurés	Identification RX
Oxydes de fer		
Bien cristallisé	1,72 - 2,45 - 2,69 - 4,49 Å	Goethite
Mal cristallisé	1,96 - 2,21 - 2,5 Å	Ferrihydrite *et présence probable de* $FeCl_3$
Oxydes de manganèse		
Bien cristallisé	2,43 - 2,51 - 3,57 - 7,14 Å	Birnessite *et Hausmannite possible*
Mal cristallisé	2,46 - 1,42 - (2,2) Å	δ-MnO_2

Tableau IV-4 : Caractérisation des oxydes par rayons X.

Le diffractogramme RX indique très clairement la présence de goethite pure. La présence résiduelle potentielle de ferrihydrite (la goethite issue de la recristallisation de la ferrihydrite), serait inférieure à 5 % (limite de détection).

La ferrihydrite étant un oxyde très mal cristallisé, il n'y a pas de pics très caractéristiques et la présence de $FeCl_3$ est suspectée. Cette contamination est possible car la ferrihydrite synthétisée a été lavée avec une solution de NaCl lors de l'étape de purification. Cependant cette hypothétique présence n'est pas problématique pour les futures extractions en U/Th/Ba.

La birnessite est bien caractérisée par DRX, mais de l'hausmannite (Mn_3O_4) a aussi été détectée notamment par des pics à 2,487 et 2,768 Å (Ardizzone *et al.*, 1998). Ce minéral se forme en même temps que la birnessite et est caractérisé par un degré d'oxydation plus faible (Cornell et Giovanoli, 1988; McKenzie, 1971). L'hausmannite est un oxyde bien cristallisé, sa présence en faible quantité ne change pas la propriété générale du mélange.

Le δ-MnO_2 est l'analogue synthétique de la vernadite (Giovanoli *et al.*, 1970; Post, 1999) ; c'est un oxyde faiblement cristallisé. Le programme de recherche RX indique la présence possible de birnessite par un pic commun à 2,43 Å, mais sa très faible intensité ainsi que l'absence d'autres pics bien caractéristiques écartent la possibilité de présence d'un oxyde bien cristallisé.

2) Images MEB

La ferrihydrite n'a pas été observée au MEB. La goethite se présente sous forme d'aiguilles d'environ 300 µm (Figure IV-7.A), ce qui est cohérent avec la littérature (revue dans Kosmulski et Maczka (2004)).

La birnessite se présente sous forme de particules octaédriques d'environ 4 µm de large qui correspondent aux dimensions rapportées dans la littérature (Post, 1999; Villalobos *et al.*, 2003) (Figure IV-7.B). L'hausmannite, détectée par DRX et se présentant normalement sous forme d'agrégats sphériques d'un diamètre moyen de 0,20 µm (Kirillov *et al.*, 2009; Peña *et al.*, 2007) n'est pas visible sur l'échantillon testé. L'observation au MEB confirme les données DRX pour la birnessite, et l'hausmannite est certainement présente en très faible quantité.

La cristallinité du δ-MnO_2 est définie comme pauvre (Post, 1999) et l'image issue de la microscopie confirme les données DRX (Figure IV-7.C).

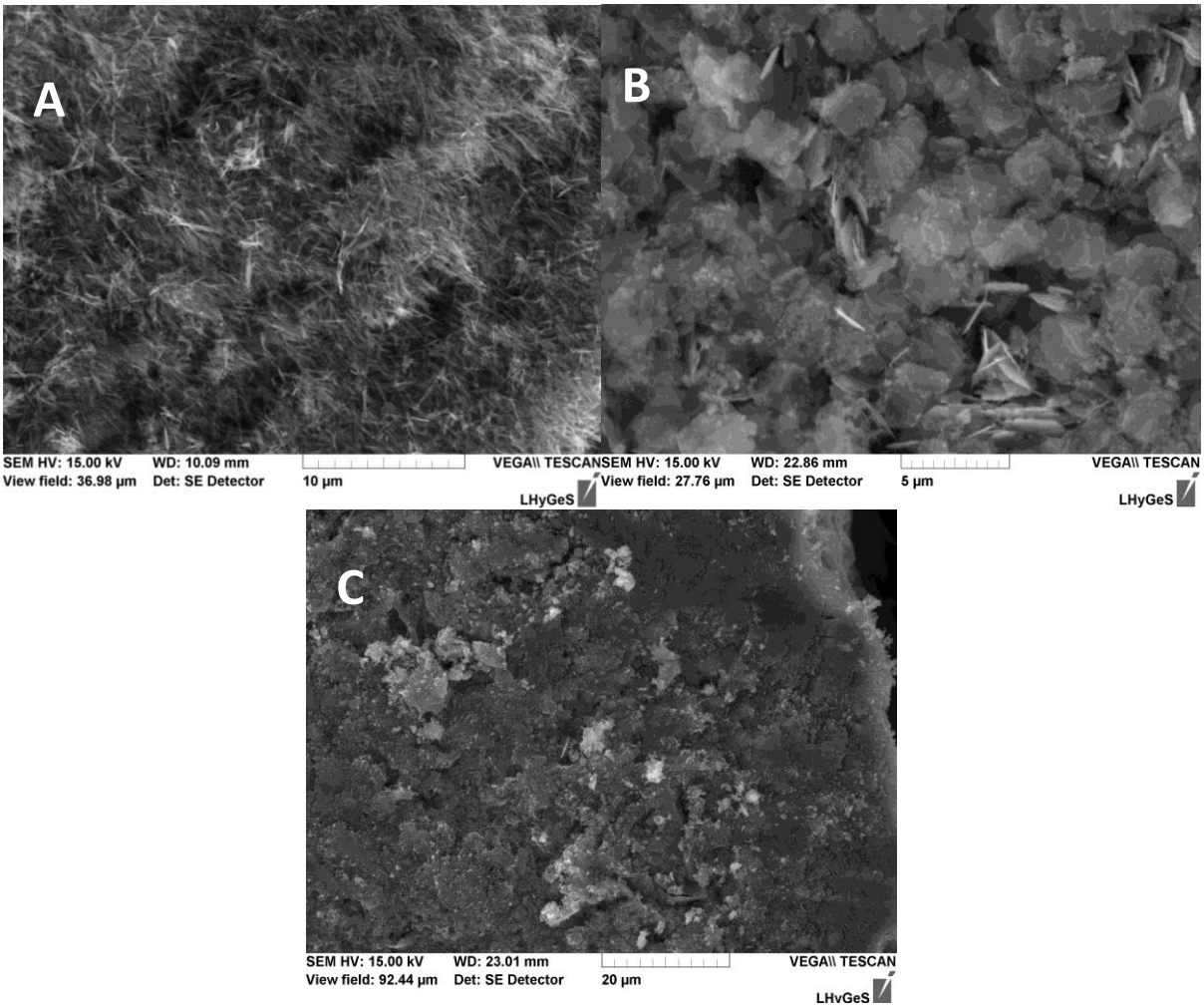


Figure IV-7 : Images de microscopie à balayage électronique de A) goethite, B) birnessite, C) δ-MnO_2.

3) Composition chimique des oxydes

Les oxydes synthétisés ont été conservés en suspension dans de l'eau ultra pure à 5°C et dans un mélange eau ultra pure/NaCl pour le δ-MnO_2. Cette condition de stockage permet d'éviter au δ-MnO_2 de se transformer progressivement en cryptomelane ou en manjiroite (Villalobos *et al.*, 2003). Le maintien en suspension des oxydes permet de mieux conserver les oxydes et de pouvoir prélever une suspension qui, une fois séchée, est plus pratique et précise à peser. Les teneurs en Ba, Th, U, Fe et Mn sont résumées dans le Tableau IV-5.

	Date de mesure	Ba	Th	U	Fe	Mn
Goethite	Jan-11	1,73	0,93	0,48	629	/
Ferrihydrite		1,02	1,26	1,05	553	/
δ-MnO_2		6,11	0,35	0,35	/	565
Birnessite		6,94	0,61	0,03	/	580

Tableau IV-5 : Teneurs en Ba, Th et U ($\mu g.g^{-1}$) ainsi qu'en Fe et Mn ($mg.g^{-1}$) des oxydes synthétisés lors d'une mesure effectuée en janvier 2011.

C. Tests d'extractions sur les oxydes

Des blancs et des tests de procédures ont été effectués et sont présentés en Annexe (Partie 1, A). Le lavage systématique des oxydes avant les opérations d'extraction (par un rinçage à l'eau) permet d'enlever toutes traces d'éléments U/Th/Ba qui ont pu être échangées entre les solides et la solution au fur et à mesure du temps. L'ensemble des données d'extraction est récapitulé en Annexe (Partie 2).

Les premières extractions sélectives ont été réalisées avec des rapports solide/liquide de 4 mg d'oxydes purs par ml d'extractant. Ce rapport est particulièrement élevé car le protocole classique d'extraction à l'acide oxalique/oxalate d'ammonium est de 25 mg de sol total par ml d'extractant (Collignon *et al.*, 2012). La proportion totale en oxydes de fer mesurée par fusion alcaline dans les sols étudiés étant comprise entre 2 et 3 %, le rapport maximum oxyde de fer/extractant sera donc de 0,75 mg/ml lors du lessivage d'un sol. Ce choix a été délibéré afin de se mettre dans une situation défavorable : une concentration en oxyde plus importante dans l'extractant limite sa dissolution. Par la suite, des tests avec des rapports de 1 mg/ml ont été réalisés pour se rapprocher des conditions d'extraction du sol de Breuil. Malgré cela, que les conditions de lessivage d'oxydes purs seront toujours différentes de celles régnant lors du lessivage d'un sol (présence de matière organique, granulométrie des oxydes, cristallinité de ces derniers etc.), ce qui implique une certaine réserve de représentativité par rapport aux résultats obtenus. L'ensemble des tableaux de données est reporté en Annexe (Partie 2, B).

D. Tests d'extractions sélectives sur oxydes synthétiques

1) Analyses chimique des oxydes et des extractions d'oxydes

La détermination en éléments traces et majeurs de chaque oxyde a été réalisée après dissolution totale d'environ 40 mg de chaque oxydes dans un mélange d'HCl/HNO_3 bidistillés

1,5/1,5 ml. Les oxydes sont dissous en quelques minutes à une heure puis analysés par ICP-MS et ICP-AES.

2) Préparation des échantillons

Environ 40 mg de chacun des quatre oxydes sont introduits dans des tubes à fond conique (BD Falcon® PP conique 12 ou 50 ml jetable). Pour cela, les différents minéraux conditionnés dans de l'eau ultra pure ou des solutions de NaCl sont prélevés, lavés à l'eau et séchés à 30°C pendant environ 72-96 h avant d'être pesés précisément. Les volumes d'extractants introduits ($Mg(NO_3)_2$, oxalate, hydroxylamine, HCl ; décrits au paragraphe suivant) sont d'environ 10 et 40 ml afin d'obtenir un rapport solide-solution égal à 4 ou 1 mg/ml suivant la série de tests réalisée. Les tubes sont ensuite placés sur un agitateur. Une fois le temps d'agitation souhaité passé, les tubes sont centrifugés (10 min, 4000 $tr.min^{-1}$). Le surnageant est filtré à 0,45 µm (Ministart-RC25 cellulose/PP), puis acidifié avec du HNO_3 15N bidistillé en ajustant le volume suivant le volume d'extractant utilisé. Dans certains cas, les résidus ont été récupérés pour analyse par diffraction des rayons X.

3) Extractions

- Les extractions des cations échangeables ont été réalisées sur des durées de 1, 2 et 4 h avec une solution de $Mg(NO_3)_2$ 1N à température ambiante (Leleyter et Probst, 1999).

- Les extractions « oxalate à froid » ont été réalisées sur des durées de 1, 2 et 4 h avec une solution de $H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$-0,2M à pH 3 à température ambiante et à l'abri de la lumière (Tamm, 1922).

- Les extractions « oxalate à chaud » ont été réalisées à la lumière pendant 30 min à 80°C, avec une solution de $H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$-0,2M et 0,1M d'acide ascorbique (Leleyter et Probst, 1999).

- Les extractions à l'hydroxylamine à froid ont été réalisées avec une solution de $NH_2OH¤HCl$ 0,1M pH 2,5 pendant 30 min et 1 h (Leleyter et Probst, 1999).

- Les extractions à l'hydroxylamine à chaud ont été réalisées avec une solution de $NH_2OH¤HCl$ 1M dans une matrice d'acide acétique à 25% pendant 3 h à 90°C (Bayon *et al.*, 2002).

- Les extractions HCl 1N ont été réalisées avec une solution d'HCl 1N pendant 15 et 30 min à température ambiante (Mazeron et Gerbaulet, 1999).

VI. Résultats et interprétations des extractions sélectives

A. Extraction des cations échangeables ($Mg(NO_3)_2$)

Les différentes extractions de la fraction échangeable avec une solution de $Mg(NO_3)_2$ pendant 1, 2 et 4 h n'ont certainement eu aucun effet de dissolution sur les oxydes de fer car les mesures de fer sont sous la limite de détection de l'ICP-AES. Il en est de même pour l'uranium et le thorium qui n'ont pas été détectés par l'ICP-MS. Si la localisation de l'uranium et du thorium dans les quatre oxydes n'a pas été déterminée, à ce stade il est impossible de savoir s'il n'y a pas d'échangeables ou si l'extractant n'est pas assez puissant pour extraire les échangeables. D'après Guo *et al.* (2009) par exemple, l'adsorption de l'uranium sur la goethite est irréversible. Ces résultats indiquent aussi que la présence éventuelle de sel de $FeCl_3$ dans la ferrihydrite n'est pas confirmée comme cela a été suggéré (§V.B.1).

Cependant des traces de manganèse ont systématiquement été retrouvées dans la solution d'extractant après leur mise en contact avec les oxydes de manganèse. Pour le δ-MnO_2 et la birnessite, ce sont respectivement environ 1 et 2 % de manganèse qui ont été extraits quelle que soit la durée d'extraction (Figure IV-8). Mais comme pour les oxydes de fer, ni l'U ni le Th n'ont été détectés. Ces résultats indiquent que les oxydes ont pu être légèrement dissous (comme cela a été suggéré pour les extractions au $MgCl_2$ (revue dans (Gleyzes *et al.*, 2002)), ou que le Mn peut être encore présent en trace suite à la synthèse des oxydes.

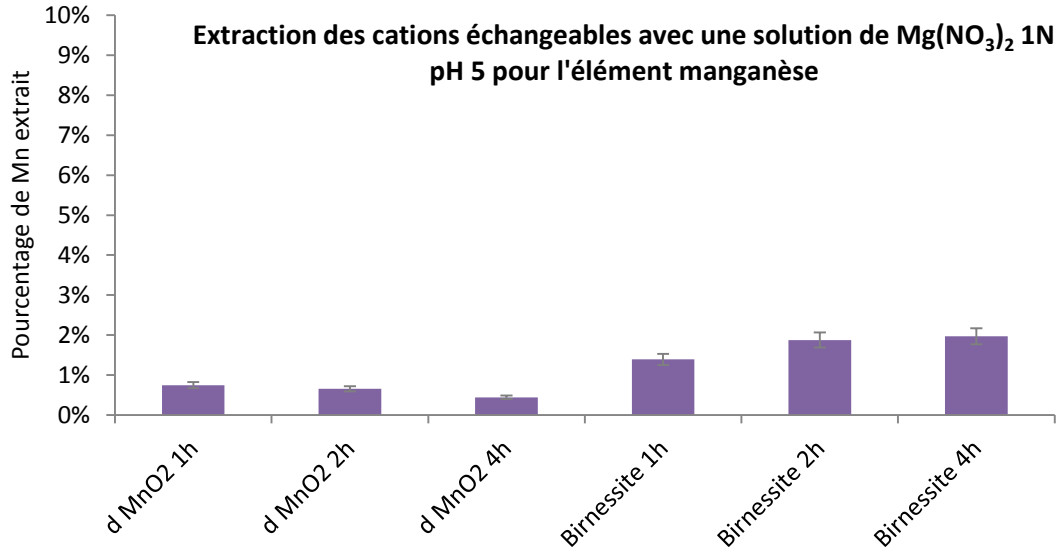


Figure IV-8 : Effet de l'extraction pour cations échangeables sur les oxydes de manganèse. Le manganèse est extrait entre 0,4 et 0,7 % sur le δMnO_2 et entre 1,4 et 2 % pour la birnessite.

Pour les différentes extractions de la fraction échangeable avec $Mg(NO_3)_2$ (1, 2 et 4 h), un phénomène d'adsorption du Ba est certainement intervenu car les solutions sont moins chargées en Ba après extraction que la solution initiale (Figure IV-9). Le blanc de $Mg(NO_3)$ est très élevé en Ba (~85 ppb) et la goethite, la birnessite et la vernadite ont adsorbé deux à quatre fois leur quantité initiale de Ba en dépit de la forte force ionique de la solution d'extractant. Pour la birnessite et la goethite, le temps de réaction n'a pas d'effet sur l'adsorption de Ba, contrairement au δ-MnO_2 qui adsorbe plus de Ba lorsque le temps de contact est important. Pour la ferrihydrite, de fortes extractions de Ba (supérieures à 100 %) sont observables après 4 h de réaction, cette anomalie est certainement attribuable à la matrice très chargée en $Mg(NO_3)_2$ qui provoque d'importantes erreurs de mesures.

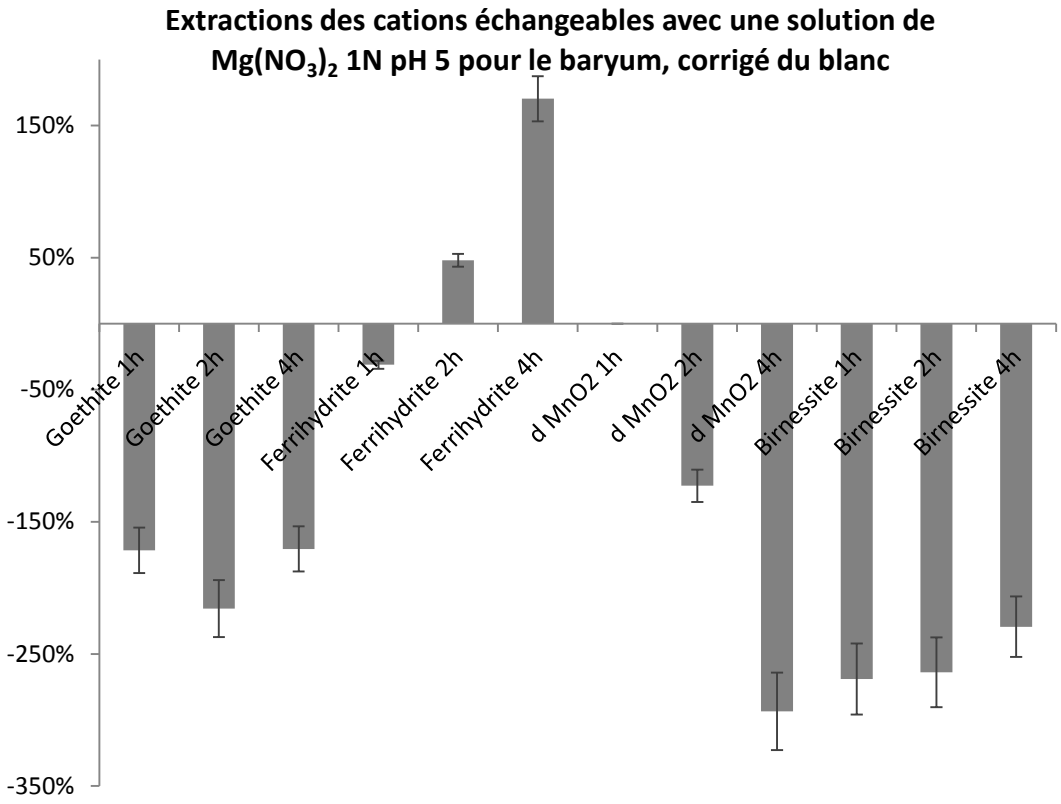


Figure IV-9 : Comportement du baryum lors de l'extraction au $Mg(NO_3)_2$. Cet extractant étant pollué en baryum, des phénomènes d'adsorption ont été mis en évidence.

B. Extraction des oxydes amorphes

1) Extraction à l'oxalate à 4 mg/ml ($H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$ 0,2M)

Pour une extraction avec 4 mg d'oxydes par ml d'extractant, la goethite présente une extraction de 1 % de fer et d'environ 10 % des éléments Ba/Th/U quel que soit le temps de réaction. Après 1 h de contact, la ferrihydrite est dissoute à 25 % (25 % du fer est extrait). Quel que soit les temps de réaction, les taux d'extraction d'U/Th/Ba semblent similaires : de 8 à 13 % de Ba, 13 à 19 % de Th et de 18 à 24 % d'U sont extraits. Pour le δ-MnO_2 entre 25 et 35 % du Mn et des éléments Ba/Th/U sont extraits, et la birnessite relargue entre ~30 et ~45 % d'U, Th, Ba pour ~30 % de Mn pour les deux oxydes (Tableau IV-6 et Figure IV-10). De plus, il est important de souligner que les oxydes mal cristallisés (ferrihydrite et δ-MnO_2) qui devraient théoriquement être dissous par les solutions d'oxalate ne le sont pas entièrement. Les extractions à 1 mg/ml seront détaillées en 2).

Oxyde	Temps de réaction	Fe ou Mn	Ba	Th	U		Fe ou Mn	Ba	Th	U
Concentration d'oxyde				4 mg/ml					1 mg/ml	
Goethite	1 h	1 %	13 %	10 %	9 %		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	2 h	1 %	14 %	10 %	9 %		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	4 h	1 %	12 %	11 %	9 %		n.a.	6 %	35 %	32 %
Ferrihydrite	1 h	25 %	8 %	16 %	22 %		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	2 h	n.a.	8 %	13 %	18 %		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	4 h	n.a.	13 %	19 %	24 %		n.a.	40 %	91 %	96 %
δ-MnO_2	1 h	30 %	28 %	25 %	33 %		n.a.	22 %	35 %	36 %
Birnessite	1 h	27 %	32 %	46 %	38 %		n.a.	57 %	75 %	42 %

Tableau IV-6 : Extraction à l'oxalate à 4 mg/ml et 1 mg/ml d'oxydes. n.a : non analysés.

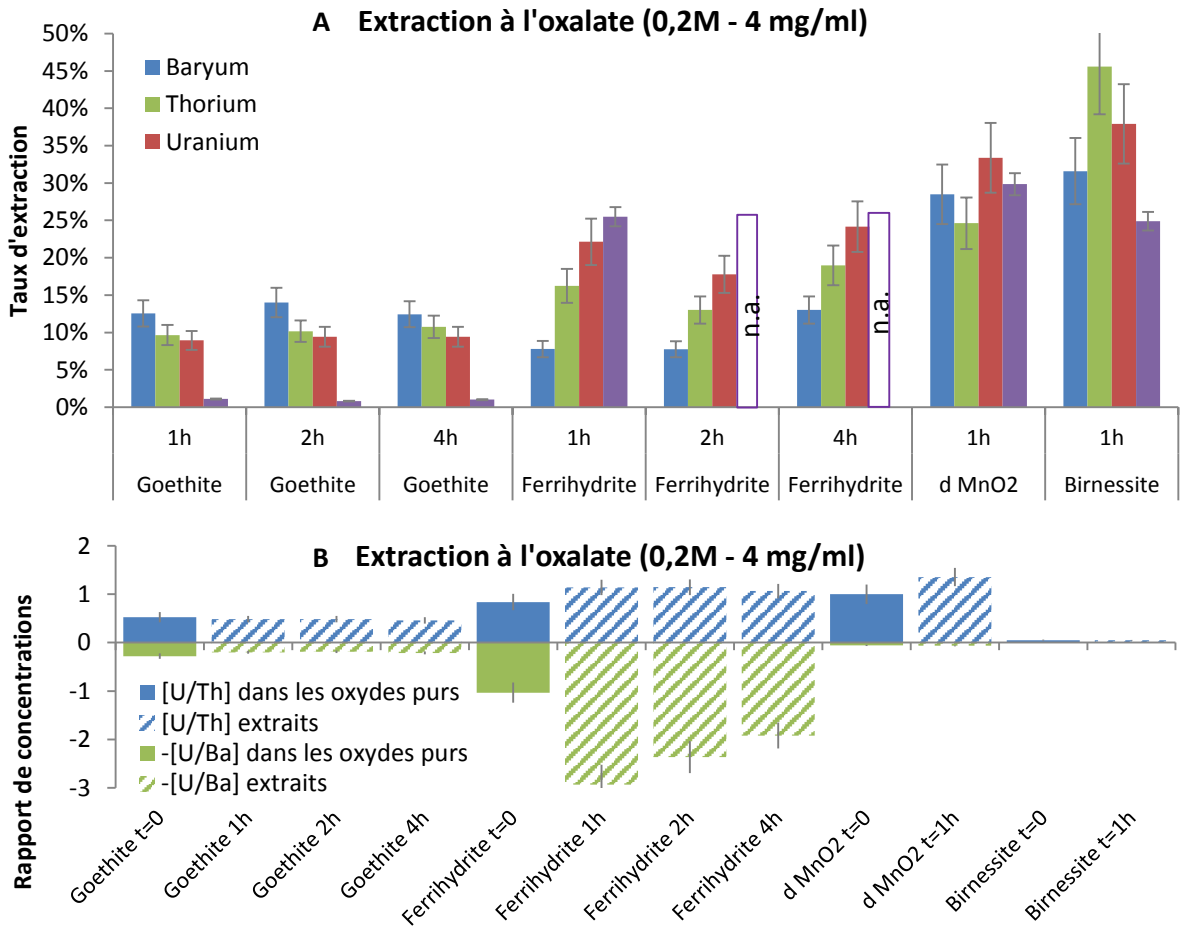


Figure IV-10 : A) Taux d'extraction des éléments Ba/Th/U et Fe ou Mn pour les différents oxydes (Goethite, ferrihydrite, δ-MnO_2 et vernadite) pour différents temps d'extraction à l'oxalate pour 4 mg d'oxyde pour 1ml de solution d'extractant. B) rapports [U/Th] et [U/Ba] des oxydes et des solutions d'extraction.Les rapports [U/Ba] ont été mis en négatifs afin de pouvoir les comparer au sein du même graphique avec les rapports [U/Th]

Les extractions à l'oxalate ne sont pas influencées par le temps d'extraction pour les oxydes de fer. Alors qu'environ 10 % des éléments Ba/Th/U sont extraits sur la goethite, seul 1 % du fer est dissous. Ces résultats suggèrent que les quantités d'U, de Th et de Ba extraits lors de cette expérience proviennent d'une fraction adsorbée à la surface du minéral. Dodge *et al.* (2002) avaient mis en avant une mise en solution plus importante d'U comparativement au Fe lors d'extractions d'oxydes de fer comme la goethite, ceci suggérant une désorption d'U des surfaces des oxydes. L'effet complexant de l'oxalate et la désorption provoquée par les ions H^+ semblent plus efficaces que l'effet d'échange ionique par le $Mg(NO_3)_2$ pour l'extraction des éléments Ba/Th/U adsorbés (Guo *et al.*, 2009). Les images MEB montrent que la structure de la goethite après attaque à l'oxalate est restée en forme d'aiguilles (Figure IV-11), confirmant ainsi que l'oxyde n'a pas été attaqué ou n'a pas subi de transformation majeure, impliquant une désorption des éléments Ba/Th/U. La partie de Fe extraite est certainement le résultat d'une dissolution mineure, ou de traces d'oxydes moins bien cristallisés.

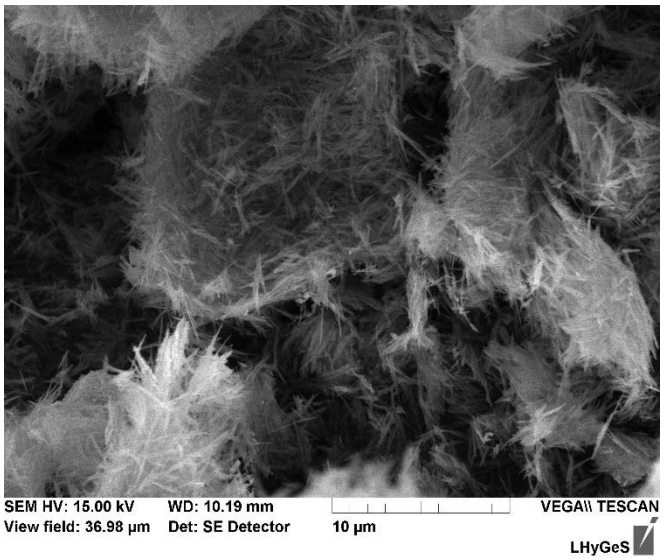


Figure IV-11 : Goethite après attaque à l'oxalate : la présence d'aiguilles confirme que la structure de la goethite n'a pas été attaquée (voir goethite initiale Figure IV-7.A).

Les trois autres oxydes (ferrihydrite, δ-MnO_2 et birnessite) présentent physiquement des traces de dissolution : dissolution visible des oxydes et coloration de la solution d'oxalate.

La ferrihydrite présente une extraction des trois éléments Ba/Th/U similaire quel que soit le temps de réaction. Un calcul théorique grâce à l'application Minteq® indique que, dans ces conditions, la totalité de la ferrihydrite doit être dissoute et l'U et le Th doivent être entièrement complexés à l'oxalate. Cependant, seuls 25 % du fer sont récupérés d'après les

analyses. Suivant l'origine de la ferrihydrite (synthétique ou naturelle, ce qui influe sur la cristallinité de l'oxyde) la dissolution peut être plus ou moins rapide et complète (Dold, 2003), il est donc possible que la ferrihydrite synthétisée ne soit pas entièrement dissoute. Cette possibilité est corroborée par un fractionnement léger entre l'U et le Th et plus poussé entre l'U et le Ba (Figure IV-10). Alors que l'extraction de l'U semble congruente avec celle du fer et proche du Th (les rapports U/Th entre l'oxyde et la solution d'extraction sont proches), le Ba est systématiquement extrait en proportion plus faible (entre 8 et 13 %). Une ré-adsorption du Th et du Ba peut être envisagée à la surface de la ferrihydrite qui n'a pas été dissoute avec une compétition entre les ions Fe et U/Th/Ba pour la complexation avec l'oxalate. En effet, d'après les simulations sur Minteq®, le baryum n'est complexé qu'à hauteur de 40 % avec l'oxalate ; il est alors possible qu'une proportion importante de Ba soit plus facilement ré-adsorbable.

Le δ-MnO_2 semble montrer une dissolution congruente sans fractionnement ni ré-adsorption (entre 25 et 33 % des éléments Mn, Ba/Th/U extraits), et comme pour la ferrihydrite sa dissolution n'est pas totale. Pour la birnessite, les faibles teneurs en uranium ne garantissent pas une mesure très précise. Les taux de Th et Ba extraits sont légèrement supérieurs au taux de manganèse extrait, mais aussi différents entre eux : entre 32 et 46 % respectivement pour le baryum et le thorium. Ce dernier, alors qu'il est habituellement moins mobile, semble extrait en plus grande quantité. Un départ des éléments situés dans les interfoliaires peut expliquer une mise en solution plus importante des éléments Th/Ba comparativement au taux de Mn dissous plus faible.

L'extraction à l'oxalate, avec un rapport solide/extractant de 4 mg/ml, aboutit à des résultats inattendus. Pour le δ-MnO_2 la dissolution semble incomplète mais congruent ; pour la goethite une extraction des échangeables semble être à l'origine de la mise en solution des éléments recherchés (Ba/Th/U) mais là aussi de manière congruente. La birnessite est aussi dissoute en partie, et les faibles teneurs en U dans la birnessite initiale ne permettent pas de tirer de conclusions définitives. Comme pour le δ-MnO_2 (l'oxyde de manganèse mal cristallisé), la ferrihydrite ne se dissout pas entièrement comme le prévoit la littérature, ce qui peut s'expliquer par le caractère synthétique des oxydes ou le rapport solide/solution d'extractant élevé. Une autre extraction à 1 mg/ml a été effectuée afin de répondre à cette question.

2) Extraction oxalate à 1 mg/ml ($H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$ 2M)

Pour l'extraction présentée dans ce paragraphe, les taux d'extraction des éléments Ba/Th/U ont été recalculés suivant les nouvelles concentrations en Ba/Th/U dans les oxydes et sont présentés en Annexe (partie2 B, Tableau A2-2). Les concentrations en U, Th et Ba ont évolué au cours du temps au sein des oxydes. Une extraction totale des oxydes (par dissolution totale à l'acide) au début de ce travail et à la fin ont montré que 3 oxydes (tous à part la birnessite) ont vu leur teneurs en U/Th/Ba évoluer. Les effets de désorptions peuvent expliquer le relargage d'éléments adsorbés (Giammar et Hering, 2001).

Une série de tests a été réalisée en réduisant le rapport solide/liquide à 1 mg/ml (Figure IV-12), ce qui permet de se rapprocher de manière plus réaliste des concentrations d'oxydes de fer présentes dans les sols de Breuil. Compte tenu de l'absence d'influence du temps de réaction observé lors des premiers tests, cette seconde série n'a été réalisée que pour un temps de contact de 4 h. La plupart des observations précédentes sont confirmées.

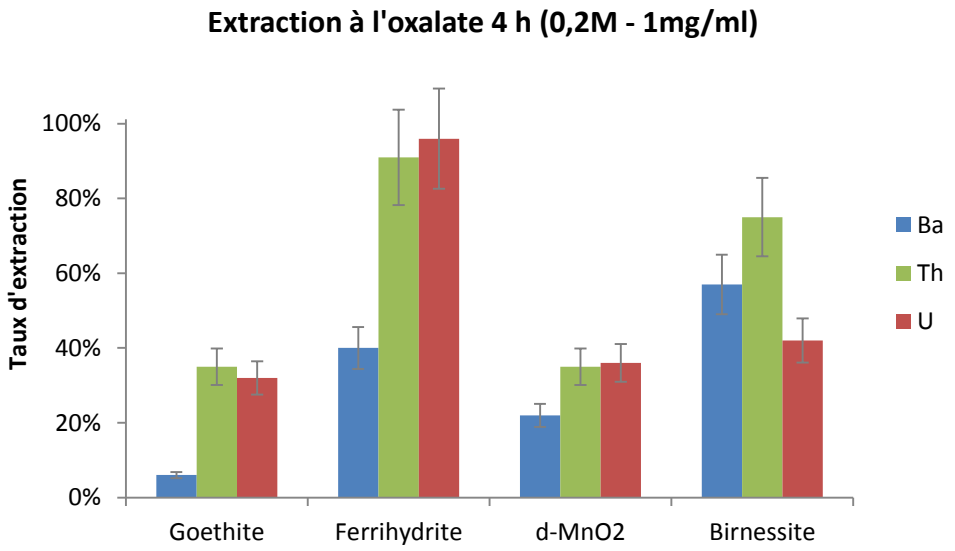


Figure IV-12 : Taux d'extraction de Ba, Th et U pour une extraction à l'acide oxalique pour 1 mg d'oxyde par ml de solution d'extractant pendant 4 h.

Le baryum présente une extraction atypique pour tous les oxydes, avec une proportion extraite systématiquement inférieure à celle de l'U ou du Th, suggérant soit une ré-adsorption, soit une mauvaise calibration.

Les oxydes de manganèse et la ferrihydrite semblent entièrement dissous (aucun résidu n'est récupéré). Une extraction de 90 % d'U/Th dans la ferrihydrite peut indiquer une dissolution

proche d'une dissolution totale, alors que les éléments U et Th ne sont mobilisés qu'à 75 % pour la birnessite et 35 % pour le δ-MnO_2. Malgré cette dissolution incomplète du thorium et de l'uranium, ces éléments sont extraits de manière congruente, à l'exception de la birnessite. Pour cette dernière, la faible concentration en U rend toujours les résultats très imprécis et conclure sur l'extraction de l'uranium ne serait pas prudent. Même dans des conditions optimales et malgré une extraction qui peut sembler complète de visu, la totalité de l'U et du Th n'est pas récupérée. Une dissolution trop incomplète comme celle avec un rapport solide/liquide de 4 mg/ml peut provoquer un fractionnement U/Th alors qu'à 1 mg/ml il ne semble pas y avoir de fractionnement.

Les oxydes de fer mal cristallisés peuvent être presque entièrement extraits suivant les rapports oxydes/solution. Cette extraction ne dissout pas les oxydes bien cristallisés comme la goethite mais en extrait certainement les éléments adsorbés. Les oxydes de manganèse sont aussi dissous par cette extraction mais la totalité de l'U et du Th n'est pas récupérée. Malgré cela, un fractionnement U/Th semble minime pour ces oxydes.

L'extraction à l'oxalate est retenue comme étant une technique d'extraction intéressante qui ne fractionne pas l'U et le Th. Par précaution le Ra ne sera pas analysé lors des extractions sur les sols.

C. Extraction avec HCl 1 N

Cette série de tests a été effectuée avec un rapport oxydes/solution de 4 mg/ml pendant 15 et 30 min (les résultats sont représentés Figure IV-13) et les images MEB réalisées après extraction de la goethite, et de la birnessite sont présentées en Figure IV-14.

L'acide chlorhydrique 1N extrait près d'un quart des éléments Ba/Th/U sans les fractionner, et moins de 0,5 % de fer pour la goethite. Comme pour l'extraction avec l'acide oxalique, ces résultats suggèrent une désorption de ces éléments. Ceci est confirmé par la conservation des structures en forme d'aiguilles de la goethite après son contact avec HCl (Figure IV-14.A). Il est important de noter que le temps de réaction n'influence pas les taux d'extraction.

Pour la ferrihydrite, un fort fractionnement est observable avec des extractions entre le Ba, le Th et l'U avec respectivement des taux d'extraction de (10-13 %), (49-44 %) et (71-41 %). Après 30 min, les taux d'extraction sont plus faibles, suggérant des mécanismes de ré-adsorption sur

de la ferrihydrite qui n'a pas été dissoute (sous forme colloïdale par ex.). Une simulation avec le logiciel Minteq® indique que près de 25 % du Ba est sous forme complexée avec le chlore, l'autre fraction étant libre. Ceci peut suggérer une possible ré-adsorption de cet élément.

Des tests de dissolution d'oxydes avec HCl 6M (50 mg/40ml) réalisés par Dodge *et al.* (2002) ont reporté que l'uranium co-précipité avec des oxy-hydroxydes (comme la goethite) subit une mise en solution rapide suivie d'une lente dissolution de fer, alors que l'uranium associé à des oxydes comme la ferrihydrite subit une dissolution congruente. Cette propriété serait due à l'association de l'U avec la goethite sous forme d'oxy-hydroxydes, alors que l'U est complexé à la surface de la ferrihydrite. Nos observations sont en accord avec ces données, et la mise en solution moins importante d'U pour la goethite est certainement due aux conditions d'extraction différentes (rapport solide/liquide, molarité de l'extractant). Les extractions moins importantes du Th et du Ba pour la ferrihydrite sont inexpliquées dans notre cas.

L'extraction avec HCl sur le δ-MnO_2 montre logiquement une faible dissolution de Mn (moins de 3 %) car cet oxyde est normalement insoluble dans le HCl (Shcherbov et Strakhovenko, 2006). Le baryum et le thorium sont très peu extraits (respectivement 9-16 % et moins de 2 %), cependant une forte libération d'uranium (~50 et 70 %) est visible. Le temps d'extraction ne semble pas avoir d'influence sur les taux d'extraction. L'uranium peut être complexé à la surface des feuillets du δ-MnO_2 dans les oxydes biogéniques ou intégré à leur structure (Webb *et al.*, 2005). Le haut taux d'extraction peut s'expliquer par un lessivage important d'éléments échangeables à la surface de l'oxyde ou complexés à la surface des interfoliaires où l'uranium serait présent en plus grande quantité que le Ba ou le Th. Cette extraction d'échangeables serait plus importante que celle à l'oxalate.

La birnessite semble bien attaquée par le HCl comme le confirme l'image MEB où les structures octogonales ne sont plus visibles (Figure IV-14.B) et les taux de Mn extraits sont respectivement de 21 et 4 % pour des extraction de 15 et 30 min. Un temps de réaction plus important ne semble pas indiquer des taux de dissolutions plus importants. Les taux d'extraction du Th sont incohérents : plus importants lors d'une dissolution moindre et supérieurs aux quantités de Th présents dans la birnessite de départ. Un problème analytique peut expliquer ces données, mais un départ général plus important de thorium que d'uranium

et de baryum semble généralisé sur les deux extractions. Une localisation différente de ces éléments peut expliquer une mobilisation différente.

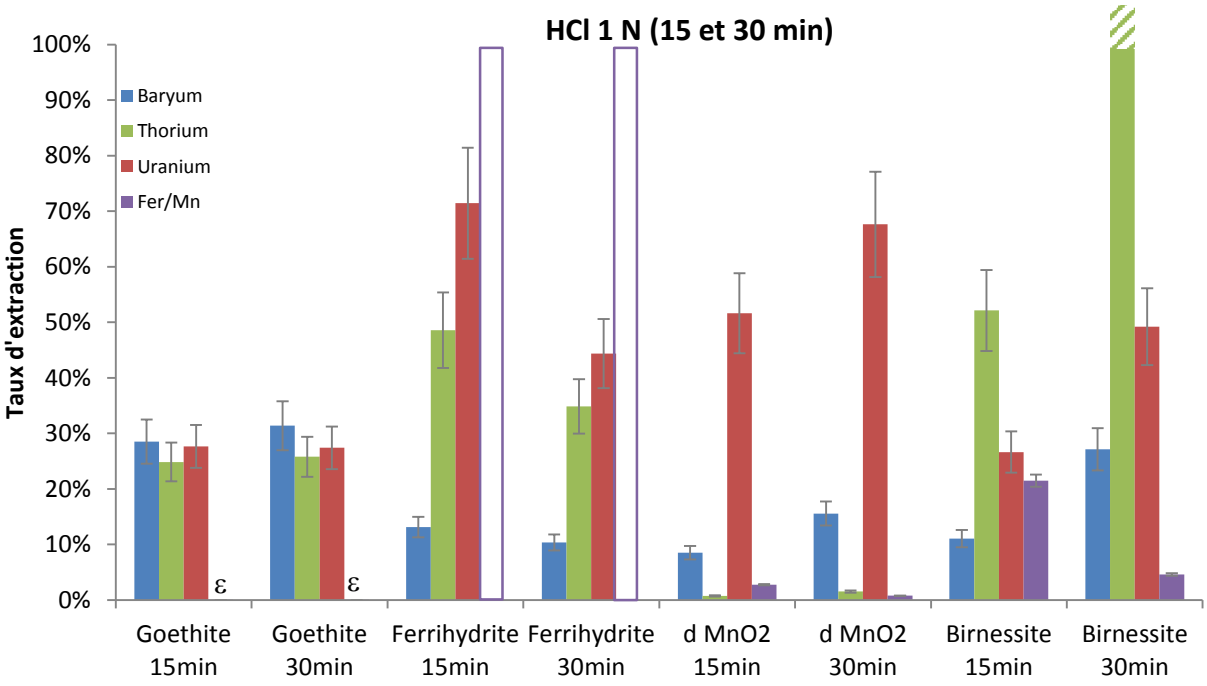


Figure IV-13 : Taux d'extraction du Ba, Th, U ; Fe ou Mn sur les oxydes de fer et de manganèse (goethite, ferrihydrite, δ-MnO_2, birnessite) après extraction à l'acide chlorhydrique 1N pendant 15 et 30 min. Les histogrammes vides représentent une estimation du Fe extrait (~100 %).

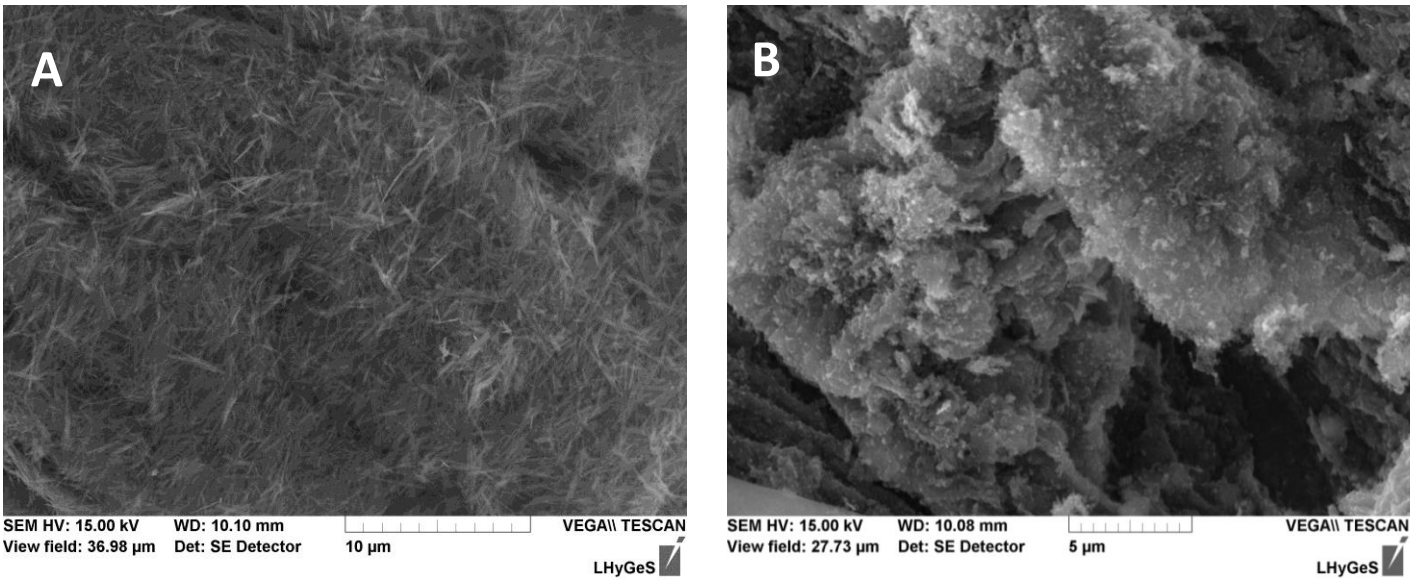


Figure IV-14 : Analyse au MEB des oxydes après attaque à l'acide chlorhydrique. A) goethite B) birnessite (voir goethite et birnessite initiales Figure IV-7).

Tous les mécanismes de dissolution des oxydes de Fe et de Mn ne sont pas résolus, mais à part pour la goethite où l'extraction ne provoque pas de fractionnement des éléments

U/Th/Ba, l'HCl n'est pas adapté aux autres oxydes de manganèse et de fer mal cristallisés. Ces derniers présentent des dissolutions incomplètes et surtout un fractionnement des éléments U/Th/Ba. Cette méthode n'est donc pas adaptée et ne sera pas sélectionnée pour une extraction sur des échantillons de sol.

D. Extraction avec de l'hydroxylamine

Cette série de test a été effectuée avec un rapport échantillon/extractant de 4 mg/ml. Comme l'hydroxylamine dissout à 100 % les oxydes de manganèse, ce réactif n'a pas été testé sur le δ-MnO_2 et la birnessite mais sur les oxydes de fer. Seul 1 % du fer est extrait de la goethite et de la ferrihydrite (Figure IV-15.A), ce qui témoigne d'une très faible attaque de l'hydroxylamine sur les oxydes de fer comme le confirme la conservation de la cristallinité de la goethite après attaque (Figure IV-15.B). Des pourcentages similaires (0,25 % à 4,32 % du Fe total après 30 min d'extraction) ont été rapportés lors d'extractions sur des sols volcaniques (Chao et Zhou, 1983; Suda *et al.*, 2011). Neaman *et al.* (2004) ont également montré qu'une extraction d'hydroxylamine de 30 min dissolvait 0 % de goethite et 2 % de ferrihydrite pour un rapport solide/liquide de 5 mg/ml (Neaman *et al.*, 2004). Contrairement à l'extraction avec l'oxalate, les radioéléments sont extraits en très faible proportion.

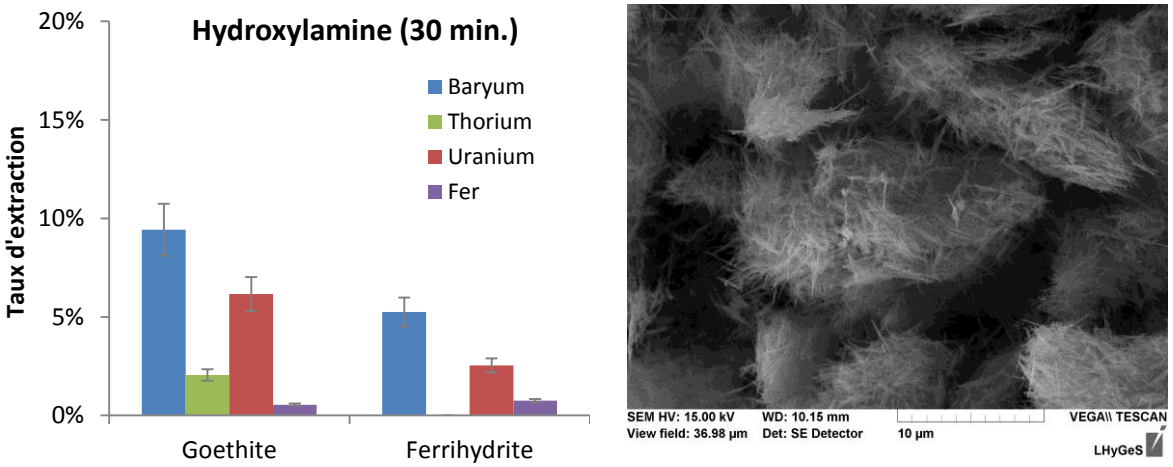


Figure IV-15 : A) Extraction à l'hydroxylamine de goethite et de ferrihydrite à 4mg/ml d'oxydes par ml d'extractant. B) Image MEB de goethite après attaque à l'hydroxylamine (voir goethite initiale Figure IV-7.A).

Dans les conditions de pH et de concentrations décrites ci-dessus, les oxydes de fer bien ou mal cristallisés ne sont pas attaqués par l'hydroxylamine. Cette extraction permet d'extraire les oxydes de manganèse sans les oxydes de fer, mais les échangeables adsorbés sur ces

derniers sont susceptibles d'être extraits et de fractionner. Dans ces conditions, l'hydroxylamine ne peut pas être sélectionnée comme extractant.

E. Extractions des oxydes biens cristallisés : par oxalate à chaud et hydroxylamine/acide acétique à chaud

Ces deux techniques doivent permettre l'extraction de tous les oxydes, quel que soit leur degré de cristallinité. Les extractions sont représentées Figure IV-16.A et IV-16.B et les valeurs reportées en Annexe (Partie 2, B Tableau A2-3).

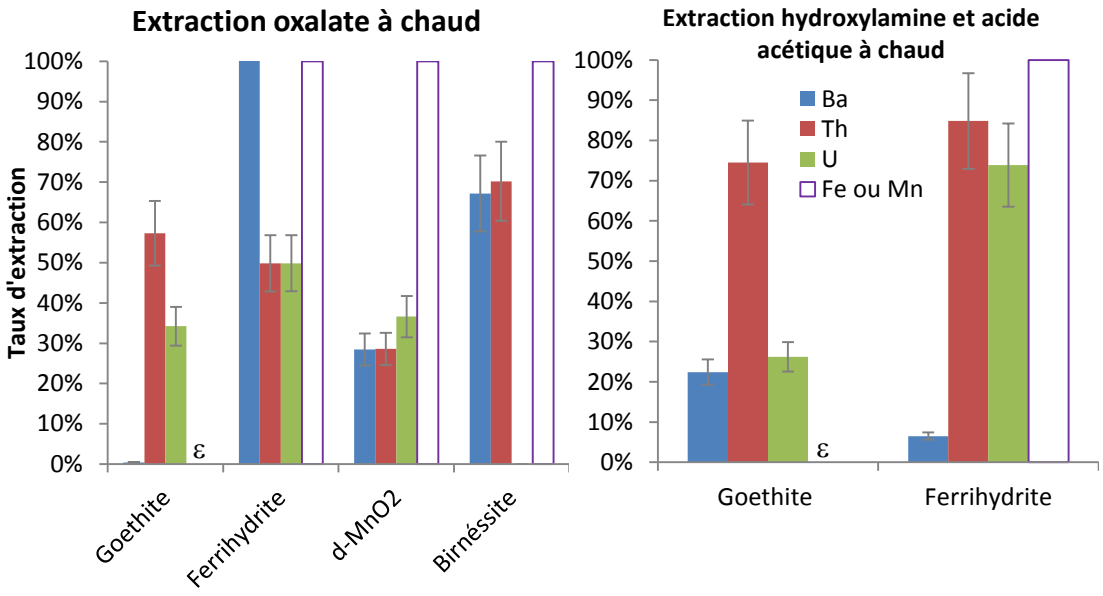


Figure IV-16 : A) Extraction avec l'oxalate à chaud sur les oxydes de fer et de manganèse (1 mg d'oxydes par ml de solution d'extractant). B) Extraction à l'hydroxylamine/acide acétique à chaud à pour les oxydes de fer uniquement (1 mg d'oxydes /ml).

La ferrihydrite et les oxydes de manganèse sont *de visu* entièrement dissous lors de l'extraction à l'oxalate à chaud (aucun résidu), mais la goethite n'est pas attaquée. La masse de résidu de goethite après extraction est proche de celle introduite, et indique donc qu'aucune dissolution significative n'a eu lieu. Un fort fractionnement est observé entre le Ba, le Th et l'U (respectivement 0 %, 60 % et 30 % extraits). Les teneurs en Ba sont inexpliquées dans la solution d'extraction de la ferrihydrite : elles sont supérieures aux valeurs attendues en cas de dissolution totale et ceci certainement via une pollution. Cependant, aucun fractionnement n'est observé entre l'U et le Th qui sont extraits à 50 %. L'extraction du δ-MnO_2 permet de récupérer sans fractionnement apparent entre 28 et 37 % du Ba, du Th et de l'U. Environ 60 % du Ba et du Th de la birnessite sont extraits, et certainement à cause de la

faible teneur en U initiale dans la birnessite, cet élément n'est pas détecté dans les solutions d'extractions.

A part pour le Ba pour la ferrihydrite et l'U pour la birnessite, et de même que pour l'extraction à froid, l'oxalate à chaud ne fractionne pas les éléments U/Th lors de la dissolution des oxydes de manganèse et de la ferrihydrite. Cependant, alors que la dissolution semble complète, la totalité de ces éléments n'est pas récupérée. La goethite qui devait être entièrement dissoute par cette extraction ne l'est pas, et un fractionnement U/Th/Ba est observé.

Certains biais peuvent être de nature analytique. Même si les solutions d'étalonnage sont réalisées dans la matrice initiale de l'extractant, cette dernière peut évoluer. En effet, une évolution des matrices d'extractants lors de leur conservation est possible, comme la dégradation de l'oxalate en CO_2 qui peut être différente suivant les solutions d'extractions. La destruction de l'acide oxalique par UV ou avec de l'eau oxygénée a été testée après extraction, mais la destruction de l'oxalate semble plus problématique et des fractionnements U/Th sont observés. Ces résultats ne sont pas présentés ici.

L'extraction à l'hydroxylamine à chaud sur la goethite montre un fractionnement, notamment du thorium qui est plus extrait que les autres éléments : 70 % du thorium est récupéré contre 25 % de l'uranium et du baryum. L'hydroxylamine à chaud extrait près de 85 % de l'uranium et du thorium de la ferrihydrite mais moins de 10 % du baryum. Le fer n'a pas été mesuré mais la dissolution semblait totale.

Les deux extractions, oxalate et hydroxylamine à chaud, sont relativement efficaces sur les oxydes mal cristallisés et il n'y a pas de fractionnement évident des éléments U/Th/Ba. Cependant, elles ne sont pas efficaces pour dissoudre la goethite entièrement. Ces méthodes d'extractions destinées aux oxydes bien cristallisés semblent plus agressives et efficaces sur les oxydes mal cristallisés mais ne sont pas complètes pour les oxydes bien cristallisés, tout en fractionnant les éléments U/Th/Ba. De futures investigations pour extraire les oxydes bien cristallisées devront être menées, mais la nature synthétique des oxydes est peut-être en cause.

F. Tests préliminaires sur les sols de Breuil

Les extractions destinées à déterminer la spéciation du fer dans les sols ont aussi été utilisées pour y déterminer les teneurs en U et Th au sein de ces phases. La détermination des spéciations de fer est habituellement effectuée au laboratoire de l'INRA de Champenoux, notamment par une extraction au CBD (Citrate-Bicarbonate-Dithionite - pH 7,3) pour extraire les oxydes de fer bien cristallisés, et par une extraction à froid à l'oxalate telle qu'elle est décrite dans la première partie de ce chapitre pour extraire les oxydes de fer mal cristallisés.

Horizon	Th-ox	U-ox	Th-CBD	U-CBD	Fe-ox	Fe-CBD
0-5 cm	1.28	0.69	0.62	<l.d.	5.41	10.28
5-10 cm	1.90	0.97	0.98	<l.d.	5.22	15.42
10-15 cm	2.95	1.48	1.60	0.48	7.31	16.77
15-25cm	4.21	1.87	1.94	0.80	4.41	14.16
25-40 cm	4.87	2.44	2.05	0.96	3.90	13.22
40-55 cm	4.18	1.91	3.78	1.58	4.03	18.62
55-70 cm	3.72	1.67	1.99	0.62	2.53	10.08

Tableau IV-7 : Exemple de teneurs en Th et U en $\mu g.g^{-1}$ de sol pour des extractions à l'acide oxalique et au CBD sur le profil de sol Chêne-7 et teneurs en Fe extrait par les extractions à l'acide oxalate et au CBD en $mg.g^{-1}$.

Quels que soient les profils et horizons étudiés, le fer extractible à l' « oxalate » est environ 2 à 4 fois moins important que le fer sous forme « CBD » (Tableau IV-7). Concrètement, les oxydes de fer extraits par la méthode au CBD sont composés de fer bien et mal cristallisé et sont donc, comme le montrent les teneurs en Fe extrait, plus abondants que les oxydes de fer mal cristallisés extraits par oxalate. Cependant, les teneurs en U et Th sont systématiquement 1 à 3 fois plus importantes dans les solutions d'oxalate que dans les solutions de CBD, ce qui est en contradiction avec une quantité d'oxydes dissous moins importante. Cet écart n'est donc pas dû à l'efficacité de l'extraction sur les oxydes de fer, mais au comportement de l'U et du Th durant cette extraction et/ou lors de la mesure. Le pH du CBD est certainement trop basique et l'effet complexant du citrate insuffisant pour éviter les ré-adsorptions de Th et d'U. Cette ré-adsorption peut de plus être critique dans un fractionnement entre l'U et le Th. Il n'est donc pas possible d'utiliser l'extraction au CBD pour étudier la distribution de l'U et du Th au sein des oxydes de fer bien et mal cristallisés.

G. Extractions optimales pour les sols du site de Breuil

Sur la base des expériences menées dans ce chapitre, il apparait que :

- Une extraction des cations échangeables au $Mg(NO_3)_2$ n'est pas efficace pour extraire les éléments adsorbés sur les oxydes de fer et de manganèse. Cette extraction n'attaque pas la structure des oxydes de fer et de manière marginale seulement les oxydes de manganèse. Elle peut être utilisée pour extraire les échangeables des sols, sans attaquer significativement ces différentes phases.
- L'oxalate à froid semble le meilleur moyen d'extraire les oxydes de fer et de manganèse mal cristallisés, ainsi que les oxydes de manganèse bien cristallisés. La distinction entre les oxydes de fer et de manganèse semble délicate ou nécessiterait un traitement supplémentaire. Comme nous l'avons vu, l'hydroxylamine semble fractionner une petite partie des éléments U/Th sur les oxydes de fer même s'ils ne sont pas attaqués structurellement de manière significative. En raison de ces fractionnements et de l'absence d'un agent ligand dans cette solution d'extraction, il est donc préférable d'extraire une phase oxydes de fer/oxydes de manganèse à l'oxalate. Même si une extraction totale n'a pas été observée, le fractionnement entre l'U et le Th reste inférieur aux incertitudes analytiques, à l'exception de la birnessite. En revanche, des incertitudes subsistent quant à l'extraction du Ba ; une extraction sans fractionnement du Ra reste hypothétique et le Ra ne sera pas étudié sur les sols. Pour de futures investigations, des tests complémentaires à partir de minéraux directement dopés au Ra, plutôt qu'au Ba, seront nécessaires pour lever les incertitudes liées à cet élément.

Limiter l'extraction séquentielle à deux étapes (avec une extraction des échangeables suivie d'une extraction d'une phase d'oxydes) ainsi que l'analyse des résidus permet de limiter les effets de fractionnement et d'attaque de phases non désirées. Le choix de l'utilisation d'une solution d'oxalate en vue d'extraire les oxydes de fer et une partie des oxydes de manganèse dans le sol de Breuil nécessite d'autres vérifications, notamment pour savoir si ces extractants attaquent les phases silicatées. Cette vérification est l'objet de la suite de ce chapitre.

VII. Impact des protocoles d'extraction sur les minéraux silicatés

Pour évaluer l'impact des extractions sélectives sur des minéraux silicatés, le choix s'est porté sur la biotite et des argiles. Ces minéraux ont des concentrations importantes en U et Th et la biotite est un minéral facilement altérable, donc plus susceptible d'être attaqué par une extraction à l'acide oxalique.

A. Extraction des cations interfoliaires des biotites avec NaCl

Afin de mesurer la quantité d'U et de Th situés dans les sites interfoliaires des biotites de Breuil, une extraction avec NaCl a été effectuée. Cette opération permet d'ouvrir les feuillets de la biotite et substitue les ions K^+ par saturation par des Na^+. Cette saturation devrait permettre d'extraire l'ensemble des cations situés dans les interfoliaires comme l'U et le Th afin de caractériser la localisation de ces éléments.

1) Mode opératoire

Une masse de 50 mg de biotite provenant du granite de Breuil est mise en contact avec 40 ml d'une solution de NaCl 1M à pH 5.5 dans un tube conique de 40 ml chauffé à 80°C dans un bain marie. L'opération dure 24 jours en renouvelant la solution de NaCl tous les 8 jours (protocole adapté de Voinot (2012)). Les trois solutions obtenues sont acidifiées avec 1 ml de HNO_3 bidistillé, puis évaporées et reprises dans 40 ml de HNO_3 0,5N. Cette opération permet d'éliminer les ions chlorures en vue d'une analyse des teneurs en U et Th des solutions d'extraction dans une matrice d'acide nitrique (la présence d'ions chlorure et nitrate en milieu acide conduit aussi à la formation d'eau régale avec des dégagements de vapeurs rousses de NO).

2) Résultats

L'extraction du potassium interfoliaire est vérifiée après un lavage à l'eau et les concentrations en K et Na du minéral résiduel sont comparées à celles du minéral initial. Cette analyse ayant été faite sur une masse réduite d'échantillon (20 mg), les incertitudes sont relativement importantes. Cependant, le pourcentage de sodium est très clairement supérieur dans les biotites après extraction avec NaCl (Tableau IV-8 et Figure IV-17), tandis que le pourcentage

de potassium est inférieur après vermiculitisation. Ceci confirme que l'interfoliaire de la biotite a bien été extrait par la solution de NaCl.

Echantillon	Somme	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O
Biotite d'origine	95.97	43.00	18.9	4.22	0.10	19.00	0.50	2.40	0.7	7.15
Biotite Vermiculitisée	97.93	40.05	15.1	3.40	1.15	15.46	0.44	1.75	6.2	4.05

Tableau IV-8 : Analyse totale des biotites en pourcentage d'oxydes avant et après extraction avec NaCl par fusion alcaline.

Comme présenté en Figure IV-18, peu d'U et de Th (moins de 1 %) sont extraits et restent très inférieurs aux quantités extractibles par oxalate (présentées par la suite). L'U et le Th ne sont donc pas situés dans les espaces interfoliaires ou sont peu mobilisables de cette manière. Cependant le pH de la solution d'extraction étant ajusté à 5, une extraction/ré-adsorption est possible (Lee *et al.*, 2009a; Lee *et al.*, 2009b). Une sous-estimation de la quantité d'U et Th présents dans l'espace interfoliaire de la biotite analysée n'est donc pas à exclure.

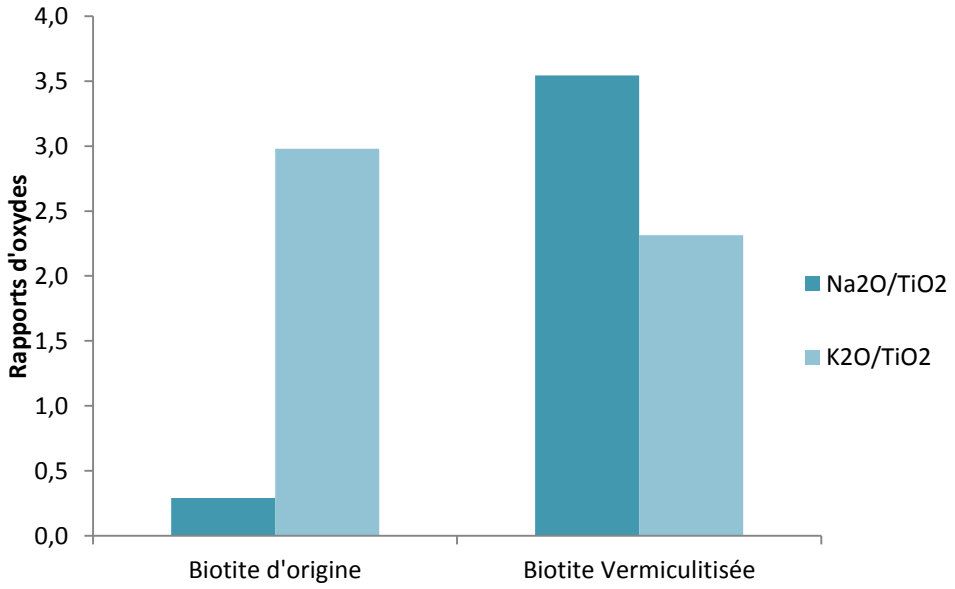


Figure IV-17 : Différence des rapports Na_2O/TiO_2 et K_2O/TiO_2 entre la biotite initiale et celle vermiculitisée.

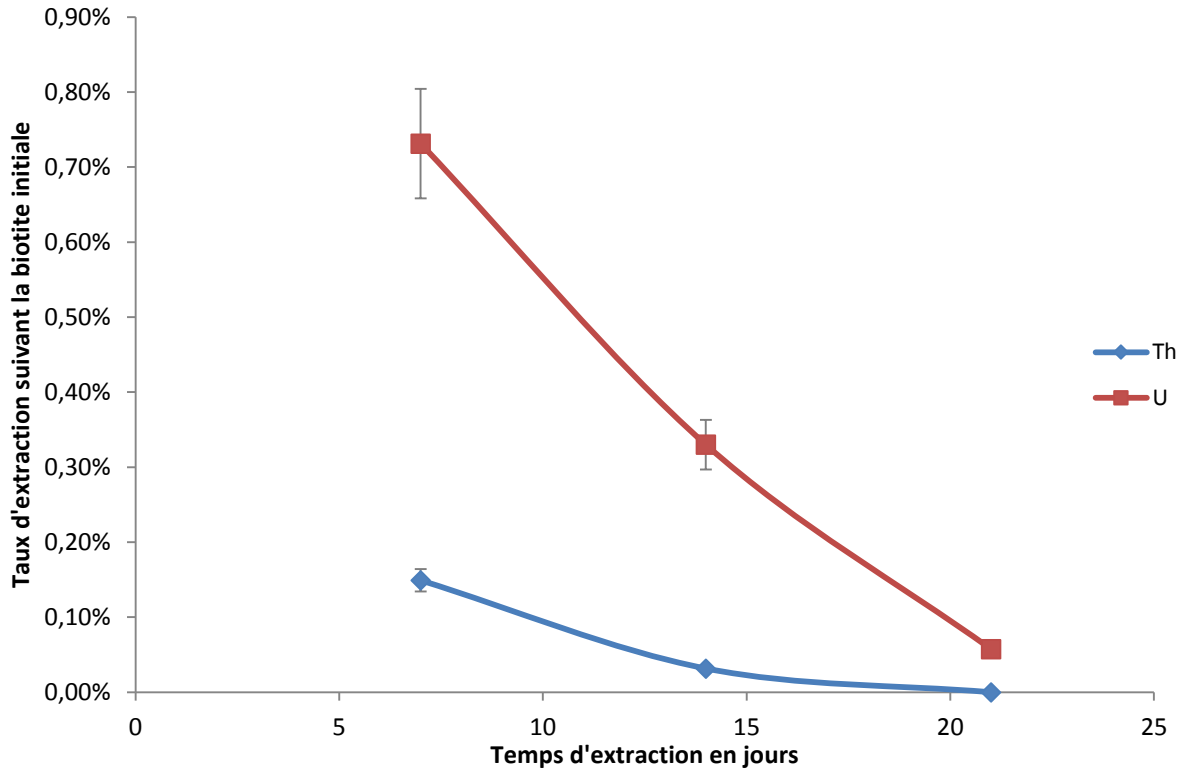


Figure IV-18 : Vermiculitisation de biotites de Breuil. Les taux d'extraction d'uranium et de thorium sont respectivement de 0,7 et 0,2 % lors de la première extraction après 7 jours de contact. Après 14 et 21 jours, les taux d'U et de Th relargués diminuent jusqu'à moins de 0,1 %.

B. Test d'incidence des extractions sélectives sur les biotites et des argiles

L'impact potentiel des réactifs utilisés lors des extractions sélectives sur les minéraux silicatés tels que les biotites et les argiles a été étudié. Quarante mg de biotite provenant du granite du bloc 1 du site de Breuil ainsi que des biotites de Bancroft ont été soumis au protocole d'extraction des oxydes de fer par l'oxalate (à froid et à chaud) selon le mode opératoire indiqué au §V.D.3). Les concentrations en U et Th ont été mesurées par ICP-MS dans les solutions d'oxalate résultantes. Le même protocole a été appliqué pour les 3 argiles commerciale présentée en §IV.C.2).

1) Biotites

L'oxalate peut attaquer la structure cristalline de la biotite par dissolution des cations Mg et Fe octaédriques, mais aussi les oxydes de fer issus de l'altération antérieure de ce minéral et souvent associés au sein de son habitus (Arshad *et al.*, 1972). Le test préliminaire d'extraction des cations interfoliaires a montré qu'une part infime d'U et de Th pouvait être située dans

les interfoliaires. Des lessivages par de l'oxalate à chaud et à froid ont été testées sur des biotites de Breuil et de Bancroft afin de savoir si une dissolution est observée et si de l'U et du Th sont libérés et s'ils fractionnent. Les résultats de ces extractions (1 mg/ml en rapport solide/extractant) sont reportés en Annexe (partie 2, Tableau A2-4) et présentés en Figure IV-19.

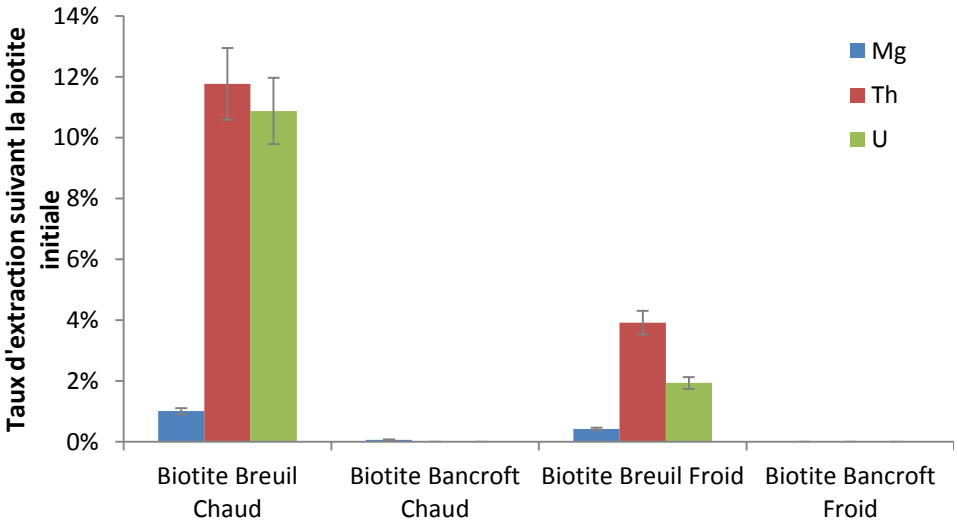


Figure IV-19 : Extraction par de l'oxalate à chaud et à froid de biotites de Breuil et de Bancroft.

La biotite de Bancroft ne relargue ni uranium, ni thorium quel que soit le type d'extraction, et le magnésium extrait correspond à moins de 0,1 % du magnésium présent dans la biotite initiale. La biotite de Breuil relargue respectivement 12 et 11 % de Th et d'U lors de l'extraction à l'oxalate à chaud, contre 4 et 2 % pour l'extraction à froid. Le magnésium est cependant extrait respectivement à chaud et à froid à hauteur de 1 % et 0,4 %. La très faible extraction de magnésium suggère que le réseau cristallin de la biotite n'est pas altéré de façon significative par l'oxalate (les mesures en fer n'ont pas pu être effectuées pour ces échantillons). Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Arshad *et al.* (1972) qui ont montré, sur des biotites de Bancroft de taille comprise entre 20 et 50 µm, que seulement 0,36 % de Mg est extrait par une solution à l'oxalate/oxalate d'ammonium. Comme l'a montré l'extraction avec NaCl ci-dessus, l'extraction de Th et d'U au sein des interfoliaires grâce aux solutions d'oxalate est peu probable. Bien que l'analyse minéralogique quantitative de l'échantillon étudié n'ait pas détecté d'oxydes de fer secondaires (par RX et MEB notamment) (Voinot, 2012), leur présence en quantité inférieure aux limites de détection des méthodes employées ne peut pas être complètement exclue. Une dissolution de tels oxydes pourrait

expliquer l'augmentation du pourcentage d'U et Th extrait par oxalate à chaud par rapport à l'extraction à froid, mais ne remettrait pas en cause l'absence d'altération du réseau silicaté de la biotite.

2) Argiles

Des lessivages par de l'oxalate à chaud et à froid ont été effectuées sur des argiles commerciales (kaolinite, illite et montmorillonite) afin de vérifier l'impact de ces extractants sur un échantillon de sol pouvant contenir ces argiles. Les résultats des taux d'extraction d'U et de Th sont présentés en Figure IV-20 :

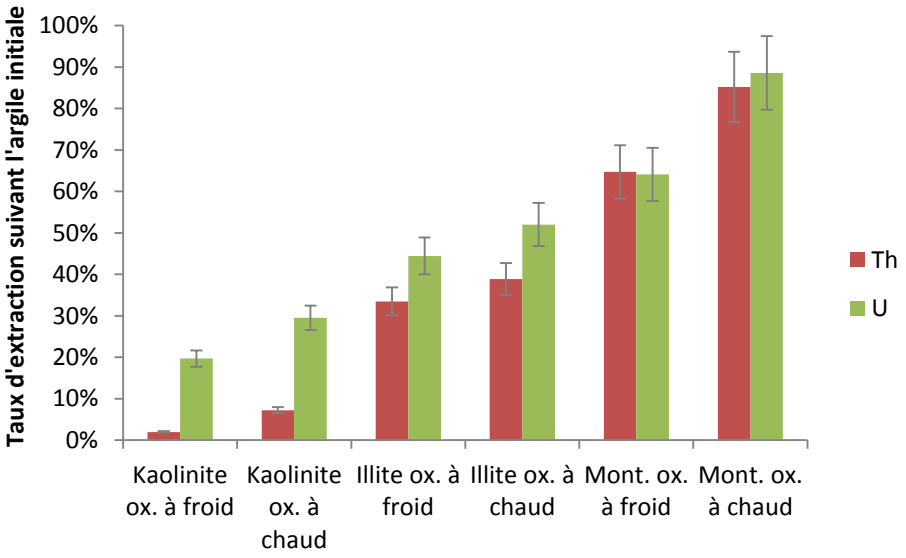


Figure IV-20 : Extraction à l'acide oxalique (ox.) à froid et à chaud de trois argiles commerciales : kaolinite, montmorillonite (Mont.) et illite.

Respectivement 2 et 7% de Th de la kaolinite sont mobilisés suite à une mise en contact avec une solution d'oxalate à froid et à chaud contre 20 et 30% pour l'U. Respectivement 34 et 39% du Th et 44 et 52% d'U sont mobilisés suite aux extractions à froid et à chaud. Des extractions plus importantes encore sont à noter pour la montmorillonite où 65 et 85% de Th et 64 et 89% d'U sont mobilisés suite aux contacts de solutions d'oxalate à froid et à chaud. Les argiles présentent des pertes de masse d'environ 10%, témoignant d'une dissolution d'une partie des argiles.

Les travaux de Hodges et Zelazny (1980) et de McKeague et Day (1966) ont montré qu'un traitement à l'oxalate attaque très peu ces argiles en analysant les éléments majeurs comme le Fe. Nos résultats indiquent qu'une part très importante de radioélements peut être

néanmoins mobilisée, notament dans le cas de la montmorillonite. Cependant, les sols de Breuil ne contiennent pas de montmorillonite (l'argile qui présente le plus fort taux de lessivage d'U et de Th après contact avec une solution d'oxalate). De plus, d'après Mareshal (2008), la terre fine des sols de Breuil contient environ 20% d'argiles dont 30% d'illite et 30% de kaolinite : cela représente environ 60 mg de chaque argile dans un gramme de sol. Bien que les argiles analysées ici ne soient pas originaires du site de Breuil, leurs concentrations et leurs taux d'U extractible peuvent donner une idée de leur influence lors d'une extraction sur un échantillon de sol de Breuil. Sur un gramme de sol de Breuil, l'uranium extractible de l'illite et de la kaolonite représente envrion 0,12 µg d'U, soit environ 2% de l'U total. Cette contribution peut provenir de l'U incorporé dans la structure, mais aussi des échangeables situés dans les interfolaires. Au final, une extraction par de l'oxalate sur un échantillon de sol est très peu impactée par la contribution de la dissolution des argiles.

L'utilisation de la méthode d'extraction par de l'oxalate à froid est une méthode qui présente l'avantage de ne pas attaquer les minéraux silicatés comme les biotites, de contribuer de manière mineure à l'extraction d'U et de Th provenant des argiles dans un sol tel que celui de Breuil, et d'éviter un fractionnement U/Th lors de la dissolution des oxydes de fer et de manganèse. Ces phases secondaires peuvent être extraites des sols grâce à cette méthode.

VIII. Traitement préliminaire d'argiles avec H_2O_2

La séparation de la matière organique des argiles est indispensable avant d'extraire les argiles du sol. L'objectif de cette partie est de savoir si la destruction de la matière organique dans un échantillon de sol peut induire un fractionnement sur les éléments U, Th et Ra en attaquant les argiles. Pour cela, la méthode de destruction avec de l'eau oxygénée a été testée sur des argiles commerciales par un traitement de 2 mois.

Pour connaitre l'impact d'un traitement à l'eau oxygénée sur la composition isotopique des argiles, les concentrations et rapports isotopiques en U, Th et Ra ont été déterminés dans des argiles (kaolinite, illite, montmorillonite) avant et après traitement.

A. Expérience mise en œuvre

Environ 0,20 g de chacune des trois argiles commerciales testées (kaolinite, illite et montmorillonite) est mis en contact avec 2,8 ml d'une solution d'eau ultra pure et 113 µl d'eau oxygénée (20V préparée à partir d'une solution à 110 volumes Merck suprapur®). Ces expériences ont été effectuées dans des savillex® neufs préalablement lavés suivant la procédure de lavage du laboratoire (lavages respectifs à l'eau régale, au HCl, au HF, au RBS (solution de tensioactifs), et à l'eau). Un blanc de procédure a aussi été réalisé. Tous les jours ouvrés 113 µl d'eau oxygénée 20V sont ajoutés dans chaque mélange et le mélange est agité toutes les heures environ (de 10 h à 18 h). Les béchers sont maintenus sur une plaque chauffante à 30-50°C environ. Le protocole prévoit normalement de changer l'eau oxygénée toute les semaines et de faire floculer les argiles avec NaCl. De par les faibles volumes utilisés et les risques de contamination par le NaCl, il n'y a pas eu de changement de milieu. Après 8 semaines, chaque suspension est transférée dans un tube à centrifugation et est centrifugé (20 min, 4000 $tr.min^{-1}$). Le surnagent est prélevé avec précaution grâce à une pipette en laissant une partie de l'extractant pour éviter d'enlever les argiles non sédimentées. Le résidu est encore lavé à l'eau ultra pure, agité et à nouveau centrifugé, et ce trois fois de suite avec élimination du surnageant à chaque fois. Le résidu a ensuite été séché à 105°C pendant 72 h jusqu'à ce que le poids soit stable. Il a ensuite été attaqué (selon le protocole utilisé pour les sols par attaque acide) et les compositions isotopiques en U et Th ont été déterminées selon le même protocole que celui utilisé pour les sols. Cette composition a également été mesurée dans les minéraux n'ayant pas subi le traitement à l'eau oxygénée.

Dans le cas du blanc de procédure, la solution totale ajoutée au cours des huit semaines a été évaporée avant l'analyse.

B. Observations au MEB et diffraction des RX

Les observations au MEB sont présentées en Figure IV-21. Les analyses dispersives en énergie (EDX) des argiles sont présentées Annexe (partie 2, C) avec les teneurs en majeurs (Tableau A.5). Le Tableau-A.6 présente la composition des impuretés incrustées sur les différentes argiles. Les analyses RX sont présentées en Annexe (partie 2, D) et reportées dans le Tableau IV-9. De manière générale, la composition en éléments majeurs des argiles avant et après traitement varie peu (Annexe : partie 2, C, Tableau A2-5). L'observation des argiles avant traitement met en avant des argiles relativement bien cristallisées et qui ne présentent pas de phases minérales étrangères en quantité importante sans pour autant qu'il ne soit possible d'en estimer les quantités. L'intensité des pics de RX avant et après traitement sont à interpréter avec précaution, l'appareil ayant été ré-étalonné entre les deux séries de mesures.

Kaolinite. Les analyses EDX indiquent une présence possible de monazite (Ce, Y) et les images MEB montrent les mêmes cristaux caractéristiques avant et après traitement. Les diffractogrammes DRX ne semblent pas évoluer après traitement à l'eau oxygénée comparativement au spectre d'avant traitement, indiquant qu'il n'y a pas eu d'évolution notable de la cristallinité (Annexe, partie 2 D-Figure A2-5).

Illite. La présence de sulfate de baryum ainsi que des traces possibles de quartz ou de feldspaths ont été mises en évidence par l'analyse DRX. Avant ou après traitement, il y a toujours des indices de traces d'hématite ou de pyrite. Sur le spectre RX, entre 4 et 3°, le bombement de la ligne de base avant traitement peut indiquer la présence de matière organique qui n'est plus visible après traitement (Annexe, partie 2 D-Figure A2-6). L'intensité des pics post-traitement plus faibles peut indiquer aussi une perte de cristallinité après dissolution de l'argile.

Montmorillonite. La présence d'oxydes de fer n'est pas à exclure, tout comme de calcite, d'apatite, de quartz, de feldspath et de pyrite. Avant et après traitement à l'eau oxygénée, la présence d'hématite ou de pyrite en trace est toujours visible. L'augmentation des intensités de pics peut mettre en avant une augmentation de la cristallinité (Annexe, partie 2 D-Figure

A2-7). Les particules les plus fines de montmorillonite, possédant une plus faible cristallinité et de fortes surfaces spécifiques, ont pu être dissoutes lors du traitement.

Echantillon	Composé(s) cristallin(s) identifié(s)
Kaolinite après et avant attaque à l'H_2O_2	- Kaolinite
Illite après et avant attaque à l'H_2O_2	- Illite - Quartz - Pyrite et/ou hématite - Feldspaths K et Na
Montmorillonite après et avant attaque à l'H_2O_2	- Smectite - Trace d'illite ? - Quartz - Calcite - Feldspaths Na

Tableau IV-9 : Analyses DRX des argiles avant et après traitement à l'eau oxygénée

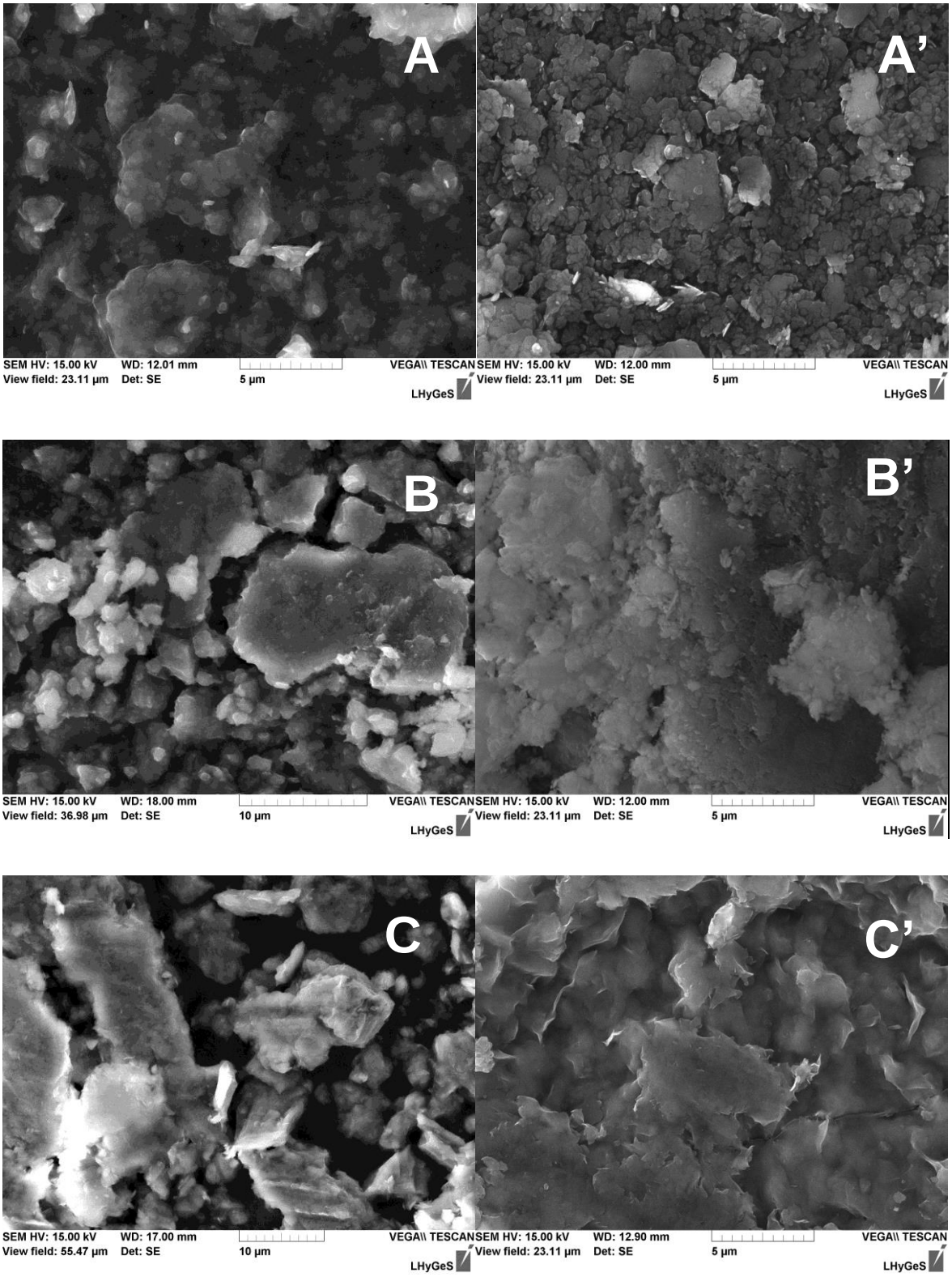


Figure IV-21 : Images MEB des argiles A) kaolinite B) illite C) montmorillonite avant traitement, et après traitement pour ces mêmes argiles A'), B'), C'). Les grossissements avant et après traitement ne sont pas identiques.

C. Evolutions des teneurs en Ra, Th et U

Après traitement à l'eau oxygénée, une perte de masse importante est observée sur la montmorillonite (20 %). Cette perte de masse est plus basse sur l'illite (4 %) et est quasiment nulle sur la kaolinite (Tableau IV-10). Pour la kaolinite et la montmorillonite après traitement, les concentrations en Ra n'ont pas pu être déterminées, ceci suite à une de pollution au Ba lors de la chimie, inhibant lionisation du Ra.

Echantillon		[^{226}Ra] fg/g ± 1 %	[^{232}Th] µg/g ± 1,5 %	[^{238}U] µg/g ± 0,7 %	Masse mg
Kaolinite	initiale	1027	25,7	3,09	216,78
	finale	n.a.	25,2	3,07	214,10
	Perte de masse -2,7mg -1 %				
	Concentration théorique sans perte d'U/Th/Ra après traitement	/	*25.9*	*3.13*	
Illite	initiale	1574	8,59	3,83	212,66
	finale	1676	8,97	3,60	204,17
	Perte de masse -8,5 mg -4 %				
	Concentration théorique sans perte d'U/Th/Ra après traitement	*1639*	*8.95*	*3.99*	
Montmorillonite	initiale	3100	31,36	10,77	203,71
	finale	n.a.	36,71	11,72	163,91
	Perte de masse -39,8 mg -20 %				
	Concentration théorique sans perte d'U/Th/Ra après traitement	/	*38.97*	*13.39*	

Tableau IV-10 : Bilans en concentrations et bilan de masse sur les argiles après attaque à l'eau oxygénée avec les concentrations théoriques lors d'une perte de masse d'U/Th/Ra.

Dans le Tableau IV-10 sont présentées les concentrations en Ra, Th et U avant et après traitement. Les concentrations théoriques sans perte d'U/Th/Ra après traitement ont été calculées en se basant sur une perte de masse hypothétique sans lessivage des éléments U/Th/Ra. Pour l'illite, les concentrations théoriques de Th et de Ra que l'on obtiendrait uniquement par perte d'élément solubles (Si, Al etc.) sont très proches de celles mesurées après attaque. Il y a donc eu une perte de masse lors du traitement de l'argile sans départ de Th et de Ra, d'où une augmentation de leur concentration entre avant et après traitement. En revanche, la concentration attendue en cas de perte d'éléments sans U est plus importante que celle mesurée (3,99 contre 3,60), ce qui indique que les phases dissoutes à l'origine de la

perte de masse d'illite contenaient de l'U. Il y a donc clairement eu une dissolution non congruente, avec un départ important d'U comparativement au Ra et au Th. Pour la montmorillonite, les concentrations théoriques après une perte de masse sans U et Th sont supérieures à celles observées ; les phases dissoutes contenaient donc de l'U et du Th.

D. Etude des rapports d'activité et déséquilibres sur argiles avant et après traitement

Les déséquilibres radioactifs ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$), ($^{230}Th/^{238}U$), ($^{226}Ra/^{230}Th$) et les rapports d'activités ($^{238}U/^{232}Th$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) ont été déterminés pour les trois argiles avant et après traitement à l'eau oxygénée et sont résumés dans le Tableau IV-11 et représentés dans les Figures IV-22, 23, 24.

Argile	($^{234}U/^{238}U$)	($^{230}Th/^{234}U$)	($^{230}Th/^{238}U$)	($^{226}Ra/^{230}Th$)	($^{238}U/^{232}Th$)	($^{230}Th/^{232}Th$)
Kaolinite initiale	1.021	1.017	1.038	0.951	0.365	0.378
Kaolinite traitée	1.022	1.025	1.048	n.a.	0.370	0.388
illite initiale	0.927	1.257	1.165	1.045	1.355	1.578
illite traitée	0.939	1.409	1.324	1.041	1.220	1.615
Montmorillonite initiale	0.966	1.066	1.031	0.828	1.042	1.074
Montmorillonite traitée	0.804	1.381	1.110	n.a.	0.969	1.075

Tableau IV-11 : Déséquilibres radioactifs ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$), ($^{230}Th/^{238}U$), ($^{226}Ra/^{230}Th$) et rapports d'activités ($^{238}U/^{232}Th$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) mesurés avant et après traitement à l'eau oxygénée des argiles testées : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. n.a. non analysé.

Il n'y a aucun effet de l'eau oxygénée sur la composition isotopique de la kaolinite, cette observation est en cohérence avec l'absence de perte de masse et de modification des concentrations en U et Th de la kaolinite (Figure IV-22). Il n'y a pas de fractionnement lors d'un traitement à l'eau oxygénée sur la kaolinite.

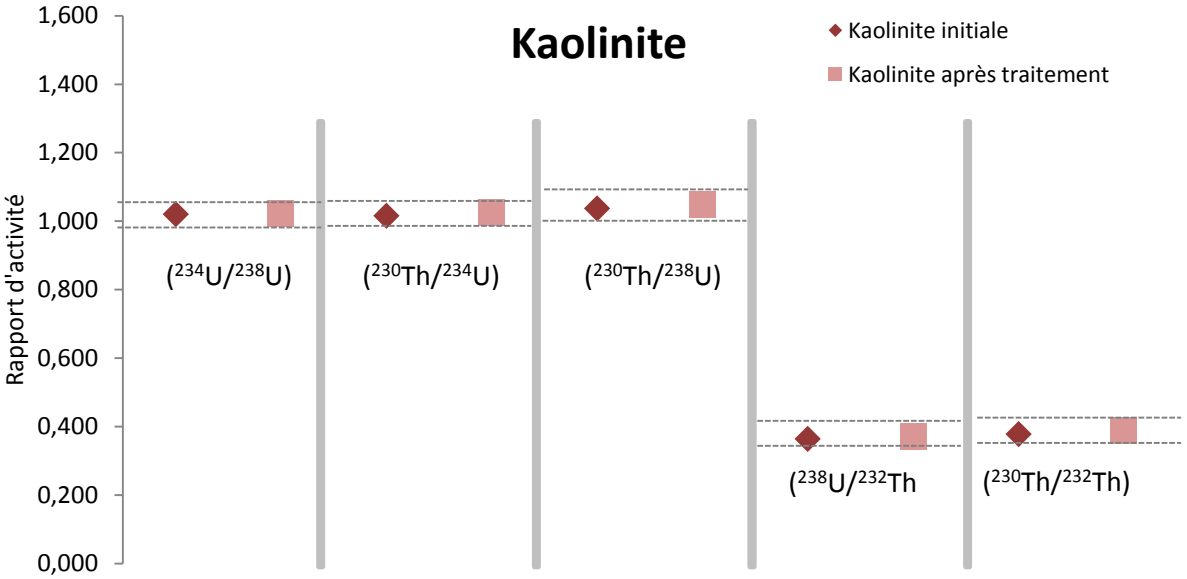


Figure IV-22 : Effet de traitement à l'eau oxygénée sur les déséquilibres radioactifs et les rapports d'activité de la kaolinite. La taille des symboles correspond à l'erreur analytique. Les déséquilibres ($^{226}Ra/^{230}Th$) de la kaolinite après traitement n'ayant pas pu être déterminés, le rapport ($^{226}Ra/^{230}Th$) initial n'est pas reporté.

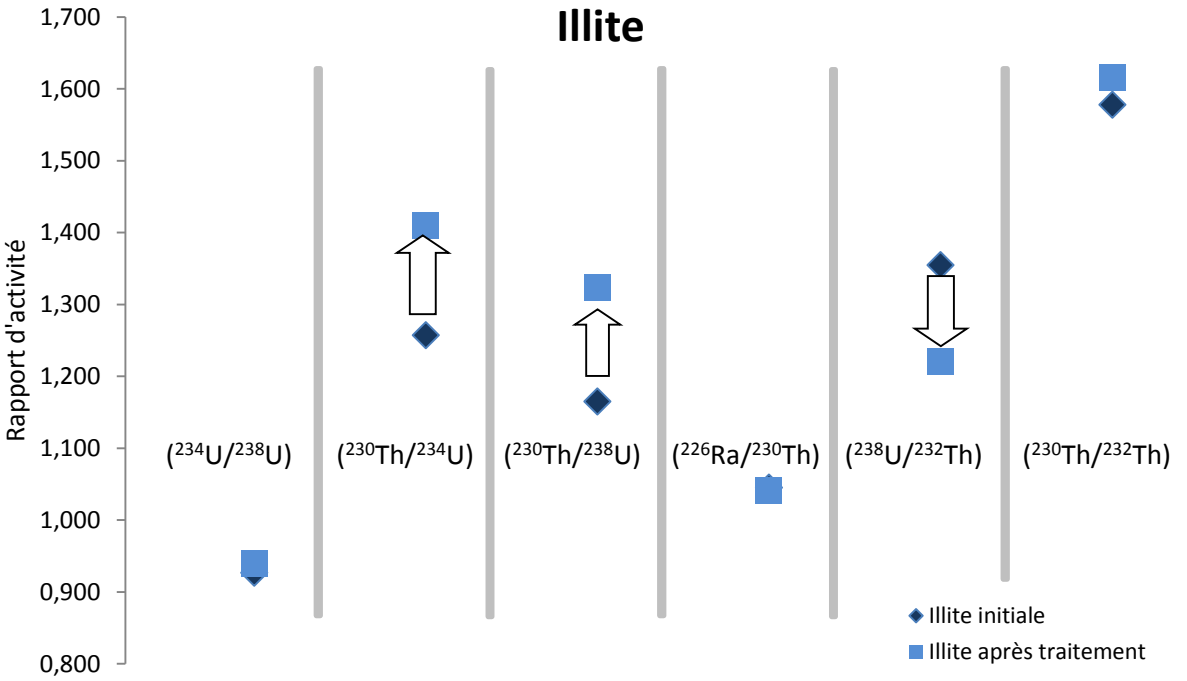


Figure IV-23 : Effet de traitement à l'eau oxygénée sur l'illite. La taille des symboles correspond à l'erreur analytique

La légère perte de masse entre les échantillons traités et non traités peut indiquer une attaque modérée de la structure de l'illite ou des impuretés présentes dans les argiles. Les rapports isotopiques ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{232}Th/^{230}Th$), ainsi que le rapport ($^{226}Ra/^{230}Th$) ne sont pas modifiés

(Figure IV-23). En revanche, la baisse des rapports ($^{238}U/^{232}Th$) et la hausse des rapports ($^{230}Th/^{234}U$) sont cohérentes avec un départ important d'U comparativement au Th comme cela a déjà été observé précédemment. Il y a un lessivage d'environ 10 % d'U sans lessivage de Th et Ra et sans lessivage préférentiel significatif d'^{234}U, car le rapport ($^{234}U/^{238}U$) n'évolue pas. Ces résultats pourraient s'expliquer par la dissolution d'une phase secondaire fortement enrichie en U par rapport au Th ou au Ra et ne permettent donc pas d'affirmer qu'une altération de l'argile elle-même soit à l'origine des fractionnements observés.

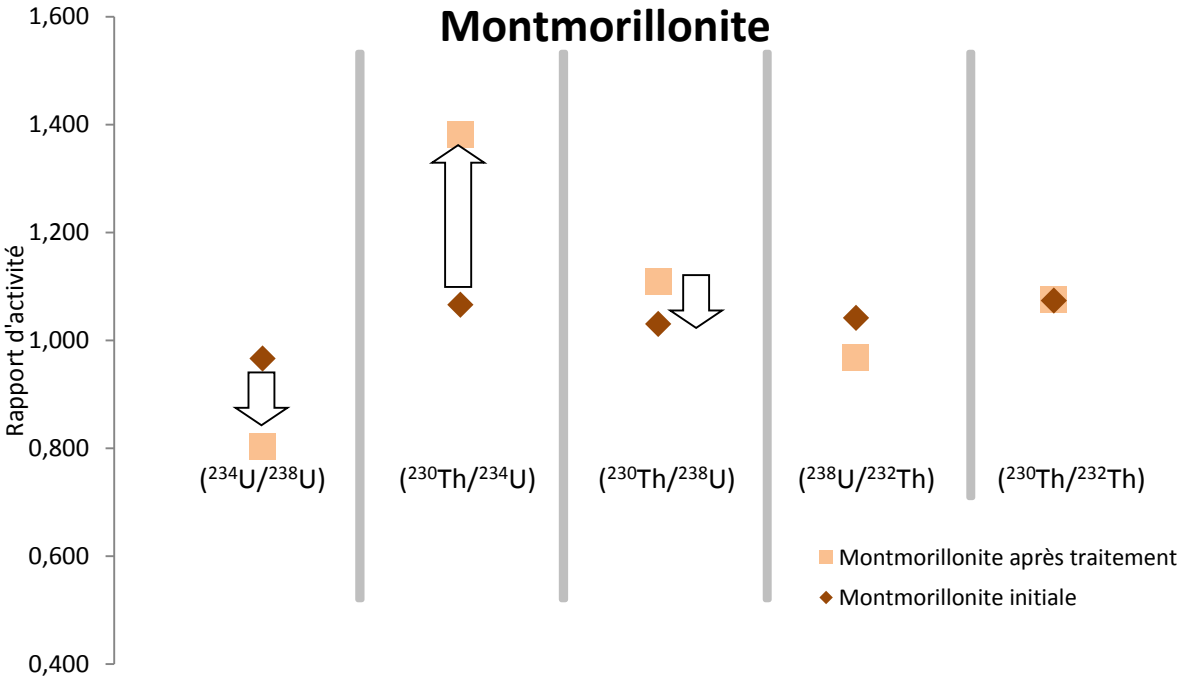


Figure IV-24 : Effet de traitement à l'eau oxygénée sur la montmorillonite. La taille des symboles correspond à l'erreur analytique.

Contrairement aux deux argiles précédentes, la perte de masse importante suggère une altération de la structure de la montmorillonite (Figure IV-24). Une perte de Th est associée à la perte d'U, mais l'augmentation de la concentration de ces deux éléments après attaque dans le solide résiduel suggère que la fraction dissoute est appauvrie en U et Th par rapport à ce dernier.

Un lessivage préférentiel de l'U par rapport à Th a lieu et provoque un fractionnement des rapports U/Th. Cependant, l'impact majeur du traitement à l'eau oxygénée se situe ici sur le lessivage préférentiel de l'^{234}U par rapport à l'^{238}U. Ainsi le fort fractionnement du rapport ($^{230}Th/^{234}U$) est essentiellement dû à celui de l'^{234}U puisque le rapport ($^{230}Th/^{238}U$) est beaucoup moins fractionné. Le lessivage préférentiel de l'^{234}U observé pour cette argile

pourrait être lié à la nature expansible de l'espace interfoliaire de ce phyllosilicate. En milieu dilué, cet espace peut passer de ~8 à ~20 Å (Norrish, 1954; Viani *et al.*, 1983) et les échanges ioniques peuvent se produire entre la solution et l'espace interfoliaire (Ijagbemi *et al.*, 2009), alors qu'il reste relativement fixe et égal à 7 et 10 Å pour la kaolinite ou l'illite. Cette ouverture pourrait favoriser une diffusion des fluides à l'intérieur de cet espace en impliquant donc une surface de contact solide/solution beaucoup plus importante. De l'^{234}U issu du recul alpha dans les interfoliaires pourrait alors être plus disponible. Contrairement à l'illite, une dissolution d'une phase secondaire ne paraît pas envisageable (aucun des composés détectés par DRX ou MEB n'est présent en quantité suffisante pour représenter 20 % de l'échantillon total) et une altération de l'argile elle-même semble donc bien avoir eu lieu. Théoriquement, d'après la formule d'Huertas *et al*, (2001) à pH 5, sur 8 semaines et avec une surface spécifique de 100 $m^2.g^{-1}$, la dissolution de 20 mg d'argile semble envisageable (Huertas *et al.*, 2001). Il serait intéressant de vérifier si le même type de fractionnement a lieu lors d'un contact avec de l'eau afin de savoir si le caractère oxydant de H_2O_2 intervient dans le processus.

E. Conclusions sur l'impact d'un traitement des argiles à l'eau oxygénée

Les argiles ont ici été mises en contact avec de l'eau oxygénée pour reproduire le traitement d'une destruction du complexe argilo humique, étape préalable indispensable à leur séparation du sol. Cependant, le contact avec l'eau oxygénée provoque une modification des rapports isotopiques sur certaines argiles. Ce constat est critique pour une étude de ces rapports. Il ne sera donc pas possible d'analyser des minéraux secondaires comme les argiles après un traitement de ce type. Dans le cadre de ce travail, l'exploration d'un autre protocole de destruction de la matière organique, ou d'une autre technique de séparation de la matière organique des argiles n'a pas pu être réalisée. Cependant ce travail sera fondamental avant de pouvoir étudier la signature isotopique des chaînes de l'U et du Th portées par ces phases minérales dans les sols.

Le choix d'analyse sur des phases minérales secondaires s'est porté sur les oxydes de fer et de manganèse par extraction à l'oxalate.

IX. Extraction de phases d'oxydes sur le profil de sol N-Fg

A. Protocole d'extraction séquentielle retenu

Les extractions ont été effectuées sur le profil N-Fg (forêt native du bloc 2 du site de Breuil) sur 5 horizons : 10-15 cm, 15-25cm, 25-40 cm, 40-55 cm et 85-100 cm sur la fraction <2 mm. Les échantillons ont été traités trois fois de suite pour extraire les échangeables, puis les oxydes de fer et de manganèse, avec entre chaque extraction un lavage à l'eau distillée. Les analyses isotopiques ont été réalisées sur les extractions de la fraction échangeable et les deux premières extractions à l'oxalate issues des échantillons des horizons 25-40 cm et 85-100 cm. Le choix s'est porté sur deux horizons uniquement pour des raisons de temps imparti. L'horizon le plus profond permet d'avoir une idée de la dynamique du sol la plus éloignée des horizons influencés par la végétation et au plus proche de l'altération de la roche mère. L'horizon supérieur (25-40 cm) correspond à l'horizon qui contenait le plus d'U dans la phase oxalate lors des premières extractions et correspond aux horizons d'accumulation.

Environ 1,4 g de terre fine (<2mm) sont pesés précisément et introduits dans des tubes coniques de 50 ml en PP préalablement lavés à l'acide. L'extraction se faisant sur la terre fine totale du sol, il est délicat d'assurer l'homogénéité du prélèvement. En effet, en essayant de prélever une masse précise de sol, le risque est de faire une distinction fortuite entre les grains de quartz plus gros par exemple et les parties plus fines comme les phases argileuses. Pour minimiser une hétérogénéité induite par le prélèvement, celui-ci n'a pas été ajusté mais ce sont les volumes d'extraction qui ont été ajustés de manière à obtenir un rapport sol/volume d'extractant identique pour chaque extraction.

La première étape consiste en l'extraction des éléments échangeables grâce à une solution de 40 ml de $MgCl_2$ 1N (WVR prolabo, Normapur) pendant 1 h sous agitation. Le tube est ensuite centrifugé pendant 25 min à 4000 $tr.min^{-1}$. La solution d'extractant est prélevée avec précaution grâce à une pipette. Le résidu est lavé une fois à l'eau ultra pure et la solution de lavage est de nouveau récupérée après centrifugation. La solution d'extractant est filtrée sur un filtre 0,45 µm en cellulose puis acidifiée. Le résidu est séché à 30°C puis est soumis à une extraction avec une solution de 40 ml à d'oxalate/oxalate d'ammonium 0,2M à pH 3 pendant 4 h dans le noir sous agitation. La suspension est à nouveau centrifugée, le surnageant extrait est filtré, puis acidifié, tandis que le résidu final est lavé puis séché. Cette extraction avec de

l'oxalate est répétée 3 fois de suite afin de vérifier la reproductibilité des rapports isotopiques extraits. Ces trois extractions sont nommées oxalate 1, oxalate 2 et oxalate 3. Le résidu sec est pesé précisément après chaque étape afin d'ajuster les volumes d'extractants.

Des aliquotes d'environ 10 ml des solutions d'extraction ($MgCl_2$, oxalate 1 et oxalate 2) des échantillons 25-40 cm et 85-100 cm sont pesées et transférées dans un bécher en téflon afin de les spiker puis de les évaporer et de les re-dissoudre avec du HNO_3 7,5N. Dans le cas des extractions avec de l'oxalate d'ammonium, une destruction de l'oxalate avec de l'eau oxygénée est effectuée en ajoutant 1 ml d'H_2O_2 110V.

Les concentrations en U et Th ainsi que les rapports isotopiques des solutions d'extraction $MgCl_2$, d'oxalate 1 et 2, et du résidu final sont finalement mesurés après purification sur colonne. Les rapports isotopiques des solutions d'extraction $MgCl_2$ n'ont pas pu être déterminés car les concentrations en U et Th y étaient trop faibles.

L'ensemble du protocole est résumé dans le Tableau IV-12.

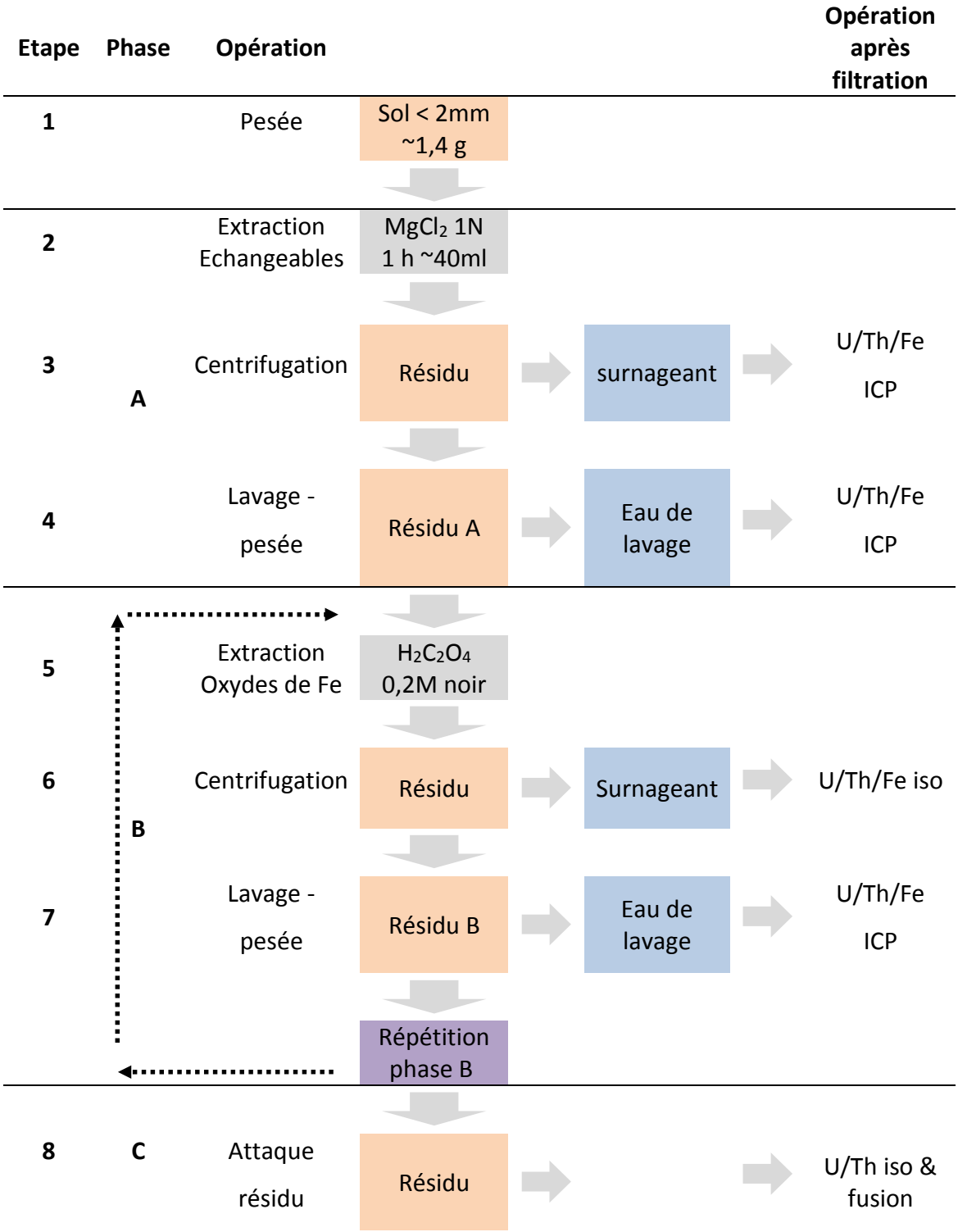


Tableau IV-12 : Résumé du protocole d'extractions séquentielles sur sols.

La phase B a été répétée 3 fois. U/Th/Fe - iso = mesures isotopiques après filtration, acidification, et purification de l'extractant et analyse du Fer par ICP-AES ; U/Th/Fe - ICP = mesures U/Th par ICP-MS et Fer par ICP AES après filtration et acidification ; U/Th iso & fusion = mesure isotopique de U/Th après broyage, attaque acide et purification, et analyse des majeurs après fusion alcaline du résidu.

B. Présentation et interprétation des résultats en éléments majeurs et en traces

1) Analyses en majeurs des résidus avant et après extractions

Après la série d'extractions, les résidus ont été analysés en éléments majeurs et comparés aux analyses en majeurs des échantillons de sol totaux (Tableau IV-13).

La perte à 1000°C dans les résidus est significativement inférieure à celle des échantillons initiaux. Cette variation est principalement due à une perte de groupes hydroxylés des oxydes ainsi qu'une perte en matière organique et de certaines argiles comme la kaolinite. Les éléments comme le sodium, le fer, le manganèse et l'aluminium ont diminué alors que les résidus s'enrichissent relativement en silicium. Ceci s'explique facilement par des lessivages dus aux extractions par l'oxalate au cours desquelles les oxydes de fer et de manganèse ont été extraits (Tableau IV-14) alors que les résidus sont enrichis en minéraux silicatés.

Après centrifugation, les solutions d'extraction et de lavages ont été prélevées par pipetage. Cependant, des particules de matières organiques et des phases argileuses ont été fortuitement extraites (notamment lors du prélèvement des solutions près du culot). Ces phases solides ont été détectées dans les solutions prélevées après décantation et séparées de la solution après filtration. L'observation des filtres au MEB a indiqué que ces particules solides sont des agglomérats de minéraux primaires, ainsi que du quartz, de la biotite, de l'illite, de la kaolinite, de la matière organique et de la monazite. Ces phases n'ont pas été analysées chimiquement, mais peuvent expliquer des pertes en éléments majeurs et en trace.

Echantillon	Somme	Perte 1000	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O	P_2O_5
Initial 25-40 cm	100.29	6.48	68.80	15.15	0.48	-	2.75	0.08	0.37	2.22	3.90	0.07
Résidu 25-40 cm	99.72	3.71	74.80	13.30	0.47	0.24	1.74	0.02	0.37	0.81	4.27	0.08
Initial 85-100 cm	100.95	5.35	70.00	17.00	0.38	0.06	2.30	0.04	0.28	1.58	3.90	0.07
Résidu 85-100 cm	98.34	3.24	72.90	15.30	0.40	0.18	1.52	0.02	0.24	0.08	4.38	0.07

Tableau IV-13 : Concentrations en éléments majeur en pourcentage d'oxydes des échantillons totaux initiaux avant extractions et des résidus d'extraction.

2) Analyses en majeurs des solutions après extraction

Le protocole d'extraction nous a conduits à récupérer et analyser les solutions d'extraction et de lavage.

Le Tableau IV-14 présente une sélection d'éléments majeurs extraits par les solutions d'extraction ainsi qu'une solution de lavage obtenue après la première extraction à l'oxalate (des opérations de lavage ont eu lieu entre chaque extraction mais n'ont pas été analysées).

Horizon	Solution d'extraction	Si	Al	Fe	Mn	Ti	K	Fe/Si	Mn/Fe	U	Th
		mg.g^{-1}								µg.g^{-1}	
10-15 cm	Extractions échangeables	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	-	-	0.03	0.10
	Extraction oxalate 1	0.13	1.51	0.63	0.04	0.01	0.14	4.93	0.06	0.49	0.97
	Solution de lavage après l'extraction oxalate 1	0.42	0.49	0.29	0.00	0.01	0.08	0.69	0.01	n.a.	n.a.
	Extraction oxalate 2	0.06	0.66	0.48	0.10	0.00	0.01	8.14	0.22	0.15	0.35
	Extraction oxalate 3	0.13	1.17	1.35	0.09	0.03	0.01	10.77	0.07	0.21	0.64
15-25 cm	Extractions échangeables	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	-	-	0.02	0.04
	Extraction oxalate 1	0.11	1.09	0.41	0.02	0.00	0.15	3.84	0.05	0.41	0.70
	Solution de lavage après l'extraction oxalate 1	0.53	0.63	0.38	0.00	0.01	0.12	0.71	0.01	n.a.	n.a.
	Extraction oxalate 2	0.07	0.61	0.44	0.05	0.00	0.01	6.40	0.10	0.15	0.35
	Extraction oxalate 3	0.15	1.32	1.44	0.20	0.03	0.01	9.74	0.14	0.21	0.65
25-40 cm	Extractions échangeables	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	-	-	0.02	0.04
	Extraction oxalate 1	0.17	1.48	0.56	0.03	0.01	0.17	3.26	0.06	0.41	0.65
	Solution de lavage après l'extraction oxalate 1	0.67	0.71	0.40	0.00	0.01	0.11	0.60	0.01	n.a.	n.a.
	Extraction oxalate 2	0.08	0.55	0.32	0.03	0.00	0.01	3.97	0.10	0.14	0.33
	Extraction oxalate 3	0.20	1.44	1.53	0.29	0.04	0.01	7.59	0.19	0.23	0.80
40-55 cm	Extractions échangeables	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	-	-	0.02	0.03
	Extraction oxalate 1	0.10	0.96	0.29	0.02	0.00	0.05	2.99	0.06	0.36	0.53
	Solution de lavage après l'extraction oxalate 1	0.72	0.80	0.46	0.01	0.01	0.12	0.65	0.01	n.a.	n.a.
	Extraction oxalate 2	0.08	0.57	0.29	0.03	0.00	0.01	3.40	0.11	0.10	0.22
	Extraction oxalate 3	0.18	1.57	1.87	0.33	0.04	0.01	10.32	0.18	0.25	0.94
85-100 cm	Extractions échangeables	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	<ld	-	-	0.02	0.03
	Extraction oxalate 1	0.08	0.52	0.11	0.01	0.00	0.02	1.43	0.07	0.35	0.39
	Solution de lavage après l'extraction oxalate 1	0.47	0.53	0.29	0.00	0.01	0.08	0.62	0.01	n.a.	n.a.
	Extraction oxalate 2	0.07	0.29	0.15	0.01	0.00	0.01	2.14	0.10	0.17	0.37
	Extraction oxalate 3	0.08	0.69	0.77	0.09	0.02	0.01	9.45	0.12	0.17	0.02

Tableau IV-14 : Analyses en majeur des solutions après extraction (en mg par gramme de sol), rapports des concentrations Fe/Si et Mn/Fe et concentrations d'U et de Th extraits (en µg par g d'échantillon).

Les extractions d'échangeables ne permettent pas une extraction d'éléments majeurs (en dessous des limites de détection). Les teneurs en majeurs dans la solution de lavage entre l'extraction des échangeables et la première extraction à l'oxalate (nommée « Solution de lavage après l'extraction oxalate 1 » dans le tableau) sont du même ordre de grandeur que celles des solutions d'extraction, indiquant des désorptions ou des pertes importantes d'éléments suite aux lavages inter-extraction.

Les extractions à l'oxalate permettent la dissolution des phases riches en Fe et en Al à chaque étape, alors que l'extraction des éléments Si, K et Ti n'évolue pas. Les teneurs en Fe extrait semblent faibles comparativement à une extraction simple à l'oxalate (voir Chapitre III). Ces différences peuvent être d'ordre analytique (calibration) ou liées au protocole d'extractions séquentielles. Le rapport liquide/solide pratiqué dans le cas d'une extraction simple à l'oxalate est de 40, alors qu'il était de 30 environ dans les extractions successives. La totalité des solutions de lavage n'a pas été analysée, tout comme les phases solides perdues. Une inhibition du pouvoir chélatant de l'oxalate par un excès d'ions Mg^{2+} issus de la première extraction peut affecter la réactivité de l'oxalate. Enfin une agrégation des particules de sol après les opérations successives de séchages a pu réduire la réactivité des particules de sol.

Ces données suggèrent que les extractions successives à l'oxalate n'attaquent pas de phases silicatées : les rapports Fe/Si extraits ont tendance à être plus importants au fur et à mesure des extractions. Les rapports Mn/Fe dans les solutions ont tendance à augmenter entre la première et la dernière extraction à l'oxalate, et les rapports U/Th à baisser. Ces résultats suggèrent que la nature des phases extraites évolue : les oxydes de manganèse semblent extraits en plus grande quantité au fur et à mesure des extractions à l'oxalate.

3) Extraction de l'uranium et du thorium

De manière générale les extractions successives ont permis l'extraction d'U et de Th, mais à des taux différents suivant les extractions (valeurs détaillées en Annexe, partie 2, E-Tableau A2-7 et représentées en Figure IV-25). Les analyses des solutions d'extractions d'échangeables ne mettent pas en avant une extraction significative d'U et de Th (moins de 0,7 % de l'U et du Th initial). Lors de la purification de ces phases d'extraction sur colonnes anioniques, les quantités trop faibles d'U et de Th n'ont pas permis de mesurer des concentrations ni des rapports isotopiques de ces éléments.

Les extractions successives à l'oxalate sont généralement plus efficaces : elles mobilisent entre 1,5 et 9% de l'U et entre 1,3 et 7% du Th du sol de départ. La première extraction permet la mobilisation de 2 à 3 fois plus d'uranium que les deux extractions suivantes. Pour le thorium la troisième extraction est plus importante que la seconde et parfois plus importante que la première extraction, sauf pour l'échantillon 85-100 cm, sans qu'à ce stade une explication ne puisse être avancée sur ce résultat. Les horizons supérieurs ont généralement des fractions extractibles plus riches en Th et U que les horizons inferieurs.

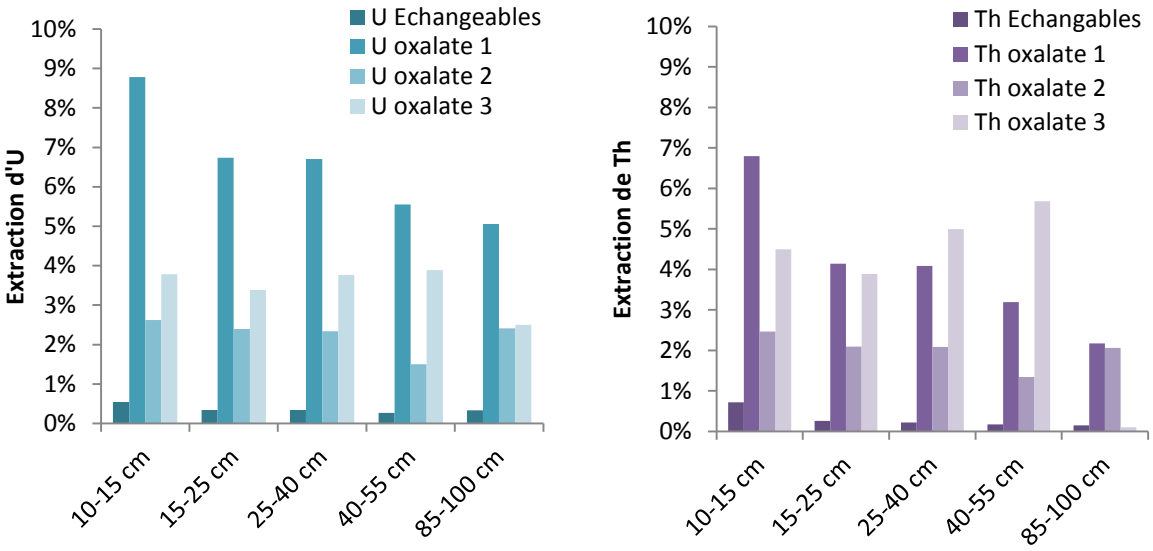


Figure IV-25 : Pourcentages d'uranium et de thorium par rapport au sol total mesurés par ICP-MS lors de l'extraction des échangeables et des trois extractions à l'oxalate (oxalate 1, 2 et 3).

Ces extractions successives ont cependant permis l'extraction de moins d'U et de Th que lors d'une extraction simple à l'oxalate (chapitre III). Cette observation est en corrélation avec une mobilisation moins importante en éléments majeurs (voir ci-dessus). Les fractions argileuses qui ont été extraites peuvent être riches en U et Th ou peuvent avoir adsorbé une partie de l'U et du Th (comme la matière organique). De plus, les premières solutions de lavages peuvent, par désorption, extraire une partie de l'U et du Th qui se sont réadsorbés suite à l'extraction des échangeables. Cette observation est visible sur les éléments majeurs, où la quantité de fer dans les solutions de lavage est parfois plus importante que dans les solutions d'extractant (Tableau IV-14). Cette observation a aussi été faite lors d'extractions similaires sur un élément comme le cuivre (données non publiées, Babcsányi, 2014).

4) Une différence de rendement d'extraction

La Figure IV-26 présente les rapports ($^{238}U/^{232}Th$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) de l'échantillon de sol total, des deux extractions successives à l'oxalate, des résidus et des valeurs théoriques dans le cas d'extractions exclusives à l'oxalate (calculé suivant : « échantillon total » - « résidu »). Les valeurs théoriques de lessivage à l'oxalate, si la totalité du Th et de l'U est extraite lors des lessivages à l'oxalate, ne correspondent pas avec celles mesurées.

Pour l'horizon 25-40 cm, la première extraction à l'oxalate est légèrement enrichie en Th ou appauvrie en U. Pour l'horizon 85-100 cm, la première extraction est appauvrie en Th. Le Th a pu se ré-adsorber sur des colloïdes ou sur la surface des contenants dans les solutions d'extractions. L'oxalate se dégradant au cours du temps, la complexation du thorium sur l'oxalate a pu être réduite, augmentant ses capacités d'adsorption. Les solutions n'ont pas été filtrées immédiatement après extraction, ce qui peut favoriser l'adsorption sur les particules solides extraites observées sur les filtres par microscopie à balayage. Malgré les tendances générales de variation U/Th dans les fractions oxalate, des phénomènes de ré-adsorption empêchent une interprétation approfondie des rapports ($^{230}Th/^{234}U$).

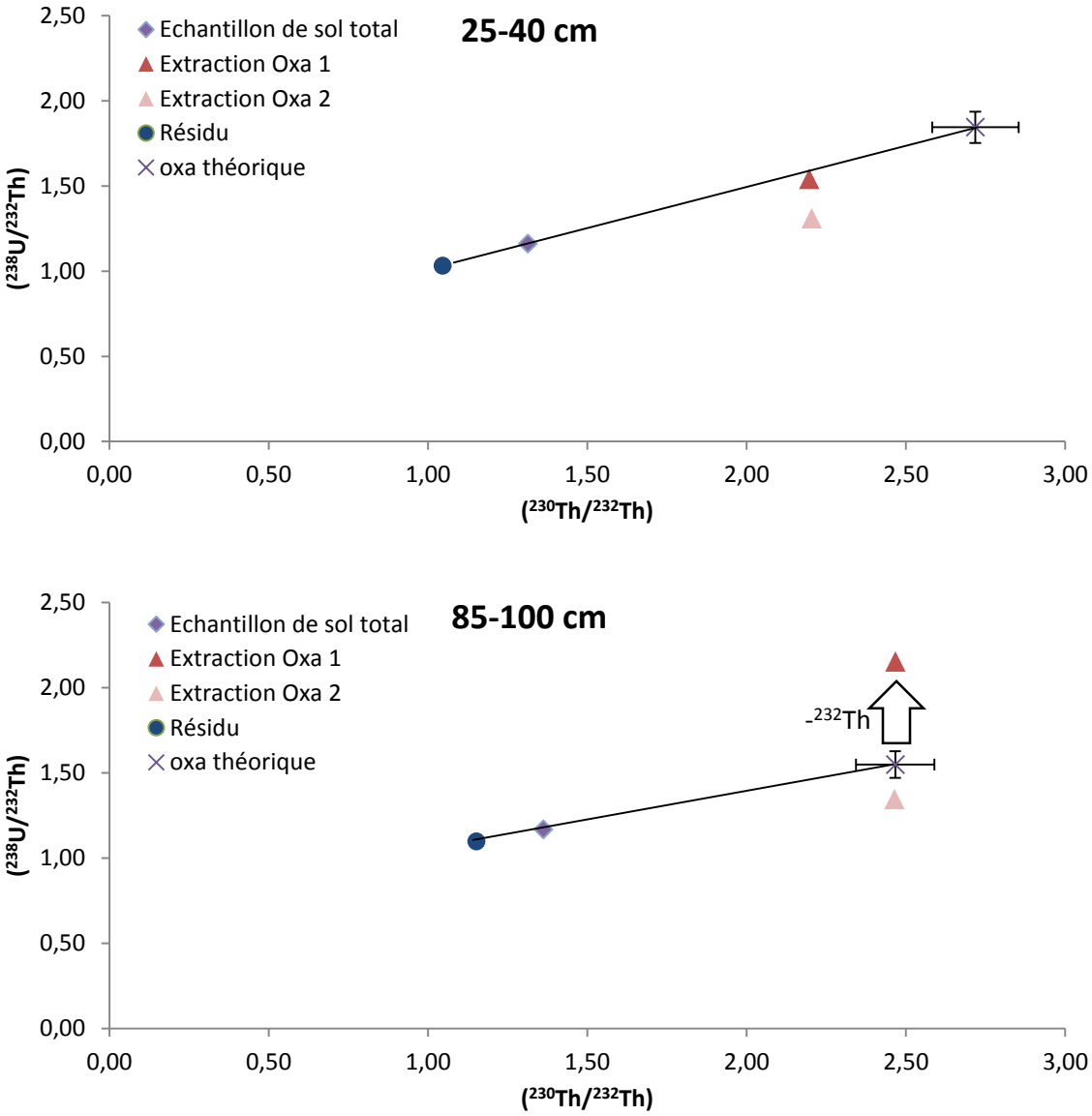


Figure IV-26 : Rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) et ($^{238}U/^{232}Th$) des échantillons de sol totaux, des extractions à l'oxalate 1 et 2 (oxa 1, oxa 2), des résidus et des valeurs théoriques des extractions à l'oxalate (oxa théorique) pour les horizons 25-40 cm et 85-100 cm.

C. Interprétation des données isotopiques

1) Sélectivité des extractions successives d'oxalate

L'ensemble des données isotopiques et concentrations en uranium et thorium est présenté dans le Tableau IV-15. Les rapports d'activités ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) dans les sols totaux initiaux, dans les différentes solutions d'extractants et les résidus sont présentés en Figures IV-27, 28.

	[U] ppm	[Th] ppm	($^{234}U/^{238}U$)	($^{230}Th/^{238}U$)	($^{230}Th/^{234}U$)	($^{230}Th/^{232}Th$)
Horizon 25-40 cm						
Sol total	6.125	16.01	0.945	1.131	1.197	1.314
Extraction échangeables	*0.02**	*0.04**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Extraction Oxa 1	0.459	0.904	1.076	1.425	1.324	2.196
Extraction Oxa 2	0.168	0.388	1.076	1.682	1.564	2.204
Extraction Oxa 3	*0.23**	*0.80**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Résidu	4.849	14.27	0.910	1.014	1.114	1.046
Horizon 85-100 cm						
Sol total	6.965	18.08	0.952	1.165	1.223	1.362
Extraction échangeables	0.02*	0.03*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Extraction Oxa 1	0.388	0.546	1.142	1.145	1.002	2.467
Extraction Oxa 2	0.122	0.275	1.136	1.830	1.610	2.464
Extraction Oxa 3	*0.17**	*0.02**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Résidu	5.678	15.70	0.924	1.050	1.137	1.152

Tableau IV-15 : Concentrations en U et Th et données isotopiques dans les sols totaux, les solutions d'extraction des échangeables (* par ICP-MS), les trois extractions à l'oxalate (oxa 1, oxa2, oxa3) (* par ICP-MS), et les résidus. n.d : non déterminé.

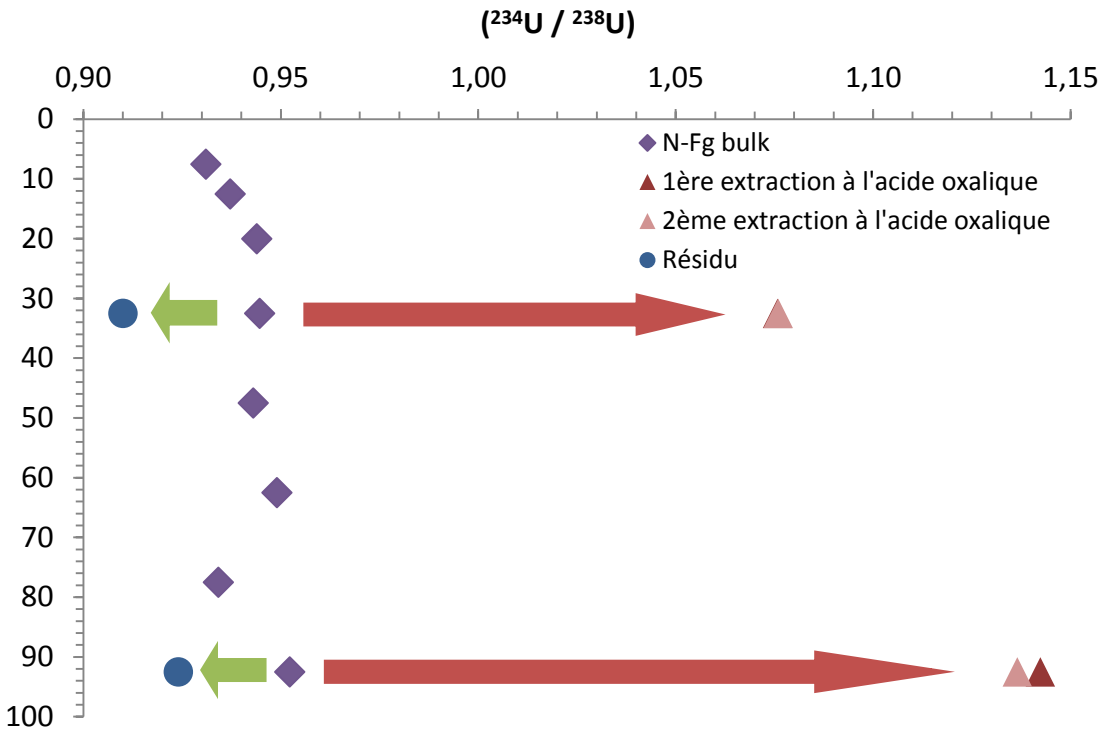


Figure IV-27 : Rapports d'activité ($^{234}U/^{238}U$) des sols totaux comparés aux rapports mesurés dans les solutions après extraction et dans les résidus. La taille des symboles correspond aux barres d'erreurs. Les symboles de la deuxième extraction a été réduit afin de visualiser la superposition des symboles de la première et la deuxième extraction.

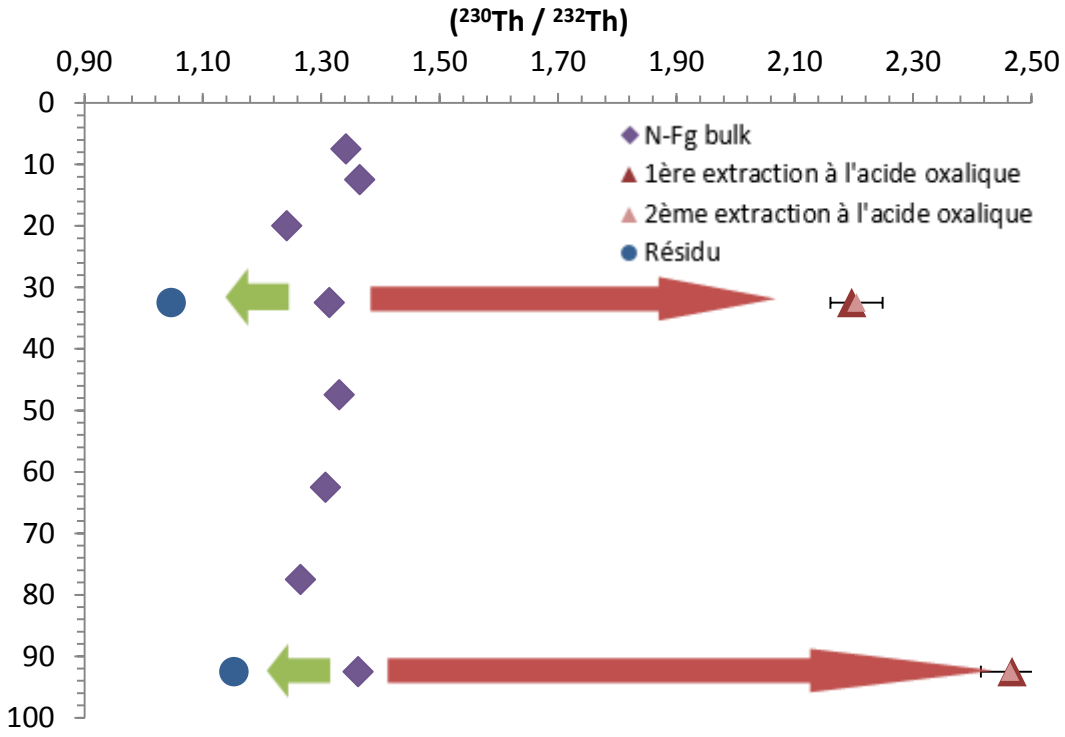


Figure IV-28 : Rapports d'activité ($^{230}Th/^{232}Th$) des sols totaux comparés aux rapports mesurés dans les solutions après extraction et dans les résidus. Les symboles de la deuxième extraction a été réduit afin de visualiser la superposition des symboles de la première et la deuxième extraction.

Les solutions issues de la première et de la deuxième extraction à l'oxalate présentent les mêmes rapports d'activité ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) pour chacun des deux horizons. Bien que les extractions puissent montrer des mises en solutions de Th moins efficaces ou des pertes de phases, cela n'affecte en rien les rapports d'activité ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$). Le ^{230}Th est originaire de la désintégration de l'^{234}U et sa localisation dans la matrice du sol n'est pas identique à celle du ^{232}Th. Pour qu'il n'y ait pas de fractionnement lors des extractions successives, aucun lessivage d'U ou de Th des minéraux silicatés ou d'autres phases n'a lieu lors de ces extractions, ce qui confirme les données en éléments majeurs des solutions d'extraction.

Ces données confirment que les extractions successives à l'oxalate mettent en solution des phases aux compositions isotopiques en U et Th homogènes. Cependant, les taux d'extraction du Fe et du Mn semblent suggérer une évolution des taux d'extraction de Fe et de Mn (Tableau IV-14).

2) Principaux résultats isotopiques des résidus

Dans le cas de notre étude, les résidus sont appauvris en ^{234}U, en cohérence avec un enrichissement dans l'eau interstitielle dans laquelle précipitent les oxydes de fer et en cohérence avec la théorie concernant le lessivage préférentiel d'^{234}U par rapport à l'^{238}U (Andersen *et al.*, 2009; Chabaux *et al.*, 2003). Les rapports ($^{234}U/^{238}U$) sont de 0,91 pour l'horizon de surface et 0,92 pour l'horizon inférieur. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats et les contraintes des modélisations présentées en chapitre III où les constantes de lessivages (k) de l'^{234}U ont été imposées comme supérieures à celles de l'^{238}U.

En plus d'une incertitude qui demeure quant aux quantités d'U perdues au cours des extractions, les résidus comprennent aussi des minéraux secondaires réfractaires à l'attaque à l'oxalate (argiles, oxydes bien cristallisés). Il est possible qu'une quantité au moins aussi importe de l'U soit présente dans les oxydes de fer bien cristallisés et ainsi toujours présente dans les résidus (Aubert *et al.*, 2004). Deux échantillons de granites, frais d'apparence et récoltés à la base du profil N-Cg, présentent des rapports ($^{234}U/^{238}U$) encore plus bas (entre 0,85 et 0,88) que ceux des résidus (leur comparaison avec les échantillons de sol du bloc 2 se justifie en raison de la similitude minéralogique et chimique du granite entre les deux blocs,

voir chapitre III). Le « résidu » mesuré dans cette extraction inclut certainement d'autres oxydes et minéraux secondaires rapprochant de 1 le déséquilibre en uranium.

3) Principaux résultats isotopiques des solutions d'extraction

Les rapports ($^{234}U/^{238}U$) sont en moyenne de 1,076 dans l'horizon 25-40 cm et de 1,139 pour l'horizon 85-100 cm (Figure IV-27), moyenne qui peut être établie en raison de la similarité des rapports entre les deux extractions successives. Deux informations principales sont à relever: i) les valeurs des rapports ($^{234}U/^{238}U$) sont supérieures à 1 et supérieures à celles des échantillons de sol totaux dans les deux horizons, ii) les deux horizons présentent des valeurs de rapports ($^{234}U/^{238}U$) distinctes, avec un déséquilibre plus prononcé en profondeur.

Les rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) sont de 2,200 et 2,465 en moyenne dans les horizons supérieur et inferieur respectivement (Figure IV-28). Deux informations principales sont à relever : i) les rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) sont supérieurs à ceux trouvés dans les échantillons de sol total, ii) les rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) de l'horizon en profondeur sont supérieurs que celui de l'horizon en surface.

D. Interprétation des résultats de composition isotopique des phases extractibles à l'oxalate

1) Des phases ouvertes et isotopiquement homogènes

La phase extractible à l'oxalate est de plus en plus importante vers la surface, témoignant de l'altération de minéraux primaires riches en fer comme la biotite ou de l'évolution de certains oxydes bien cristallisés (voir chapitre III et (Mareschal, 2008)). Les oxydes de fer formés sont dynamiques, la propriété des sols podzoliques est de présenter des ventres d'accumulation d'oxydes de fer (vers 5-10 cm) et les oxydes peuvent évoluer (dissolution/re-précipitation) au cours même d'une saison (Collignon *et al.*, 2012) dans certaines fractions du sol.

Au sein des phases extractibles à l'oxalate, l'U et le Th présentent aussi des ventres d'accumulations (vers 25-40 cm) (chapitre III), et les teneurs en U dans ces phases sont plus importantes dans l'horizon 25-40 cm que dans l'horizon 85-100 cm. Les oxydes de fer et de manganèse, formés au niveau du front d'altération, ne peuvent certainement pas évoluer

comme un système fermé jusqu'à la surface dans le cas de ce sol qui présente des mécanismes de redistribution.

Les variations des rapports Fe/Mn dans les solutions d'extraction successives, comparativement à la stabilité des rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) mesurés dans ces solutions pour chaque horizon, impliquent que les extractions successives à l'oxalate dissolvent des phases différentes (de plus en plus chargées en oxydes de Mn), mais que l'ensemble de ces phases sont isotopiquement homogènes (les rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) étant inchangés au cours des extractions).

2) Evolution des rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) et ($^{234}U/^{238}U$) entre les deux horizons

Dans le cas de cette étude, les rapports supérieurs à 1 sont le résultat de l'altération des minéraux silicatés où l'^{234}U est préférentiellement lessivé (consécutivement au recul alpha) tout comme le ^{230}Th (qui est aussi au sein de phases silicatées fragilisées par le recul alpha) comparativement au ^{232}Th). Dans la littérature, les rapports ($^{234}U/^{238}U$) contenus dans les oxydes de fer dans d'autres profils ont montré majoritairement des valeurs inférieures à 1 (par ex. von Gunten *et al.*, 1999) ou majoritairement supérieures à 1 (Bernal *et al.*, 2006; Lowson *et al.*, 1986; Sato *et al.*, 1998).

Les rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) dans la fraction extractible à l'oxalate sont très supérieurs (respectivement 1,6 et 2,8 fois plus) aux rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) dans les échantillons de sol total (respectivement 1,31 et 1,36), (Figure IV-29). De manière générale ce rapport plus élevé peut s'expliquer soit par une mobilité plus forte du ^{230}Th dû au lessivage préférentiel au sein d'une matrice endommagée et qui entraîne une présence plus importante dans la solution de sol, soit par la désintégration de l'^{234}U dans la solution (qui semble peu probable au vu de l'échelle de temps de résidence des solutions de sol). La mobilité plus importante du ^{230}Th comparativement au ^{232}Th a été évoquée au chapitre III et dans de précédentes études sur d'autres profils de sol (Rezzoug *et al.*, 2009; Rihs *et al.*, 2011). Rihs *et al.* (2011) avaient émis l'hypothèse que le ^{230}Th se trouvait dans des phases facilement mobilisables telles que les colloïdes organiques. Dans un profil de sol forestier podzolique (et donc aux propriétés proches de celui de Breuil), Rihs *et al.* (2011) avaient par ailleurs montré que le taux de lessivage du ^{230}Th est 2,5 fois plus élevé que celui du ^{232}Th dans les horizons profonds, et 1,5

fois plus élevé dans les horizons supérieurs, ce qui est similaire aux valeurs obtenues dans notre cas.

Les mesures isotopiques des solutions de sol n'ont pas été réalisées sur notre site d'étude, mais dans la littérature les rapports ($^{234}U/^{238}U$) sont similaires entre les oxydes de fers amorphes et l'eau souterraine, laissant supposer un état d'équilibre (Bernal *et al.*, 2006; Lowson *et al.*, 1986). Les fractions extraites à l'oxalate présentant des signatures isotopiques différentes suivant les horizons : il s'agit de savoir si l'eau interstitielle se met à l'équilibre avec les oxydes en apportant les éléments U et Th, ou si à l'inverse, les oxydes formés imposent leurs signatures aux eaux.

- Soit l'eau interstitielle est enrichie en ^{234}U et ^{230}Th au gré de l'altération des horizons supérieurs et de l'infiltration de cette eau dans les couches inférieures, expliquant la concentration en U et Th plus importante dans les horizons inférieurs. On expliquerait alors les rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) plus élevés en profondeurs par une redistribution verticale. Une partie de l'uranium contenu dans les oxydes provient du lessivage enrichi en ^{234}U et ^{230}Th des horizons supérieurs. Des études précédentes ont montré la capacité du Th à être mobilisé suite à une adsorption sur les colloïdes organiques (Oliva *et al.*, 1999; Orlandini *et al.*, 1990; Viers *et al.*, 1997). La dégradation de la matière organique peut aboutir à une accumulation des éléments qui y sont associés dans certaines parties du sol. Cette mobilité aboutirait donc à des rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) plus élevés en profondeur dans les phases extractibles ayant adsorbé et co-pérécipité ces éléments.

- Soit l'altération des silicates en profondeur lessiverait plus d'^{234}U car les minéraux sont plus « frais » et contiennent dans leurs réseaux fragilisés plus d'^{234}U et de ^{230}Th n'ayant pas encore été lessivés. On imagine alors dans ce cas des oxydes de fer dynamiques qui se mettraient constamment à l'équilibre avec l'eau de la solution. On expliquerait alors les rapports ($^{234}U/^{238}U$) et ($^{230}Th/^{232}Th$) principalement par une redistribution horizontale.

- Soit l'apport d'U par les pluies pourrait expliquer en partie les flux d'^{234}U. Le flux annuel d'eau à Breuil est d'environ 1280 mm/an et, si l'on estime la concentration en U à 0,004 µg/l (Prunier, 2008), 5,12 µg d'U par m² de sol sont apportés chaque année. En

prenant une densité de terre fine comprise entre 0,56 et 1,24 sur les différents horizons d'1,1 m de sol et les concentrations en U comprises entre 0,45 et 0,31 µg/g dans les oxydes de fer et les échangeables, le profil N-Fg contient environ 0,9 g d'U sur 1 m². En imaginant que la totalité de l'U soit retenue dans la fraction oxalate, il faudrait 184 000 ans de pluie à ces teneurs en U pour charger les phases oxalate aux teneurs trouvées. Si l'on considère une production de sol de l'ordre de 2 mm/ka, la hauteur de sol considérée a 550 000 ans et les pluies, en faisant l'hypothèse que la totalité de l'U se répartisse dans le profil de sol sur 1,1m, peuvent largement contribuer à cet apport. L'eau de pluie peut potentiellement constituer le principal facteur d'enrichissement des oxydes mal cristallisés en ^{234}U. Il est important de souligner que les phases analysées ici ne sont pas les seules à pouvoir adsorber et co-précipiter les radioéléments des solutions de sols : les oxydes de fer bien cristallisés et les argiles par exemple sont aussi des pôles d'U et de Th pouvant être en équilibre avec la solution de sol.

La différence entre les rapports des horizons supérieur et inférieur confirme qu'il y a une dynamique différente entre les deux horizons, et que la prise en compte uniquement des horizons inferieurs pour la modélisation de l'altération (chapitre III) est judicieuse.

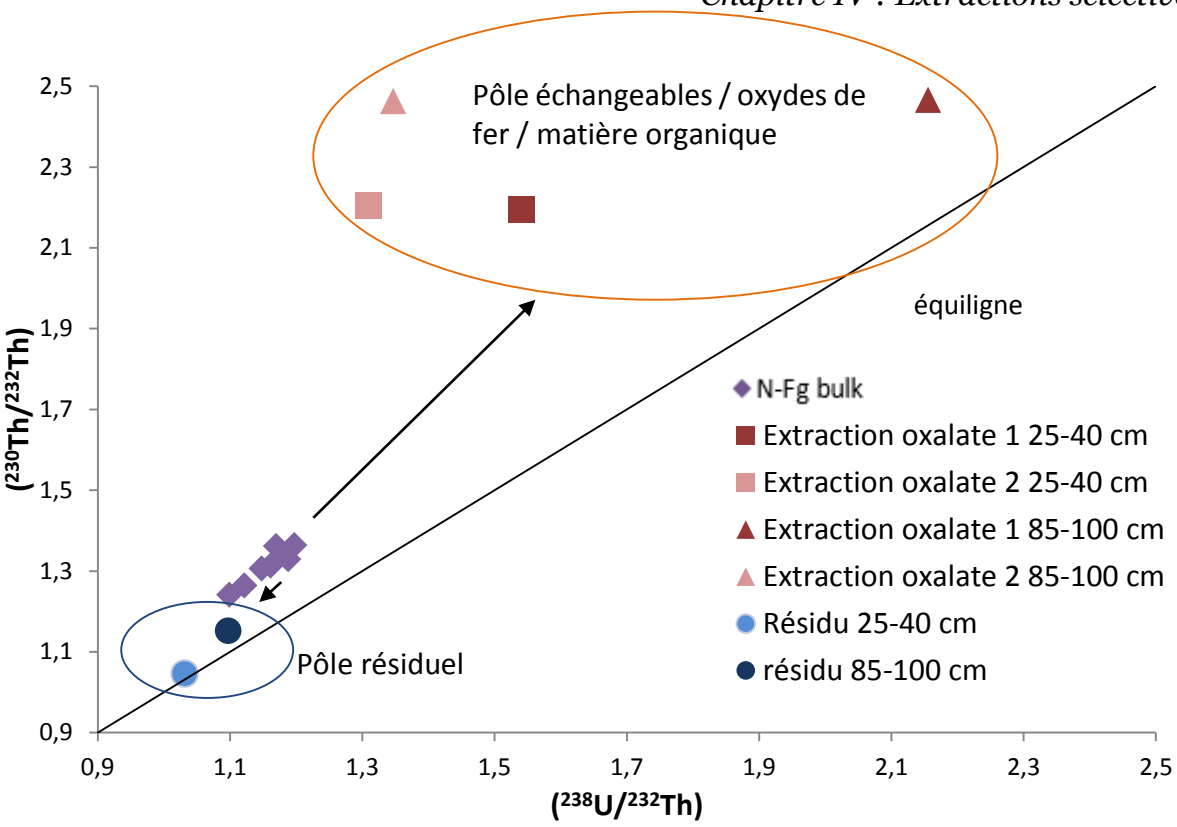


Figure IV-29 : Evolution des rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) en fonction des rapports ($^{238}U/^{232}Th$) dans le sol total (bulk), les oxydes et les résidus.

Les pôles extractibles à l'oxalate sont généralement enrichis en uranium comparativement au thorium, et les pôles résiduels sont proches de l'équilibre. S'il reste délicat de comparer les rapports U/Th suivant les horizons, il ne semble pas y avoir d'évolution notable des rapports U/Th suivant la profondeur, tout comme pour le sol total. Les intensités de mobilisation du Th et de l'U semblent très comparables quel que soit l'horizon comme cela a été supposé au chapitre III.

X. Conclusion

Ce travail a permis d'écarter certaines extractions chimiques qui ont tendance à fractionner les éléments U/Th/Ba en les testant sur différents oxydes de fer et de manganèse synthétisés et dopés en ces éléments. La présence d'un ligand fort pour complexer les radioéléments semble une condition importante afin d'éviter les phénomènes de ré-adsorption. Des incertitudes demeurent sur l'extraction du Ba, et il serait intéressant de tester directement les extractions sélectives sur des oxydes dopés directement au Ra. Une solution d'oxalate/oxalate d'ammonium a paru la méthode la plus appropriée, avec un minimum d'effet sur les phases silicatées comme la biotite.

L'analyse des extractions successives sur un sol a permis de confirmer clairement que d'autres phases n'ont pas été attaquées, mais l'analyse des rapports isotopiques du Sr pourrait apporter des informations (et certitudes) supplémentaires. Les ré-adsorptions et les pertes de phases lors des lavages (argiles) sont les principales voies qui ont pu poser problème lors des extractions séquentielles sur le sol. Le fait d'étudier un mode simple d'extraction (extraction d'un type seulement d'oxyde et d'une seule étape d'extraction) est un modèle qui permet une première approche mais qui ne prend pas en compte la complexité du sol. Il serait préférable pour de prochaines extractions d'analyser le plus rapidement possible les solutions d'extractants afin de s'affranchir au maximum des incertitudes liées à la ré-adsorption possible des radioéléments. Entre chaque extraction, les solutions de lavage doivent impérativement être incluses dans l'extraction précédente. Il restera cependant toujours délicat de ne pas extraire des argiles ou des colloïdes qui restent en suspension malgré la centrifugation. Pour limiter leur extraction, il faudrait, après la centrifugation, n'extraire qu'un minimum de la solution proche du culot et effectuer plusieurs lavages dont les solutions seront à analyser avec la solution d'extractant. Ces lavages devraient être effectués avec une solution de NaCl, par exemple, afin de favoriser la sédimentation du sol. Une attaque HF/HNO_3 de la solution finale est de toute façon requise pour dissoudre ces phases qui peuvent ne pas être toujours visibles. Analyser les filtres permettrait de connaître à minima les concentrations en radioéléments contenus dans une partie des phases solides extraites fortuitement.

Les différents rapports ($^{234}U/^{238}U$) des oxydes dans les deux horizons analysés sont peut-être un indice qui montre que les apports en ^{234}U et ^{238}U dans ces phases ne sont pas identiques suivant les horizons de sol. Il serait intéressant de pouvoir effectuer un profil complet, avec des données pour les phases extractibles pour différents horizons, afin de vérifier si, dans les horizons qui permettent de modéliser la formation du sol, ces rapports sont bien constants. Il serait aussi intéressant de pouvoir modéliser les âges de formation de ces phases, tout comme pour les résidus. L'analyse des résidus, débarrassés des phases d'oxydes bien cristallisées, permettrait aussi de modéliser les taux de formations de sol sans spéculer sur le terme des apports en éléments tel que l'ont fait Suresh *et al.* (2014). L'analyse d'oxydes d'Al, qui ont montré au chapitre III une dynamique proche de la dynamique des rapports ($^{234}U/^{230}Th$), devrait aussi être envisagée, notamment sur les horizons supérieurs et dans les profils sous parcelles replantées.

CHAPITRE V

Détermination des vitesses d'altération de minéraux séparés : les biotites

Biotites

I. Problématique générale

Après l'estimation de la vitesse de formation du sol de Breuil grâce aux analyses des déséquilibres de la chaîne de l'uranium sur les échantillons de sols totaux (Chapitre III), et l'analyse des déséquilibres au sein des phases secondaires (Chapitre IV), l'analyse des déséquilibres radioactifs au sein de biotites le long du même profil de sol est envisagée dans ce chapitre. Cette approche différente a pour but de déterminer la vitesse d'altération de ces minéraux primaires, et de la comparer à la vitesse de formation du sol obtenue par l'analyse du sol total.

La connaissance des vitesses d'altération chimique des minéraux silicatés est importante pour la compréhension de nombreux processus géochimiques. En effet, les réactions d'altération neutralisent les précipitations acides (Drever et Hurcomb, 1986) et peuvent à long terme réguler le CO_2 atmosphérique (Berner, 1997; Gaillardet *et al.*, 1999). L'altération des micas a été particulièrement étudiée car ces derniers sont une source de potassium, de magnésium et de fer qui sont des éléments nutritifs indispensables à la croissance des végétaux (par ex. (Hinsinger *et al.*, 1992; Leyval et Berthelin, 1991; Martin *et al.*, 2010; Turpault *et al.*, 1996)). Les données de vitesses d'altération des minéraux peuvent être couplées à d'autres techniques comme la spectrométrie de fluorescence X, la DRX ou l'utilisation des nucléides cosmogéniques afin de calculer les taux de production des sols, (Dixon *et al.*, 2012; Ferrier *et al.*, 2010; Hodson et Langan, 1999). La notion de temps est donc un paramètre clef dans la compréhension des mécanismes d'altération des minéraux silicatés pour répondre aux problématiques liées au changement du climat ou aux contraintes d'une agriculture durable.

Pour connaître les vitesses d'altération des minéraux, des expériences en laboratoire et sur le terrain ont été effectuées ces 50 dernières années. Les taux d'altérations mesurés sur le terrain sont ainsi généralement plus faibles de deux à quatre ordres de grandeur que ceux mesurés en laboratoire (revue dans White *et al.* (2003) par exemple). L'origine des différences reportées n'est pas encore complètement résolue, mais des pistes sont avancées. En laboratoire, les vitesses d'altération des minéraux sont déterminées par bilan de masse avec des conditions physicochimiques et biologiques précisément contrôlées. La principale limite de ces expériences réside dans l'utilisation de minéraux fraîchement préparés et l'utilisation de solutions sous-saturées pendant un intervalle de temps relativement court, autant de

paramètres qui peuvent aboutir à une surestimation des vitesses d'altération. L'autre approche consiste à déterminer les vitesses d'altération de minéraux sur des temps plus longs sur le terrain, au sein des sols. Pour cela les bilans de masse sont réalisés pour calculer les vitesses de dissolution grâce aux flux d'eau interstitielle du sol et des eaux souterraines, aux débits au sein du bassin versant et à l'évolution minéralogique du régolithe. Cette approche nécessite des estimations sur l'état initial des minéraux (surfaces spécifiques réelles, impact des climats passés), sur les temps de séjour et la composition des fluides interstitiels, ainsi que sur l'activité biologique.

La mesure de l'altération *in situ* est un défi important et l'utilisation des isotopes de la chaîne de l'uranium peut apporter une approche différente de celles citées ci-dessus. De manière complémentaire à l'étude des phases secondaires extraites chimiquement, cette étude a pour but de suivre l'évolution des minéraux primaires au sein d'un profil de sol et de quantifier leur vitesse d'altération grâce aux déséquilibres radioactifs. Parmi les différents minéraux primaires présents dans les sols étudiés, la biotite a été choisie en priorité pour initier cette étude, car ce minéral est généralement, en dehors des minéraux accessoires tels que les zircons ou monazites, le principal porteur de l'uranium dans les roches granitiques (Guthrie et Kleeman, 1986; Larsen et Gottfried, 1961).

II. Propriétés des matériaux étudiés

A. Origine et analyse des biotites étudiées

La biotite est un phyllosilicate 2:1 de la famille des micas. Elle est constituée de feuillets composés de deux couches tétraédriques entourant un feuillet octaédrique et séparés par des espaces interfoliaires occupés majoritairement par du potassium. Lors de l'altération d'un minéral, les espaces laissés vacants par leur dissolution peuvent être en partie occupés par différentes phases minérales secondaires qui y ont précipité (Casey *et al.*, 1993). Cet ensemble minéralogique sera désigné sous le terme d'« habitus » dans la suite de ce chapitre et désigne la biotite et les minéraux secondaires qui lui sont associés suite à son altération. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'évolution d'habitus de biotites à différentes profondeurs le long d'un profil de sol ainsi que de biotites issues de l'intérieur d'un bloc de granite prélevé à la base du profil.

L'échantillonnage des habitus de biotites a été réalisé en 2008 au droit du bloc 1, sous la forêt native du site de Breuil, dans une fosse de 1,5 m de profondeur voisine de la fosse N-Cg. Les échantillons d'habitus ont été triés manuellement aux profondeurs de 20-30 cm, 110-120 cm, 120-130 cm et 120-140 cm. Pour l'horizon le plus haut, un tri supplémentaire a été effectué afin de séparer des phases d'habitus de tailles comprises entre 50 et 200 µm et celles supérieures à 200 µm. Les biotites du granite ont été prélevées après concassage d'un bloc de granite visuellement non altéré prélevé à la base du profil N-Cg lors de la campagne de prélèvement de 2011. Lors du tri minéralogique, aucun échantillon de biotites n'a été mis en contact avec des réactifs chimiques ou des liqueurs denses, limitant ainsi au maximum toute possibilité de contamination. Précédemment à ce travail, les habitus ont été analysés en éléments majeurs et traces et des observations au MEB et DRX ont été effectuées pour en estimer leur pureté (Mareschal, 2008; Voinot, 2012).

Les analyses des activités des nucléides de l'^{238}U, ^{234}U, ^{230}Th et ^{226}Ra ont été réalisées sur les habitus de biotites après attaque acide et purification sur colonnes. Les habitus n'ont pas été broyés avant les attaques acides pour deux raisons principales : les faibles quantités d'échantillons disponibles et leurs fortes concentrations qui pouvaient provoquer des contaminations.

B. Généralités sur l'altération des biotites

Les mécanismes et voies d'altération des micas, dont font partie les biotites, dépendent fortement des conditions d'altération (drainage, pH, potentiel électrique, concentration en composés organiques, etc). Dans des sols non acides, la biotite se transforme tout d'abord en vermiculite puis finalement en smectite. Le potassium (K^+) des interfoliaires est remplacé par des cations hydratés comme le Fe et le Mg. Cette réaction modifie l'équilibre électronique du feuillet, ce qui conduit à une oxydation du fer au sein des sites octaédriques (Robert et Pedro, 1972) et provoque une augmentation de la distance entre les feuillets (Fanning *et al.*, 1989), correspondant à une transformation en vermiculite. A terme l'introduction d'eau dans l'espace interfoliaire aboutit à la formation de smectite. Dans des sols acides et bien drainés, la biotite est principalement transformée en kaolinite. La kaolinisation conduit à un départ du potassium, du magnésium mais également du fer de la biotite. Ce fer va ensuite re-précipiter

sous forme d'oxydes à la surface des grains de biotites altérés. A l'inverse, le silicium et l'aluminium se concentrent dans les zones altérées.

Deux voies principales de kaolinisation existent. La première voie de kaolinisation consiste en une dissolution totale du minéral suivie d'une re-précipitation où les éléments sont recombinés directement en kaolinite (Ojanuga, 1973). La seconde voie est une succession de processus *in situ* où plusieurs mécanismes peuvent exister avant une transformation finale en kaolinite. La transformation de la biotite en kaolinite par cette voie est encore débattue, notamment sur le fait que des composés intermédiaires aux durées de vie courtes soient formés. Rebertus *et al.* (1986) ont proposé que l'aluminium libéré par la biotite altérée, et issue de l'altération d'autres minéraux (Jeong et Kim, 2003), puisse précipiter sous forme d'hydroxyde d'aluminium dans les espaces interfoliaires pour former des composés intermédiaires appelés vermiculite intergrade (HIV, pour Hydroxy Al Interlayered Vermiculite). Cette phase se transforme ensuite en kaolinite en combinant la structure de la vermiculite avec les hydroxydes d'aluminium qui se sont positionnés dans les espaces interfoliaires.

Mareschal (2008) a proposé que la kaolinite du site de Breuil se forme sans passer par un stade de vermiculite intergrade, mais par re-précipitation directe des éléments dissous dans l'habitus du minéral (Kretzschmar *et al.*, 1997; Mareschal, 2008). Cependant, l'étude des échantillons par MEB et par diffraction des RX effectuée par Voinot (2012) pour les biotites qui seront étudiées ici, a montré la présence de vermiculite et de kaolinite comme produits d'altérations principaux des biotites, notamment en bordure des feuillets.

C. Composition chimique et minéralogique des habitus étudiés

La composition en éléments majeurs mesurée dans les différents habitus est reportée dans le tableau V-1.A. Il est important de signaler que les biotites de l'horizon 120-140 cm, en trop petite quantité, n'ont pas pu être analysées en éléments majeurs et leur minéralogie sera estimée grâce à un autre sous-échantillon prélevé dans l'horizon 130-140 cm.

Habitus de biotite	Perte 1000°C	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	Na_2O	K_2O
20-30 cm (50-200µm)	11,15	34,83	21,72	5,68	0,07	22,70	0,73	1,36	0,18	2,64
20-30 cm (>200µm)	6,17	43,51	20,77	4,07	0,06	17,10	0,53	2,65	0,44	5,43
110-120 cm	6,41	41,06	19,90	5,45	0,05	18,70	0,47	3,32	0,26	4,96
120-130 cm	6,01	44,11	20,23	4,84	0,03	16,10	0,48	2,59	0,31	4,40
130-140 cm*	*9,21*	*42,28*	*20,15*	*4,78*	*0,04*	*15,50*	*0,43*	*2,85*	*0,27*	*4,17*
Biotite du Granite à grains grossiers	/	43,00	18,90	4,22	0,10	19,00	0,50	2,40	0,70	7,15
Biotite de référence¤	/	34,91	18,44	3,80	0,01	23,22	0,62	3,50	0,25	9,18

Tableau V-1.A : Analyses en majeurs des habitus de biotites (exprimées en pourcentage d'oxydes d'après Voinot, 2012). *Les habitus situés entre 120 et 140 cm n'ont pas été analysés en majeurs, et l'analyse des habitus de 130-140 cm est reportée ici à titre d'estimation. ¤Biotite de référence d'après Mareschal (2008).

Echantillon	SiO_2/Al_2O_3	K_2O/Al_2O_3
20-30 cm (50-200µm)	1,60	0,12
20-30 cm (>200µm)	2,09	0,26
110-120 cm	2,06	0,25
120-130 cm	2,18	0,22
130-140 cm*	2,10	0,21
Biotite granite à grains grossiers	2,28	0,38
Biotite de référence¤	1,89	0,50

Tableau V-1.B : Rapports des pourcentages d'oxydes SiO_2/Al_2O_3 et K_2O/Al_2O_3. ¤Biotite de référence d'après Mareschal (2008). *Les habitus situés entre 120 et 140 cm n'ont pas été analysés en majeurs, et l'analyse des habitus de 130-140 cm est reportée ici à titre d'estimation. ¤Biotite de référence d'après Mareschal (2008).

Les biotites présentent une légère perte de silice et de potassium depuis la base jusqu'au sommet du profil avec une légère diminution des rapports Si/Al et K/Al comparativement à la biotite issue du granite (Tableau V-1.B). Ces variations générales montrent une perte de potassium en adéquation avec une altération de la biotite, tandis que la baisse de Si par rapport à l'Al est un signe de formation d'argile comme la kaolinite.

L'analyse par diffraction des RX révèle que les minéraux constituant les habitus échantillonnés sont principalement la biotite et la kaolinite, mais la vermiculite, le quartz, et la muscovite sont aussi présents (Voinot, 2012). A titre informatif, afin d'avoir une idée de la composition des habitus des biotites de l'horizon 120-140 cm, les données de biotites prélevées séparément du sous-horizon 130-140 cm ont été reportées ici. L'observation au microscope

électronique à balayage montre que les biotites du site de Breuil sont incrustées de minéraux accessoires (oxydes de titane, zircons, monazites et xénotimes (Mareschal, 2008; Voinot, 2012)). Les biotites présentent aussi d'importantes auréoles noires qui sont le résultat de l'amorphisation due à l'irradiation par les éléments radioactifs contenus dans les zircons (Mareschal, 2008).

La composition minéralogique quantitative de ces échantillons a été déterminée par Voinot (2012), en suivant l'approche développée par Fichter *et al.* (1998), et est représentée dans la Figure V-1. De manière générale, les habitus échantillonnés montrent une diminution graduelle de la proportion de biotite depuis les horizons profonds (92% pour la biotite issue du granite et 50 à 60% dans les horizons inférieurs à 110 cm) vers les horizons de surface (environ 10% dans la fraction fine).

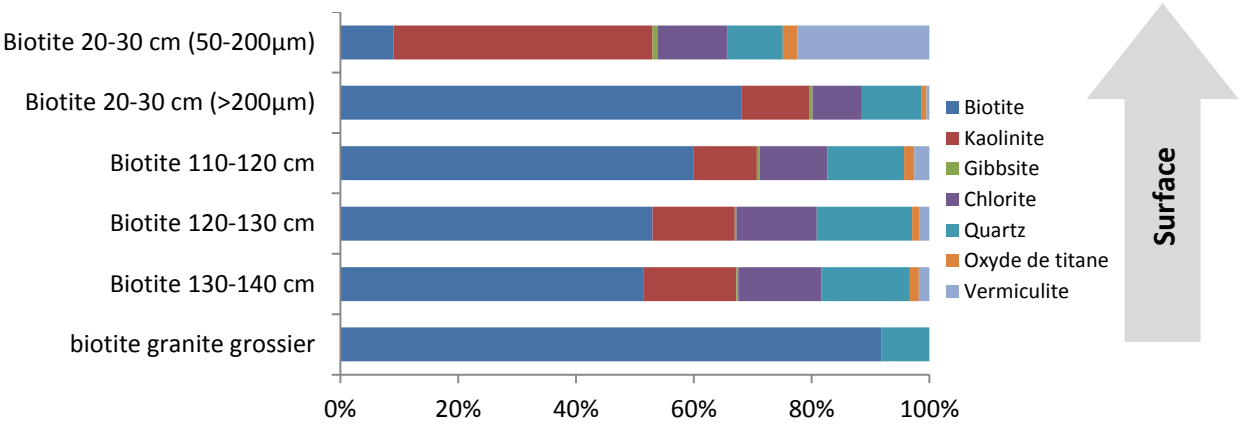


Figure V-1 : Compositions minéralogiques des habitus de biotite du profil d'après Voinot (2012).

Ces résultats indiquent que la biotite est remplacée progressivement par de la kaolinite ainsi que par de la vermiculite. Les échantillons contiennent chacun environ 10% de quartz (dû à une séparation imparfaite des minéraux) mais aussi des traces d'oxydes de titane (~1%). Cependant, la proportion de biotite dans les horizons inférieurs (110-140 cm) n'évolue pas de manière parfaitement régulière. De même, les habitus de biotites de l'horizon supérieur (20-30 cm), séparés suivant leur granulométrie, montrent une différence importante dans leur composition minéralogique. En effet, les habitus de biotites 20-30 cm de taille comprise entre 50 et 200 µm contiennent moins de 10% de biotite contre près de 70% pour les habitus supérieurs à 200 µm. Ce dernier pourcentage est même supérieur aux autres habitus des couches plus profondes (~50 à 60%). Ainsi, chaque horizon est composé des minéraux hérités dont le degré d'altération peut être variable. En d'autres termes, la position des habitus de

biotites dans le profil n'est pas représentative de son degré d'altération. La localisation et la composition des habitus étudiés sont résumées en Figure V-2.

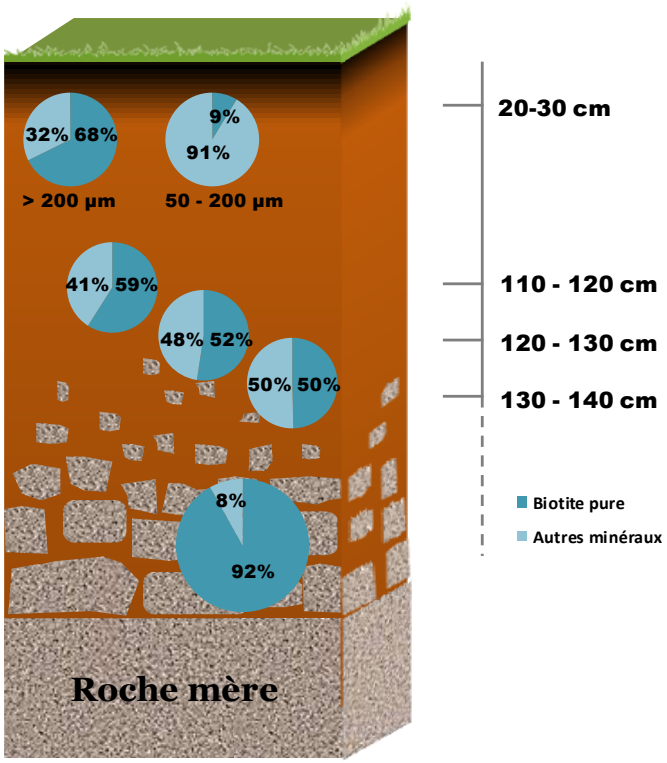


Figure V-2 : Récapitulatif des habitus de biotites issues du bloc 1 du site de Breuil avec les compositions en biotites pour chaque habitus.

III. Concentrations et rapports isotopiques des radioéléments des chaînes de l'uranium et du thorium

A. Comportement du thorium, de l'uranium et du radium

Les concentrations et rapports isotopiques des radioéléments sont reportés dans le Tableau V-2.

Habitus de biotite	[Th] µg.g^{-1}	[U] µg.g^{-1}	(^{230}Th) Bq.g^{-1}	(^{226}Ra) Bq.g^{-1}	(^{234}U/^{238}U)	(^{230}Th/^{234}U)	(^{226}Ra/^{230}Th)	(^{230}Th/^{232}Th)	% Biotite résiduelle
20-30 cm (50-200µm)	88,8	40,8	0,420	0.280	0,731	1,139	0,667	1,161	8,7%
20-30 cm (>200µm)	337,6	64,9	0,690	0.519	0,797	1,082	0,752	0,503	67,7%
110-120 cm	289,6	39,5	0,471	0.374	0,923	1,047	0,794	0,400	59,0%
120-130 cm	232,6	42,8	0,506	0.382	0,908	1,054	0,756	0,535	52,4%
120-140 cm	310,2	49,4	0,596	0.544	0,936	1,044	0,913	0,472	49,6%*
Biotite du Granite (A)	107,7	31,2	0,322	0.244	0,761	1,100	0,757	0,735	92,0%
Biotite du Granite (B)	96,8	29,5	0,306	0.234	0,762	1,101	0,766	0,776	92,0%
Moyenne biotite du Granite	102,3	30,4	0,314	0.239	0,762	1,101	0,762	0,756	92,0%

Tableau V-2 : Concentrations en thorium et uranium (µg.g^{-1}), activités en ^{230}Th et ^{226}Ra (Bq.g^{-1}), et rapports d'activités (^{234}U/^{238}U), (^{230}Th/^{234}U), (^{226}Ra/^{230}Th) et (^{230}Th/^{232}Th) dans les habitus de biotites. Les biotites du granite ont été séparées en deux sous-échantillons (A et B) dont la moyenne est reportée sous le nom « Moyenne biotite du Granite ». Les pourcentages de biotite résiduelle dans l'habitus (d'après Voinot, 2012) sont également reportés. *Valeur pour l'horizon 130-140cm.

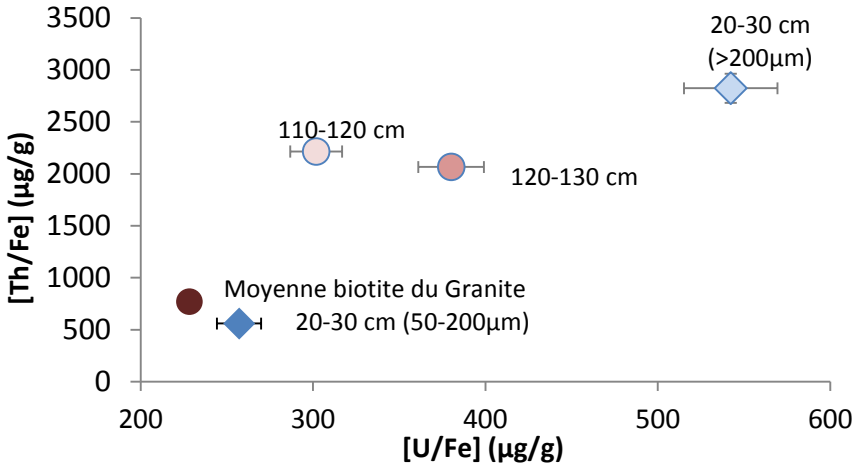


Figure V-3 : Evolution des rapports [U/Fe] et [Th/Fe] dans les différents habitus de biotites.

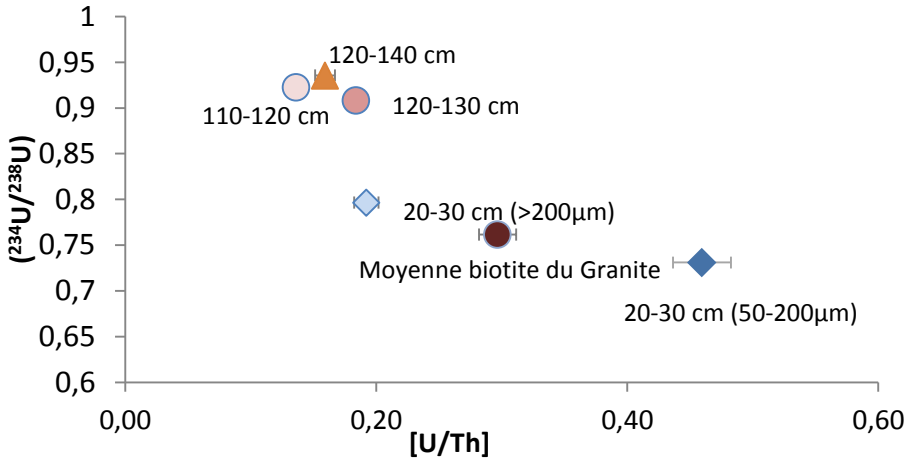


Figure V-4 : Evolution des rapports (^{234}U/^{238}U) et [U/Th] dans les différents habitus de biotites.

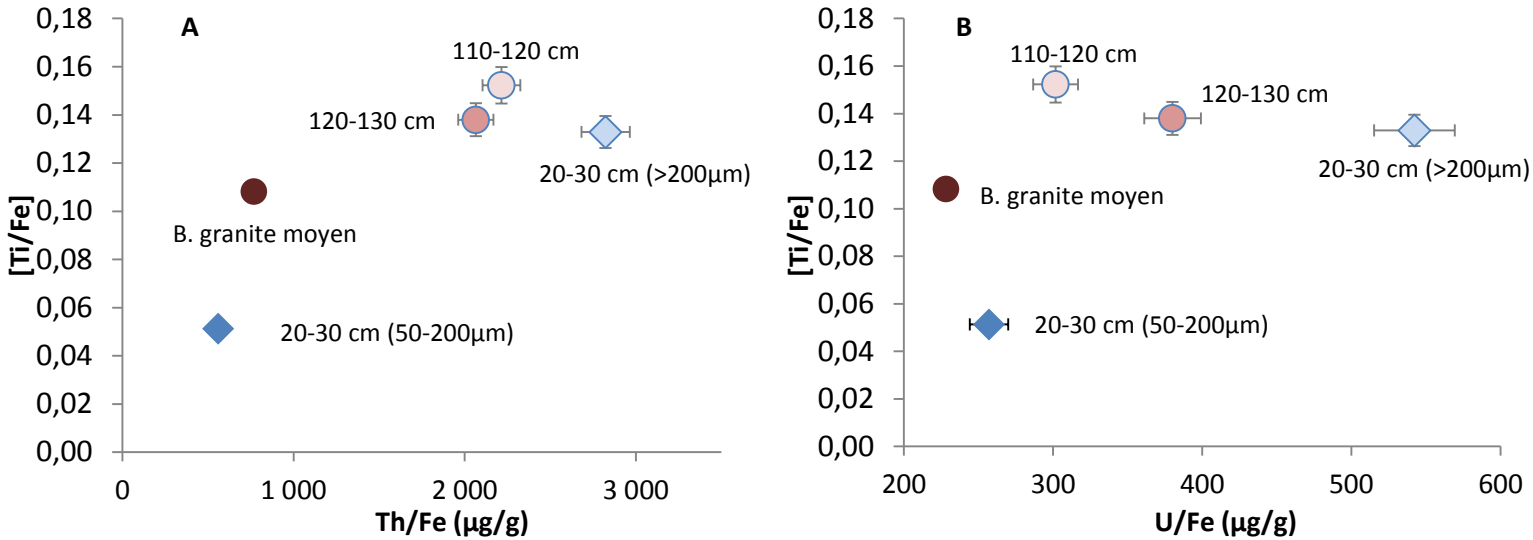


Figure V-5.A : Evolution des rapports [Ti/Fe] en fonction des rapports [Th/Fe] / Figure V-5.B : évolution des rapports [Ti/Fe] en fonction des rapports [U/Fe].

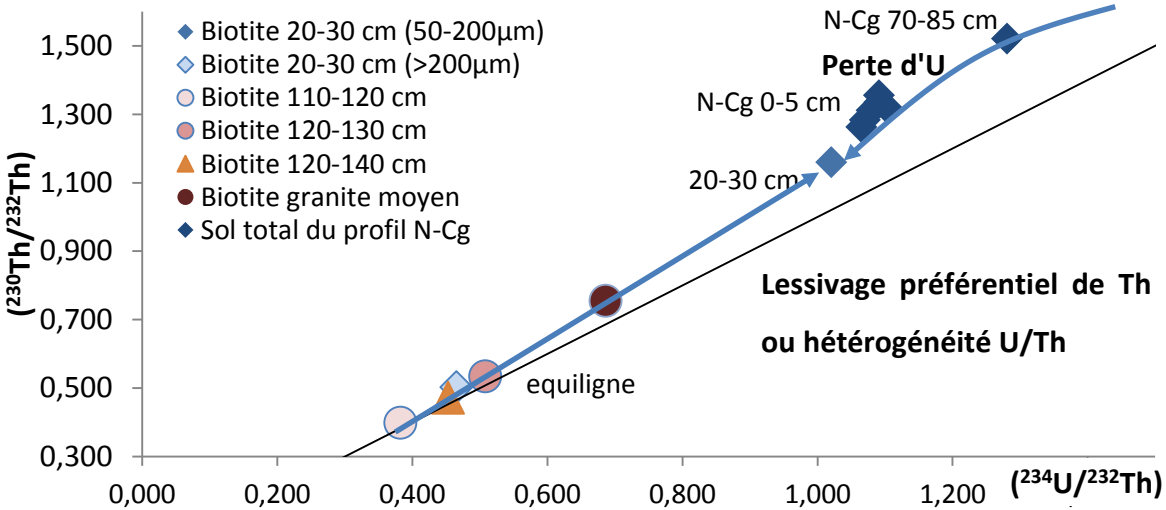


Figure V-6 : Evolution générale des biotites dans le diagramme isochrone ($^{230}Th/^{232}Th$)/($^{234}U/^{232}Th$). Le sol total (profil N-Cg, voir Chapitre III) est également représenté en comparaison.

Les échantillons nommés « biotites du granite A » et « biotites du granite B » sont deux sous-échantillons de biotites issus du même bloc de granite. Les concentrations en Th et U mesurées dans ces deux sous-échantillons présentent des différences d'environ 11 et 6% respectivement. Ces différences sont supérieures aux incertitudes de mesures habituellement admises pour la mesure de ces concentrations. Ces différences de concentration sont certainement dues à une hétérogénéité des biotites qui n'ont pas été broyées avant leur attaque acide. Cependant, les déséquilibres radioactifs ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$) et ($^{226}Ra/^{230}Th$) des deux sous-échantillons présentent une remarquable similitude. Une hétérogénéité en Th ou U n'a donc aucune influence sur les déséquilibres radioactifs de la chaînes de l'U dans ce cas.

Les concentrations en Th et U dans les différents habitus depuis le bloc de granite jusqu'aux horizons de surface montrent une évolution complexe. Par exemple, les concentrations en radioéléments augmentent fortement entre la biotite issue du granite ([Th] ≈ 100 ppm, [U] ≈ 30 ppm) et les habitus provenant du sol ([Th] ≈ 230-338 ppm, [U] ≈ 39-65 ppm). De même, dans les habitus issus de l'horizon supérieur (20-30 cm), la fraction grossière (> 200 µm) est plus concentrée en Th et U (338 et 65 ppm respectivement) que la fraction fine (89 et 41 ppm respectivement), avec un enrichissement relatif en uranium par rapport au thorium.

Afin de s'affranchir des effets de dissolution/précipitation des éléments majeurs, il est utile de normaliser ces concentrations avec un élément supposé immobile. Il est cependant délicat de choisir cet élément. Le Ti par exemple est en partie présent en inclusion dans les biotites sous forme de minéraux accessoires, qui peuvent être séparés mécaniquement des habitus suite à leur dissolution (Taboada *et al.*, 2006). Les fortes variations de la concentration en Ti observées dans les différents habitus (du simple au double) et le fait que ce soit la fraction fine des biotites de surface (20-30 cm, <200 µm) qui présente la plus faible concentration en Ti vont dans ce sens (Tableau V-1). Au contraire, les concentrations en Fe ou Al montrent des variations beaucoup plus modérées et corrélées (le rapport Fe/Al reste relativement constant). Cette observation peut s'expliquer par des re-précipitations sous forme d'oxy-hydroxydes. Les résultats suivants seront donc présentés sur la base de concentrations normalisées avec le fer.

De manière générale, les concentrations en U et Th décrivent une tendance similaire (Figure V-3) et indépendante de la localisation des échantillons au sein du profil. Cependant, le rapport U/Th augmente avec le lessivage de l'^{234}U (Figure V-4), en contradiction avec le comportement habituellement observé pour ces deux éléments : l'U est plus facilement mobilisé par les processus d'altération alors que le Th est, en l'absence de matière organique, relativement immobile, ce qui aboutit à une diminution progressive du rapport U/Th. L'examen des concentrations montre que cette augmentation du rapport U/Th est due à une diminution de la concentration en Th (de 338 à 89 ppm) plus importante que la diminution de celle en U (de 64 à 41 ppm). Cette conclusion apparaît également clairement avec l'évolution des rapports Th/Fe et U/Fe dans ces différents échantillons (Figure V-3). Le Ti montre une évolution très similaire à celle du Th, alors que la corrélation est moins bonne avec l'U (Figure V-5.A et Figure V-5.B). Deux hypothèses différentes peuvent être avancées pour expliquer ces résultats. La présence de minéraux accessoires généralement très enrichis en U, Th ou Ti ayant été observée dans les biotites étudiées, une quantité initiale variable de l'un ou l'autre de ces minéraux pourrait être à l'origine des variations observées. D'autre part, une mobilisation hors de l'habitus du Th et du Ti préférentiellement par rapport à l'U peut également être envisagée. Il a en effet été démontré que les composés organiques présents dans les sols étaient capables de complexer et donc de mobiliser de façon significative et préférentielle le Th par rapport à l'U (Dosseto *et al.*, 2006a; Ma *et al.*, 2010; Rezzoug *et al.*, 2009), tout comme le Ti dont la mobilité a été plus particulièrement mise en avant dans les sols de type podzols (cas du site de Breuil) (Cornu *et al.*, 1999; Olsson et Melkerud, 2000). Les résultats de la modélisation des déséquilibres radioactifs décrits ultérieurement (voir § IV) et aboutissant à la conclusion d'une mobilisation préférentielle du ^{230}Th par rapport à l'^{238}U (totalement indépendamment des considérations reportées ici) semblent plutôt confirmer la seconde hypothèse, mais un mélange des deux mécanismes peut aussi être envisagé. Quoi qu'il en soit, dans les deux cas ces résultats démontrent que l'évolution de l'U ne peut pas être considérée conjointement à celle du Th au sein de ce système, excluant l'utilisation de diagrammes isochrones classiques pour l'interprétation des déséquilibres radioactifs mesurés (Figure V-6). L'utilisation des seuls rapports d'activité au sein de la chaîne de l'^{238}U (^{234}U/^{238}U, ^{230}Th/^{234}U, ^{226}Ra/^{230}Th) pour la détermination des vitesses d'altération permet de s'affranchir d'un éventuel problème d'hétérogénéité initiale des échantillons car, quel que soit l'état initial, il y a un état d'équilibre radioactif.

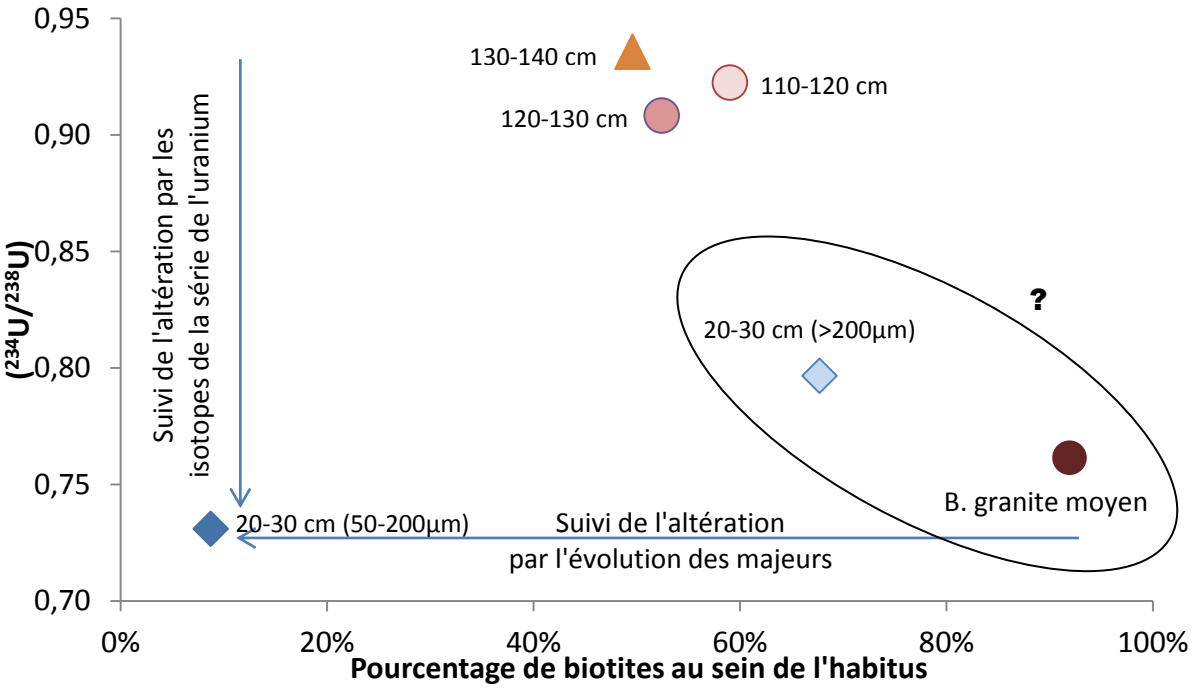


Figure V-7 : Evolution des déséquilibres de la chaîne de l'uranium en fonction de l'évolution des habitus de biotites par analyses des majeurs. La taille des symboles correspond aux barres d'erreur.

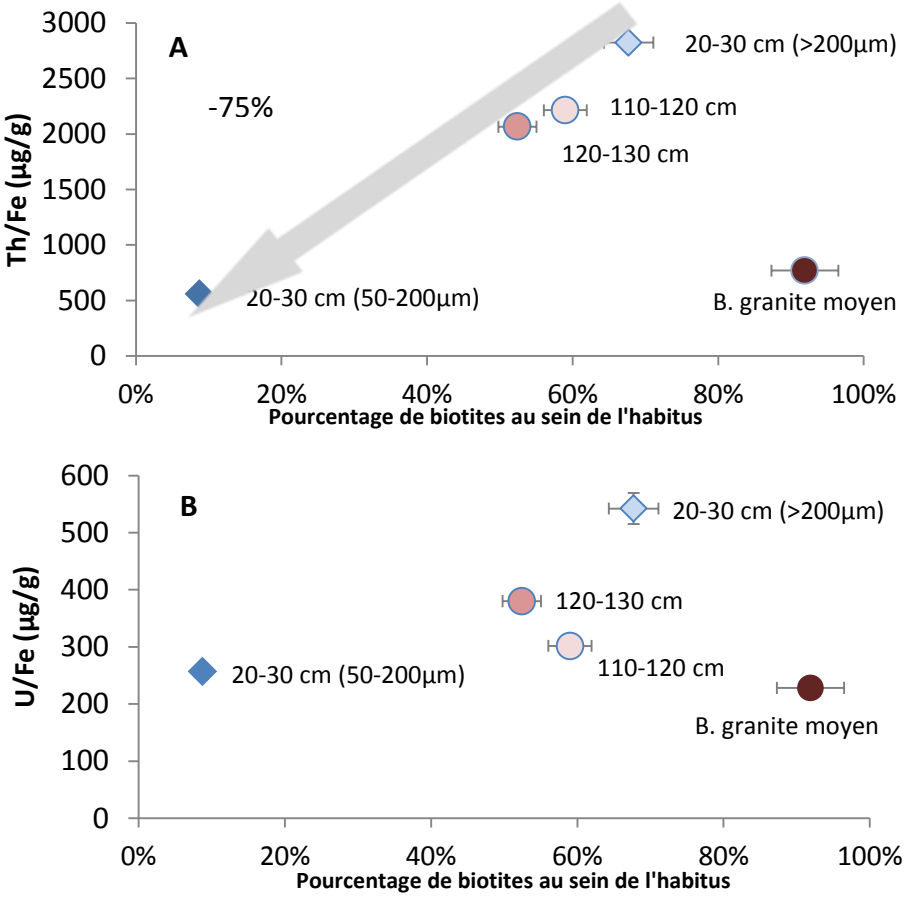


Figure V-8 : Evolution des concentrations en thorium (A) et uranium (B) normalisées au fer en fonction des teneurs en biotites. Une perte de thorium est observée entre les habitus de biotites de surface et de profondeur, contrairement à l'uranium qui parait moins mobile

De façon générale, ces rapports d'activité sont assez proches de l'équilibre dans les habitus des horizons inférieurs (50-60% de biotite résiduelle), alors que l'habitus le plus appauvri en biotite (~9%) présente les plus forts déséquilibres. Cependant, tout comme pour les concentrations en U ou Th, certains habitus présentent clairement des valeurs incohérentes avec le degré d'altération déduit du pourcentage de biotite au sein de l'habitus (Figure V-7). Ces habitus sont ceux de la fraction grossière des biotites de surface (20-30 cm ; >200 µm) ainsi que la biotite du granite. Pour les biotites de surface, la granulométrie plus importante de la fraction grossière peut expliquer un état d'altération moins avancé, et donc un déséquilibre moins marqué que la fraction fine issue du même horizon. La biotite issue du granite présente des déséquilibres radioactifs importants (($^{234}U/^{238}U$)=0,762, ($^{230}Th/^{234}U$)=1,101 et ($^{226}Ra/^{230}Th$)=0,762), alors que l'absence d'observation de produits d'altération par MEB ou par diffraction des RX (Voinot, 2012), ainsi que les données en éléments majeurs, ne mettent en évidence aucune altération significative de cet échantillon. De même, le rapport isotopique en bore $\delta^{11}B$ mesuré dans cet échantillon (échantillon B0y dans Voinot, 2012) est caractéristique des minéraux magmatiques non altérés, même si ce rapport est légèrement plus élevé que celui mesuré dans les autres minéraux primaires issus du même bloc de granite (Voinot, 2012). Cette apparente contradiction sera discutée plus en détail dans le paragraphe suivant. On peut néanmoins remarquer la position également anormale de cet échantillon sur la Figure V-8 : selon la tendance dessinée par l'ensemble des autres échantillons, les rapports U/Fe et Th/Fe mesurés dans cet échantillon correspondraient à une teneur théorique en biotite résiduelle de 20%. La Figure V-7 montre de manière indépendante que le rapport ($^{234}U/^{238}U$) mesuré dans ce même échantillon correspondrait à une teneur résiduelle en biotite équivalente (20%) selon la tendance décrite par les autres échantillons.

Ces observations indiquent que les indices du degré d'altération des habitus basés sur l'étude des éléments majeurs et ceux issus de la chaîne de l'uranium peuvent être distincts. Les déséquilibres de la chaîne de l'uranium semblent suivre ensemble une logique d'altération cohérente quand la localisation des échantillons dans le profil ou le pourcentage de biotite résiduelle n'est pas pris en compte. En effet, les pertes graduelles d'^{234}U, de ^{230}Th et de ^{226}Ra évoluent conjointement entre chacun des habitus (Figure V-9). Il est alors possible de suivre et de modéliser l'évolution des rapports d'activités de chaque habitus, et ceci

indépendamment de leur position au sein du profil et de leurs compositions en majeurs, afin d'obtenir au final une vitesse d'altération de ce minéral.

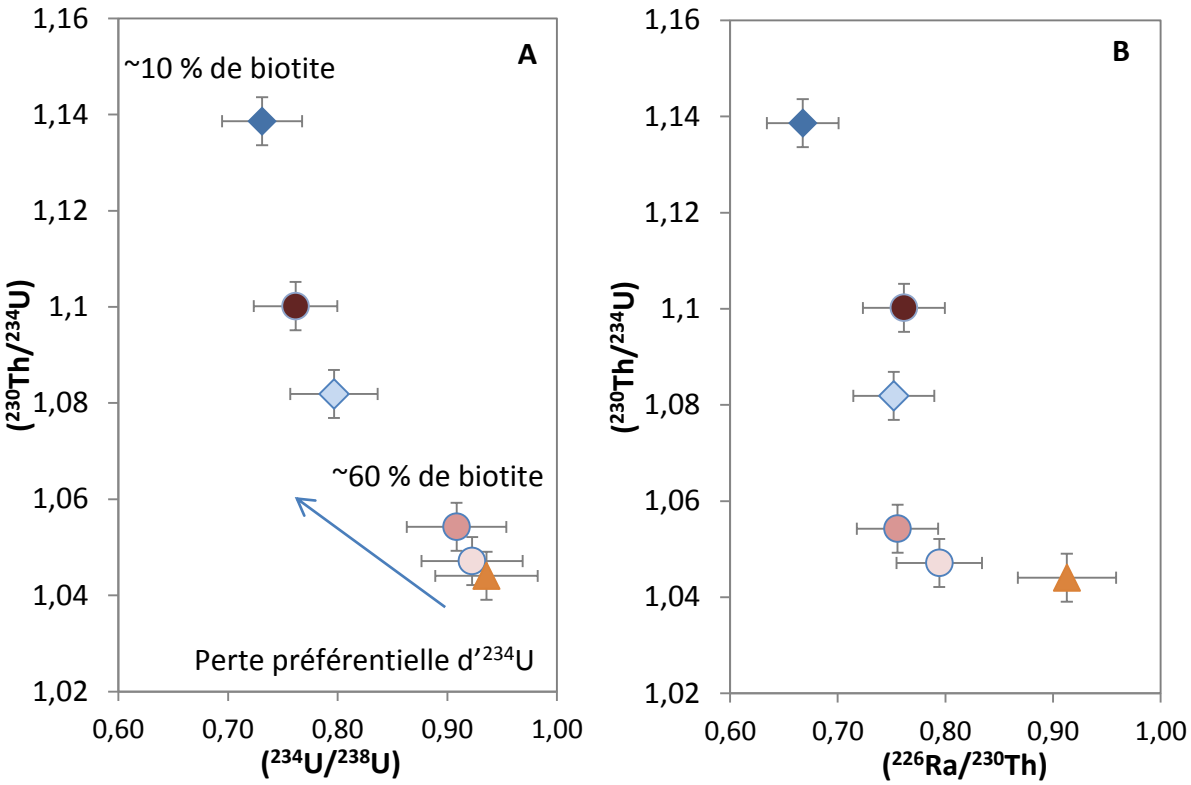


Figure V-9 : Evolution des rapports isotopiques ($^{234}U/^{238}U$) vs ($^{230}Th/^{234}U$) et ($^{226}Ra/^{230}Th$) vs ($^{230}Th/^{234}U$) dans les différentes biotites.

B. Cas de la biotite issue du granite

L'ensemble des données minéralogiques ou chimiques amène à penser que la biotite issue du granite n'a pas ou peu subi d'altération (Voinot, 2012). Dans le détail, le rapport K/Al de cet échantillon est légèrement inférieur à celui de la biotite de référence proposée par Mareschal (2008) pour ce site (Tableau V-1.B), et le rapport isotopique en bore $\delta^{11}B$ est légèrement supérieur à celui des autres minéraux séparés du même bloc de granite (Voinot, 2012), pouvant éventuellement constituer des indices d'un début d'altération. En revanche, les forts déséquilibres ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$) et ($^{226}Ra/^{230}Th$) suggèrent que cet échantillon a déjà subi une altération importante, voire plus poussée, que les biotites du sol, et sont donc en contradiction avec l'idée de présence de biotites fraîches ou très peu altérées au sein du bloc de granite échantillonné.

Les tests de lessivage réalisés sur cet échantillon (Chapitre IV-VII.B) montrent que moins de 2% de l'^{238}U présent dans ce minéral est extrait par de l'oxalate d'ammonium (à froid),

permettant de dissoudre les phases amorphes et mal cristallisées de Fe/Mn (voir références bibliographiques du Chapitre IV). En revanche, une solution d'oxalate d'ammonium à chaud, qui permet de dissoudre assez spécifiquement des oxydes de Fe/Mn bien cristallisés, extrait environ 12% de l'^{238}U de cet échantillon. Comme signalé dans le Chapitre IV, la très faible extraction conjointe de magnésium implique que le réseau cristallin de la biotite n'est pas altéré de façon significative par l'oxalate. L'absence d'^{238}U localisé dans l'interfoliaire du minéral a également été vérifiée (Chapitre IV-IVVII.A). Ces résultats suggèrent qu'une phase minérale de type oxyde de Fe/Mn ordonnée semble être bel et bien présente dans l'habitus de la biotite issue du granite, probablement en quantité inférieure à la limite de détection de la technique de diffraction des RX. Il serait alors envisageable de relier les forts déséquilibres radioactifs observés dans cet échantillon à cette phase secondaire. Cependant, un simple calcul de mélange théorique entre un minéral silicaté non altéré contenant 88% d'^{238}U (complément des 12% extraits par oxalate) et présentant un rapport (^{234}U/^{238}U) = 1, et une phase secondaire contenant 12% de ^{238}U avec un rapport (^{234}U/^{238}U) aussi bas soit-il, ne peut pas conduire à un rapport (^{234}U/^{238}U) inférieur à 0,88, alors que le rapport mesuré ici est égal à 0,76.

En l'absence d'apport externe d'U avec un très faible rapport isotopique dans l'habitus, la création du déséquilibre (^{234}U/^{238}U) mesuré dans cet échantillon ne peut donc s'expliquer que par deux voies : soit par un lessivage préférentiel d'^{234}U de la structure endommagée suite à la désintégration de l'^{238}U, soit par l'éjection directe par recul alpha du ^{234}Th dans les solutions interstitielles. Ce dernier mécanisme pourrait expliquer la création d'un déséquilibre (^{234}U/^{238}U) dans le minéral sans que sa minéralogie ni sa composition isotopique en bore ne soient affectées. Cependant, la création d'un fort déséquilibre n'est possible qu'en présence de grains très fins, ce qui n'est pas le cas pour les biotites au sein du granite. A titre indicatif, une estimation du taux d'éjection par recul alpha (f_α) peut être calculée à partir de la surface spécifique du minéral selon :

$$f_\alpha = \frac{1}{4} \cdot L \cdot S_{BET} \cdot \rho$$ Équation V-1 : Détermination du recul alpha à partir de la surface spécifique BET (Kigoshi, 1971).

Cette formule prend en compte la surface spécifique de la biotite (ici S_{BET} = 1 $m^2.g^{-1}$ (White et Brantley, 2003)), la masse volumique (ρ= 2,97 $g.cm^{-3}$ (Turpault et Trotignon, 1994)) et la distance parcourue par l'élément fils par l'effet de recul dans les minéraux (L) qui est de l'ordre

de 30 nm dans les silicates (DePaolo *et al.*, 2006). Le taux d'éjection calculé pour les biotites est très faible, de l'ordre de 0,01. De plus, cette méthode est connue pour surestimer le taux d'éjection d'au moins un ordre de grandeur (DePaolo *et al.*, 2006; Maher *et al.*, 2006), et des formulations plus complexes ont récemment été proposées (Bourdon *et al.*, 2009; DePaolo *et al.*, 2006). Cependant, ce calcul préliminaire suffit à démontrer que le mécanisme de recul alpha ne permet absolument pas d'expliquer le fort déséquilibre de la biotite du granite, et un lessivage préférentiel de l'^{234}U reste la seule solution pour expliquer les valeurs mesurées.

La structure en feuillet de ce minéral pourrait jouer un rôle dans la création des importants déséquilibres (^{234}U/^{238}U) mesurés. En effet, le recul du ^{234}Th (père de l'^{234}U) peut amener une certaine proportion de ce dernier à se loger dans les espaces interfoliaires avant de se désintégrer en ^{234}U (Figure V-10). Cette localisation rendrait alors une partie de l'^{234}U plus accessible au lessivage, en particulier lors de l'ouverture de l'espace interfoliaire, aboutissant à la vermiculitisation de la biotite. Il est important de préciser que seule la concentration en ^{238}U (et non en ^{234}U) a été mesurée lors des tests d'extraction de l'interfoliaire réalisés sur ce minéral (Chapitre IV-VII.A.1.). Une première estimation de la proportion d'^{234}U pouvant être ainsi localisé dans l'interfoliaire du minéral peut être faite, en admettant que la probabilité d'arrêt du noyau éjecté dans un interfoliaire est la même que dans un feuillet. Dans ce cas, la proportion d'^{234}U localisée dans l'interfoliaire ou un feuillet sera simplement la proportion du volume occupé par ces deux milieux dans le minéral : avec une épaisseur égale à 0,3 nm et 0,7 nm respectivement pour l'interfoliaire et le feuillet (Smith et Yoder, 1956), la proportion d'^{234}U localisée dans l'interfoliaire pourrait atteindre 30%. Cette hypothèse pourrait apporter un début d'explication sur la présence de forts déséquilibres radioactifs dans un minéral ne présentant pas d'indices chimique ou minéralogique très marqués d'altération. Mais expliquer dans sa totalité la création d'un rapport (^{234}U/^{238}U) aussi bas que 0,76 implique un lessivage préférentiel de l'^{234}U de 24%, c'est-à-dire la quasi-totalité de l'^{234}U localisé dans l'interfoliaire. Comment une telle proportion d'^{234}U pourrait-elle être mobilisée alors que le K n'a pratiquement pas été mobilisé dans cet échantillon ? Cette question reste, à ce stade, ouverte. Dans le cas contraire, la présence d'une nano-porosité permettant une diffusion puis un transport des éléments traces à travers cette porosité, telle que proposée par Voinot (2012) pour expliquer l'évolution de la concentration et de la composition isotopique en bore dans des phyllosilicates ayant conservé leur structure minéralogique, devrait être envisagée.

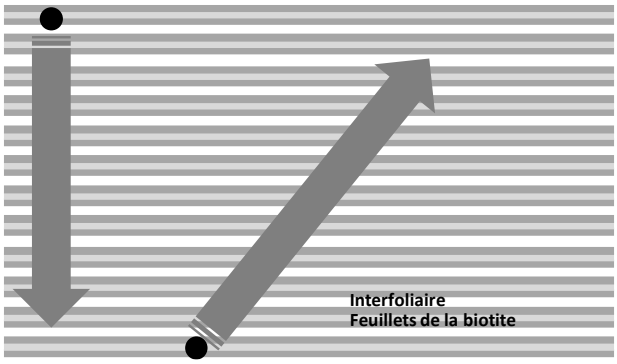


Figure V-10 : Implantation de l'^{234}U dans les espaces interfoliaires de la biotite par recul alpha. Les distances de recul par rapport à la taille des feuillets de biotite ne sont pas à l'échelle.

IV. Modélisation de l'altération des habitus de biotites

A. Principes du modèle

A l'échelle de l'habitus, le minéral primaire perd certains éléments de la chaîne de l'U lors de sa transformation et/ou de sa dissolution, tandis que la kaolinite et/ou les oxydes de fer issus de ces réactions co-précipitent ou adsorbent très certainement une partie des éléments issus de l'altération de la biotite. La quantité de radioéléments perdue par le minéral primaire est légèrement compensée par l'affinité de ces derniers avec des phases secondaires, mais l'altération aboutit au final à une perte générale de ces radioéléments. Afin d'estimer la vitesse d'altération des biotites, un modèle basé sur un lessivage continu des radioéléments (Dequincey *et al.*, 2002; Vigier *et al.*, 2001) a été utilisé. Le principe est de modéliser l'altération des habitus par une perte continuelle des radioéléments de la chaîne de l'uranium, aussi bien par désintégration radioactive que par lessivage continu (Equation V-2). Ce modèle repose sur l'hypothèse que les processus de lessivages suivent une cinétique de premier ordre (Latham et Schwarcz, 1987; Plater *et al.*, 1992; Vigier *et al.*, 2005) mais aussi qu'ils soient constants dans le temps.

$$\frac{d^{238}U}{dt} = -(\lambda_{^{238}U} + k_{^{238}U})^{238}U$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \lambda_{i-1}N_{i-1} - \lambda_i N_i - k_i N_i$$

Équation V-2 : Modèle de lessivage continu

Où λ_i est la constante de désintégration de l'élément i, K_i est la constante de lessivage de l'élément i et N_i est le nombre d'atomes de l'élément i.

Contrairement aux modèles similaires généralement utilisés dans les sols et profils d'altération (par exemple (Dequincey *et al.*, 2002; Dosseto *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2010; Vigier *et al.*, 2001)), aucun terme de gain n'a été inclus dans ce modèle, pour plusieurs raisons : la très forte concentration originale en U des biotites (~40-50 ppm) rend ces minéraux peu sensibles à un éventuel apport issu des précipitations et/ou de l'illuviation des horizons de sol sus-jacents. A titre indicatif, les concentrations en U mesurées au cours d'un suivi de 3 ans dans des solutions de sol du site expérimental du Strengbach (site granitique ayant des caractéristiques minéralogiques et chimiques -notamment la concentration en U du sol- similaires au site de Breuil) sont inférieures à 0,1 ppb (Prunier, 2008). Par ailleurs, le schéma d'altération de la biotite en kaolinite ou vermiculite généralement reporté implique une pseudomorphose de la biotite en kaolinite (White, 2002 par exemple) ne nécessitant pas un apport chimique externe. Compte tenu de la très faible variation des teneurs en fer (ou du rapport Fe/Al) dans les différents habitus étudiés, il semble probable que les oxydes de fer présents au sein de l'habitus aient précipité à partir des éléments dissous de la biotite.

B. Contraintes et résolution du système d'équation

Le principe de la modélisation est de déterminer la constante de lessivage, *a priori* inconnue, de chaque radioélément, ainsi que le temps nécessaire pour obtenir les valeurs de déséquilibres mesurées dans les différents habitus de biotite, à partir d'une biotite de référence, présentant des rapports isotopiques les plus proches de l'équilibre. Dans le cas présent, il s'agit de l'échantillon le plus profond, situé entre 120 et 140 cm.

Dans un premier temps, 500 jeux de valeurs initiales des constantes k, comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} an^{-1}, sont aléatoirement choisis par le logiciel Matlab®. Cet encadrement est basé sur les valeurs de k reportées précédemment dans les sols et celles déterminées dans le chapitre III. Ensuite, les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées par le système d'Equation V-2 (sur 500 000 ans) sont optimisés par Matlab® à l'aide de la fonction Lsqnonlin en faisant varier les valeurs de k initialement tirées au sort. Un échantillonnage de différentes valeurs initiales est nécessaire car le système d'équation est sous-contraint et le processus d'optimisation n'aboutit fréquemment qu'à un minimum local sans évaluer réellement l'ensemble des solutions possibles. Les rapports d'activités ($^{234}U/^{238}U$), ($^{230}Th/^{234}U$), et ($^{226}Ra/^{230}Th$) sont utilisés pour optimiser le modèle. La position relative des échantillons les uns par rapport aux autres dans le profil de sol n'est donc pas considérée. Compte tenu des

caractéristiques particulières de la biotite issue du granite, cette dernière n'a pas été prise en compte lors du processus d'optimisation. Elle est cependant reportée dans les figures illustrant les résultats de cette modélisation, pour comparaison.

L'écart entre les valeurs mesurées et calculées est estimé par une fonction objectif F_{obj}. L'examen des solutions obtenues montre que la valeur maximale de F_{obj} permettant d'ajuster les valeurs mesurées dans un intervalle d'incertitude de $\pm 2\sigma$ est 0,006. Seuls les jeux de paramètres aboutissant à une valeur de F_{obj} inférieure ou égale à 0,006 ont donc été retenus.

C. Résultats et interprétation de la modélisation

1) Mobilisation des radioéléments

Les constantes de lessivage obtenues par modélisation sont comprises entre $1{,}4.10^{-4}$ et $3{,}7.10^{-6}$ an^{-1} (Tableau V-3 et Figure V-11). Le radium apparait comme l'élément le plus mobilisable de l'habitus ($k_{226Ra} \approx 10^{-4}$ an^{-1}). Ces résultats montrent que, dans l'ensemble des cas, le ^{230}Th est moins mobile de l'^{234}U mais plus que l'^{238}U ($k_{238U}/k_{230Th} < 1$, Fig. V-11), en cohérence avec l'importante mobilisation du ^{232}Th lors de l'altération du minéral envisagée plus haut (§ III.A.).

k	k_{238U}	k_{234U}	k_{230Th}	k_{226Ra}
Minimum	1.38E-06	3.67E-06	1.64E-06	1.75E-04
Maximum	1.38E-04	1.55E-04	1.47E-04	3.66E-04
Moyenne (N=94)	3.40E-05	5.23E-05	4.49E-05	2.43E-04

Tableau V-3 : Encadrement des constantes de lessivage déterminées par optimisation.

Dans les sédiments ou les sols, la mobilité du ^{230}Th est habituellement plus faible que celle des deux isotopes de l'uranium. Il est intéressant de noter que les rapports entre les constantes de lessivage de l'^{234}U et de l'^{238}U (k_{234}/k_{238}) sont élevés (1,2-4) par rapport aux valeurs généralement rapportées dans la littérature (Figure V-11) ou à celles obtenues lors de la modélisation des sols totaux de ce site d'étude (Chapitre III). La mobilisation particulièrement importante de l'^{234}U impliqué par ces rapports est cohérente avec l'hypothèse de la localisation préférentielle de l'^{234}U dans l'interfoliaire des biotites (§ III ci-dessus).

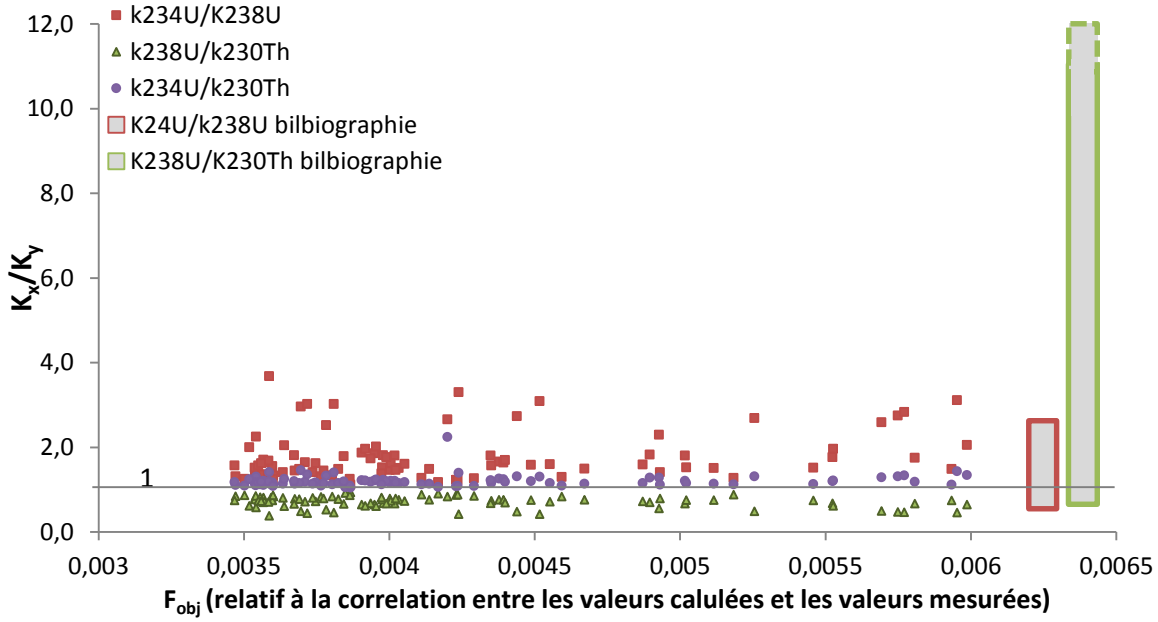


Figure V-11 : Rapports des constantes de lessivage de chaque radionucléide en fonction de la qualité de la modélisation (F_{obj}). Le ^{230}Th est plus mobile que l'^{238}U mais moins que l'^{234}U. Comparaison avec des valeurs de k issues de la bibliographie pour des sols et sédiments (Dosseto *et al.*, 2006b; Ma *et al.*, 2010; Vigier *et al.*, 2006).

2) Vitesses d'altération calculées

Les résultats obtenus lors de la modélisation permettent de calculer le temps nécessaire pour que les rapports d'activité de ces biotites évoluent depuis l'état de référence (biotite 120-140 cm) jusqu'aux rapports d'activité mesurés dans l'échantillon le plus altéré et prélevé au sommet du profil de sol (20-30 cm > 200 µm) (Figure V-12). Ces durées s'échelonnent entre 11 et 55 ka. Les résultats de deux modélisations d'évolution des biotites pour les deux solutions extrêmes (durée d'évolution de 11 ka ou 55 ka) sont reportés sur la Figure V-12. Cette figure montre que ces deux extrêmes décrivent de façon toute aussi satisfaisante les rapports isotopiques mesurés, excluant la possibilité de réduire la gamme de ces durées. La Figure V-13 représente un histogramme des occurrences des durées d'altération trouvées pour les échantillons.

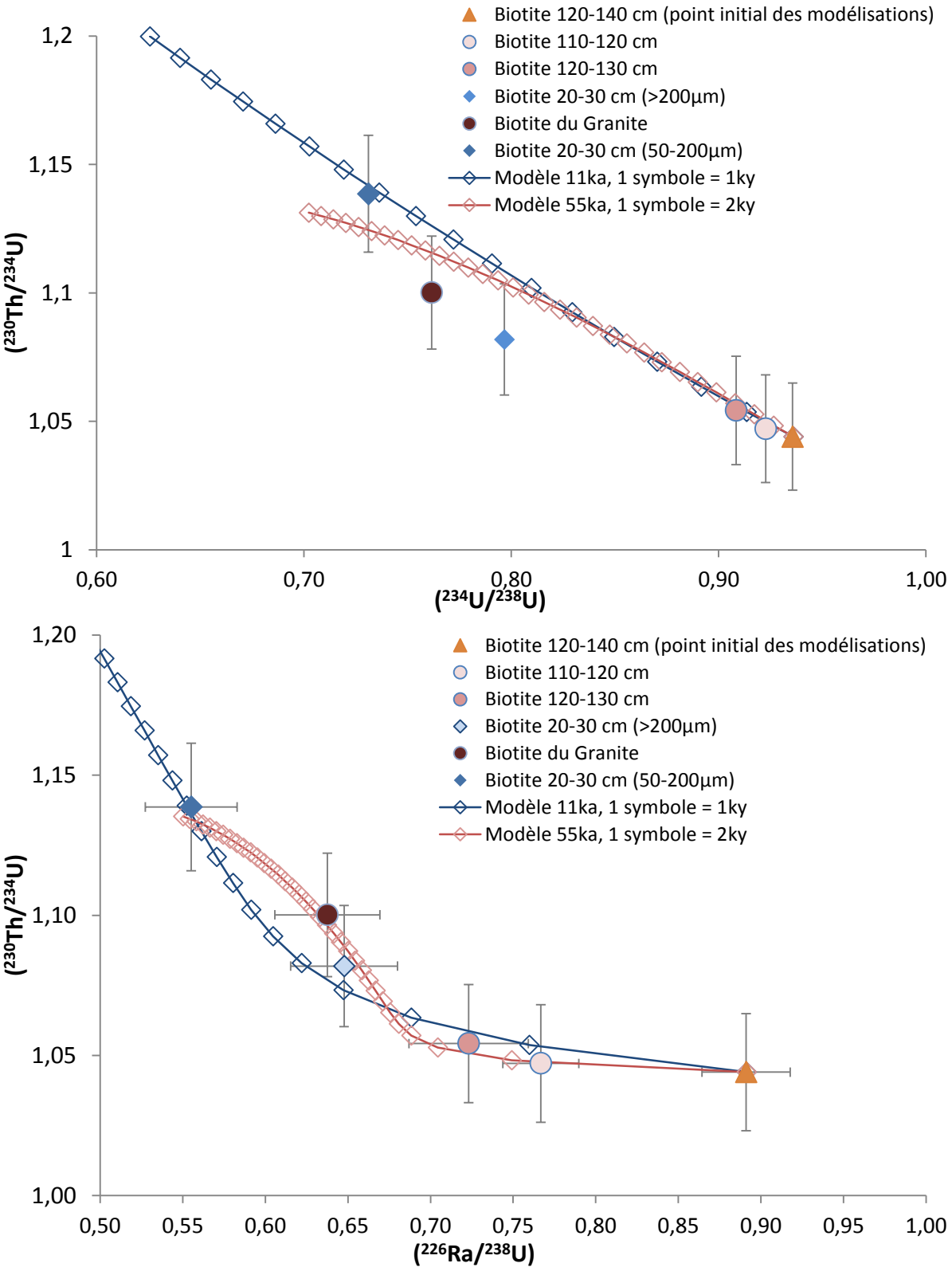


Figure V-12 : Modélisations de l'évolution des biotites avec deux jeux de k pour 11 et 55 ka correspondant au temps d'altération qui sépare la biotite de référence (120-140 cm) de celle de surface (20-30 cm 50-200 µm). Pour la modélisation aboutissant à un âge de 11 ka, les constantes de lessivages k_{238U}, k_{234U}, k_{230Th}, k_{226Ra} sont respectivement de $1{,}1.10^{-5}$, $3{,}4.10^{-5}$, $2{,}6.10^{-5}$ et $2{,}1.10^{-4}$ an^{-1}. Pour la modélisation aboutissant à un temps d'altération de 55 ka, les constantes de lessivages sont respectivement de $1{,}9.10^{-5}$, $2{,}4.10^{-5}$, $2{,}1. .10^{-5}$, $2.0.10^{-4}$ an^{-1}.

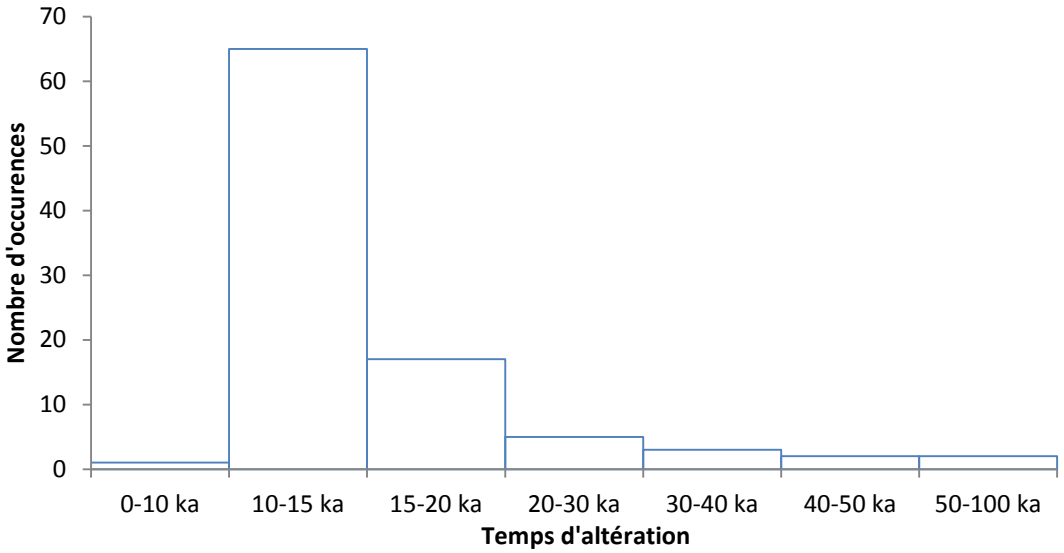


Figure V-13 : Occurrences des solutions de durées d'altération permettant de décrire l'évolution isotopique observée entre la biotite de référence (120-140 cm) et celle de surface (20-30 cm 50-200 µm).

La composition exacte de la biotite située à 120-140 cm n'étant pas connue, le calcul de la vitesse d'altération des biotites est effectué entre l'habitus situé à 110-120 cm (59% de biotite) et l'habitus de surface (9% de biotite, 20-30 cm, 50-200 µm). Les durées d'altération obtenues entre ces deux points par les deux modèles extrêmes présentés ci-dessus sont de 53 ka et 10 ka. Les vitesses d'altération du minéral correspondantes (v) sont calculées selon :

$$v = \frac{\frac{m_i - m_f}{M}}{T \times S}$$

Où m_i et m_f sont les masses initiale et finale de biotites par masse d'habitus, soit ici 0,59 et 0,09 respectivement ; M est la masse molaire des biotites (445 $g.mol^{-1}$ d'après Mareschal, 2008) ; T est le temps d'altération entre la biotite initiale et la biotite finale (53 ka et 10 ka, convertis en secondes) et S est la surface spécifique des biotites (ici 1 $m^2.g^{-1}$, qui est une valeur théorique).

Les résultats de vitesses d'altération sont de $6{,}8.10^{-16}$ $mol.m^{-2}.an^{-1}$ pour le modèle 55 ka et $3{,}5.10^{-15}$ $mol.m^{-2}.an^{-1}$ pour le modèle 11 ka. Les surfaces spécifiques n'ayant pas été mesurées lors de cette étude, ces résultats ne sont pas définitifs.

Comme le montre la Figure V-14, les vitesses d'altération calculées sont équivalentes à celles mesurées *in situ* dans d'autres études (données de la littérature revues par White et Brantley

(2003)). De façon générale, la vitesse d'altération des silicates semble diminuer lors de l'augmentation de la durée de l'altération, dans des conditions *in situ* comme expérimentalement. Cette variation de la réactivité est attribuée à la formation d'une couche de passivation à la surface des minéraux par une perte progressive des surfaces les plus réactives et l'accumulation de phases secondaires (par exemple (Daval *et al.*, 2011)). Les constantes de lessivage établies pour la présente modélisation ont été considérées comme invariantes dans le temps. L'adéquation entre les vitesses de dissolution calculées dans cette étude et celles obtenues *in situ* par les méthodes de bilan et reprises par White et Brantley (2003) suggère que l'utilisation des chaînes de l'U constitue une approche prometteuse car elle permet de quantifier des durées d'altération indépendamment du problème de représentativité (en terme d'altération) et de la localisation des échantillons au sein d'un profil (comme par exemple les deux sous-populations de biotite prélevées ici à 20-30 cm).

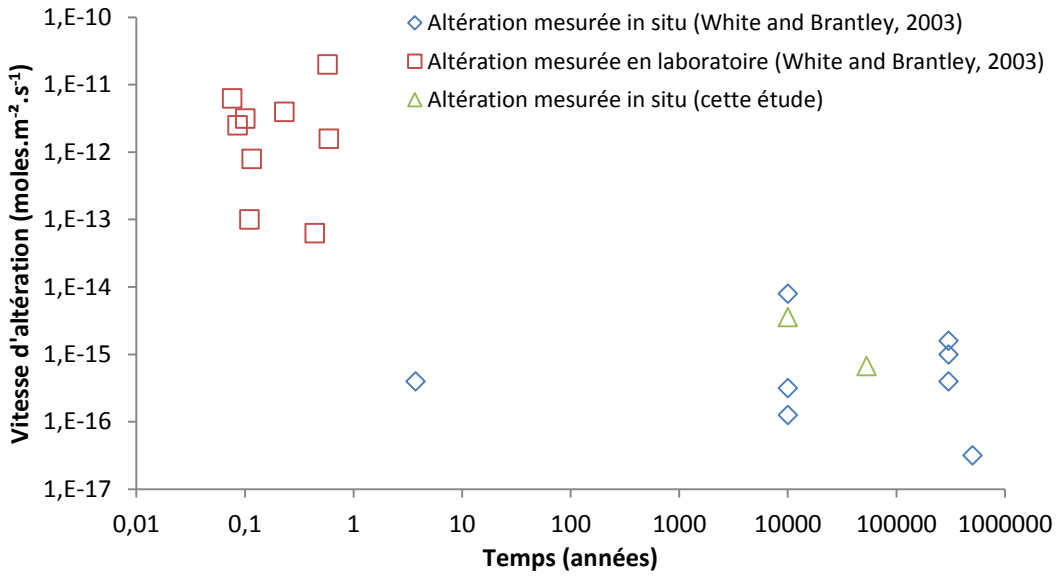


Figure V-14 : Vitesses d'altération calculées et comparées aux données de la littérature. Adapté de (White et Brantley, 2003).

Cependant, les vitesses d'altérations estimées dans cette étude supposent une altération iso-volumique. Dans ce cas, les biotites des habitus altérés sont entièrement transformées ou néoformées sans perte de matière de l'habitus. Ainsi, la variation du pourcentage de biotites dans les habitus peut être sous-estimée et conduit alors à une sous-estimation de la vitesse d'altération.

V. Conclusions

L'évolution minéralogique des habitus de biotites en éléments majeurs n'est pas en adéquation avec leurs positions dans les profils, et pas toujours avec les données isotopiques de la chaîne de l'U. Cependant, l'utilisation des déséquilibres radioactifs de la chaîne de l'U à elle seule s'est avérée performante pour évaluer les vitesses d'altération des biotites. Ces outils ont permis de mettre en évidence, dans certains échantillons, une mobilisation importante des radionucléides en l'absence de transformation minéralogique macroscopique significative. Ainsi, la biotite issue de l'intérieur d'un bloc de granite présente des déséquilibres radioactifs plus importants que celle des habitus issus du profil de sol sus-jacent (avec un rapport ($^{234}U/^{238}U$) = 0,76 par exemple). Un modèle permettant d'expliquer ces déséquilibres à partir d'une localisation préférentielle de l'^{234}U dans l'interfoliaire du minéral est proposé. La composition chimique de ces différents échantillons suggère que l'évolution de l'U ne peut pas être considérée conjointement à celle du Th au sein des habitus. Une mobilisation préférentielle des deux isotopes du Th par rapport à l'U est suggérée par deux approches indépendantes. Cependant, une quantité initiale variable de minéraux accessoires (enrichis en U et Th) présents en inclusion dans les biotites peut également en partie expliquer les variations chimiques observées.

La modélisation des rapports d'activités mesurés par un modèle de lessivage continu permet d'estimer des vitesses d'altération des biotites du profil de Breuil de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} $mol.m^{-2}.s^{-1}$. Ces vitesses sont proches de celles rapportées dans la littérature pour des conditions similaires (*in situ*) avec des méthodes différentes. Ces résultats indiquent que l'utilisation des déséquilibres de la chaîne de l'U est une approche alternative prometteuse pour déterminer de façon indépendante les vitesses d'altération des minéraux *in situ* dans les profils de sol.

- Les radionucléides de la chaîne de l'U mettent en évidence des phénomènes d'interaction eau-roche indécelables par les données en éléments majeurs ou les analyses minéralogiques.

- L'utilisation d'un modèle de lessivage des radionucléides dans les habitus des biotites permet de calculer des vitesses d'altération cohérentes avec celles calculées par d'autres méthodes.

CHAPITRE VI

Conclusion générale et perspectives

La connaissance des vitesses d'altération des minéraux et de formation des sols est primordiale pour la compréhension des cycles biogéochimiques globaux et pour la préservation des ressources naturelles. Les déséquilibres radioactifs des chaînes de l'U et du Th (^{238}U-^{234}U-^{230}Th-^{226}Ra et ^{232}Th-^{228}Ra-^{228}Th) sont des outils particulièrement adaptés à la datation des profils d'altération sur des échelles de temps allant de l'année aux centaines de milliers d'années.

Cependant, des questions limitent encore l'interprétation de certaines données issues des analyses en déséquilibres radioactifs, notamment au sein des sols. L'évolution longue et complexe des sols, l'impact d'un changement de couvert forestier ou des propriétés physiques de la roche mère sur le sol posent la question du comportement des déséquilibres radioactifs au sein des différentes phases qui constituent le sol. Afin de déterminer les vitesses de formation des sols, l'utilisation de systèmes plus contraints comme des phases minérales séparées a été envisagée. Les phases secondaires comme les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse ou les argiles ont la particularité d'être des réservoirs importants d'U et de Th. Cependant, la séparation des phases minérales préalable à leur analyse est un problème majeur car elle nécessite une opération qui ne fractionne pas artificiellement les nucléides.

Afin de répondre à ces questions, cette étude a été découpée en trois grandes parties. La première partie a consisté à étudier l'impact d'un changement de couvert forestier, mais aussi l'impact de la granulométrie de la roche mère sur les déséquilibres des chaînes de l'uranium et du thorium, et à terme sur la vitesse de production de sol. La seconde partie a consisté à identifier les phases minérales secondaires porteuses de l'U et du Th, puis de déterminer quelles méthodes permettent de les séparer du sol sans provoquer de fractionnement U/Th, en vue d'une application à un profil de sol. La troisième partie a consisté à déterminer la vitesse de dissolution de biotites *in situ* afin de tester la possibilité d'utiliser cette méthode pour remonter aux vitesses de formation de sol.

I. Synthèse générale

Le choix du site à étudier s'est porté sur le site expérimental de Breuil, situé sur un plateau granitique présentant 2 faciès granulométriques différents. En 1976, certaines parcelles de forêt native du site d'étude ont été remplacées par de nouvelles essences (pin Douglas et chêne). Les profils de sols situés sous les parcelles replantées de chênes présentent des

variations plus claires que ceux situés sous pins Douglas. Des teneurs moins importantes en Fe au sein de phases silicatées sont relevées dans les différents horizons du sol, alors qu'une part plus importante de Fe sous forme d'oxydes bien cristallisés est à souligner. La possibilité d'une dissolution de certains minéraux riches en fer (comme les biotites) consécutivement au changement d'essence sous la parcelle de chênes est avancée. Parallèlement à cette perte de Fe, les profils situés sous chênes présentent d'importantes pertes d'U sur l'ensemble des horizons.

Pour les déséquilibres radioactifs, un découplage apparaît entre les horizons de surface (0-25 cm) et les horizons en profondeur (entre 25 et 70 cm). En surface, une redistribution du ^{230}Th est mise en avant sous les parcelles replantées et la parcelle de forêt native développée sur le granite de même grain, suggérant ainsi une redistribution des radioéléments liés à la pédogenèse sans influence particulière de l'essence. L'évolution des rapports (^{230}Th/^{234}U) est corrélée à l'Al extractible par oxalate, suggérant une évolution conjointe des oxydes d'Al et du ^{230}Th. Dans les horizons profonds des différents profils de sol (sous couvert natif et replantés), les valeurs mesurées sont de 0,94 à 0,95pour les rapports (^{234}U/^{238}U), de 1,19 à 1,22 pour les rapports (^{230}Th/^{234}U) et entre 1 et 1,08 pour les rapports (^{226}Ra/^{230}Th). Ces rapports d'activité des radionucléides de la chaîne de l'U varient très peu et suggèrent un état stationnaire. Ces résultats démontrent que les processus pédogénétiques de surface peuvent avoir une incidence significative sur les couches les moins profondes du sol (0-40 cm) et complexifient l'utilisation des déséquilibres radioactifs pour déterminer les vitesses de production du sol. En revanche, la végétation n'a pas d'impact sur les déséquilibres radioactifs des couches les plus profondes du sol, malgré une perte importante d'U pour laquelle une perte d'U provenant de phases silicatées riches en fer est proposée. Avec un tel lessivage (env. 20%), les déséquilibres (^{234}U/^{238}U) et (^{230}Th/^{234}U) sont très peu affectés dans ce cas, aboutissant à des variations de l'ordre de grandeur des barres d'erreur de mesure.

En-dessous des forêts natives, le sol développé sur le granite à grain fin est à un stade d'altération plus avancé, avec des rapports U/Ti et Th/Ti réduits, que le sol sous forêt native développé sur le granite à granulométrie plus grossière. Afin d'estimer les vitesses de production du sol dans ces deux profils, une modélisation de l'évolution des déséquilibres et des rapports U/Ti a été menée en considérant un système ouvert avec des gains et des pertes des nucléides et une roche mère à teneur initiale en U aléatoire. Dans le cas de cette étude,

le système considéré a atteint un état stationnaire, ce qui nous a permis de trouver des solutions comprises dans une gamme très restreinte. Un granite avec des teneurs semblables en uranium (entre 16 et 22 ppm) semble à l'origine des sols développés sur granite à grains grossiers et à grains plus fins, confirmant une homogénéité géochimique de la roche mère. La granulométrie ne parait pas avoir d'influence significative sur les constantes de lessivage ou de gain des nucléides car ces dernières sont du même ordre de grandeur pour les deux profils. Les résultats suggèrent une exposition à l'altération plus récente pour le sol dérivé du granite à grain grossier. Au final, une vitesse de production du sol de 1 à 2 mm/ka a ainsi été déterminée pour les deux profils, ce qui est inférieur d'un ordre de grandeur aux valeurs rapportées dans la littérature pour des lithologies et conditions météorologiques similaires. Nous proposons que ces valeurs reflètent une très faible érosion physique sur ce site, qui est situé sur un plateau, et que la différence de granulométrie du site n'est pas un facteur majeur dans la vitesse de production du sol.

La seconde partie de ce travail a consisté à étudier la possibilité d'extraire certaines phases secondaires du sol afin d'y étudier les déséquilibres radioactifs : des argiles et des oxydes. Différentes méthodes d'extraction ont été testées afin de déterminer lesquelles pouvaient être utilisées pour éviter de fractionner fortuitement les nucléides à analyser. Les traitements d'argiles à l'eau oxygénée ont montré des résultats contrastés avec des pertes de masse importantes et un fort fractionnement des nucléides de la série de l'U pour la montmorillonite. Ces effets sont moins marqués pour l'illite, tandis que l'échantillon de kaolinite n'a montré aucune variation. L'extraction d'argile du sol n'a donc pas été envisagée dans le cas de cette étude. Des oxydes de fer et de manganèse, bien et mal cristallisés, ont été synthétisés et dopés en U, Th et Ba afin de tester leur dissolution par différents extractants chimiques. Les résultats montrent qu'un mélange d'oxalate et d'oxalate d'ammonium 0,2 M n'induit pas de fractionnement pour l'U et le Th. Le mélange d'oxalate n'attaque pas la structure des biotites mais dissout une partie des argiles testées. Leur contribution en terme d'U et de Th est cependant négligeable dans les sols de Breuil. Une extraction des cations échangeables suivie de trois extractions à l'oxalate (dont seules les deux premières ont été analysées isotopiquement) ont été réalisées dans deux horizons du profil de sol développé sur le granite à grains fins sous forêt native. Malgré toutes les précautions prises, des fractionnements entre l'U et le Th ont quand même été relevés, très certainement à cause des effets de ré-adsorption

de Th et à l'extraction fortuite de phases argileuses lors des lavages. Aucune quantité significative d'U ou de Th n'a été détectée dans la fraction échangeable. En revanche, environ 10 à 30% de l'uranium et du thorium du sol sont extraits par l'extractant à l'oxalate. Les rapports isotopiques ($^{230}Th/^{232}Th$) et ($^{234}U/^{238}U$), remarquablement identiques dans les deux extractions successives à l'oxalate, suggèrent que ce réactif n'attaque pas d'autres phases minérales. L'U aux rapports ($^{234}U/^{238}U$) extraits sont respectivement de 1,076 et 1,140 dans les horizons supérieur et inférieur. Ces rapports ($^{234}U/^{238}U$) supérieurs à 1 sont cohérents avec une précipitation des oxydes de fer et de manganèse à partir de la solution de sol et montrent une mobilisation de l'^{234}U plus importante dans les horizons les plus profonds. Les rapports ($^{230}Th/^{232}Th$) plus importants dans ces phases que dans les échantillons de sol totaux confirment la mobilité plus importante du ^{230}Th par rapport au ^{232}Th déjà envisagée lors de l'étude du sol total. Cette différence de mobilité peut être attribuée à une disponibilité plus importante des nucléides fils au sein des minéraux primaires.

Des habitus de biotites prélevées et triées manuellement le long du même profil ont été analysés dans la troisième partie. Les habitus ne présentent pas une évolution minéralogique en adéquation avec leurs positions dans les profils ni avec les données isotopiques de la chaîne de l'uranium. L'utilisation des nucléides de la chaîne de l'uranium a permis de mettre en évidence, dans certains échantillons, une mobilisation importante des radionucléides en l'absence de transformation minéralogique macroscopique et sans variation significative en éléments majeurs. La modélisation des rapports d'activités mesurés par un modèle basé uniquement sur une perte continue des nucléides a permis de calculer des vitesses d'altération de la biotite de Breuil de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} $mol.m^2.s^{-1}$, proches de celles reportées dans la littérature pour des conditions similaires (*in situ*).

II. Perspectives

L'utilisation d'échantillons de sol total prélevés en profondeur a certainement permis d'aboutir à des solutions restreintes de taux de production de sol. Les termes de gain définis par la modélisation, indispensables pour maintenir un état stationnaire avec des déséquilibres constants dans le temps au sein des profils de sol étudiés, aboutissent à estimer des apports en ^{234}U inférieurs à ceux en ^{238}U, alors que la phase extractible à l'oxalate mesurée dans les sols de Breuil a montré des valeurs de déséquilibres ($^{234}U/^{238}U$) supérieurs à 1. Des transferts

de matériels solides (apports atmosphériques aux rapports ($^{234}U/^{238}U$) inferieurs à 1) sont donc envisagés, et l'étude des phases secondaires bien cristallisées pourraient apporter des informations complémentaires sur la distribution des nucléides dans les différentes phases du sol. Pour cela, une méthode d'extraction de ces phases devrait être envisagée, tout comme la mesure des apports atmosphériques. Si le modèle utilisé est suffisant pour expliquer l'évolution des déséquilibres radioactifs, il est basé sur des valeurs de gain et de perte constantes dans le temps. Une vitesse d'altération plus rapide au tout début de la formation du sol sur grains fins est possible avant de se rapprocher de la vitesse d'altération sur granite à grains plus grossiers. Afin de vérifier cela, l'étude des déséquilibres encore plus en profondeur dans les profils devrait être envisagée.

La méthode d'extraction des oxydes d'aluminium utilisée (Tamura), ainsi que d'autres méthodes, devraient être testées sur des oxydes d'aluminium dopés pour vérifier qu'elles ne fractionnent pas les éléments U/Th/Ra et confirmer la mobilité du Th en surface des profils situés sous les parcelles replantées et sous forêt native. L'étude de la série du Th pourrait être envisagée une fois l'absence de fractionnement confirmée (en dopant directement des oxydes au Ra afin de tester les extractants). L'étude du Ra permettrait d'étudier plus précisément les mécanismes les plus récents dans les phases extractibles, notamment sur les profils ayant subi un changement de couvert. Les solutions de lavage après extraction devraient aussi être analysées de manière complète (concentrations et rapports isotopiques) et les solutions d'extraction devraient être attaquées à l'acide afin de détruire les colloïdes qui auraient pu ne pas être filtrés. L'échantillonnage ayant été effectué 35 ans après les changements d'essences, l'impact de ce changement de couvert est certainement encore dans un état transitoire. A long terme, un échantillonnage similaire permettrait de savoir si l'évolution des nucléides de la chaîne de l'U et du Th est arrivée ou non à un état stationnaire.

La détermination des vitesses de dissolution des biotites par l'utilisation des déséquilibres de la chaîne de l'uranium est une approche alternative prometteuse pour déterminer de façon indépendante les vitesses d'altération *in situ* des minéraux dans les profils de sol. Mais il y a une disparité entre la position des habitus de biotite, leur pourcentage en minéral primaire et les valeurs des déséquilibres, qui rend impossible la détermination de la vitesse de production de sol par cette méthode. Pour les biotites du sol sous forêt native, les constantes de lessivages trouvées sont en moyenne proches de celles déterminées pour le sol total (10^{-5} an^{-}

^{1}), suggérant une mobilité de l'U et du Th liée à celle des biotites. Les vitesses de dissolution des biotites prélevées dans le sol sous forêt native pourraient être comparées aux vitesses d'altération des biotites sous les couverts replantés afin de vérifier si le lessivage récent avancé est confirmé. Cependant, il existe des jeux de données extrêmes qu'il est impossible d'écarter mathématiquement. Le système « simple » que peut représenter un minéral primaire n'est pas aussi sous-contraint qu'espéré dans le cas des biotites étudiées. La méthode utilisée implique une évolution iso-volumique sans que l'habitus ne perde de minéraux secondaires. Les minéraux peuvent aussi évoluer le long du profil au sein de blocs ou de grains de granite à l'abri des flux d'altération. Ainsi, le profil de sol peut être hétérogène avec des zones et des minéraux au stade d'altération moins avancé que d'autres. L'étude d'autres minéraux primaires moins sensibles à l'altération permettrait peut-être de déterminer des vitesses de formation, avec des stades d'altération cohérents avec leur position le long des profils. L'extraction de minéraux accessoires très concentrés en radioéléments pourrait aussi être envisagée, ainsi que celle de quartz, un minéral peu concentré en éléments U/Th mais plus résistant à l'altération et pouvant présenter moins de minéraux secondaires associés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

De l'ensemble des chapitres

A

Abrahams P.W. (2002) Soils: their implications to human health. *The Science of The Total Environment* **291**, 1-32.

Ahmed H., Young S. and Shaw G. (2012) Solubility and mobility of thorium and uranium in soils: the effect of soil properties on Th and U concentrations in soil solution, EGU General Assembly Conference Abstracts, p. 2994.

Al-Attar L. and Dyer A. (2002) Sorption behaviour of uranium on birnessite, a layered manganese oxide. *J. Mater. Chem.* **12**, 1381-1386.

Allard T., Ildefonse P., Beaucaire C. and Calas G. (1999) Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chem. Geol.* **158**, 81-103.

Ames L.L., McGarrah J.E., Walker B.A. and Salter P.F. (1983) Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chem. Geol.* **40**, 135-148.

Andersen M.B., Erel Y. and Bourdon B. (2009) Experimental evidence for $^{234}U/^{238}U$ fractionation during granite weathering with implications for $^{234}U/^{238}U$ in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 4124-4141.

Anderson S.P. (2012) How deep and how steady is Earth's surface? *Geology* **40**, 863-864.

Aoudjit H., Elsass F., Righi D. and Robert M. (1996) Mica weathering in acidic soils by analytical electron microscopy. *Clay Minerals* **31**, 319-332.

Appleby P., Richardson N. and Nolan P. (1992) Self-absorption corrections for well-type germanium detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **71**, 228-233.

Ardizzone S., Bianchi C.L. and Tirelli D. (1998) Mn_3O_4 and γ-MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation. *Anglais* **134**, 305-312.

Arduino E., Barberis E., Ajmone Marsan F., Zanini E. and Franchini M. (1986) Iron oxides and clay minerals within profiles as indicators of soil age in Northern Italy. *Geoderma* **37**, 45-55.

Arshad M.A., St. Arnaud R.J. and Huang P.M. (1972) Dissolution of Trioctahedral layer silicates by ammonium oxalate, sodium dithionite-citrate-bicarbonate, and potassium pyrophosphate. *Can. J. Soil Sci.* **52**, 19-26.

Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B. and Mohl C. (1996) Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *Sci. Tot. Environ.* **181**, 147-159.

Aubert D., Probst A. and Stille P. (2004) Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.* **19**, 899-916.

Augusto L., Ranger J., Turpault M.P. and Bonnaud P. (2001) Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. *Eur. J. Soil Sci.* **52**, 81-92.

Augusto L., Turpault M.-P. and Ranger J. (2000) Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma* **96**, 215-237.

Ayres M. and Harris N. (1997) REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites. *Chem. Geol.* **139**, 249-269.

B

Bakker M.R., George E., Turpault M.P., Zhang J.L. and Zeller B. (2004) Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acidic conditions. *Plant Soil* **266**, 247-259.

Balistrieri L.S. and Chao T.T. (1990) Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 739-751.

Barber S.A. (1995) *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*. Wiley. com.

Barg E., Lal D., Pavich M.J., Caffee M.W. and Southon J.R. (1997) Beryllium geochemistry in soils: evaluation of $^{10}Be/^{9}Be$ ratios in authigenic minerals as a basis for age models. *Chem. Geol.* **140**, 237-258.

Bargar J.R., Fuller C.C., Marcus M.A., Brearley A.J., Perez De la Rosa M., Webb S.M. and Caldwell W.A. (2009) Structural characterization of terrestrial microbial Mn oxides from Pinal Creek, AZ. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 889-910.

Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C. and Selim H.M. (2000) Adsorption and Transport of Uranium(VI) in Subsurface Media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**, 908-917.

Bassot S., Mallet C. and Stammose D. (2000) Experimental study and modeling of the radium sorption onto goethite, MRS Proceedings. Cambridge Univ Press.

Bayon G., German C.R., Boella R.M., Milton J.A., Taylor R.N. and Nesbitt R.W. (2002) An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. *Chem. Geol.* **187**, 179-199.

Bednar A.J., Medina V.F., Ulmer-Scholle D.S., Frey B.A., Johnson B.L., Brostoff W.N. and Larson S.L. (2007) Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere* **70**, 237-247.

Bellamy P.H., Loveland P.J., Bradley R.I., Lark R.M. and Kirk G.J.D. (2005) Carbon losses from all soils across England and Wales 1978-2003. *Nature* **437**, 245-248.

Belzile N., Lecomte P. and Tessier A. (1989) Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ Sci Technol* **23**, 1015-1020.

Bernal J.-P., Eggins S.M. and McCulloch M.T. (2005) Accurate in situ ^{238}U-^{234}U-^{232}Th-^{230}Th analysis of silicate glasses and iron oxides by laser-ablation MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 1240-1249.

Bernal J.P., Eggins S.M., McCulloch M.T., Grün R. and Eggleton R.A. (2006) Dating of chemical weathering processes by in situ measurement of U-series disequilibria in supergene Fe-oxy/hydroxides using LA-MC-ICPMS. *Chem. Geol.* **235**, 76-94.

Berner R.A. (1997) The Rise of Plants and Their Effect on Weathering and Atmospheric CO_2. *Science* **276**, 544-546.

Berner R.A. and Cochran M.F. (1998) Plant-induced weathering of Hawaiian basalts. *J. Sediment. Res.* **68**.

Berner R.A. and Kothavala Z. (2001) GEOCARB III: A revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic time. *Am. J. Sci.* **301**, 182-204.

Berner R.A. and Schott J. (1982) Mechanism of pyroxene and amphibole weathering; II, Observations of soil grains. *Am. J. Sci.* **282**, 1214-1231.

Besnus Y. and Rouault R. (1973) Une methode d'analyse des roches au spectrometre d'arc à lecture directe par un dispositif d'électrode Rotative. *Analusis* **2**, 111-116.

Binkley D. and Giardina C. (1998) Why do tree species affect soils? The warp and woof of tree-soil interactions. *Biogeochemistry* **42**, 89-106.

Binkley D. and Valentine D. (1991) Fifty-year biogeochemical effects of green ash, white pine, and Norway spruce in a replicated experiment. *For Ecol Manag* **40**, 13-25.

Birkeland P. (1999) *Soils and Geomorphology*. Oxford University Press.

Bischoff J.L. and Fitzpatrick J.A. (1991) U-series dating of impure carbonates: An isochron technique using total-sample dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 543-554.

Blume H.-P. (1988) The Fate of Iron During Soil Formation in Humid-Temperate Environments, in: *Iron in Soils and Clay Minerals*.(Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U.) (Eds.). Springer Netherlands, pp. 749-777.

Blume H.P., Scheffer F., Brümmer G.W., Horn R., Kandeler E., Kögel-Knabner I., Schachtschabel P., Kretzschmar R., Stahr K. and Welp G. (2010) *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. Spektrum Akademischer Verlag.

Bockheim J.G. and Gennadiyev A.N. (2000) The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base. *Geoderma* **95**, 53-72.

Bodeï S., Manceau A., Geoffroy N., Baronnet A. and Buatier M. (2007) Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5698-5716.

Bonneau M., Brethes A., Lelong F., Levy G., Nys C. and Souchier B. (1979) Effets de boisements résineux purs sur l'évolution de la fertilité du sol. *Revue forestière française*. **XXXI**, 198-207

Bonneville S., Van Cappellen P. and Behrends T. (2004) Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chem. Geol.* **212**, 255-268.

Bonotto D.M. (1998) Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides. *J. South Am. Sci.* **11**, 389-405

Boulad A.P., Muller J.-P. and Bocquier G. (1977) Essai de détermination de l'âge et de la vitesse d'altération d'un sol ferrallitique camerounais à l'aide de la méthode du déséquilibre radioactif uranium-thorium. *Sci. Géol. Bull* **30**, 175-188.

Bourdon B., Bureau S., Andersen M.B., Pili E. and Hubert A. (2009) Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chem. Geol.* **258**, 275-287.

Boyle J.R. and Voigt G.K. (1973) Biological weathering of silicate minerals. *Plant Soil* **38**, 191-201.

Brady P.V. and Walther J.V. (1989) Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 2823-2830.

Brantley S.L. (2008) Understanding Soil Time. *Science* **321**, 1454-1455.

Braun J.-J., Viers J., Dupré B., Polve M., Ndam J. and Muller J.-P. (1998) Solid/Liquid REE Fractionation in the Lateritic System of Goyoum, East Cameroon: The Implication for the Present Dynamics of the Soil Covers of the Humid Tropical Regions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 273-299.

Brimhall G.H. and Dietrich W.E. (1987) Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: results on weathering and pedogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 567-587.

Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M.C., Stille P., Prunier J. and Badot P.M. (2013) Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant Soil* **366**, 143-163.

Brown E.T., Stallard R.F., Larsen M.C., Raisbeck G.M. and Yiou F. (1995) Denudation rates determined from the accumulation of in situ-produced ^{10}Be in the Luquillo experimental forest, Puerto Rico. *Earth Planet. Sci. Lett.* **129**, 193-202.

Brown L.R. (1981) World population growth, soil erosion, and food security. *Science* **214**(4524), 995-1002.

Bruno J., De Pablo J., Duro L. and Figuerola E. (1995) Experimental study and modeling of the U(VI)-$Fe(OH)_3$ surface precipitation/coprecipitation equilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4113-4123.

Burch T.E., Nagy K.L. and Lasaga A.C. (1993) Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8. *Chem. Geol.* **105**, 137-162.

Burnett W.C., Cowart J.B. and Deetae S. (1990) Radium in the Suwannee River and estuary. *Biogeochemistry* **10**, 237-255.

Burns R.G. and Burns V.M. (1979) Manganese oxides, in: *Marine minerals*.(Mineral Society of America, pp. 1-46.

C

Calvaruso C., Mareschal L., Turpault M.P. and Leclerc E. (2009) Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73**, 331-338.

Calvaruso C., Turpault M.P. and Frey-Klett P. (2006) Root-associated bacteria contribute to mineral weathering and to mineral nutrition in trees: A budgeting analysis. *Appl Environ Microbiol* **72**, 1258-1266.

Calvaruso C., Turpault M.-P., Leclerc E., Ranger J., Garabaye J., Uroz S. and Frey-Klett P. (2010) Influence of Forest Trees on the Distribution of Mineral Weathering-Associated Bacterial Communities of the *Scleroderma citrinum* Mycorrhizosphere*. Appl Environ Microbiol.* **76**(14), 4780-4787.

Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M., Gonçalves M.A., Rodríguez-Castellón E., Esteves da Silva J.C.G. and Bobos I. (2013) Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Appl. Clay Sci.* **85**, 53-63.

Canfield D.E., Glazer A.N. and Falkowski P.G. (2010) The Evolution and Future of Earth's Nitrogen Cycle. *Science* **330**, 192-196.

Carrat H.G. (1971) Relations entre la structure des massifs granitiques et la distribution de l'uranium dans le Morvan. *Mineral. Deposita* **6**, 1-22.

Casey W.H., Banfield J.F., Westrich H.R. and McLaughlin L. (1993) What do dissolution experiments tell us about natural weathering? *Chem. Geol.* **105**, 1-15.

Cassman K.G. (1999) Ecological intensification of cereal production systems: Yield potential, soil quality, and precision agriculture. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96**, 5952-5959.

Chabaux F., Blaes E., Stille P., di Chiara Roupert R., Pelt E., Dosseto A., Ma L., Buss H.L. and Brantley S.L. (2013) Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 73-95.

Chabaux F., Bourdon B. and Riotte J. (2008) Chapter 3 U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes, in: *Radioactivity in the Environment* (Krishnaswami, S., Cochran, J.K.) (Eds.). Elsevier, pp. 49-104.

Chabaux F., Dequincey O., Lévèque J.-J., Leprun J.-C., Clauer N., Riotte J. and Paquet H. (2003a) Tracing and dating recent chemical transfers in weathering profiles by trace-element geochemistry and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria: the example of the Kaya lateritic toposequence (Burkina-Faso). *C.R. Geosci.* **335**, 1219-1231.

Chabaux F., Granet M., Pelt E., France-Lanord C. and Galy V. (2006) ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria and timescale of sedimentary transfers in rivers: Clues from the Gangetic plain rivers. *J. Geochem. Explor.* **88**, 373-375.

Chabaux F., Othman D.B. and Birck J.L. (1994) A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chem. Geol.* **114**, 191-197.

Chabaux F., Riotte J. and Dequincey O. (2003b) U-Th-Ra Fractionation During Weathering and River Transport. *Rev. Mineral. Geochem.* **52**, 533-576.

Chao T.T. (1972) Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **36**, 764-768.

Chao T.T. and Zhou L. (1983) Extraction Techniques for Selective Dissolution of Amorphous Iron Oxides from Soils and Sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 225-232.

Chatain V., Sanchez F., Bayard R., Moszkowicz P. and Gourdon R. (2005) Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. *J Hazard Mater* **122**, 119-128.

Chen C. and Wang X. (2007a) Sorption of Th (IV) to silica as a function of pH, humic/fulvic acid, ionic strength, electrolyte type. *Appl. Radiat. Isot.* **65**, 155-163.

Chen C.L. and Wang X.K. (2007b) Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength and foreign ions on sorption of thorium(IV) onto γ-Al_2O_3. *Appl. Geochem.* **22**, 436-445.

Chen Y. and Brantley S.L. (1997) Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chem. Geol.* **135**, 275-290.

Cherdyntsev V.V. (1955) Uranium series disequilibrium dating. *Transactions, 3rd Session Commission for determining the absolute age of geological formations: Izd. Akad. Nauk SSSR*, 175-182. .

Chester R. and Hughes M.J. (1967) A chemical technique for the separation of ferro-manganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chem. Geol.* **2**, 249-262.

Ching-kuo Daniel H. and Langmuir D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931-1941.

Chorover J. and Amistadi M.K. (2001) Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 95-109.

Chukhrov F., Shanin L. and Yermilov L. (1966) Feasibility of absolute-age determination for potassium-carrying manganese minerals. *Int. Geol. Rev.* **8**, 278-280.

Claff S.R., Sullivan L.A., Burton E.D. and Bush R.T. (2010) A sequential extraction procedure for acid sulfate soils: Partitioning of iron. *Geoderma* **155**, 224-230.

Clark M.W., Davies-McConchie F., McConchie D. and Birch G.F. (2000) Selective chemical extraction and grainsize normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *The Science of The Total Environment* **258**, 149-170.

Clarke F.W. (1908) *The Data of Geochemistry*. U.S. Government Printing Office.

Collignon C., Boudot J.P. and Turpault M.P. (2012) Time change of aluminium toxicity in the acid bulk soil and the rhizosphere in Norway spruce (*Picea abies* (L.) *Karst*.) and beech (*Fagus sylvatica* L.) stands. *Plant Soil* **357**, 259-274.

Collignon C., Calvaruso C. and Turpault M.P. (2011) Temporal dynamics of exchangeable K, Ca and Mg in acidic bulk soil and rhizosphere under Norway spruce (Picea abies Karst.) and beech (Fagus sylvatica L.) stands. *Plant Soil* **349**, 355-366.

Collignon C., Ranger J. and Turpault M.P. (2012) Seasonal dynamics of Al- and Fe-bearing secondary minerals in an acid forest soil: influence of Norway spruce roots (Picea abies (L.) Karst.). *Eur. J. Soil Sci.* **63**, 592-602.

Collignon C., Uroz S., Turpault M.P. and Frey-Klett P. (2011b) Seasons differently impact the structure of mineral weathering bacterial communities in beech and spruce stands. *Soil Biol Biochem* **43**, 2012-2022.

Condomines M., Tanguy J.-C. and Michaud V. (1995) Magma dynamics at Mt Etna: constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 25-41.

Cornell R.M. and Giovanoli R. (1988) Transformation of hausmannite into birnessite in alkaline media. *Clays Clay Minerals* **36**, 249-257.

Cornell R.M. and Schwertmann U. (1996) *The Iron Oxides : Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley.

Cornu S., Deschatrettes V., Salvador-Blanes S., Clozel B., Hardy M., Branchut S. and Le Forestier L. (2005) Trace element accumulation in Mn-Fe-oxide nodules of a planosolic horizon. *Geoderma* **125**, 11-24.

Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.P., Luizão F., Rouiller J., Bonnay M. and Neal C. (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* **91**, 281-295.

Cornu S., Montagne D. and Vasconcelos P.M. (2009) Dating constituent formation in soils to determine rates of soil processes: A review. *Geoderma* **153**, 293-303.

Crerar D.A. and Barnes H.L. (1974) Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 279-300.

Crespo M., Gascon J. and Acena M. (1993) Techniques and analytical methods in the determination of uranium, thorium, plutonium, americium and radium by adsorption on manganese dioxide. *Sci. Tot. Environ.* **130**, 383-391.

Cross A.F. and Schlesinger W.H. (1995) A literature review and evaluation of the. Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma* **64**, 197-214.

Cudennec Y. and Lecerf A. (2006) The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *J. Solid State Chem.* **179**, 716-722.

Czerwinski K.R., Buckau G., Scherbaum F., Kim, J.L. 1994. Complexation of the Uranyl ion with aquatic humic acid. *Radiochim. acta* **65**, 111–119

D

Dai M.H. and Benitez-Nelson C.R. (2001) Colloidal organic carbon and ^{234}Th in the Gulf of Maine. *Mar. Chem.* **74**, 181-196.

Daval D., Sissmann O., Menguy N., Saldi G.D., Guyot F., Martinez I., Corvisier J., Garcia B., Machouk I. and Knauss K.G. (2011) Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90° C and elevated pCO_2. *Chem. Geol.* **284**, 193-209.

Davidson E.A. and Janssens I.A. (2006) Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature* **440**, 165-173.

De Corte F., Umans H., Vandenberghe D., De Wispelaere A. and Van den Haute P. (2004) Direct gamma-spectrometric measurement of the ^{226}Ra 186.2 keV line for detecting ^{238}U/^{226}Ra disequilibrium in determining the environmental dose rate for the luminescence dating of sediments. *Applied radiation and isotopes.* **63**, 589-598.

De La Beche H.T. (1832) *A Geographical Manual*. Carey & Lea.

Déjou J. (1966) *Le Massif de granite à 2 micas de la Pierre-Qui-Vire (Yonne et Nièvre): Etude pétrographique de ses différents faciès*. Ann Agron, 17, 99-141.

DePaolo D.J., Maher K., Christensen J.N. and McManus J. (2006) Sediment transport time measured with U-series isotopes: Results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 394-410.

Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Liewig N. and Muller J.-P. (1999) Dating of weathering profiles by radioactive disequilibria: Contribution of the study of authigenic mineral fractions. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **328**, 679-685.

Dequincey O., Chabaux F., Clauer N., Sigmarsson O., Liewig N. and Leprun J.C. (2002) Chemical mobilizations in laterites: evidence from trace elements and ^{238}U-^{234}U-^{230}Th disequilibria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1197-1210.

Dequincey O., Chabaux F., Leprun J.C., Paquet H., Clauer N. and Larqué P. (2006) Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *Eur. J. Soil Sci.* **57**, 816-830.

Dickson B.L. (1985) Radium isotopes in saline seepages, south-western Yilgarn, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 361-368.

Dixon J. and Skinner H. (1992) Manganese minerals in surface environments. *Catena, Supplement*, 31-50.

Dixon J.L. and von Blanckenburg F. (2012) Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *C.R. Geosci*. **344**, 597-609.

Dixon J.L., Hartshorn A.S., Heimsath A.M., DiBiase R.A. and Whipple K.X. (2012) Chemical weathering response to tectonic forcing: A soils perspective from the San Gabriel Mountains, California. *Earth Planet. Sci. Lett.* **323–324**, 40-49.

Dodge C.J., Francis A.J., Gillow J.B., Halada G.P., Eng C. and Clayton C.R. (2002) Association of Uranium with Iron Oxides Typically Formed on Corroding Steel Surfaces. *Environ Sci Technol* **36**, 3504-3511.

Dold B. (2003) Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Appl. Geochem.* **18**, 1531-1540.

Dominik J., Rapin F. and Vernet J.P. (1983) Sequential chemical extractions of Pb-210, Po-210, stable Pb and other metals from marine and lacustrine sediments.

Dong D., Li Y., Zhang B., Hua X. and Yue B. (2001) Selective chemical extraction and separation of Mn, Fe oxides and organic material in natural surface coatings: application to the study of trace metal adsorption mechanism in aquatic environments. *Microchem J* **69**, 89-94.

Dosseto A., Bourdon B. and Turner S.P. (2008a) Uranium-series isotopes in river materials: Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 1-17.

Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet J., Allègre C.J. and Filizola N. (2006a) Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 71-89.

Dosseto A., Bourdon B., Gaillardet J., Maurice-Bourgoin L. and Allègre C.J. (2006b) Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium-series isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 759-771.

Dosseto A., Buss H. and Suresh P.O. (2011) The delicate balance between soil production and erosion, and its role on landscape evolution. *Appl. Geochem.* **26**, S24-S27.

Dosseto A., Buss H.L. and Suresh P.O. (2012) Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for landscape evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.* **337–338**, 47-55.

Dosseto A., Turner S.P. and Chappell J. (2008b) The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **274**, 359-371.

Dosseto A., Turner S.P. and Douglas G.B. (2006c) Uranium-series isotopes in colloids and suspended sediments: Timescale for sediment production and transport in the Murray–Darling River system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 418-431.

Dowdall M. and O'Dea J. (2002) $^{226}Ra/^{238}U$ disequilibrium in an upland organic soil exhibiting elevated natural radioactivity. *J. Environ. Radioact.* **59**, 91-104.

Drever J.I. (1994) The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2325-2332.

Drever J.I. and Hurcomb D.R. (1986) Neutralization of atmospheric acidity by chemical weathering in an alpine drainage basin in the North Cascade Mountains. *Geology* **14**, 221-224.

Drever J.I. and Stillings L.L. (1997) The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **120**, 167-181.

Drits V.A., Silvester E., Gorshkov A.I. and Manceau A. (1997) Structure of synthetic monoclinic Na-rich birnessite and hexagonal birnessite: I. Results from X-ray diffraction and selected-area electron diffraction. *Am. Mineral.* **82**, 946-961.

Duchaufour P. (1997) *Abrégé de pédologie: sol, végétation, environnement*. Masson.

Duff M.C., Coughlin J.U. and Hunter D.B. (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3533-3547.

Dupraz C., F.; L. and Bonneau M. (1986) Effects of Pure Conifer Stands on the Development of Soil Fertility: Preliminary Results from Experimental Catchments Areas on Mont Lozere, Lozere Department, France. *Annales des Sciences forestières* **43**. 147-164.

Dupré B., Dessert C., Oliva P., Goddéris Y., Viers J., François L., Millot R. and Gaillardet J. (2003) Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C.R. Geosci.* **335**, 1141-1160.

E

Ebbs S.D., Brady D.J., Kochian L.V. (1998) Role of uranium speciationin the uptake and translocation of uranium by plants. *J. Exp. Bot.* **49**, 1183-1190

Ebelmen J.-J. (1845) *Annales des mines, ou Recueil de mémoires sur l'exploitation des mines, et sur les sciences qui s'y rapportent*. Commission des Annales des mines. Chez Treuttel et Wurtz.

Erten H., Mohammed A. and Choppin G. (1993) Variation of stability constants of thorium and uranium oxalate complexes with ionic strength. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States).

F

Fanning D.S., Keramidas V.Z. and El-Desoky M.A. (1989) Mica, in: *Minerals in soil Environments*.(J.B. Dixon, S.B.W.E.) (Ed.). Soil Sci. Soc. Amer.

FAO (2001) *Food balance sheets : A handbook*, Rome.

Fargione J., Hill J., Tilman D., Polasky S. and Hawthorne P. (2008) Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science* **319**, 1235-1238.

Fearnside P.M. and Imbrozio Barbosa R. (1998) Soil carbon changes from conversion of forest to pasture in Brazilian Amazonia. *For Ecol Manag* **108**, 147-166.

Fernandes N.F. and Dietrich W.E. (1997) Hillslope evolution by diffusive processes: The timescale for equilibrium adjustments. *Water Resour. Res.* **33**, 1307-1318.

Ferrier K.L., Kirchner J.W., Riebe C.S. and Finkel R.C. (2010) Mineral-specific chemical weathering rates over millennial timescales: Measurements at Rio Icacos, Puerto Rico. *Chem. Geol.* **277**, 101-114.

Fey M. and LeRoux J. (1977) Properties and quantitative estimation of poorly crystalline components in sesquioxidic soil clays. *Clays Clay Miner.* **25**, 285-294.

Fichter J., Bonnaud P., Turpault M.P. and Ranger J. (1998) Quantitative determination of minerals in acid forest soils of granite. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* **161**, 129-139.

Fleischer R.L. (1980) Isotopic Disequilibrium of Uranium: Alpha-Recoil Damage and Preferential Solution Effects. *Science* **207**, 979-981.

Ford Cochran M. and Berner R.A. (1996) Promotion of chemical weathering by higher plants: field observations on Hawaiian basalts. *Chem. Geol.* **132**, 71-77.

Ford R.G., Bertsch P.M. and Farley K.J. (1997) Changes in transition and heavy metal partitioning during hydrous iron oxide aging. *Environ Sci Technol* **31**, 2028-2033.

Fortin D. and Langley S. (2005) Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Science Reviews* **72**, 1-19.

Friend J.P. (1973) The Global Sulfur Cycle, in: *Chemistry of the Lower Atmosphere*.(Rasool, S.I.) (Ed.). Springer US, pp. 177-201.

G

Gabet E.J., Wolff-Boenisch D., Langner H., Burbank D.W. and Putkonen J. (2010) Geomorphic and climatic controls on chemical weathering in the High Himalayas of Nepal. *Geomorphology* **122**, 205-210.

Gabriel U., Gaudet J.P., Spadini L. and Charlet L. (1998) Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chem. Geol.* **151**, 107-128.

Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (1995) A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers: Erosion rates and continental crust composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469-3485.

Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J. (1999) Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.* **159**, 3-30.

Galindo C., Nero M.D., Barillon R., Halter E. and Made B. (2010) Mechanisms of uranyl and phosphate (co)sorption: Complexation and precipitation at α-Al_2O_3 surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* **347**, 282-289.

Garrels Robert M. and Mackenzie Fred T. (1967) Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes, in: *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 222-242.

Gerth J. (1990) Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 363-371.

Ghassemi F., Jakeman A.J. and Nix H.A. (1995) *Salinisation of land and water resources: human causes, extent, management and case studies*. Cab International.

Giammar D.E. and Hering J.G. (2001) Time Scales for Sorption−Desorption and Surface Precipitation of Uranyl on Goethite. *Environ Sci Technol* **35**, 3332-3337.

Giovanoli R., Stähli E. and Feitknecht W. (1970 a) Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter. 1. Mitteilung. Natriummangan (II, III) manganat (IV). *Helv. Chim. Acta* **53**, 209-220.

Giovanoli R., Stähli E. and Feitknecht W. (1970 b) Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter 2. Mitteilung: Mangan (III)-manganat (IV). *Helv. Chim. Acta* **53**, 453-464.

Gleyzes C., Tellier S. and Astruc M. (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**, 451-467.

Goddéris Y., Donnadieu Y., Tombozafy M. and Dessert C. (2008) Shield effect on continental weathering: implication for climatic evolution of the Earth at the geological timescale. *Geoderma* **145**, 439-448.

Godfray H.C.J., Beddington J.R., Crute I.R., Haddad L., Lawrence D., Muir J.F., Pretty J., Robinson S., Thomas S.M. and Toulmin C. (2010) Food security: the challenge of feeding 9 billion people. *Science* **327**, 812-818.

Gosse J.C. and Phillips F.M. (2001) Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quat. Sci. Rev.* **20**, 1475-1560.

Gotoh S. and Patrick W.H. (1972) Transformation of Manganese in a Waterlogged Soil as Affected by Redox Potential and pH1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **36**, 738-742.

Granet M., Chabaux F., Stille P., Dosseto A., France-Lanord C. and Blaes E. (2010) U-series disequilibria in suspended river sediments and implication for sediment transfer time in alluvial plains: the case of the Himalayan rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2851-2865.

Granet M., Chabaux F., Stille P., France-Lanord C. and Pelt E. (2007) Time-scales of sedimentary transfer and weathering processes from U-series nuclides: Clues from the Himalayan rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **261**, 389-406.

Grangeon S., Manceau A., Guilhermet J., Gaillot A.-C., Lanson M. and Lanson B. (2012) Zn sorption modifies dynamically the layer and interlayer structure of vernadite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **85**, 302-313.

Greeman D.J., Rose A.W. and Jester W.A. (1990) Form and behavior of radium, uranium, and thorium in central Pennsylvania soils derived from dolomite. *Geophys. Res. Lett.* **17**, 833-836.

Gruebel K.A., Leckie J.O. and Davis J.A. (1988) The feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 390-397.

Guerra D.L., Leidens V.L., Viana R.R. and Airoldi C. (2010) Amazon kaolinite functionalized with diethylenetriamine moieties for U(VI) removal: Thermodynamic of cation-basic interactions. *J Hazard Mater* **180**, 683-692.

Guo L. and Santschi P.H. (1997) Isotopic and elemental characterization of colloidal organic matter from the Chesapeake Bay and Galveston Bay. *Mar. Chem.* **59**, 1-15.

Guo Z., Li Y. and Wu W. (2009) Sorption of U(VI) on goethite: Effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid. *Appl. Radiat. Isot.* **67**, 996-1000.

Guthrie V.A. and Kleeman J.D. (1986) Changing uranium distributions during weathering of granite. *Chem. Geol.* **54**, 113-126.

H

Hagen-Thorn A., Callesen I., Armolaitis K. and Nihlgård B. (2004) The impact of six European tree species on the chemistry of mineral topsoil in forest plantations on former agricultural land. *For Ecol Manag* **195**, 373-384.

Hall G.E.M., Vaive J.E. and MacLaurin A.I. (1996b) Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *J. Geochem. Explor.* **56**, 23-36.

Hall G.E.M., Vaive J.E., Beer R. and Hoashi M. (1996a) Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explor.* **56**, 59-78.

Hansen R.O. and Stout P.R. (1968) Isotopic distributions of uranium and thorium in soils. *Soil Sci.* **105**, 44-50.

Harvey B.G. (1962) *Introduction of Nuclear Pysics and Chemistry*. Prentice Hall Inc.

Heimsath A.M. and Burke B.C. (2013) The impact of local geochemical variability on quantifying hillslope soil production and chemical weathering. *Geomorphology* **200**, 75-88.

Heimsath A.M., Dietrich W.E., Nishiizumi K. and Finkel R.C. (1997) The soil production function and landscape equilibrium. *Nature* **388**, 358-361.

Heimsath A.M., E Dietrich W., Nishiizumi K. and Finkel R.C. (1999) Cosmogenic nuclides, topography, and the spatial variation of soil depth. *Geomorphology* **27**, 151-172.

Herczeg A.L., James Simpson H., Robert F., Anderson, Trier R.M., Guy G.M. and Bruce L.D. (1988) Uranium and radium mobility in groundwaters and brines within the delaware basin, Southeastern New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* **72**, 181-196.

Higashi T. and Ikeda H. (1974) Dissolution of allophane by acid oxalate solution. *Clay science* **4**, 205-211.

Hinsinger P., Jaillard B. and Dufey J.E. (1992) Rapid Weathering of a Trioctahedral Mica by the Roots of Ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 977-982.

Ho M.D. and Evans G.J. (2000) Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects. *Environ Sci Technol* **34**, 1030-1035.

Hodges S.C. and Zelazny L.W. (1980) Determination of noncrystalline soil components by weight difference after selective dissolution. *Clays Clay Minerals* **28**, 35-42.

Hodson M.E. and Langan S.J. (1999) The influence of soil age on calculated mineral weathering rates. *Appl. Geochem.* **14**, 387-394.

Hooke R.L. and Martín-Duque J.F. (2012) Land transformation by humans: a review. *GSA Today* **22**, 4-10.

Hsi C.-K.D. and Langmuir D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931-1941.

Hubbel J.H. (1982) Photon Mass Attenuation and Energy-adsorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV. *Int. J. Radiat. Isot.* **33**, 1269-1290.

Huertas F.J., Caballero E., Jiménez de Cisneros C., Huertas F. and Linares J. (2001) Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions. *Appl. Geochem.* **16**, 397-407.

Hunter K.A., Hawke D.J. and Lee Kwee C. (1988) Equilibrium adsorption of thorium by metal oxides in marine electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 627-636.

Huston M. (1993) Biological Diversity, Soils, and Economics. *Science* **262**, 1676-1680.

Hyun S.P., Cho Y.H., Hahn P.S. and Kim S.J. (2001) *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **250**, 55-62.

I

Ijagbemi C.O., Baek M.-H. and Kim D.-S. (2009) Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* **166**, 538-546.

Isaure M.-P., Manceau A., Geoffroy N., Laboudigue A., Tamura N. and Marcus M.A. (2005) Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1173-1198.

Ivanov I.V. and Demkin V.A. (1999) *Soil science and archeology*. Interperiodica, Birmingham, AL, Etats-Unis.

Iyengar S.S., Zelazny L.W. and Martens D.C. (1981) Effect of photolytic oxalate treatment on soil hydroxy-interlayered vermiculites. *Clays Clay Minerals* **29**, 429-434.

J

Jabiol B., Girard M.C. and Schvartz C. (2011) *Etude des sols - Description, cartographie, utilisation: Description, cartographie, utilisation*. Dunod.

Jackson B.P., Ranville J.F., Bertsch P.M., Sowder A.G. (2005) Characterization of colloidal and humic-bound Ni and U in the 'dissolved' fraction of contaminated sediment extracts. *Environ. Sci.Technol.* **39** 2478–2485.

Jackson M. and Sherman G.D. (1953) Chemical weathering of minerals in soils. *Adv. Agron* **5**, 317.

Jambor J.L. and Dutrizac J.E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* **98**, 2549-2586.

Jandl R., Lindner M., Vesterdal L., Bauwens B., Baritz R., Hagedorn F., Johnson D.W., Minkkinen K. and Byrne K.A. (2007) How strongly can forest management influence soil carbon sequestration? *Geoderma* **137**, 253-268.

Jang J.H., Dempsey B.A. and Burgos W.D. (2007) A model-based evaluation of sorptive reactivities of hydrous ferric oxide and hematite for U(VI). *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4305-4310.

Jeong G.Y. and Kim H.B. (2003) Mineralogy, chemistry, and formation of oxidized biotite in the weathering profile of granitic rocks. *Am. Mineral.* **88**, 352-364.

Johnson A., Friedland A., Miller E. and Siccama T. (1994) Acid rain and soils of the Adirondacks. III. Rates of soil acidification in a montane spruce-fir forest at Whiteface Mountain, New York. *Can J For Res* **24**, 663-669.

Johnson D.L. and Watson-Stegner D. (1987) Evolution model of pedogenesis. *Soil Sci.* **143**, 349-366.

Jones L.H.P. and Milne A.A. (1956) Birnessite, a new manganese oxide mineral from Aberdeenshire, Scotland. *Mineral. Mag.* **31**, 283-288.

K

Kaasalainen M. and Yli-Halla M. (2003) Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environ Pollut* **126**, 225-233.

Kaplan D.I. and Serkiz S.M. (2001) Quantification of thorium and uranium sorption to contaminated sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **248**, 529-535.

Kaufman A. (1969) The ^{232}Th concentration of surface ocean water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 717-724.

Keech A.R., West A.J., Pett-Ridge J.C. and Henderson G.M. (2013) Evaluating U-series tools for weathering rate and duration on a soil sequence of known ages. *Earth Planet. Sci. Lett.* **374**, 24-35.

Kelly E., Chadwick O. and Hilinski T. (1998) The effect of plants on mineral weathering, in:*Plant-induced soil changes: Processes and feedbacks*.(Breemen, N.) (Ed.). Springer Netherlands, pp. 21-53.

Kester D.R., Andreae M.O., Bernhard M., Branica M., Calmano W., Duinker J.C., George S.G., Lund W., Luoma S.N., Tramier B., Velapoldi R.A. and Vestal M.L. (1986) Chemical Species in Marine and Estuarine Systems, in: *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*.(Bernhard, M., Brinckman, F.E., Sadler, P.J.) (Eds.). Springer Berlin Heidelberg, pp. 275-299.

Kheboian C. and Bauer C.F. (1987) Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal Chem* **59**, 1417-1423.

Kigoshi K. (1971) Alpha-recoil thorium-234: dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science* **173**, 47-48.

Kirillov S.A., Aleksandrova V.S., Lisnycha T.V., Dzanashvili D.I., Khainakov S.A., García J.R., Visloguzova N.M. and Pendelyuk O.I. (2009) Oxidation of synthetic hausmannite (Mn_3O_4) to manganite (MnOOH). *J. Mol. Struct.* **928**, 89-94.

Konhauser K.O. (1998) Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth Sci. Rev.* **43**, 91-121.

Kosmulski M. and Maczka E. (2004) Dilatometric study of the adsorption of heavy-metal cations on goethite. *Langmuir* **20**, 2320-2323.

Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E. and Ehrhardt J.J. (2004) Use of Spectroscopic Techniques for Uranium(VI)/Montmorillonite Interaction Modeling. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1399-1407.

Křepelová A., Sachs S. and Bernhard G. (2006) Uranium(VI) sorption onto kaolinite in the presence and absence of humic acid. *Radiochim. Acta* **94**, 825-833.

Kretzschmar R., Robarge W., Amoozegar A. and Vepraskas M. (1997) Biotite alteration to halloysite and kaolinite in soil-saprolite profiles developed from mica schist and granite gneiss. *Geoderma* **75**, 155-170.

Ku T.-L., Bull W.B., Freeman S.T. and Knauss K.G. (1979) Th230-U234 dating of pedogenic carbonates in gravelly desert soils of Vidal Valley, southeastern California. *Geol. Soc. Am. Bull.* **90**, 1063-1073.

Kümmerer K., Held M. and Pimentel D. (2010) Sustainable use of soils and time. *J. Soil Water Conserv.* **65**, 141-149.

L

LaFlamme B.D. and Murray J.W. (1987) Solid solution interaction: The effect of carbonate alkalinity on adsorbed thorium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 243-250.

Lal D. (1991) Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **104**, 424-439.

Lal R. (2007) Soil Science and the Carbon Civilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **71**, 1425-1437.

Land M., Öhlander B., Ingri J. and Thunberg J. (1999) Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.* **160**, 121-138.

Langmuir D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569.

Langmuir D. and Herman J.S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1753-1766.

Langmyhr F. and Kringstad K. (1966) An investigation of the composition of the precipitates formed by the decomposition of silicate rocks in 38-40% hydrofluoric acid. *Anal. Chim. Acta* **35**, 131-135.

Larsen E.S. and Gottfried D. (1961) *Distribution of uranium in rocks and minerals of Mesozoic batholiths in western United States*. US Government Printing Office.

Larsen O. and Postma D. (2001) Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1367-1379.

Lasaga A.C., Soler J.M., Ganor J., Burch T.E. and Nagy K.L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2361-2386.

Latham A.G. and Schwarcz H.P. (1987) The Relative Mobility of U, Th and Ra Isotopes in the Weathered Zones of the Eye-Dashwa Lakes Granite Pluton, Northwestern Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2787-2793.

Latham A.G. and Schwarz H.P. (1992) Uranium-series Disequililbrium: Application to Earth, Marine and Environmental Sciences, in: *Carbonate and sulphate precipitates*.(Publications, O.S.) (Ed.), Oxford, pp. 423–459.

Lawrence G.B., David M.B. and Shortle W.C. (1995) A new mechanism for calcium loss in forest-floor soils. *Nature* **378**, 162-165.

Leckie J.O. (1986) Adsorption and transformation of trace element species at sediment/water interfaces, in: *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*.(Springer, pp. 237-254.

Lee S.O., Tran T., Jung B.H., Kim S.J. and Kim M.J. (2007) Dissolution of iron oxide using oxalic acid. *Hydrometallurgy* **87**, 91-99.

Lee S.Y., Baik M.H. and Lee Y.B. (2009a) Adsorption of uranyl ions and microscale distribution on Fe-bearing mica. *Appl. Clay Sci.* **44**, 259-264.

Lee S.Y., Baik M.H., Lee Y.J. and Lee Y.B. (2009b) Adsorption of U(VI) ions on biotite from aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* **46**, 255-259.

Leleyter L. and Baraud F. (2005) Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *Comptes Rendus Geosciences* **337**, 571-579.

Leleyter L. and Probst J.-L. (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **73**, 109-128.

Lenhart J.J. and Honeyman B.D. (1999) Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2891-2901.

Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P. and Honeyman B.D. (2000) Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochim. Acta* **88**, 345-354.

Leythaeuser D. (1973) Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 113-120.

Leyval C. and Berthelin J. (1991) Weathering of a Mica by Roots and Rhizospheric Microorganisms of Pine. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **55**, 1009-1016.

Li X., Coles B.J., Ramsey M.H. and Thornton I. (1995) Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.* **124**, 109-123.

Liu H., Li P., Lu B., Wei Y. and Sun Y. (2009) Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe(II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite. *J. Solid State Chem.* **182**, 1767-1771.

Liu H., Ma M., Qin M., Yang L. and Wei Y. (2010) Studies on the controllable transformation of ferrihydrite. *J. Solid State Chem.* **183**, 2045-2050.

Loganathan P. and Burau R. (1973) Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 1277-1293.

Lovley D.R. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction.

Lovley D.R., Phillips E.J.P., Gorby Y.A. and Landa E.R. (1991) Microbial reduction of uranium. *Nature* **350**, 413-416.

Lowson R.T. and Short S.A. (1986) $^{234}U/^{238}U$ and $^{230}Th/^{234}U$ activity ratios in mineral phases of lateric weathered zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1967-1702.

Lucey J.A., Vintró L.L., Boust D., Mitchell P.I., Gouzy A. and Bowden L. (2007) A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using sodium citrate to inhibit post-extraction resorption. *J. Environ. Radioact.* **93**, 63-73.

Luo S. and Ku T.-L. (1991) U-series isochron dating: A generalized method employing total-sample dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 555-564.

Luoma S.N. and Bryan G. (1978) Factors controlling the availability of sediment-bound lead to the estuarine bivalve Scrobicularia plana. *J. Mar. Biol. Assoc. UK* **58**, 793-802.

Lützow M.v., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B. and Flessa H. (2006) Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions–a review. *Eur. J. Soil Sci.* **57**, 426-445.

M

Ma L., Chabaux F., Pelt E., Blaes E., Jin L. and Brantley S. (2010) Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory. *Earth Planet. Sci. Lett.* **297**, 211-225.

Ma L., Chabaux F., Pelt E., Granet M., Sak P.B., Gaillardet J., Lebedeva M. and Brantley S.L. (2012) The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochim. Cosmochim. Acta* **80**, 92-107.

Maher K. (2010) The dependence of chemical weathering rates on fluid residence time. *Earth Planet. Sci. Lett.* **294**, 101-110.

Maher K., DePaolo D.J. and Christensen J.N. (2006) U–Sr isotopic speedometer: Fluid flow and chemical weathering rates in aquifers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 4417-4435.

Maher K., DePaolo D.J. and Lin J.C.-F. (2004) Rates of silicate dissolution in deep-sea sediment: In situ measurement using 234U/238U of pore fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4629-4648.

Malmström M., Banwart S., Lewenhagen J., Duro L. and Bruno J. (1996) The dissolution of biotite and chlorite at 25 C in the near-neutral pH region. *J. Contam. Hydrol.* **21**, 201-213.

Manceau A., Charlet L., Boisset M.C., Didier B. and Spadini L. (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Appl. Clay Sci.* **7**, 201-223.

Manceau A., Tamura N., Celestre R.S., MacDowell A.A., Geoffroy N., Sposito G. and Padmore H.A. (2003) Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environ Sci Technol* **37**, 75-80.

Mareschal L. (2008) Effet des substitutions d'essences forestières sur l'évolution des sols et de leur minéralogie : bilan après 28 ans dans le site expérimental de Breuil (Morvan) Ph. D. Thesis, Nancy I Univ.

Mareschal L., Bonnaud P., Turpault M.P. and Ranger J. (2010) Impact of common European tree species on the chemical and physicochemical properties of fine earth: an unusual pattern. *Eur. J. Soil Sci.* **61**, 14-23.

Mareschal L., Turpault M.P., Bonnaud P. and Ranger J. (2013) Relationship between the weathering of clay minerals and the nitrification rate: A rapid tree species effect. *Biogeochemistry* **112**, 293-309.

Martin D., Lal T., Sachdev C.B. and Sharma J.P. (2010) Soil organic carbon storage changes with climate change, landform and land use conditions in Garhwal hills of the Indian Himalayan mountains. *Agriculture, Ecosystems & Environment* **138**, 64-73.

Martinez C.E. and McBride M.B. (1998) Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in iron oxides: solid phase transformation and metal solubility after aging and thermal treatment. *Clays Clay Minerals* **46**, 537-545.

Mathieu D., Bernat M. and Nahon D. (1995) Short-lived U and Th isotope distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga river basin, Amazonia, Brazil): application to assessment of weathering rate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **136**, 703-714.

Matzner E. and Ulrich B. (1983) The turnover of protons by mineralization and ion uptake in a beech (Fagus silvatica) and a Norway spruce ecosystem, in: *Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*.(Springer, pp. 93-103.

Mazeron J.J. and Gerbaulet A. (1999) Le centenaire de la découverte du radium. *Cancer/Radiothérapie* **3**, 19-29.

Mc Kenzie R.M. (1989) Manganese Oxides and Hydroxides, in: *Minerals in Soil Environments*.(Dixon, J.B., Weed, S.B.) (Eds.). Soil Science Society of America, pp. 439-465.

McBride M.B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Incorporated.

McKeague J.A. and Day J.H. (1966) Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci* **46**, 13-22.

McKeague J.A. and Day J.H. (1969) Oxalate-extractable Al as a criterion for identifying Podzol B horizons. *Can. J. Soil Sci.* **49**, 161-163.

McKenzie R. (1971) The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. *Mineral. Mag.* **38**, 493-502.

McKinley J.P., Zachara J.M., Smith S.C. and Turner G.D. (1995) The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. *Clays & Clay Minerals* **43**, 586-598.

McNeill J.R. and Winiwarter V. (2004) Breaking the Sod: Humankind, History, and Soil. *Science* **304**, 1627-1629.

Mehra O.P. and Jackson M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Minerals*, 317-327.

Meir P., Cox P. and Grace J. (2006) The influence of terrestrial ecosystems on climate. *Trends in Ecology & Evolution* **21**, 254-260.

Melillo J.M., Aber J.D., Linkins A.E., Ricca A., Fry B. and Nadelhoffer K.J. (1989) Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: plant litter to soil organic matter, in: *Ecology of Arable Land—Perspectives and Challenges*.(Springer, pp. 53-62.

Mendelovici E. and Sagarzazu A. (1991) Characteristics of products from the acid ammonium oxalate treatment of manganese minerals. *Clays Clay Minerals* **39**, 264-269.

Merrill G.P. (1897) *A Treatise on Rocks: Rock-weathering and Soils*. Macmillan Company.

Michel F.M., Ehm L., Antao S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Phillips B.L. and Parise J.B. (2007) The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science* **316**, 1726-1729.

Miller W.P., Zelazny L.W. and Martens D.C. (1986) Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids. *Geoderma* **37**, 1-13.

Milliman J.D. and Meade R.H. (1983) World-wide delivery of river sediment to the oceans. *The Journal of Geology*, 1-21.

Milliman J.D. and Syvitski J.P. (1992) Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *The Journal of Geology*, 525-544.

Millot R., Gaillardet J., Dupré B. and Allègre C.J. (2002) The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth Planet. Sci. Lett.* **196**, 83-98.

Monson R.K., Lipson D.L., Burns S.P., Turnipseed A.A., Delany A.C., Williams M.W. and Schmidt S.K. (2006) Winter forest soil respiration controlled by climate and microbial community composition. *Nature* **439**, 711-714.

Montavon G., Mansel A., Seibert A., Keller H., Kratz J.V. and Trautmann N. (2000) Complexation studies of UO_2^{2+} with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods. *Radiochim. Acta* **88**, 17.

Montgomery D.R. (2007) Soil erosion and agricultural sustainability. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 13268-13272.

Moore W.S. (1967) Amazon and Mississippi river concentrations of uranium, thorium, and radium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2**, 231-234.

Moore W.S. and Reid D.F. (1973) Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* **78**, 8880-8886.

Moreira-Nordemann L.M. (1980) Use of $^{234}U/^{238}U$ disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 103–108

Moulton K.L., West J. and Berner R.A. (2000) Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *Am. J. Sci.* **300**, 539-570.

Moyes L.N., Parkman R.H., Charnock J.M., Vaughan D.J., Livens F.R., Hughes C.R. and Braithwaite A. (2000) Uranium Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Muscovite, and Mackinawite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environ Sci Technol* **34**, 1062-1068.

Murakami T., Ohnuki T., Isobe H. and Sato T. (1997) Mobility of uranium during weathering. *Am. Mineral.* **82**, 888-899.

Murakami T., Utsunomiya S., Yokoyama T. and Kasama T. (2003) Biotite dissolution processes and mechanisms in the laboratory and in nature: Early stage weathering environment and vermiculitization. *Am. Mineral.* **88**, 377-386.

Murphy R.J., Lenhart J.J. and Honeyman B.D. (1999) The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Col. and surf.,* **157**, 16.

Myrold D.D. (2003) Soil Nitrogen Cycle, in: *Encyclopedia of Environmental Microbiology*.(John Wiley & Sons, Inc.

N

Nash K.L. and Choppin G.R. (1980) Interaction of humic and fulvic acids with Th (IV). *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **42**, 1045-1050.

Neaman A., Waller B., Mouélé F., Trolard F. and Bourrié G. (2004) Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks. *Eur. J. Soil Sci.* **55**, 47-54.

Nihlgård B. (1971) Pedological influence of spruce planted on former beech forest soils in Scania, South Sweden. *Oikos*, 302-314.

Nishiizumi K., Lal D., Klein J., Middleton R. and Arnold J.R. (1986) Production of ^{10}Be and ^{26}Al by cosmic rays in terrestrial quartz in situ and implications for erosion rates. *Nature* **319**, 134-136.

Norrish K. (1954) The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday society* **18**, 120-134.

Nunes A.N., de Almeida A.C. and Coelho C.O.A. (2011) Impacts of land use and cover type on runoff and soil erosion in a marginal area of Portugal. *Appl. Geog.* **31**, 687-699.

Nys C. (1987) Fonctionnement du sol d'un écosystème forestier : conséquences des enrésinements. Ph. D. Thesis, Nancy I Univ.

O

Ohnuki T., Isobe H., Yanase N., Nagano, SAKAMOTO Y. and SEKINE K. (1997) *Change in sorption characteristics of uranium during crystallization of amorphous iron minerals*. Atomic Energy Society of Japan, Tokyo, JAPON.

Ojanuga A.G. (1973) Weathering of Biotite in Soils of a Humid Tropical Climate. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **37**, 644-646.

Oliva P., Viers J. and Dupré B. (2003) Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.* **202**, 225-256.

Oliva P., Viers J., Dupré B., Fortuné J.P., Martin F., Braun J.J., Nahon D. and Robain H. (1999) The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétélé site, cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 4013-4035.

Olsson M.T. and Melkerud P.-A. (2000) Weathering in three podzolized pedons on glacial deposits in northern Sweden and central Finland. *Geoderma* **94**, 149-161.

Orlandini K.A., Penrose W.R., Harvey B.R., Lovett M.B. and Findlay M.W. (1990) *Colloidal behavior of actinides in an oligotrophic lake*. American Chemical Society, Washington, DC, ETATS-UNIS.

Oulehle F. and Hruška J. (2005) Tree species (Picea abies and Fagus sylvatica) effects on soil water acidification and aluminium chemistry at sites subjected to long-term acidification in the Ore Mts., Czech Republic. *J. Inorg. Biochem.* **99**, 1822-1829.

Ovington J. (1955) Studies of the development of woodland conditions under different trees: III. The ground flora. *The Journal of Ecology*, 1-21.

P

Pabalan R. and Turner D. (1997) Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquat. Geochem.* **2**, 203-226.

Pagani M., Caldeira K., Berner R. and Beerling D.J. (2009) The role of terrestrial plants in limiting atmospheric CO_2 decline over the past 24 million years. *Nature* **460**, 85-88.

Palumbo B., Bellanca A., Neri R. and Roe M.J. (2001) Trace metal partitioning in Fe–Mn nodules from Sicilian soils, Italy. *Chem. Geol.* **173**, 257-269.

Payne T.E., Davis J.A., Lumpkin G.R., Chisari R. and Waite T.D. (2004) Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **26**, 151-162.

Pelt E. (2007) Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs ^{238}U–^{234}U–^{230}Th–^{226}Ra dans les profils d'altération. Ph. D. Thesis, Strasbourg Univ.

Pelt E., Chabaux F., Innocent C., Navarre-Sitchler A.K, Sak P.B., Brantley S.L. (2008) Uranium–thorium chronometry of weathering rinds: rock alteration rate and paleo-isotopic record of weathering fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **276**, 98–105

Pelt E., Chabaux F., Stille P., Innocent C., Ghaleb B., Girard M. and Guntzer F. (2013) Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chem. Geol.* **341**, 147-157.

Peña J., Duckworth O.W., Bargar J.R. and Sposito G. (2007) Dissolution of hausmannite (Mn_3O_4) in the presence of the trihydroxamate siderophore desferrioxamine B. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5661-5671.

Pett-Ridge J.C., Monastra V.M., Derry L.A. and Chadwick O.A. (2007) Importance of atmospheric inputs and Fe-oxides in controlling soil uranium budgets and behavior along a Hawaiian chronosequence. *Chem. Geol.* **244**, 691-707.

Pimentel D., Harvey C., Resosudarmo P., Sinclair K., Kurz D., McNair M., Crist S., Shpritz L., Fitton L., Saffouri R. and Blair R. (1995) Environmental and Economic Costs of Soil Erosion and Conservation Benefits. *Science* **267**, 1117-1123.

Pinet P. and Souriau M. (1988) Continental erosion and large-scale relief. *Tectonics* **7**, 563-582.

Plater A.J., Ivanovich M. and Dugdale R.E. (1992) Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Appl. Geochem.* **7**, 101-110.

Pokrovsky O., Schott J. and Dupré B. (2006) Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3239-3260.

Porcelli D., Andersson P., Wasserburg G., Ingri J. and Baskaran M. (1997) The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4095-4113.

Porcelli D., Andersson P.S., Baskaran M. and Wasserburg G.J. (2001) Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic shield watershed and the Baltic sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2439-2459.

Portenga E.W. and Bierman P.R. (2011) Understanding Earth's eroding surface with ^{10}Be. *GSA Today* **21**, 4-10.

Post J.E. (1999) *Manganese oxide minerals : crystal structures and economic and environmental significance*. National Academy of Sciences, Washington, DC, ETATS-UNIS.

Priha O. and Smolander A. (1997) Microbial biomass and activity in soil and litter underPinus sylvestris, Picea abies andBetula pendula at originally similar field afforestation sites. *Biol Fertil Soils* **24**, 45-51.

Prunier J. (2008) Etude du fonctionnement d'un écosystème forestier en climat tempéré, par l'apport de la géochimie élémentaire et isotopique (Sr,U-Th-Ra) : Cas du bassin versant du Strengbach (Vosges, France). Ph. D. Thesis, Strasbourg Univ.

Przybylowicz W., Schwarcz H.P. and Latham A.G. (1991) Dirty calcites 2. Uranium-series dating of artificial calcite-detritus mixtures. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section* **86**, 161-178.

Puente M., Bashan Y., Li C. and Lebsky V. (2004) Microbial populations and activities in the rhizoplane of rock-weathering desert plants. I. Root colonization and weathering of igneous rocks. *Plant Biology* **6**, 629-642.

Q-R

Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., López-Sánchez J.F., Fiedler H.D. and Griepink B. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' J Anal Chem* **349**, 808-814.

Quideau S.A., Chadwick O.A., Graham R.C. and Wood H.B. (1996) Base cation biogeochemistry and weathering under oak and pine: a controlled long-term experiment. *Biogeochemistry* **35**, 377-398.

Raich J. and Schlesinger W.H. (1992) The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. *Tellus B* **44**, 81-99.

Raich J.W. and Potter C.S. (1995) Global patterns of carbon dioxide emissions from soils. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 23-36.

Ranger J. and Gelhaye D. (2006) Présentation du site expérimental de la forêt de Breuil-Chenue, Effet de l'essence forestière sur le fonctionnement biogéochimique et biologique d'un écosystème forestier. *Agronomique, I.N.d.l.R. (Ed.), Document interne*, Nancy, p. 51.

Ranger J., Marques R., Colin-Belgrand M., Flammang N. and Gelhaye D. (1995) The dynamics of biomass and nutrient accumulation in a Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii* Franco) stand studied using a chronosequence approach. *For Ecol Manag* **72**, 167-183.

Ranger J., Robert M., Bonnaud P., Nys C., Gelhaye L. and Gelhaye D. (1990) Les minéraux-test, une approche expérimentale in situ de l'altération biologique et du fonctionnement des écosystèmes forestiers. Effets des types de sols et des essences feuillues et résineuses. *Ann For Sci* **47**, 529-550.

Raulund-Rasmussen K. and Vejre H. (1995) Effect of tree species and soil properties on nutrient immobilization in the forest floor. *Plant Soil* **168**, 345-352.

Razik A.A., Ali F. and Attia F.A. (1989) Evaluation of the stability constants of uranyl association complexes with phosphate, oxalate, tartrate, and citrate anions in solutions of constant ionic strength. *Microchem J* **39**, 265-269.

Read D., Ross D., Sims R.J. (1998) The migration of uranium through Clashach Sandstone: the role of low molecular weight organics in enhancing radionuclide transport. *J. Contam. Hydrol.* **35** 235-248

Rebertus R., Weed S. and Buol S. (1986) Transformations of biotite to kaolinite during saprolite-soil weathering. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 810-819.

Reid D.F., Key R.M. and Schink D.R. (1979) Radium, thorium, and actinium extraction from seawater using an improved manganese-oxide-coated fiber. *Earth Planet. Sci. Lett.* **43**, 223-226.

Reiller P., Moulin V., Casanova F. and Dautel C. (2002) Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Appl. Geochem.* **17**, 1551-1562.

Rendell P.S., Batley G.E. and Cameron A.J. (1980) Adsorption as a control of metal concentrations in sediment extracts. *Environ Sci Technol* **14**, 314-318.

Reynolds C. (2012) Nuclear Forensic Search Project (dernier accès janv.2014). http://metadata.berkeley.edu.

Rezzoug S., Fernex F., Michel H., Barci-Funel G. and Barci V. (2009) Behavior of uranium and thorium isotopes in soils of the Boréon area, Mercantour Massif (S.E. France): Leaching and weathering rate modeling. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **279**, 801-809.

Riebe C.S., Kirchner J.W. and Finkel R.C. (2003) Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical mass balance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4411-4427.

Rihs S., Prunier J., Thien B., Lemarchand D., Pierret M.-C. and Chabaux F. (2011) Using short-lived nuclides of the U- and Th-series to probe the kinetics of colloid migration in forested soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 7707-7724.

Riotte J., Chabaux F., Benedetti M., Dia A., Gérard M., Boulègue J. and Etamé J. (2003) Uranium colloidal transport and origin of the ^{234}U-^{238}U fractionation in surface waters: new insights from Mount Cameroon. *Chem. Geol.* **202**, 365-381.

Robert M. and Pedro G. (1972) Etablissement d'un schéma de l'évolution expérimentale des micas trioctaédriques en fonction des conditions du milieu (pH, concentration). *Proceeding Int. Clay, Conf. Madrid*.

Roden E.E. and Zachara J.M. (1996) Microbial Reduction of Crystalline Iron(III) Oxides: Influence of Oxide Surface Area and Potential for Cell Growth. *Environ Sci Technol* **30**, 1618-1628.

Roger B. (1986) Comparaison de deux schemas d'extractions selectives. Phenomenes de readsorption en cours de mineralisation comparative study of two selective extraction procedures. Readsorption phenomenon during mineralisation. *Environmental Technology Letters* **7**, 539-546.

Rojo I., Seco F., Rovira M., Giménez J., Cervantes G., Martí V. and de Pablo J. (2009) Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions. *J. Nucl. Mater.* **385**, 474-478.

Rosholt J.N., Doe B.R. and Tatusumoto M. (1966) Evolution of the Isotopic Composition of Uranium and Thorium in Soil Profiles. *Geol. Soc. Am. Bull.* **77**, 987-1004.

Rozalén M.L., Huertas F.J., Brady P.V., Cama J., García-Palma S. and Linares J. (2008) Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4224-4253.

Rozenson I. and Heller-Kallai L. (1978) Reduction and oxidation of Fe^{3+} in dioctahedral smectites-III. Oxidation of octahedral iron in montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **26**, 88-92.

Russell W., Papanastassiou D. and Tombrello T. (1978) Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1075-1090.

S

Sadio S. (1982) *Altération expérimentale de phyllosilicates-tests sous végétations forestières acidifiantes*. Nancy 1.

Sagert N., Ho C. and Miller N. (1989) The adsorption of uranium (VI) onto a magnetite sol. *J. Colloid Interf. Sci.* **130**, 283-287.

Sahuquillo A., López-Sánchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M. and Ure A.M. (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* **382**, 317-327.

Sak P.B., Fisher D.M., Gardner T.W., Murphy K., Brantley S.L. (2004) Rates of weathering rind formation on Costa Rican basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68***,* 1453-1472.

Samanidou V. and Fytianos K. (1987) Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece. *Sci. Tot. Environ.* **67**, 279-285.

Samuel J., Rouault R. and Y. B. (1985) Analyse Multiélémentaire Standardisée Des Matériaux Géologiques En Spectrométrie D'émission Par Plasma À Couplage Inductif = Geological Materials Standardized Multi-Analysis with Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry. *Analusis* **13**, 312-317

Sanchez P.A., Buresh R.J. and Leakey R.R.B. (1997) Trees, soils, and food security. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* **352**, 949-961.

Sato T., Murakami T., Yanase N., Isobe H., Payne T.E. and Airey P.L. (1997) Iron nodules scavenging uranium from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2854-2858.

Sato T., Yanase N., Williams I., Compston W., Zaw M., Payne T. and Airey P. (1998) Uranium micro-isotopic analysis of weathered rock by a sensitive high resolution ion microprobe (SHRIMP II). *Radiochim. Acta* **82**, 335-340.

Schlegel M.L. and Descostes M. (2009) Uranium uptake by hectorite and montmorillonite: A solution chemistry and polarized EXAFS study. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 8593-8598.

Schlesinger W.H. and Lichter J. (2001) Limited carbon storage in soil and litter of experimental forest plots under increased atmospheric CO_2. *Nature* **411**, 466-469.

Schmeide K., Pompe S., Bubner M., Heise K.H., Bernhard G. and Nitsche H. (2000) Uranium(VI) sorption onto phyllite and selected minerals in the presence of humic acid. *Radiochim. Acta* **88**, 723-728.

Schoenholtz S.H., Miegroet H.V. and Burger J. (2000) A review of chemical and physical properties as indicators of forest soil quality: challenges and opportunities. *For Ecol Manag* **138**, 335-356.

Schultz M.K., Burnett W.C. and Inn K.G.W. (1998) Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *J. Environ. Radioact.* **40**, 155-174.

Schütz J.-P. (1990) *Sylviculture 1: principes d'éducation des forêts*. Presses Universitaires Normandes.

Schwertmann U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde* **105**, 194-202.

Schwertmann U. (1966) Inhibitory Effect of Soil Organic Matter on the Crystallization of Amorphous Ferric Hydroxide. *Nature* **212**, 645-646.

Schwertmann U. (1988) Occurrence and Formation of Iron Oxides in Various Pedoenvironments, in: *Iron in Soils and Clay Minerals*.(Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U.) (Eds.). Springer Netherlands, pp. 267-308.

Schwertmann U. and Murad E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays & Clay Minerals* **31**, 277-284.

Schwertmann U., Friedl J. and Stanjek H. (1999) From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *J. Colloid Interf. Sci.* **209**, 215-223.

Sekine T., Sakairi M. and Hasegawa Y. (1966) Studies of the Alkaline Earth Complexes in Various Solutions. I. Barium (II) Complexes with Sulfate and Oxalate Ions in 1M Sodium Perchlorate Media. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 2141-2144.

Senesil G.S., Baldassarre G., Senesi N. and Radina B. (1999) Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere* **39**, 343-377.

Shcherbov B. and Strakhovenko V. (2006) Nodules in sediments of an artificial reservoir in the Altai Territory. *Lithol. Mineral Resour.* **41**, 45-53.

Shen C.-C., Lawrence Edwards R., Cheng H., Dorale J.A., Thomas R.B., Bradley Moran S., Weinstein S.E. and Edmonds H.N. (2002) Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chem. Geol.* **185**, 165-178.

Short S.A., Lowson R.T. and Ellis J. (1988) $^{234}U/^{238}U$ and $^{230}Th/^{234}U$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2555-2563.

Short S.A., Lowson R.T., Ems J. and David M P. (1989) Thorium-uranium disequilibrium dating of Late Quaternary ferruginous concretions and rinds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1379-1389.

Shulmeister J., Short S., Price D. and Murray A. (1993) Pedogenic uranium/thorium and thermoluminescence chronologies and evolutionary history of a coastal dunefield, Groote Eylandt, northern Australia. *Geomorphology* **8**, 47-64.

Shuman L.M. (1982) Separating Soil Iron- and Manganese-Oxide Fractions for Microelement Analysis1. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **46**, 1099-1102.

Six J., Conant R., Paul E. and Paustian K. (2002) Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils. *Plant Soil* **241**, 155-176.

Skeffington R.A. (1983) Soil properties under three species of tree in southern England in relation to acid deposition in throughfall, in: *Effect of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems*.pp. 219–231.

Smil V. (2000) Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annu. Rev. Energy Environ.* **25**, 53-88.

Smith J. and Yoder H. (1956) Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. *Mineral. Mag* **31**, 209-235.

Sohet K., Herbauts J. and Gruber W. (1988) Changes caused by Norway spruce in an ochreous brown earth, assessed by the isoquartz method. *J. Soil Sci.* **39**, 549-561.

Soils U.S.B.o., Industry U.S.B.o.P., Engineering A., Service U.S.S.C. and Service U.S.N.R.C. (1923) *Soil survey*. U.S. Dept. of Agriculture.

Stallard R.F. (2011) Weathering, landscape, and carbon in four paired research watersheds in eastern Puerto Rico. *Appl. Geochem.* **26,** S370-S372.

Steele H.M., Wright K. and Hillier I.H. (2002) Modelling the adsorption of uranyl on the surface of goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 1305-1310.

Steiger R.H. and Jäger E. (1977) Subcommission on geochronology: convention on the use of decay constants in geo-and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **36**, 359-362.

Steinmann M. and Stille P. (1997) Rare earth element behavior and Pb, Sr, Nd isotope systematics in a heavy metal contaminated soil. *Appl. Geochem.* **12**, 607-623.

Stevenson F.J. and Cole M.A. (1999) *Cycles of Soils: Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, Micronutrients*. Wiley.

Stille P., Pierret M.C., Steinmann M., Chabaux F., Boutin R., Aubert D., Pourcelot L. and Morvan G. (2009) Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chem. Geol.* **264**, 173-186.

Stillings L.L. and Brantley S.L. (1995) Feldspar dissolution at 25 C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1483-1496.

Stillings L.L., Drever J.I., Brantley S.L., Sun Y. and Oxburgh R. (1996) rates of feldspar dissolution at pH 3–7 with 0–8 m M oxalic acid. *Chem. Geol.* **132**, 79-89.

Strutt R. (1909) The accumulation of helium in geological time. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **83**, 96-99.

Suda A., Makino T. and Higashi T. (2011) Applicability of selective dissolution of manganese oxide by acidified 0.1M NH_2OH–HCl in Japanese soils. *Geoderma* **163**, 291-295.

Suresh P.O., Dosseto A., Handley H.K. and Hesse P.P. (2014) Assessment of a sequential phase extraction procedure for uranium-series isotope analysis of soils and sediments. *Appl. Radiat. Isot.* **83, Part A**, 47-55.

Syed H.S. (1999) Comparison studies adsorption of thorium and uranium on pure clay minerals and local Malaysian soil sediments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **241**, 11-14.

Sylwester E.R., Hudson E.A. and Allen P.G. (2000) The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2431-2438.

Szabo B. and Rosholt J. (1982) Surficial continental sediments, Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems M. Ivanovich, RS Harmon, 246–262. Clarendon Press, Oxford.

T

Taboada T., Cortizas A.M., García C. and García-Rodeja E. (2006) Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma* **131**, 218-236.

Taboada T., Martínez Cortizas A., García C. and García-Rodeja E. (2006) Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Sci. Tot. Environ.* **356**, 192-206.

Tack F.M.G., Van Ranst E., Lievens C. and Vandenberghe R.E. (2006) Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. *Geoderma* **137**, 83-89.

Tamm O. (1922) Um best ämning ow de oorganiska komponenterna i markens gelcomplex. *Medd. Statens Skogsförsökanst* **19**, 385-404.

Targulian V.O. and Krasilnikov P.V. (2007) Soil system and pedogenic processes: Self-organization, time scales, and environmental significance. *Catena* **71**, 373-381.

Taylor A. and Blum J.D. (1995) Relation between soil age and silicate weathering rates determined from the chemical evolution of a glacial chronosequence. *Geology* **23**, 979-982.

Taylor A.S., Blum J.D. and Lasaga A.C. (2000) The dependence of labradorite dissolution and Sr isotope release rates on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2389-2400.

Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* **51**, 844-851.

Thiel K., Vorwerk R., Saager R. and Stupp H. (1983) ^{235}U fission tracks and ^{238}U-series disequilibria as a means to study Recent mobilization of uranium in Archaean pyritic conglomerates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **65**, 249-262.

Tice K.R., Graham R.C. and Wood H.B. (1996) Transformations of 2:1 phyllosilicates in 41-year-old soils under oak and pine. *Geoderma* **70**, 49-62.

Tilman D., Cassman K.G., Matson P.A., Naylor R. and Polasky S. (2002) Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature* **418**, 671-677.

Tipping E., Hetherington N.B., Hilton J., Thompson D.W., Bowles E. and Hamilton-Taylor J. (1985) Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. *Anal Chem* **57**, 1944-1946.

Tomlinson R.W. and Milne R.M. (2006) Soil carbon stocks and land cover in Northern Ireland from 1939 to 2000. *Appl. Geog.* **26**, 18-39.

Trolard F., Bourrie G., Jeanroy E., Herbillon A.J. and Martin H. (1995) Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1285-1297.

Turpault M.P. and Trotignon L. (1994) The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO_3 at 24°C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2761-2775.

Turpault M.P., Bonnaud P., Fichter J., Ranger J. and Dambrine E. (1996) Distribution of cation exchange capacity between organic matter and mineral fractions in acid forest soils (Vosges mountains, France). *Eur. J. Soil Sci.* **47**, 545-556.

U-V

Ure A.M., Davidson C.M. and Thomas R.P. (1995) Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, in: *Tech Instrum Anal Chem*.(Ph. Quevauviller, E.A.M., Griepink, B.) (Eds.). Elsevier, pp. 505-523.

van Calsteren P. and Thomas L. (2006) Uranium-series dating applications in Natural Environmental Science. *Earth-Science Reviews* **75**, 155-175.

Van Der Weijden C.H., Van Leeuwen M. and Peters A.F. (1985) The adsorption of U(VI) onto precipitating amorphous ferric hydroxide. *Uranium* **2**, 53-58.

Van Der Woerd J., Klinger Y., Sieh K., Tapponnier P., Ryerson F.J. and Mériaux A.S. (2006) Longterm slip rate of the southern San Andreas fault from ^{10}Be-^{26}Al surface exposure dating of an offset alluvial fan. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)* **111**.

van Grinsven J.J.M. and van Riemsdijk W.H. (1992) Evaluation of batch and column techniques to measure weathering rates in soils. *Geoderma* **52**, 41-57.

Van Oorschot I.H.M., Dekkers M.J. and Havlicek P. (2002) Selective dissolution of magnetic iron oxides with the acid-ammonium-oxalate/ferrous-iron extraction technique: II. Natural loess and palaeosol samples. *Geophys. J. Int.* **149**, 12.

Velbel Michael A. (1987) Influence of Surface Area, Surface Characteristics, and Solution Composition on Feldspar Weathering Rates, in: *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. American Chemical Society, pp. 615-634.

Vialette Y. (1962) Contribution à l'étude géochronologique par la méthode au Sr des principaux massifs de granites et de migmatites du massif central français. *Ann Fac. Sc. de Clermont Ferrand 6* **88**.

Viani B.E., Low P.F. and Roth C.B. (1983) Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* **96**, 229-244.

Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J.-L. and Braun J.-J. (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.* **140**, 181-206.

Vigier N., Bourdon B., Lewin E., Dupré B., Turner S., Chakrapani G.J., van Calsteren P. and Allègre C.J. (2005) Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chem. Geol.* **219**, 69-91.

Vigier N., Bourdon B., Turner S. and Allègre C.J. (2001) Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 549-563.

Vigier N., Burton K.W., Gislason S.R., Rogers N.W., Duchene S., Thomas L., Hodge E. and Schaefer B. (2006) The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 258-273.

Villalobos M., Bargar J. and Sposito G. (2005) Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles. *Elements* **1**, 223-226.

Villalobos M., Lanson B., Manceau A., Toner B. and Sposito G. (2006) Structural model for the biogenic Mn oxide produced by Pseudomonas putida. *Am. Mineral.* **91**, 489-502.

Villalobos M., Toner B., Bargar J. and Sposito G. (2003) Characterization of the manganese oxide produced by pseudomonas putida strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2649-2662.

Viville D., Chabaux F., Stille P., Pierret M.C. and Gangloff S. (2012) Erosion and weathering fluxes in granitic basins: The example of the Strengbach catchment (Vosges massif, eastern France). *Catena* **92**, 122-129.

Voinot A. (2012) Contribution des isotopes du bore à l'étude des mécanismes et bilans de l'altération des minéraux des sols Ph. D. Thesis, Strasbourg Univ.

Von Blanckenburg F. (2005) The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**, 462-479.

Von Blanckenburg F., Hewawasam T. and Kubik P.W. (2004) Cosmogenic nuclide evidence for low weathering and denudation in the wet, tropical highlands of Sri Lanka. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface (2003–2012)* **109**.

von Gunten H.R., Roessler E., Lowson R.T., Reid P.D. and Short S.A. (1999) Distribution of uranium- and thorium series radionuclides in mineral phases of a weathered lateritic transect of a uranium ore body. *Chem. Geol.* **160**, 225-240.

W

Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E., Waychunas G.A. and Xu N. (1994) Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5465-5478.

Wang G., Wang X., Chai X., Liu J. and Deng N. (2010) Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin. *Appl. Clay Sci.* **47**, 448-451.

Wazne M., Korfiatis G.P. and Meng X. (2003) Carbonate Effects on Hexavalent Uranium Adsorption by Iron Oxyhydroxide. *Environ Sci Technol* **37**, 3619-3624.

Webb S.M., Bargar J.R. and Tebo B.M. (2005) Determination of uranyl incorporation into biogenic manganese oxides using x-ray absorption spectroscopy and scattering. *Phys. Scr.* **T115**, 949-952.

Welch S.A. and Ullman W.J. (1996) Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: Compositional and pH dependence of dissolution rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2939-2948.

West A.J., Galy A. and Bickle M. (2005) Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 211-228.

White A.F. (2002) Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chem. Geol.* **190**, 69-89.

White A.F. and Blum A.E. (1995) Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1729-1747.

White A.F. and Brantley S.L. (2003) The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field? *Chem. Geol.* **202**, 479-506

White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Bullen T.D., Harden J.W. and Peterson M.L. (1996) Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical and surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2533-2550.

White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Vivit D.V., Stonestrom D.A., Larsen M., Murphy S.F., Eberl D. (1998) Chemical weathering in a tropical watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico: I. Long-term versus short-termweathering fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62,** 209-226.

Whitney M. (1927) *Soil and civilization*. D. Van Nostrand Company.

Wilkinson B.H. and McElroy B.J. (2007) The impact of humans on continental erosion and sedimentation. *Geol. Soc. Am. Bull.* **119**, 140-156.

Woodwell G.M., Hobbie J.E., Houghton R.A., Melillo J.M., Moore B., Peterson B.J. and Shaver G.R. (1983) Global Deforestation: Contribution to Atmospheric Carbon Dioxide. *Science* **222**, 1081-1086.

Worrel R. and Hampson A. (1997) The influence of some forest operations on the sustainable management of forest soils— a review. *Forestry* **70**, 61-85.

X-Y-Z

Xie J. and Dunlop A.C. (1998) Dissolution rates of metals in Fe oxides: implications for sampling ferruginous materials with significant relict Fe oxides. *J. Geochem. Explor.* **61**, 213-232.

Yokoyama T. and Matsukura Y. (2006) Field and laboratory experiments on weathering rates of granodiorite: Separation of chemical and physical processes. *Geology* **34**, 809-812.

Yokoyama T., Makishima A. and Nakamura E. (1999) Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chem. Geol.* **157**, 175-187.

Yoo K., Mudd S.M., Sanderman J., Amundson R. and Blum A. (2009) Spatial patterns and controls of soil chemical weathering rates along a transient hillslope. *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**, 184-193.

Yuste J.C., Janssens I.A., Carrara A., Meiresonne L. and Ceulemans R. (2003) Interactive effects of temperature and precipitation on soil respiration in a temperate maritime pine forest. *Tree Physiol* **23**, 1263-1270.

Zhang H., Bloom P.R., Nater E.A. and Susan Erich M. (1996) Rates and stoichiometry of hornblende dissolution over 115 days of laboratory weathering at pH 3.6–4.0 and 25 °C in 0.01 M lithium acetate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 941-950.

Zhang L., Chen M., Yang W., Xing N., Li Y., Qiu Y. and Huang Y. (2004) Size-fractionated thorium isotopes (^{228}Th, ^{230}Th, ^{232}Th) in surface waters in the Jiulong River estuary, China. *J. Environ. Radioact.* **78**, 199-216.

Zhang Y.J., Bryan N.D., Livens F.R., Jones M.N. (1997) Selectivity in the complexation of actinides by humic substances. *Environ. Pollut.* **96** 361–367

Zinke P.J. (1962) The pattern of influence of individual forest trees on soil properties. *Ecology* **43**, 130-133.

.

ANNEXES

Annexe partie 1, méthodes analytiques

Cette partie des annexes reprend l'ensemble des méthodes analytiques utilisées pendant la thèse. L'ensemble des analyses est résumé dans les Tableaux A1-3 et A1-4.

I. Techniques d'analyses en radioéléments

Afin de réaliser une attaque chimiquement et isotopiquement homogène, la totalité de l'échantillon de sol broyé et tamisé à 50 ou 100 µm doit être intégralement dissoute. Ainsi la matière organique, les minéraux secondaires, les minéraux primaires et les minéraux accessoires riches en U et Th très résistants à l'altération, comme les zircons, sont entièrement solubilisés. Dans le cas des analyses des argiles test et des biotites, les échantillons n'ont pas été broyés car ces fractions minérales sont déjà inférieures à 200 µm. Pour ces échantillons, les mêmes protocoles d'attaques et de chimies sont suivis, mais une attention toute particulière est donnée à l'efficacité de l'attaque acide.

A. Attaque acide

Environ 100 mg d'échantillon sont introduits dans un bécher en téflon (savillex) auquel on ajoute les spikes de radium et d'U/Th (^{229}Th et ^{233}U). La masse de spike ajoutée est calculée en fonction de l'estimation des concentrations des radioéléments à mesurer grâce aux analyses effectuées par ICP-MS après fusion alcaline. Sont ensuite introduits 1 ml d'acide nitrique concentré bidistillé et 3 ml d'acide fluorhydrique bidistillé à 40%. Le tout est passé 15 min aux ultrasons afin de bien mettre en contact l'échantillon et le mélange d'acides, et on laisse réagir au minimum une nuit à 70°C sur une plaque chauffante. Durant cette étape, l'acide fluorhydrique permet la dissolution des réseaux silicatés, en formant notamment le gaz SiF_4. La formation de gels de fluorures insolubles (Y, REE, Th, Al, Ca, Mg et Fe) est également possible, c'est pourquoi la température de réaction est limitée (Langmyhr et Kringstad, 1966; Yokoyama *et al.*, 1999). A la fin de cette étape il ne doit plus y avoir de grains blancs ou translucides, mais la présence de gels de silice est possible, tout comme celle de grains noirs qui sont des résidus de matière organique. Entre 1 et 2 ml d'acide perchlorique sont ensuite ajoutés et les béchers sont laissés à évaporer à 70°C pendant 24 h. Cette étape permet l'évaporation d'HF sans formation de fluorures, ainsi que l'évaporation du HNO_3. Ensuite le bêcher est mis à chauffer à 150°C pendant 2 jours afin d'oxyder la matière organique résiduelle. Les béchers sont passés 1 à 2 fois aux ultrasons suivant l'avancement de l'attaque. A la fin de cette étape, il ne doit plus y avoir aucun résidu noir. Après évaporation totale à

150°C, l'échantillon est repris avec 1 ml d'acide chlorhydrique bidistillé et 1 ml d'une solution d'acide borique saturé. Le mélange est mis à 100°C pendant une journée. L'acide borique élimine l'excès d'ions fluorures par la formation de BF_3 volatil. A ce stade, la solution doit être limpide et sans résidus solides, indiquant que l'attaque est chimiquement et isotopiquement homogène. Enfin, cette solution est reprise deux fois avec 1 ml d'acide nitrique à 7,5N en vue des séparations chimiques.

B. Séparation et purification des échantillons pour analyse isotopique

1) Séparation chimique des radioéléments U, Th et Ra

A l'issue de leur dissolution, les échantillons sont passés sur des résines échangeuses d'ions afin de séparer et purifier l'U, le Th et le Ra. L'ensemble des opérations est résumé sur la Figure A1-1. Les techniques de séparations et de purifications des éléments U et Th ont été adaptées au LHyGeS (Dequincey *et al.*, 1999; Dequincey *et al.*, 2002; Granet *et al.*, 2007; Pelt, 2007; Pelt *et al.*, 2013), tout comme celle pour la purification et la séparation du Ra (Chabaux *et al.*, 1994; Pelt, 2007; Pelt *et al.*, 2013). Les rendements sont compris entre 65 et 90 % selon les éléments et il n'y a pas de fractionnement isotopique décelable (Pelt, 2007).

L'échantillon est introduit avec du HNO_3 7,5N sur une colonne contenant 2 ml d'une résine anionique AG1x8 200-400 mesh Biorad®. Le premier lavage par l'acide nitrique permet d'éliminer la majorité des éléments majeurs, mais également le Ra. Cette fraction est donc récupérée et réservée pour une séparation et une purification ultérieures. Le Th et l'U sont élués de la résine avec du HCl 0,5N et 6N respectivement. Après évaporation, ces fractions sont reprises avec du HNO_3 7,5N, puis est évaporées à nouveau.

2) Séparation et purification de l'uranium et du thorium

La séparation de l'U et du Th s'effectue sur 0,6 ml de résine AG1X8 200-400 mesh : la fraction U/Th éluée au cours de l'étape précédente est introduite avec du HNO_3 7,5N. Le premier éluât en HNO_3 7,5N permet la récupération de l'uranium, alors que le Th est élué avec du HCl 6N. Après évaporation, la fraction U est introduite sur 0,6 ml de résine AG1X8 200-400 mesh en HCl 6N pour être purifiée. La fraction Th est purifiée sur une colonne de 0,15 ml d'AG1X8 200-400 mesh.

3) Purification du radium

La fraction contenant le radium est d'abord introduite sur une résine de 2 ml Temex Touzart Matignon® 50Wx8 200-400 mesh avec du HCl 2N. Le Ra (et Ba) est élué avec du HNO_3 2N. Cette fraction est introduite avec du HCl 3N sur une résine de 1 ml TEMEX Touzart Matignon 50Wx8 200-400 mesh et éluée avec du HCl 6N. Cette étape permet notamment la séparation du Ba et du Ra des terres rares piégées dans la résine. La séparation Ra/Ba est effectuée lors d'une troisième purification où la fraction précédente est introduite sur 500 µL de résine Sr-Spec Eichrom® 50-100 µm avec du HNO_3 3N. L'élution du Ra se fait sans changement d'éluant. Cette dernière séparation permet de réduire l'influence du baryum lors de l'ionisation thermique du radium purifié. Malgré cela, quelques échantillons présentaient des taux de Ba encore élevés lors de la mesure, inhibant dans certains cas l'ionisation du Ra.

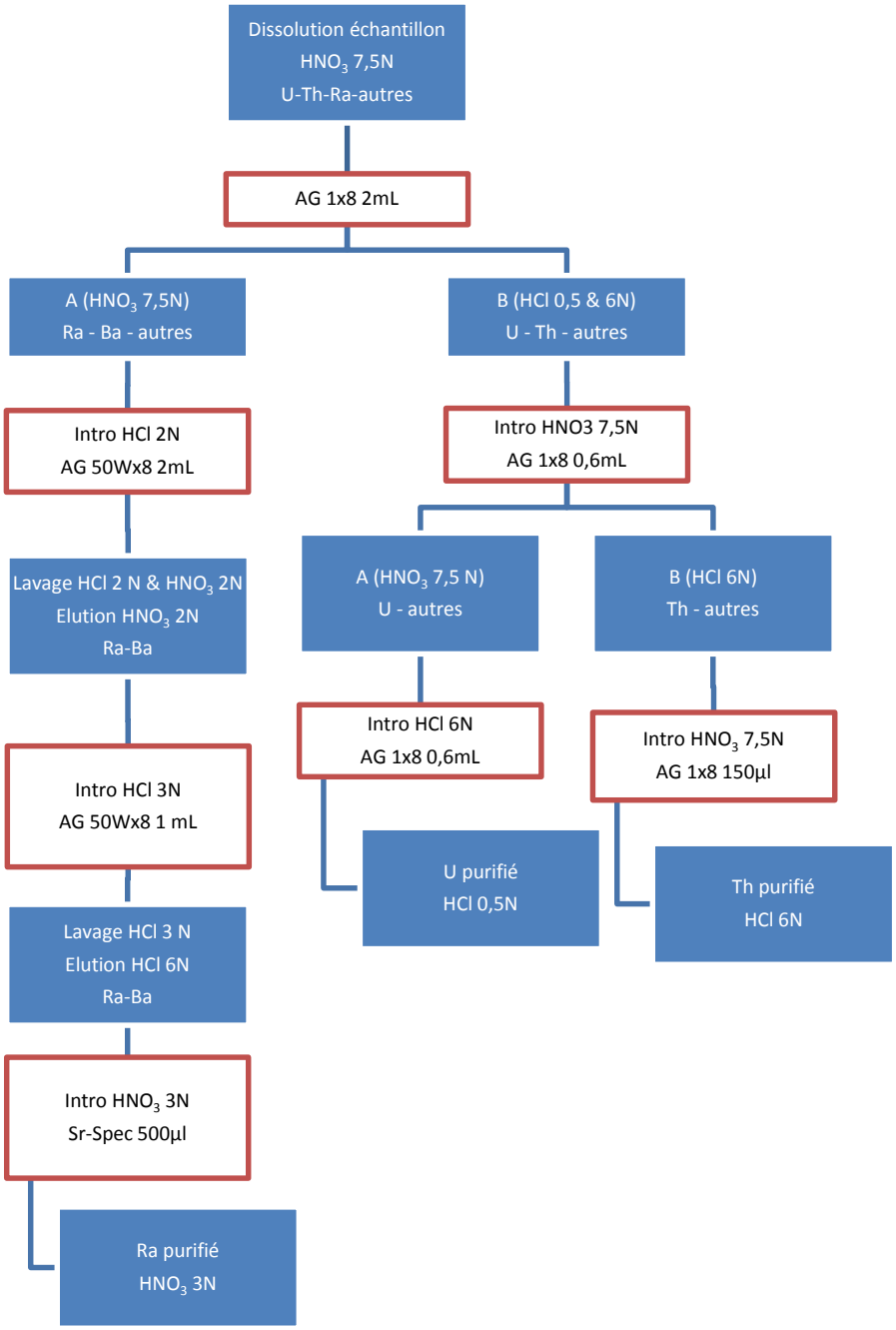


Figure A1-1 : Procédure de séparation et purification des éléments U, Th et Ra

C. Mesure du ^{228}Ra par TIMS

La concentration en ^{228}Ra a été mesurée par TIMS dans 4 échantillons de sol (D10 15-25 cm, D10 55-70 cm, C6 5-10 cm et N-Cg 70-85 cm). Compte tenu de la faible concentration en ^{228}Ra dans ces sols, une analyse d'environ 460 mg de sol était nécessaire pour obtenir une quantité de ^{228}Ra mesurable. Les échantillons broyés ont été attaqués grâce au mélange de 6 ml d'acide fluorhydrique avec 2 ml d'acide nitrique. La procédure d'attaque acide est identique à celle décrite précédemment. Seules les quantités d'acides diffèrent avec, par la suite, l'utilisation

de 2 ml d'acide perchlorique, 2 ml d'acide borique et 2 ml d'HCl. La reprise est effectuée dans 2 ml d'HCl 2N. Après l'attaque acide, une co-précipitation du Ra avec des oxydes de Mn a été réalisée afin d'éliminer un maximum d'éléments avant la séparation chimique. La méthode de co-précipitation permet de concentrer certains éléments dans le précipité pour en laisser d'autres en solution, et l'affinité du Ra avec le manganèse est bien établie (par ex. (Moore et Reid, 1973)). Pour cela, la solution attaquée est transvasée dans un tube à centrifuger de 50 ml en polypropylène : le bécher d'attaque est rincé à l'eau ultra pure qui est transvasée avec l'échantillon, et le volume de 50 ml environ est atteint par ajout d'eau ultra pure. Sont ensuite ajoutés 100 µl de $KMnO_4$ 0,5M puis 200 µl de $MnCl_2$ 0,5M. Le tout est agité quelques minutes, puis le pH de la solution est augmenté par l'ajout d'environ 3 ml de NH_4 25% suprapur. Le pH mesuré est d'environ 11 et un précipité de manganèse se forme. Le principe est d'éviter au maximum la précipitation d'hydroxydes de calcium afin de laisser cet élément en solution. La solution est agitée 15 min avant d'être centrifugée (20 min à 4000 $tr.min^{-1}$). Le précipité est repris dans 3 ml d'HCl 2N, transféré dans un bécher en Téflon, évaporé puis repris en HCl 2N pour la séparation du Ra telle que décrite au paragraphe précédent. Un blanc de procédure a aussi été effectué et ne révèle aucune contamination au Ra.

Le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ naturel mesuré dans ces échantillons par TIMS est combiné à la concentration en ^{226}Ra (mesurée en parallèle sur un aliquote spiké) pour obtenir la concentration en ^{228}Ra. En comparant les activités en ^{228}Ra mesurées par comptage gamma à celles déterminées par TIMS (Figure A1-2), il apparait que ces deux techniques aboutissent à des résultats identiques aux incertitudes près.

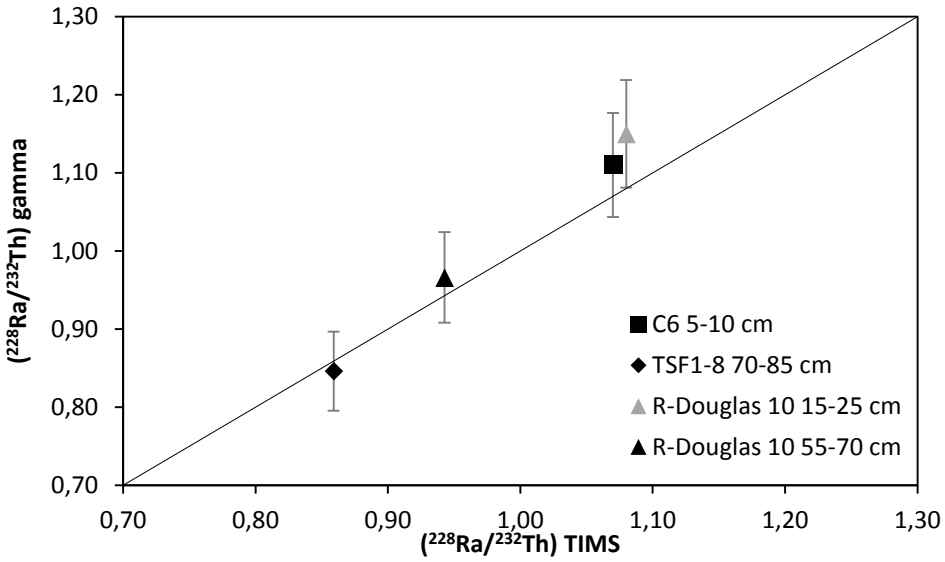


Figure A1-2 : Comparaison des mesures d'activité (bq.g^{-1}) par TIMS après concentration du Ra et par comptage gamma.

D. Tests du passage d'une solution d'oxalate sur résine AG1-X8

L'objectif était de savoir si le pouvoir chélatant de l'oxalate pouvait avoir une influence quelconque sur le passage de radioéléments sur la résine AG1x8 neuve et lavée. Cette question est soulevée dans le cas de l'analyse isotopique d'une solution issue d'une extraction sélective. Une solution d'U, de Th et de Ba (le Ba est un analogue du Ra) à 20 ppm dans une matrice d'oxalate a été dupliquée (2 x 2 ml) pour tester l'effet de la destruction de l'oxalate par l'eau oxygénée suivant la réaction suivante :

$$H_2C_2O_4 + H_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

- Une moitié de la solution est évaporée (90°C), reprise dans du HNO_3, puis re-évaporée et reprise dans 2 ml de HNO3 7,5N. Ensuite, 1 ml de cette solution reconstituée est prélevé pour l'analyse des concentrations avant passage sur résine. L'autre partie est passée sur colonnes U-Th en suivant la procédure classique de séparation.

- L'autre moitié de la solution, à laquelle sont ajoutés 300 µl d'H_2O_2 (ultrapur 30%) et 400 µl de HNO_3, est laissée une nuit à 90 °C. Le mélange est ensuite évaporé et repris dans 2 ml de HNO_3 7,5N. Après prélèvement d'1 ml pour l'analyse des concentrations, cette solution reconstituée est passée sur colonnes U-Th pour suivre, là encore, le protocole classique de séparation.

Les 4 solutions sont finalement reprises dans du HNO_3 0,5N pour être mesurées par ICP-MS. L'ensemble de la procédure est résumé par la Figure A1-3.

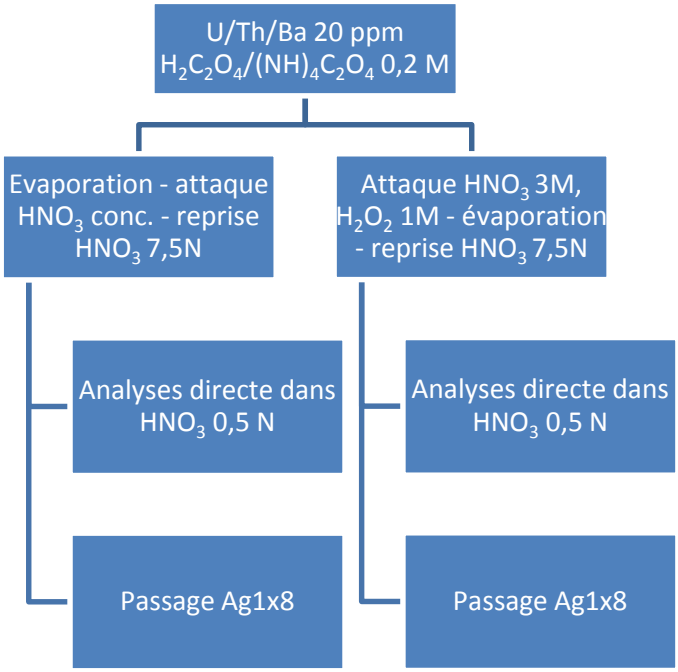


Figure A1-3 : Procédure de passage des solutions d'oxalate sur colonnes.

Après attaque à l'eau oxygénée de la solution d'oxalate dopée en U/Th/Ba, la séparation chimique est efficace, aucun effet sur la séparation chimique ni sur les rendements (90%) n'est observé. Avec la solution non attaquée, les rendements d'extraction se situent entre 90 et 100% pour l'U et le Th (Figure A1-4). Pour le Ba par contre nous observons 2 élutions distinctes (avec au final plus de Ba élué qu'introduit) : une lors du passage en acide nitrique, et une avec le Th et l'U lors du passage en acide chlorhydrique. L'oxalate a peut-être eu comme effet de complexer du Ba encore présent dans la résine et dont les lavages acides précédent ne permettent pas l'extraction. L'utilisation de solutions d'oxalate pour laver les colonnes peut être une piste pour accroitre la durée de vie des résines (en les dé-saturant) mais aussi pour réaliser moins de lavages successifs (grâce à une efficacité accrue des solutions de lavage).

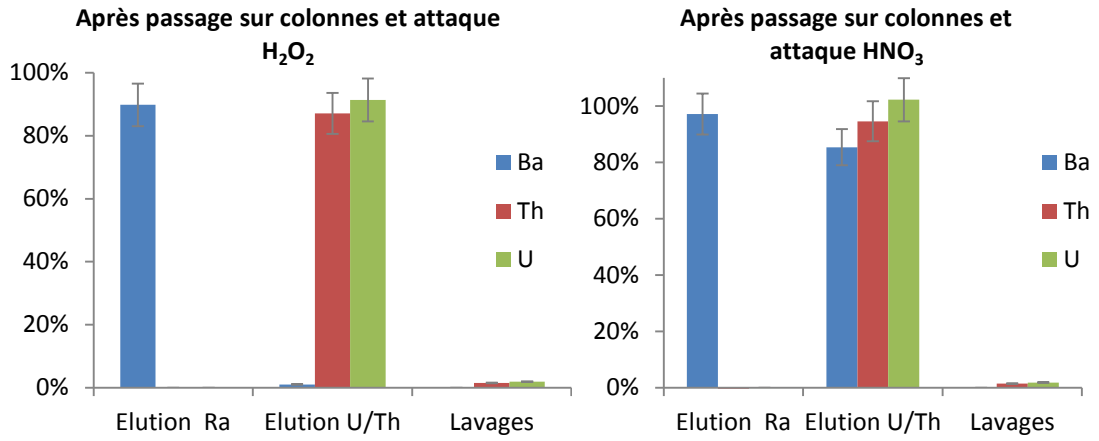


Figure A1-4 : Rendement des méthodes de séparation de l'U, du Th et du Ba avec attaque d'une solution d'oxalate dopée à l'eau oxygénée et sans attaque.

E. Blancs

Les analyses régulières des teneurs en U et Th des acides (HF, HNO_3, $HClO_4$, HCl, H_3BO_3) ainsi que de l'eau distillée ont été effectuées dans le cadre des procédures de qualité du laboratoire et ont toujours été inferieures à 1 pg/ml.

Les acides sont distillés et conservés dans des bouteilles en téflon ou PE-PP exclusivement destinées à cet usage. Les consommables comme les pointes de pipettes sont lavés à l'acide et à l'eau. Les 2 premières séries de mesures ont été effectuées après avoir suivi une procédure de vaisselle des béchers établie au sein du laboratoire qui consiste en l'utilisation de différents bains (HNO3, HCl, surfactants, eau). Par la suite, une séquence supplémentaire de lavage à l'HF a été effectuée afin de réduire les effets de mémoire du Th sur les béchers.

Chaque série d'analyse comprend un blanc total de procédure dont les extrêmes sont présentés dans le Tableau A1-1. Le blanc est effectué en utilisant les mêmes acides et la même procédure que les échantillons.

Lavage HF	Th (pg)	U (pg)	Ra (fg)
non	911-1289	11-196	<0,05
oui	62-118	2-90	<0,05

Tableau A1-1 : Masses de radioéléments présents dans les blancs de procédure obtenus avec ou sans utilisation d'HF dans la procédure de lavage des béchers.

F. Tests de filtration sur les extractions

Afin de tester l'absence de fractionnement, d'adsorption ou de relargage d'éléments lors de la filtration ou du conditionnement des solutions d'extraction par exemple, les tests suivants ont été réalisés :

- Une solution d'U/Th/Ba à environ 9 ppb dans une matrice d'HNO_3 0,5N est aliquotée pour être à la fois mesurée directement et passée sur filtre avant mesure grâce à une seringue (5 ml B.Braun Melsungen AG PP/PE - filtre Ministart-RC25 cellulose/PP).
- Les solutions issues d'extraction à l'oxalate effectuées sur trois oxydes (birnessite, goethite et vernadite) ont été dupliquées d'une part pour passer directement en mesure et d'une autre pour être passée sur filtre avant mesure (suivant le protocole indiqué précédemment).

Les résultats d'analyses sont récapitulés dans le Tableau A1-2 et présentés en Figures A1-5 et A1-6. Les différences observées ne sont pas significatives par rapport aux incertitudes analytiques, aussi bien lors du passage d'une solution à 9 ppb dans une matrice d'HNO_3 que lors du passage de solutions d'extraction à l'oxalate présentant des teneurs plus faibles en U/Th/Ba. La filtration de solutions d'extraction n'induit donc aucun fractionnement.

Elément ($\mu g.l^{-1}$)	Solution U/Th/Ba	Solution U/Th/Ba filtrée	Birnessite	Birnessite filtrée	δ-MnO2	δ-MnO2 filtrée	Goethite	Goethite filtrée
Ba	8,54	8,77	3,04	3,19	2,86	2,91	< l.d.	< l.d.
Th	8,71	8,89	0,38	0,38	0,25	0,24	0,28	0,28
U	8,74	8,85	0,09	0,09	0,27	0,27	0,18	0,18

Tableau A1-2 : Concentrations en radioéléments des solutions d'U/Th/Ba dans une matrice HNO_3 0,5N passées ou non sur filtre, ainsi que des solutions d'extractions de birnessite, de δ-MnO2 et de goethite filtrées et non filtrées.

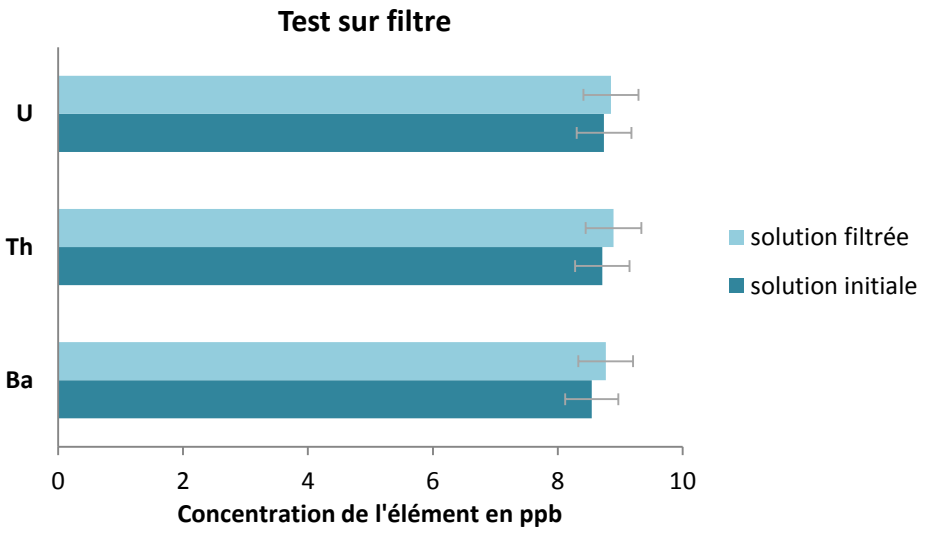


Figure A1-5 : Concentrations en radioéléments des solutions d'U/Th/Ba dans une matrice HNO_3 0,5N initiale et passée sur filtre. Aucune différence significative n'est mise en avant.

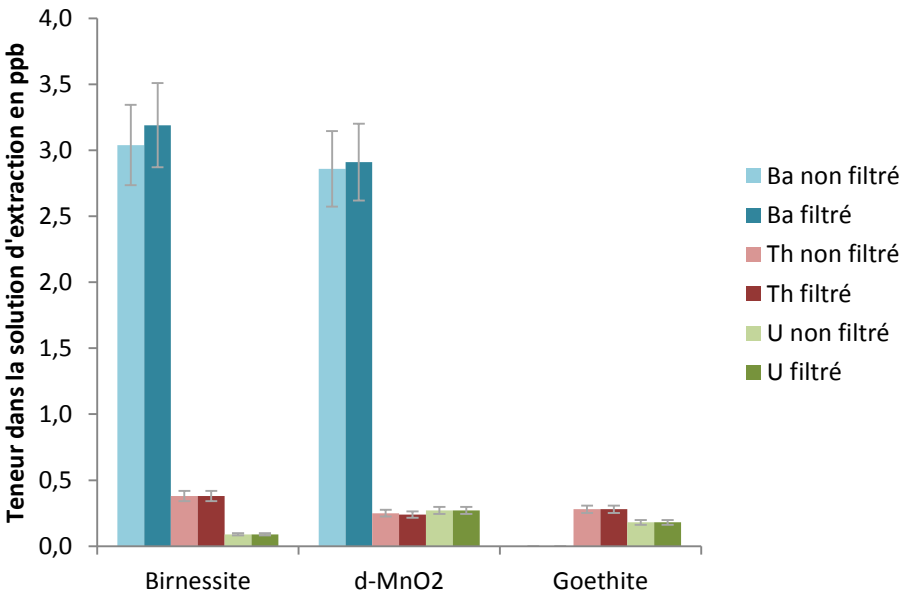


Figure A1-6: Tests de l'effet de la filtration sur les solutions d'oxalate après lessivage/dissolution de la birnessite, du δ-MnO_2 et la goethite. Après réaction avec les oxydes, les teneurs en radioéléments des solutions filtrées et non filtrées sont mesurées sans que de différence significative ne soit détectée.

II. Méthodes analytiques

A. Analyses en majeurs et traces

Les éléments traces et majeurs des sols ont été analysés après une mise en solution par fusion alcaline. Pour cela environ 5 g de la fraction inférieure à 2 mm et broyée ont été introduits dans des creusets en alumine et séchés à 110°C pendant 24 h. Ensuite, la matière organique, les groupes hydroxylés des oxydes et des argiles, les carbonates et l'eau de constitution ont été calcinés et évaporés dans un four à 1100°C pendant 24 h. Une pesée avant et après calcination permet d'évaluer la « perte au feu » de ces éléments. Puis, 100 mg de ce résidu calciné ont été mélangés avec environ 750 mg de fondant au lithium ($Li_2B_4O_7$ Spectromelt A100). Le mélange a ensuite été transféré dans un creuset en carbone et mis dans un four à 1000°C sous atmosphère protectrice d'argon pendant 30 min, inhibant ainsi la formation d'oxydes. Le résidu de fusion ainsi obtenu a été repris à 80°C avec 20 ml d'une solution composée de 50 ml d'acide nitrique (Merk Ultrapur), 200 ml de glycérine (Merck ultrapur) et de 750 ml d'eau ultra pure (Besnus et Rouault, 1973; Samuel *et al.*, 1985). Les concentrations en éléments majeurs et traces ont été mesurées par spectrométrie de masse à absorption atomique (ICP-AES, Jobin Yvon 124 et 38+) et à source plasma (ICP-MS, Thermo Finnigan X-Series II). Les incertitudes analytiques de la procédure sont de 3% pour les éléments majeurs et 10% pour les éléments traces (2σ).

B. Mesures isotopiques

1) Appareillage

Le thorium est mesuré avec un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma (MC-ICP-MS) : Neptune thermoFinnigan, voir §3)a). Certaines analyses d'uranium, dont le protocole est détaillé en § 3)b), ont été réalisées sur Neptune également. Le radium et l'uranium sont mesurés avec un spectromètre de masse à thermo-ionisation (TIMS) : Triton thermoFinnigan, voir §4).

Les deux appareils (TIMS et Neptune) sont composés de 9 cages de Faraday et d'un compteur d'ions axial (SEM). Le principe est basé sur l'ionisation des éléments à analyser, soit par effet thermique dans le cas du TIMS, soit sous l'effet du plasma dans le cas du MC-ICP-MS. Le faisceau d'ions vaporisé est ensuite focalisé et accéléré par une série de plaques métalliques

(hexapole) entre lesquelles une forte différence de potentiel est appliquée. Les ions sont ensuite déviés par un champ électrique quadripolaire en fonction de leur rapport masse/charge. Les isotopes sont séparés en empruntant des chemins propres en fonction de leur masse et de leur charge suivant la force de Lorenz. Ils viennent alors s'écraser sur le compteur d'ions ou sur les cages de Faraday positionnées sur la trajectoire de chaque faisceau d'ions. Les cages génèrent un signal électrique amplifié permettant la détermination de l'abondance relative de chaque isotope.

2) Dilutions isotopiques et calcul de concentrations

Les mesures des concentrations en U et Th ont été réalisées grâce à une solution d'^{233}U et de ^{229}Th appelée spike obtenue de manière artificielle et permettant de mesurer simultanément les concentrations et les rapports isotopiques de l'uranium (grâce à la mesure des rapports ^{235}U/^{233}U et ^{234}U/^{235}U) et du thorium (grâce à la mesure des rapports ^{232}Th/^{230}Th et ^{232}Th/^{229}Th). Ces spikes artificiels ne contiennent pas de ^{232}Th et de ^{230}Th ni d'^{234}U, d'^{235}U et d'^{238}U.

Un spike de radium enrichi en ^{228}Ra a été quant à lui utilisé pour déterminer les concentrations en ^{226}Ra par dilution isotopique. Le rapport naturel ^{226}Ra/^{228}Ra de l'échantillon a été mesuré par spectrométrie gamma et/ou par TIMS lors d'une analyse conjointe de l'échantillon non spiké.

La concentration du spike de radium, contrairement au spike mixte thorium/uranium, évolue au cours du temps en quelques mois (Figure A1-7). En effet, le ^{228}Ra se désintègre relativement rapidement en ^{228}Ac (demi-vie de 5,74 années) tandis que la concentration en ^{226}Ra résiduel est stable (demi-vie de 1599 années). Ainsi, la concentration en ^{228}Ra diminue de près d'1% par mois et change constamment le rapport isotopique ^{228}Ra/^{226}Ra du spike. A chaque série d'analyse ce rapport a été mesuré et comparé au rapport théorique afin de vérifier la justesse de la mesure. Pour effectuer cette mesure, environ 100 fg de Ra sont déposés sur le filament et mesurés au même moment qu'une série d'analyse.

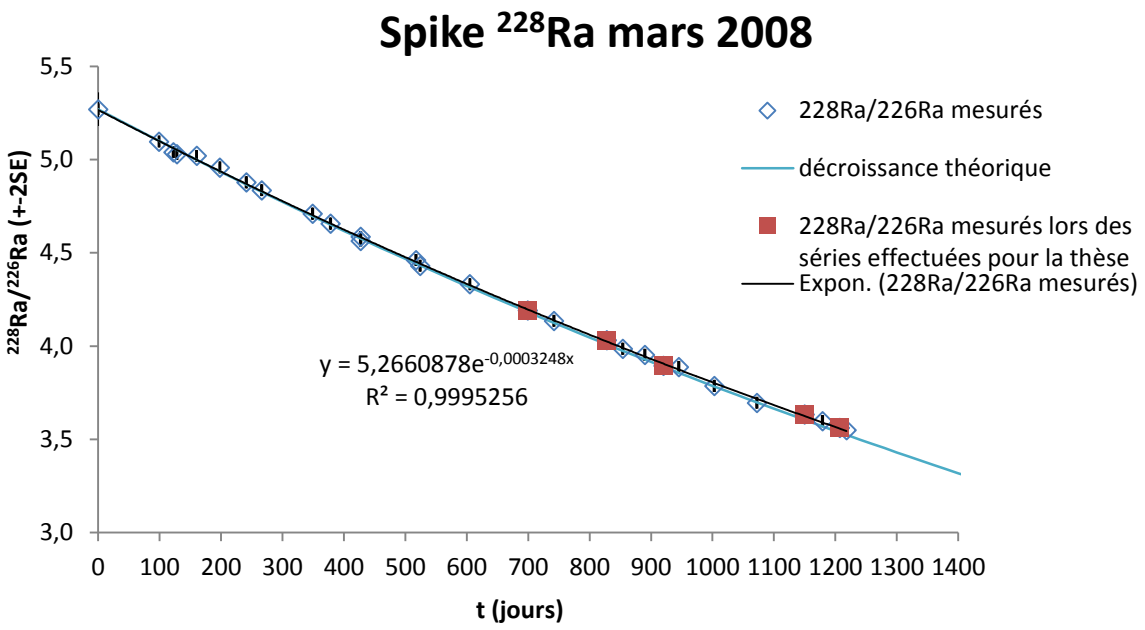


Figure A1-7 : Evolution du rapport ($^{228}Ra/^{226}Ra$) du spike en fonction du temps. La taille des points correspond à la barre d'erreur.

La quantité de spike ajoutée est calculée en amont pour optimiser les rapports isotopiques mesurés et minimiser le facteur d'amplification d'erreur. En effet, si le rapport mesuré est trop ou pas assez contrasté avec le spike, l'erreur de mesure est amplifiée. Ce facteur d'amplification d'erreur (γ) est voisin de 1 pour une mesure optimale. Il est calculé suivant la formule suivante :

$$\gamma = \frac{R_m(R_s - R_e)}{(R_s - R_m)(R_m - R_e)} \qquad \text{Équation II-1}$$

Où R_s, R_e, R_m sont les rapports isotopiques du spike, de l'échantillon et du mélange.

Les concentrations en U, Th, Ra sont calculées à partir des rapports mesurés $^{235}U/^{233}U$ et $^{228}Ra/^{226}Ra$ sur SEM en mode dynamique, et $^{232}Th/^{229}Th$ sur cage/SEM.

$$[U]_e = [^{233}U]_s \frac{m_s}{m_e} \frac{M_U}{M_{233}} \left(1 + \frac{^{238}U}{^{235}U}|e\right) \frac{^{235}U}{^{233}U}|m \qquad \text{Équation II-2}$$

$\left(\frac{^{238}U}{^{235}U}|e\right)$ est estimé constant et égal à 137,88 ; $\frac{^{235}U}{^{233}U}|m$ est le rapport mesuré ; $[^{233}U]_s$ est la concentration en ^{233}U du spike ; M_U et M_{233} sont les masses molaires de l'^{238}U et de l'^{233}U ; m_e et m_s sont les masses d'échantillon et de spike.

$$[Th]_e = [^{229}Th]_s \frac{m_s}{m_e} \frac{M_{232}}{M_{229}} \frac{^{232}Th}{^{229}Th}|m \qquad \text{Équation II-3}$$

$\frac{^{232}Th}{^{229}Th}|m$ est le rapport mesuré ; $[^{229}Th]_s$ est la concentration en ^{229}Th du spike ; M_{232} et M_{229} sont les masses molaires du ^{232}Th et du ^{229}Th ; m_e et m_s sont les masses d'échantillon et de spike.

$$[^{226}Ra]_e = [^{228}Ra]_s \frac{m_s}{m_e} \frac{M_{226}}{M_{228}} \frac{Rm - Rs}{1 - Rm/Re} \qquad \text{Équation II-4}$$

R_m est le rapport mesuré $\frac{^{226}Ra}{^{228}Ra}$; R_s est le rapport du spike et R_e celui de l'échantillon ; $[^{228}Ra]_s$ est la concentration en ^{228}Ra du spike ; M_{226} et M_{228} sont les masses molaires du ^{226}Ra et du ^{228}Ra ; m_e et m_s sont les masses d'échantillon et de spike.

3) Mesure du thorium et de l'uranium par MC-ICP-MS (Neptune)

a) Mesure du thorium

Les mesures des rapports $^{230}Th/^{232}Th$ et $^{232}Th/^{229}Th$ sont effectuées avec des solutions contenant environ 50 ppb de Th après purification dans une matrice de HNO_3 0,5N. Avant d'entamer la série de mesures, une mesure préliminaire rapide est réalisée afin de déterminer l'intensité du signal de chaque échantillon. Les solutions sont ensuite plus ou moins diluées afin d'atteindre un signal d'environ 15-20 mV en ^{232}Th. Le ^{230}Th et le ^{229}Th sont mesurés sur le détecteur SEM central tandis que le ^{232}Th est mesuré sur une cage de Faraday en mode statique. Dans les échantillons analysés au cours de ce travail, les rapports $^{232}Th/^{230}Th$ sont d'environ 100 000 et la traîne de pic du ^{232}Th a tendance à se superposer au pic de ^{230}Th, mais il est vérifié que cette superposition est minime.

Un désolvateur Peltier Apex est utilisé avant la chambre de nébulisation afin d'augmenter l'intensité du signal. La technique d'ionisation par plasma, qui a pour avantage d'avoir un rendement d'ionisation élevé (la température du plasma est de 7000°C), induit en contrepartie un fractionnement de masse plus important, des interférences isobariques plus importantes et une sensibilité en abondance moins bonne que la thermo-ionisation. En effet, la mesure par MC-ICP-MS est entachée d'un biais de masse systématique dû à la propriété du plasma qui voit sa température varier au cours du temps et perturber ainsi l'ionisation de

l'échantillon. Pour corriger ce biais de masse ainsi que le rendement du compteur d'ions, la méthode utilisée est le standard-bracketing. Elle consiste à encadrer la mesure d'un échantillon par deux mesures de standard. Le standard utilisé est un mélange du standard IRMM-035 Th (certifié $^{232}Th/^{230}Th$ = 87 100 ± 592) et du spike ^{229}Th. Connaissant les rapports isotopiques de ce standard, il est possible de calculer le facteur de biais de masse à partir des rapports mesurés via une loi exponentielle de fractionnement isotopique (Russell *et al.*, 1978; Shen *et al.*, 2002) :

$$R_{vrai} = R_{mesuré} \times (\frac{m_1}{m_2})^{\beta} \qquad \text{Équation II-5}$$

Où R_{vrai} et $R_{mesuré}$ sont respectivement les rapports isotopiques connus et mesurés du standard ; β est le facteur de correction du biais de masse à déterminer et m_1/m_2 est le rapport des masses des deux isotopes de thorium considérés (parmi le ^{229}Th, le ^{230}Th et le ^{232}Th). Le biais de masse évoluant légèrement en fonction du temps (Figure A1-8), le facteur de correction à appliquer à l'échantillon est la valeur moyenne des biais de masse encadrant l'échantillon (βa et βb), selon :

$$R_{vrai} = R_{mesuré} \times (\frac{m_1}{m_2})^{\frac{\beta_a+\beta_b}{2}} \qquad \text{Équation II-6}$$

Cependant, pour que l'estimation du biais de fractionnement par une interpolation linéaire soit correcte, l'intervalle de temps écoulé entre les mesures des échantillons et des standards doit être le plus court et le plus régulier possible. Or, le thorium est un élément qui s'adsorbe facilement sur les parois de l'instrument et le temps de lavage (avec HNO_3 0,5N) n'est pas déterminé à l'avance. Une nouvelle mesure est lancée quand le signal de ^{232}Th résiduel est à moins de 0,05 mV et que les pics de relargage de ^{232}Th ne dépassent pas 0,15 mV. Pour chacune des séries effectuées au cours de la thèse, le temps de lavage entre les mesures était relativement constant. Pour certaines séries, des lavages successifs avec HF 0,1% permettent un lavage plus rapide, mais les relargages sont visibles plus fréquemment et à plus haute amplitude. Des essais sans apex ont permis d'obtenir des signaux plus stables et des lavages plus rapides. Le rendement d'ionisation étant moins bon, les concentrations injectées ont été augmentées en diluant moins l'échantillon purifié.

Les rapports $^{232}Th/^{230}Th$ et $^{232}Th/^{229}Th$ sont mesurés avec des erreurs internes de 0,4 et 0,1% respectivement. Les concentrations en thorium sont calculées avec une incertitude de 1,5% à 2σ (reproductibilité externe) (Ma *et al.*, 2012). La justesse de la mesure est estimée grâce à la mesure du standard IRMM-036 Th avant de commencer et à la fin d'une série pour vérifier l'absence de déviation au cours de l'analyse (Figure A1-8, Figure A1-9).

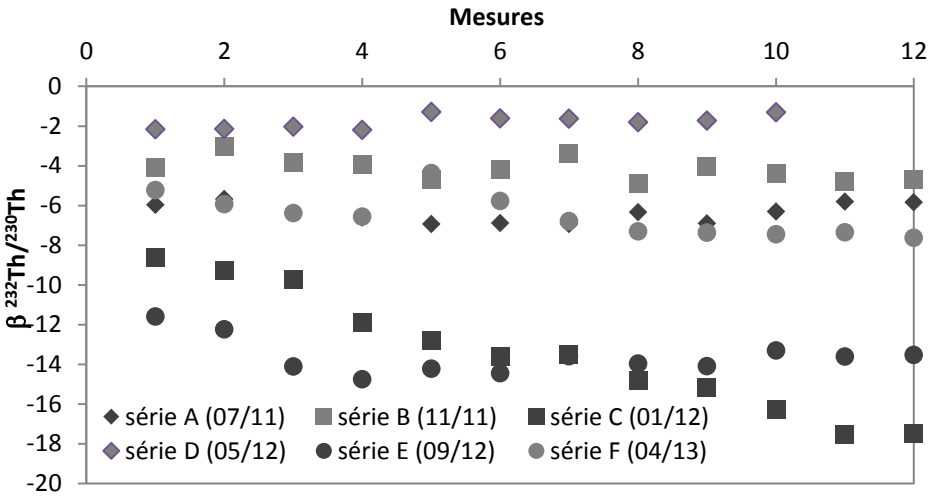


Figure A1-8 : Evolution des biais de masse β (pour le rapport $^{232}Th/^{230}Th$) au cours d'une journée d'analyse pour 6 séries de mesures différentes. Dans le cas de la série C, on constate une baisse constante des β. La mesure du standard IRMM036 était identique entre le début et la fin de la série, ainsi qu'au milieu de la série : l'évolution du biais de fractionnement dans la série C n'est ainsi pas problématique.

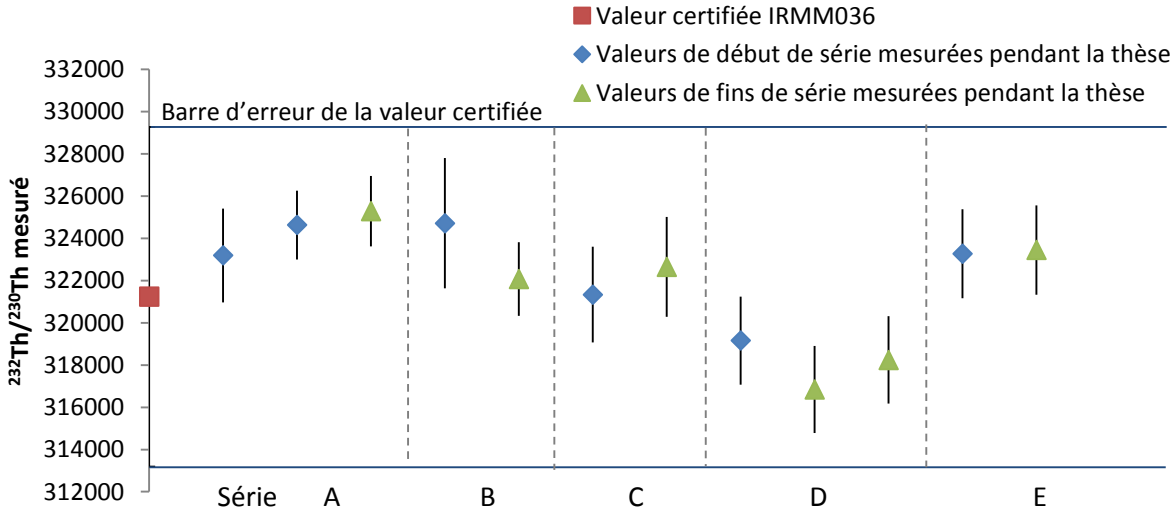


Figure A1-9 : Rapports $^{232}Th/^{230}Th$ mesurés pour le standard IRMM036 Th et au sein des séries au cours de la thèse. Les incertitudes de la valeur certifiée sont représentées par les deux barres noires verticales. Sur certaines séries, plusieurs analyses du standard ont été effectuées. Les valeurs mesurées montrent des rapports en adéquation avec la valeur certifiée et identiques entre le début et la fin des séries (aux incertitudes d'analyses près).

b) Mesure de l'uranium

Les échantillons purifiés sont repris avec du HNO_3 0,5N pour obtenir une concentration d'environ 70 ppb. Les mesures d'uranium par MC-ICPMS sont faites sans Apex et le nébuliseur est lavé avec du HNO_3 et du HF. Le signal est optimisé avec un standard Th105 à 100 ppb pour une mesure à 11 V. Le standard IRMM184 est utilisé pour corriger les rapports du fractionnement de masse et les standards HU1 et AThO pour vérifier la justesse des mesures (Figure A1-10). Les rapports $^{233}U/^{235}U$ et $^{234}U/^{238}U$ sont mesurés successivement en mono-collection dynamique sur compteur d'ions pendant 30 cycles de mesures.

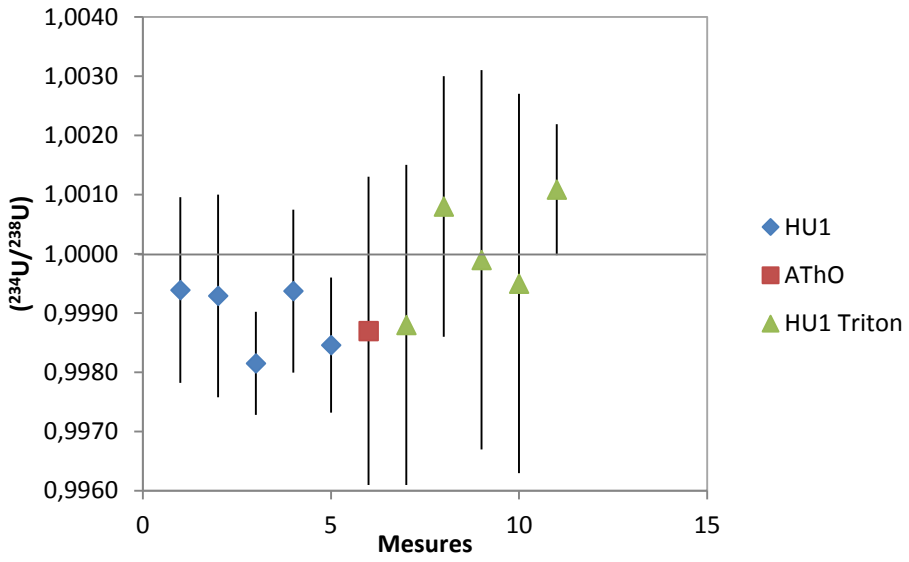


Figure A1-10 : Comparaison de mesures des standard HU1 et AThO (série 26/03/2013) à des mesures faites ultérieurement au Triton. Les barres d'erreurs représentent les erreurs internes à 2σ.

4) Mesure de l'uranium et du radium par TIMS (Triton)

a) Mesure de l'uranium

L'échantillon purifié est repris dans 2,5 µL de HNO_3 1N. Un filament de rhénium est préparé avec un dépôt d'H_3PO_3 à 2% et de graphite sur lequel l'échantillon est déposé. Entre 50 et 100 ng d'U sont déposés sur le filament qui est ensuite placé dans le TIMS (Triton) pour être chauffé par le passage d'un courant électrique jusqu'à atteindre 1700-1900°C. La température du filament est ajustée pour obtenir un signal d'^{234}U situé entre 100 et 200 coups. La mesure des rapports $^{233}U/^{235}U$ et $^{234}U/^{235}U$ est effectuée en mono-collection dynamique sur compteur d'ions pendant 200 cycles de mesures. Le rapport $^{234}U/^{238}U$ est calculé en utilisant un rapport naturel $^{238}U/^{235}U$ égal à 137,88 (Steiger et Jäger, 1977). A chaque série de mesure, le standard

non spiké HU1 est mesuré pour vérifier que son rapport ($^{234}U/^{238}U$) est à l'équilibre, et ainsi valider la justesse des mesures (Figure A1-11). Les concentrations en uranium ont une incertitude de 0,7% à 2σ (reproductibilité externe) et les rapports ($^{234}U/^{238}U$) ont une incertitude de 0,5%.

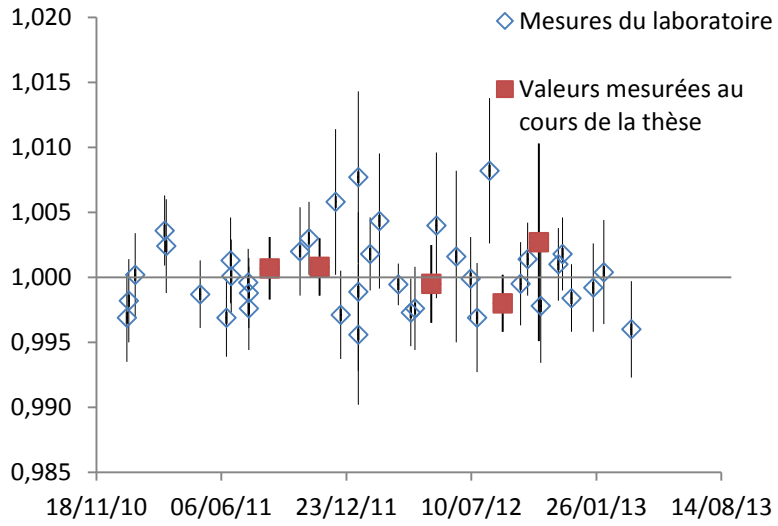


Figure A1-11 : Mesures du standard HU1 au TIMS au court de la thèse et dans les différentes séries dans le laboratoire.

b) Mesure du radium

L'échantillon purifié est repris dans 2,5 µL d'HNO_3 1N et déposé entre deux couches d'un activateur (Ta_2O_5) sur un filament de rhénium 99,98%. Environ 200 fg de Ra sont déposés sur le filament. Une fois placé dans le spectromètre à thermo-ionisation, le filament est chauffé par un courant électrique avec un pas de 50 $mA.min^{-1}$ jusqu'à 2200-3000 mA pour atteindre une température d'environ 1300°C. Cette opération permet d'éliminer les molécules organiques et de diminuer progressivement la quantité de baryum, un élément qui inhibe l'ionisation du radium. Le rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ est mesuré sur le compteur d'ions en mode dynamique sur 200 cycles de mesures. Le signal du ^{228}Ra étant l'élément limitant, il est enregistré entre 100 et 200 coups. Le spike est mesuré au cours de chaque série (voir §2). La concentration en radium est déterminée avec une incertitude de 1%.

5) Vérification des attaques acides

Afin de vérifier que l'attaque acide est complète, les données Th et U sont comparées avec celles issues de la fusion alcaline (Figure A1-12 et Figure A1-13). Il est important de noter que les concentrations en U et Th mesurées après fusion alcaline (mesurées par ICP-MS)

présentent des incertitudes plus importante que celles mesurées après attaque acide (mesurées par dilutions isotopiques suite aux attaques acides).

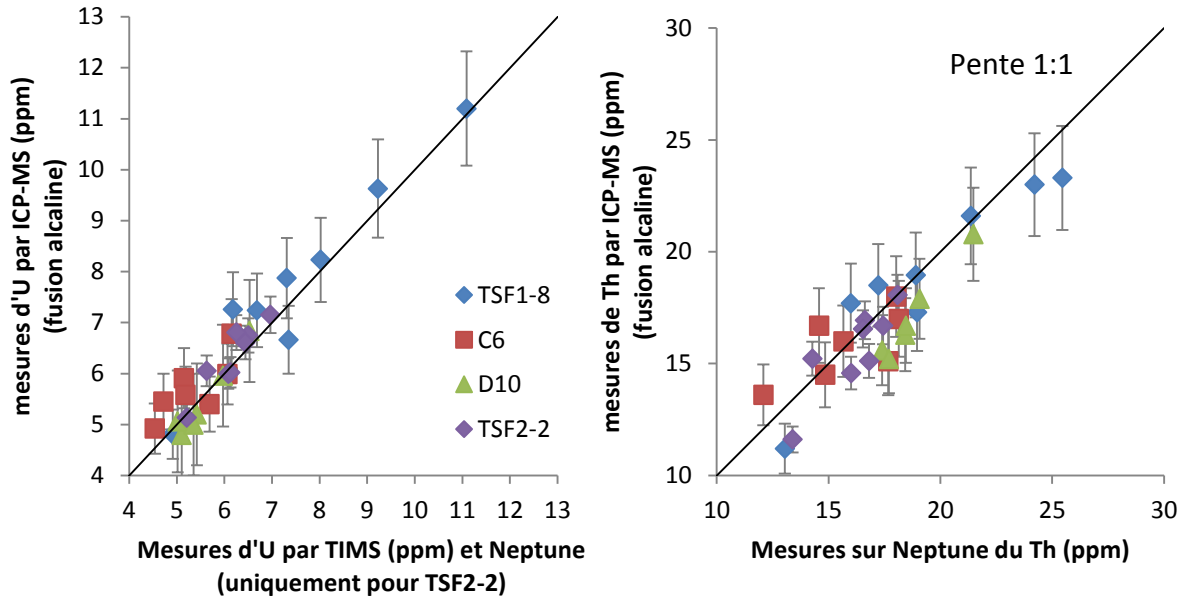


Figure A1-12 : Comparaison des mesures de Th et d'U après fusion alcaline (ICP-MS) et après attaques acides (TIMS et MC-ICPMS).

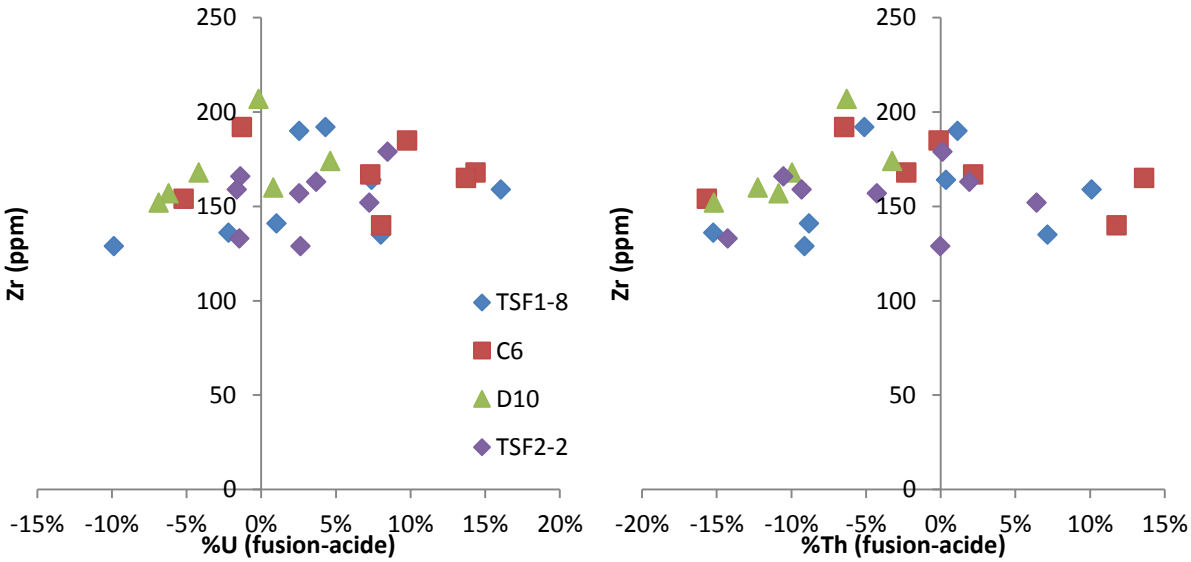


Figure A1-13 : Différences entre les mesures après fusion alcaline et attaque acide en fonction des teneurs en zirconium.

Les différences de mesures entre les fusions alcalines et les attaques acides, aussi bien pour l'U que le Th, sont réparties autour d'une droite de pente 1-1. Comparativement, la différence de mesure n'est en rien proportionnelle aux concentrations de Zr du sol. Le Zr est principalement contenu dans les zircons, minéraux résistants à l'attaque acide, mais la Figure A1-13 démontre qu'il n'y a aucune proportionnalité entre ces minéraux et les variations de

mesures suivant les attaques. Les attaques acides n'ont donc pas présenté de problème de dissolution.

6) Mesures par spectrométrie gamma

a) Principe

Les rayonnements gamma sont émis lors de la désexcitation d'un noyau fils issu d'une désintégration d'un noyau père. De même nature que la lumière, les rayonnements gamma sont des photons caractérisés par une longueur d'onde précise pour chaque élément, ce qui permet de caractériser l'origine de chaque rayonnement. Ils ont une énergie qui varie entre 10 keV et jusqu'à plus de 10 MeV.

Le détecteur du spectromètre est un cristal de germanium semi-conducteur soumis à un champ électrique. Dans les matériaux semi-conducteurs, le passage d'électrons de la bande de valence à celle de conduction est possible sous l'effet de particules ionisantes. Ce sont les photons issus du rayonnement gamma qui permettent dans ce cas d'apporter l'énergie nécessaire. A basses températures, ces électrons peuvent circuler sous l'action d'un champ électrique, induisant un courant électrique qui peut être mesuré. Afin de protéger le détecteur des émissions naturelles telles que celles issues du ^{40}K et du ^{222}Rn ou encore des rayonnements cosmiques, l'échantillon et le détecteur sont placés dans un château de plomb (Figure A1-14).

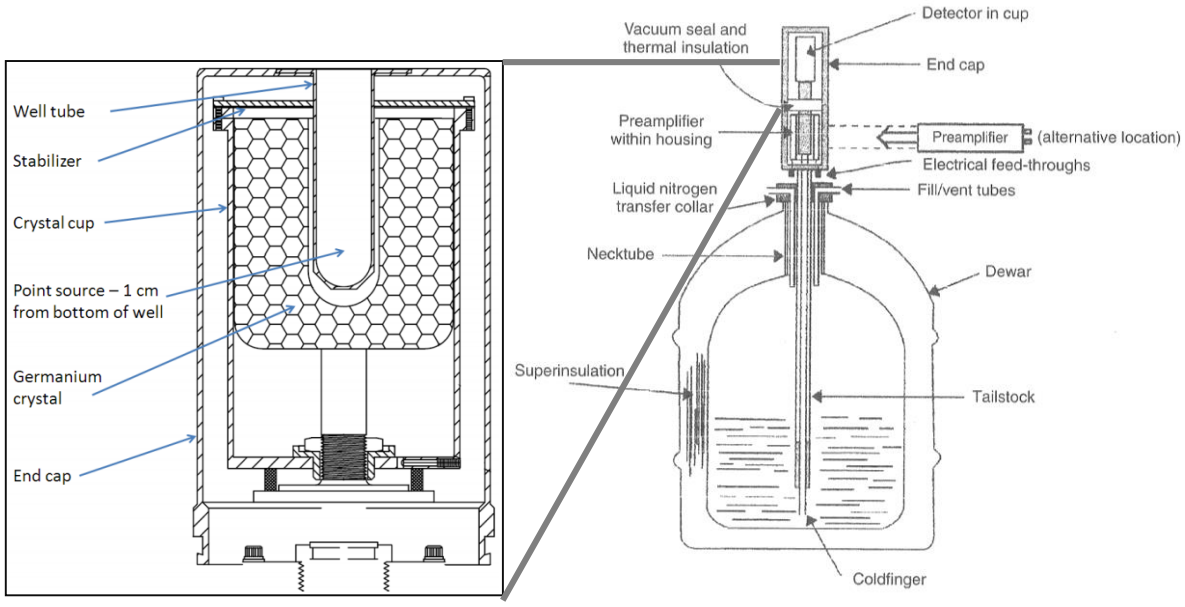


Figure A1-14 : Schéma d'un spectromètre gamma Ortec Ametek avec un détecteur puits de germanium.

b) Mesures

Les activités en (^{226}Ra), (^{228}Ra) et (^{228}Th) ont été mesurées avec un spectromètre Ortec-Ametek équipé d'un détecteur puits caractérisé par un bruit de fond bas. L'échantillon de sol broyé est placé dans un tube en polyéthylène ou en PETP pour être mesuré pendant environ une semaine. Suivant la matrice (caractérisée différentes densités et natures chimiques) le photon γ qui la traverse peut être plus ou moins atténué. Pour corriger ces interactions, un coefficient d'absorption est calculé selon le modèle d'Appleby *et al.* (1992) pour chaque longueur d'onde gamma considérée en fonction de la composition en éléments majeurs. Les coefficients d'atténuation des éléments majeurs utilisés pour ce calcul sont issus de Hubbel (1982). La courbe d'efficacité du détecteur est déterminée grâce à l'analyse de deux standards de roches volcaniques caractérisés précédemment (Condomines *et al.*, 1995). La concentration en ^{228}Ra est mesurée via l'^{228}Ac qui est à l'équilibre avec son isotope père (demi-vie de 6h). Pour déterminer la concentration en ^{226}Ra, la mesure de descendants peut être effectuée (^{214}Pb/^{214}Bi). Cependant, l'intermédiaire de ces descendants est le ^{222}Rn qui est un gaz qui peut s'échapper des tubes d'échantillons utilisés pour le comptage gamma. Des tubes en PETP, imperméables au Rn, peuvent être utilisés (De Corte *et al.*, 2004 ; Rihs *et al.*, 2011). La mesure peut être effectuée grâce au pic à 186,2 keV mais en le corrigeant par rapport au pic à 185,7 keV issu de l'^{235}U. Le bruit de fond est mesuré sur des durées équivalentes aux mesures d'échantillon et est soustrait aux spectrographes. Les mesures en ^{226}Ra déterminées par TIMS et par spectrométrie gamma dans les échantillons sont comparées pour valider les mesures issues de la spectrométrie gamma.

C. Caractérisations minéralogiques

1) Diffraction des rayons X

Afin de confirmer la nature des oxydes de Fer et Mn synthétisés (chapitre IV) et l'évolution des argiles au cours du traitement à l'eau oxygénée (chapitre IV), ces échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X. Pour cela, les échantillons (oxydes secs et argiles) sont légèrement broyés et déposés sur des lames de verres creusées (dépôts orientés) afin d'être introduits dans le diffractomètre. Les analyses sont été faites au LHyGeS sur un diffractomètre Brüker D5000 équipé d'une anti-cathode au cuivre et d'un monochromateur graphite (30 mA, 40 KeV, la rotation du goniomètre est de 0.02°/s). Les diffractogrammes RX ont été enregistrés

sur un intervalle de 3 à 65° (2θ). Cette méthode ne permet pas d'identifier avec certitude les phases minérales amorphes présentes en quantité inférieure à 5%.

2) Observations au microscope électronique à balayage (MEB)

Les oxydes de Fe et Mn synthétisés et les argiles ont été analysés au microscope électronique à balayage (MEB) avant et, le cas échéant, après extraction sélective ou traitement à l'eau oxygénée. Les échantillons ont été déposés préalablement sur des lames minces en verre puis recouverts d'une métallisation au carbone afin d'être observés. Le MEB utilisé est un Tescan Vega II équipé d'un module d'analyse aux rayons X Edax Pegasus.

Récapitulatif des analyses effectuées

	U	Th	Ra	^{228}Ra	Fe/Al/Mn	Majeurs	Traces
Opération	Attaque acide			Broyage		Fusion alcaline	
Fraction < 2 mm broyée	Triton ou Neptune*	Neptune*	Triton*	Compteur gamma		ICP-MS	ICP-AES
Opération	Extractions sélectives				Extractions sélectives		
Fraction < 2 mm non broyée	ICP-MS	ICP-MS			ICP-AES		

Tableau A1-3 : Analyses effectuées sur les sols totaux de Breuil. * : analyse isotopique.

	U*	Th*	Ra*	Fe/Mn	U/Th
Argiles commerciales	Analyse totale et attaque à l'eau oxygénée				Extraction sélective
	Triton	Neptune	Triton[a]		ICP-MS
Biotites du sol de Breuil	Attaque acide				Extraction sélective
	Neptune	Triton	Triton		ICP-MS
Oxydes Fe, Mn synthétiques				Extractions sélectives	Extractions sélectives et totale
				ICP-AES	ICP-MS[b]

Tableau A1-4 : Analyses effectuées sur les minéraux séparés (biotite, argiles) et oxydes synthétiques. [a] : pour certains échantillons, [b] : +Ba. * : analyse isotopique.

Annexe partie 2, résultats

A. Diffractogrammes RX des oxydes synthétiques

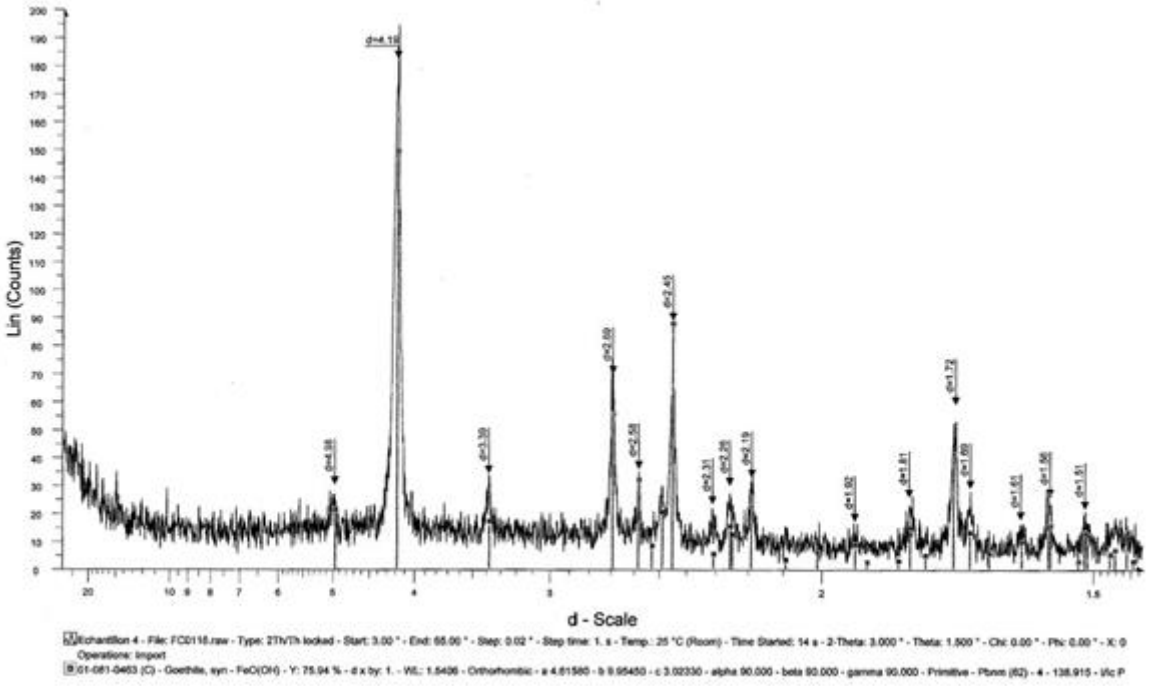


Figure A2-1 : Spectre RX de l'échantillon de goethite

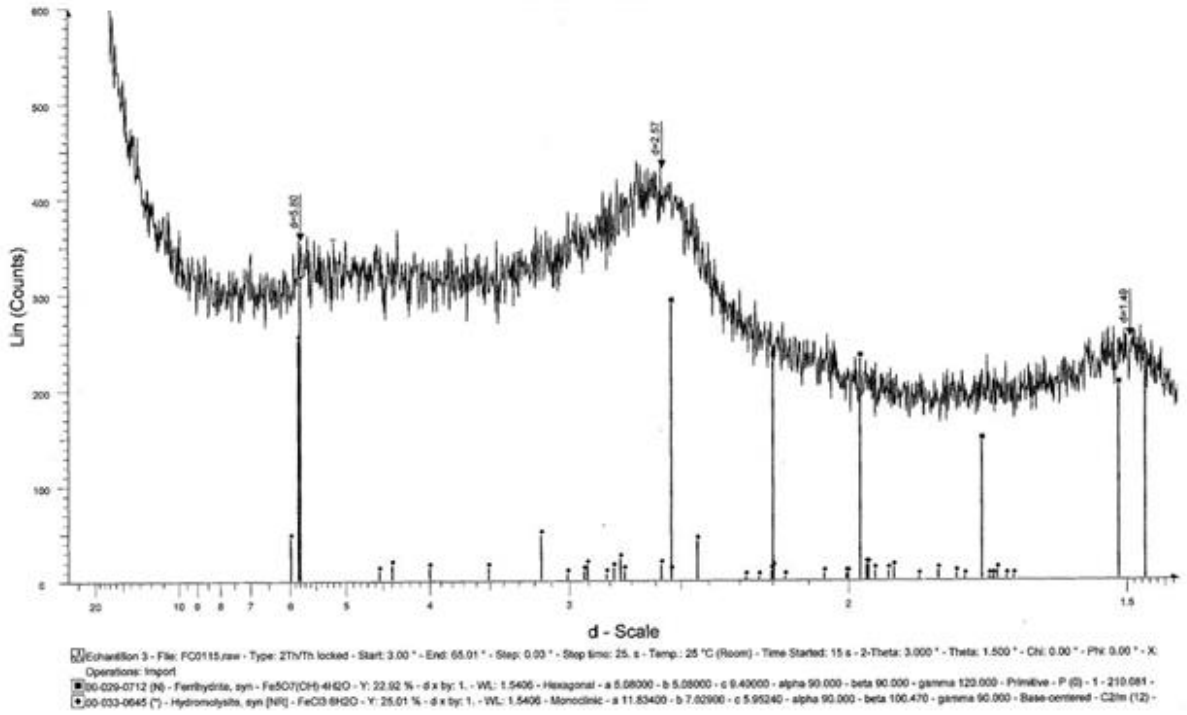


Figure A2-2 : Spectre RX de l'échantillon de ferrihydrite

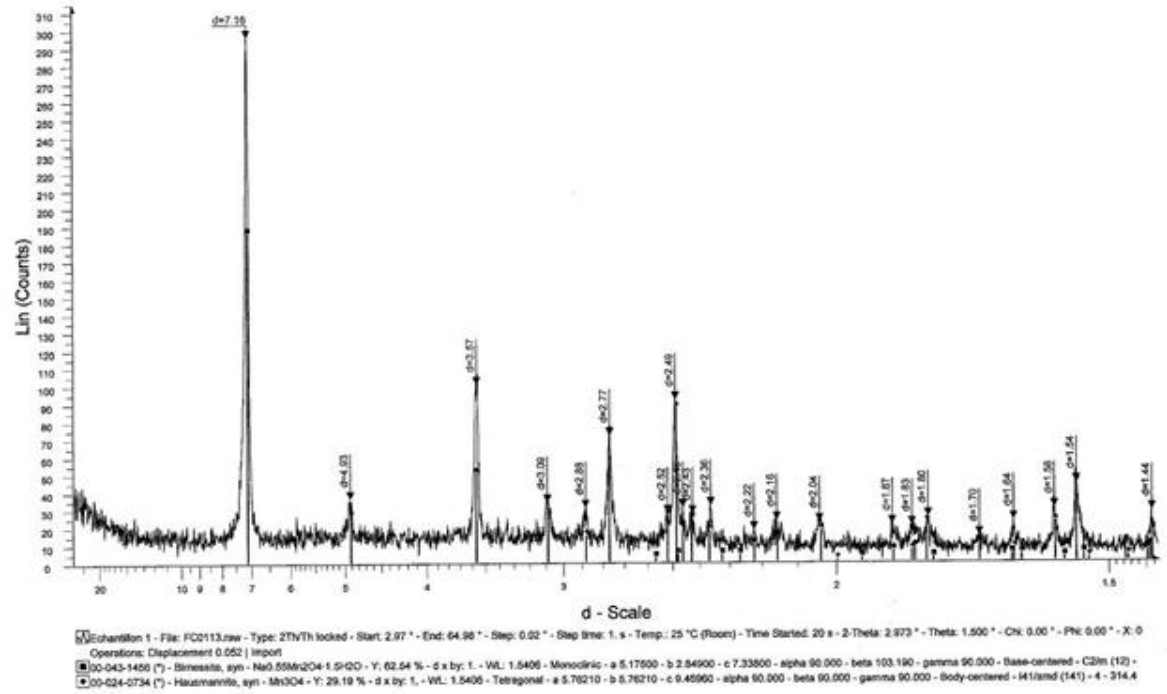


Figure A2-3 : Spectre RX de l'échantillon de birnessite

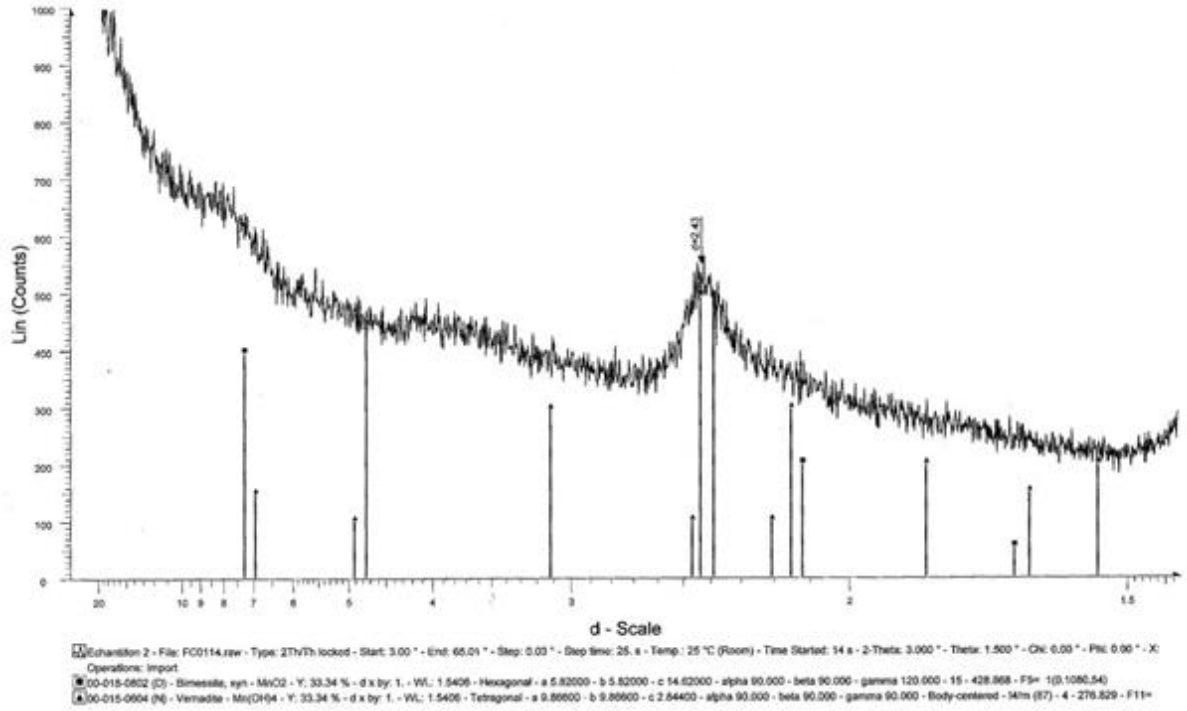


Figure A2-4 : Spectre RX de l'échantillon de δ-MnO_2

B. Tests d'extractions sur oxydes synthétiques

	Extraction			Eléments extraits					Taux d'extractions			
	Oxyde			**Ba**	**Th**	**U**	**Fe**	**Mn**	**Ba**	**Th**	**U**	**Fe**
					µg.l^{-1}		**mg.l^{-1}**			**%**		
Oxydes de fer	**Goethite**	Concentration attendue dans le cas d'une dissolution totale		6,91	3,70	1,94	2514	n.d.	100%	100%	100%	100%
	Ferrihydrite			4,08	5,04	4,22	2212	n.d.	100%	100%	100%	100%
	Goethite	$Mg(NO_3)_2$ pH 5	1 h	*-11,86*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*-172%*	n.d.	n.d.	0%
	Goethite		2 h	*-14,91*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*-216%*	n.d.	n.d.	0%
	Goethite		4 h	*-11,79*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*-171%*	n.d.	n.d.	0%
	Ferrihydrite		1 h	*-2,15*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*-31%*	n.d.	n.d.	0%
	Ferrihydrite		2 h	*3,32*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*48%*	n.d.	n.d.	0%
	Ferrihydrite		4 h	*11,77*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	*170%*	n.d.	n.d.	0%
	Goethite	HCl 1N	15min	1,97	0,92	0,54	0,30	n.d.	28,5%	24,8%	27,7%	0,012%
	Goethite		30min	2,17	0,95	0,53	0,38	n.d.	31,4%	25,8%	27,4%	0,015%
	Ferrihydrite		15min	0,54	2,45	3,02	sat.	n.d.	13,1%	48,6%	71,5%	/
	Ferrihydrite		30min	0,42	1,76	1,87	sat.	n.d.	10,4%	34,9%	44,4%	/
	Goethite	$H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$ pH 3,3	1 h	0,87	0,36	0,17	27,79	n.d.	12,5%	9,7%	8,9%	1,11%
	Goethite		2 h	0,97	0,38	0,18	20,73	n.d.	14,0%	10,2%	9,4%	0,82%
	Goethite		4 h	0,86	0,40	0,18	25,42	n.d.	12,4%	10,7%	9,4%	1,01%
	Ferrihydrite		1 h	0,32	0,82	0,93	564,0	n.d.	7,8%	16,2%	22,1%	25.50%
	Ferrihydrite		2 h	0,32	0,65	0,75	sat.	n.d.	7,8%	13,0%	17,8%	/
	Ferrihydrite		4 h	0,53	0,96	1,02	sat.	n.d.	13,0%	19,0%	24,2%	/
	Goethite	NOH_3 HCl 0,1 M pH 2,5	30min	0,65	0,08	0,12	13,80	n.d.	9,4%	2,1%	6,2%	0,55%
	Ferrihydrite		30min	0,21	0,00	0,11	17,08	n.d.	5,3%	0,0%	2,5%	0,77%

Tableau A2-1 : Extraction d'oxydes à 4mg/ml pour différents extractants. n.d. : non détecté

	Extraction			Eléments extraits					Taux d'extractions				
	Oxyde			**Ba**	**Th**	**U**	**Fe**	**Mn**	**Ba**	**Th**	**U**	**Mn**
				µg.l^{-1}			**mg.l^{-1}**			**%**		
Oxydes de manganèse	**δ-MnO_2**	Concentration attendue dans le cas d'une dissolution totale		24,45	1,39	1,39	n.d.	2260	100%	100%	100%	100%
	Birnessite			27,76	2,44	0,12	n.d.	2320	100%	100%	100%	100%
	δ-MnO_2	$Mg(NO_3)2$ pH 5	1 h	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	16,8	n.d.	n.d.	n.d.	0,7%
	δ-MnO_2		2 h	*-71,73*	n.d.	n.d.	n.d.	14,8	*-123%*	n.d.	n.d.	0,7%
	δ-MnO_2		4 h	*-74,68*	n.d.	n.d.	n.d.	10,0	*-293%*	n.d.	n.d.	0,4%
	Birnessite		1 h	*-73,25*	n.d.	n.d.	n.d.	32,2	*-269%*	n.d.	n.d.	1,4%
	Birnessite		2 h	*-63,69*	n.d.	n.d.	n.d.	43,5	*-264%*	n.d.	n.d.	1,9%
	Birnessite		4 h	*-29,99*	n.d.	n.d.	n.d.	45,7	*-229%*	n.d.	n.d.	2,0%
	δ-MnO_2	HCl 1N	15min	2,08	0,01	0,72	n.d.	62,4	9%	1%	52%	2,8%
	δ-MnO_2		30min	3,81	0,02	0,94	n.d.	17,6	16%	2%	68%	0,8%
	Birnessite		15min	3,07	1,27	0,03	n.d.	498,6	11%	52%	27%	21,5%
	Birnessite		30min	7,53	3,21	0,06	n.d.	106,1	27%	132%	49%	4,6%
	δ-MnO_2	$H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$ pH 3,3	1h	6,97	0,34	0,46	n.d.	674,0	28%	25%	33%	30%
	Birnessite		1h	8,77	1,11	0,05	n.d.	577,0	32%	46%	38%	27%

Tableau A2-1 (suite): Extraction d'oxydes à 4mg/ml pour différents extractants. n.d. : non détecté

Oxyde	Concentration mesurées ($\mu g.g^{-1}$)			Concertations attendues ($\mu g.g^{-1}$)			Pourcentages extraits		
	Ba	Th	U	Ba	Th	U	Ba	Th	U
Goethite	0,09	0,22	0,11	1,45	0,63	0,34	6%	35%	32%
Ferrihydrite	0,08	0,81	0,82	0,2	0,89	0,85	40%	91%	96%
δ-MnO_2	3,31	0,22	0,24	14,91	0,63	0,68	22%	35%	36%
Birnessite	4,08	0,46	0,01	7,1	0,61	0,03	57%	75%	42%

Tableau A2-2 : Extraction à l'oxalate pour une concentration oxyde/extractant de 1g/ml, avec les teneurs en Ba, Th et U d'oxydes recalculés en 2012.

Oxyde	Extraction	Elements extraits ($\mu g.g^{-1}$)			Elément attendus pour une extraction à 100% ($\mu g.g^{-1}$)			Pourcentage d'extraction		
		Ba	Th	U	Ba	Th	U	Ba	Th	U
Goethite	$H_2C_2O_4/(NH_4)_2C_2O_4$ à 80 °C	0.01	0.36	0.12	1.45	0.63	0.34	0%	57%	34%
Ferrihydrite		0.42	0.44	0.42	0.20	0.89	0.85	210%	50%	50%
δ-MnO_2		4.24	0.18	0.25	14.91	0.63	0.68	28%	29%	37%
Birnessite		4.77	0.43	0.00	7.10	0.61	0.03	67%	70%	0%
Goethite	Hydroxylamine/ Acide acétique à chaud	0.32	0.47	0.09	1.45	0.63	0.34	22%	75%	26%
Ferrihydrite		0.01	0.75	0.63	0.20	0.89	0.85	6%	85%	74%

Tableau A2-3 : Extraction à l'oxalate à chaud et à l'hydroxylamine à chaud pour une concentration oxyde/extractant de 1g/ml.

Biotites et extraction	Elements extraits ($\mu g.g^{-1}$)			Elément attendus pour une extraction à 100% ($\mu g.g^{-1}$)			Pourcentage d'extraction		
	Th	U	Mg	Th	U	Mg	Th	U	Mg
Biotite Breuil Chaud	12.04	3.30	257	102.26	30.34	25.10^3	12%	11%	1%
Biotite Bancroft* Chaud	n.d	n.d	58	148.00	45.00	81.10^3	0%	0%	0.1%
Biotite Breuil Froid	4.01	0.59	107	102.26	30.34	25.10^3	4%	2%	0.4%
Biotite Bancroft* Froid	n.d	n.d	2.57	148.00	45.00	81.10^3	0%	0%	0%

Tableau A2-4 : Extraction des éléments Th, U et Mg des biotites du site de Breuil et de Bancroft grâce à une solution d'oxalate à chaud et à froid. Pourcentage d'extraction de ces éléments comparativement aux teneurs initiales des biotites. * Données initiales d'après Gilkes *et al.* (1979).

C. Analyses dispersives en énergie EDX des argiles tests

Argile	Etat	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Y_2O_3	P_2O_5	S	K_2O	CaO	BaO	TiO_2	La_2O_3	Ce_2O_3	FeO	Al_2O_3/SiO_2	Total
Kaolinite	Pure	0.46	0.07	45.99	51.73	1.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.89	99.98
		0.26	0.09	46.82	51.62	0.86	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.91	100.00
		0.28	0.11	44.80	51.19	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95	0.09	0.16	0.82	0.88	100.00
																0.89	
	Après traitement	0.23	0.00	45.95	53.82	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.85	100.00
		0.00	0.00	46.59	53.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	100.00
																0.86	
Illite	Pure	0.15	4.73	23.56	55.08	0.21	0.22	0.02	6.89	1.08	0.00	0.57	0.16	0.16	7.16	0.43	99.99
		0.16	4.81	24.16	55.51	0.00	0.00	0.00	6.84	1.01	0.00	0.62	0.00	0.00	6.90	0.44	100.01
		0.14	4.61	24.54	56.04	0.00	0.00	0.00	6.44	0.61	0.00	0.20	0.00	0.00	7.41	0.44	99.99
																0.43	
	Après traitement	0.08	4.93	25.56	59.71	0.00	0.15	0.00	1.45	0.53	0.00	0.15	0.00	0.00	7.44	0.43	100.00
		0.18	4.62	24.40	56.29	0.00	0.43	0.00	5.39	1.32	0.00	0.48	0.00	0.00	6.89	0.43	100.00
																0.43	
Montmorillonite	Pure	2.62	3.83	24.51	63.78	0.36	0.00	0.22	0.22	0.93	0.00	0.10	0.06	0.17	3.19	0.38	99.99
		2.05	2.61	14.48	35.15	0.00	0.22	0.03	0.00	0.46	0.00	0.28	0.00	0.00	44.72	0.41	100.00
		0.40	1.29	2.65	6.15	0.90	0.00	0.02	0.00	84.78	0.21	0.00	0.00	0.00	3.60	0.43	100.00
																0.41	
	Après traitement	1.28	3.50	24.19	65.79	0.28	0.00	0.00	0.07	0.54	0.00	0.47	0.00	0.00	3.89	0.37	100.01
		2.17	3.01	17.39	45.87	0.00	0.00	2.11	0.00	1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	27.58	0.38	100.00
																0.37	

Tableau A2-5 : Mesures en éléments majeurs des argiles déterminées par RDX (en pourcentage d'oxydes, sans prise en compte des impuretés relevées).

Argile	Etat	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Y_2O_3	P_2O_5	S	K_2O	CaO	BaO	TiO_2	La_2O_3	Ce_2O_3	FeO	Total
Kaolinite	Oxyde de titane	0.24	0.00	31.09	32.32	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	31.02	1.22	1.37	2.56	100.01
	Oxyde de titane	0.17	0.10	33.47	35.13	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	27.43	0.94	0.87	1.35	100.00
	Monazite ?	0.21	0.00	46.03	17.51	2.87	18.83	0.58	0.00	1.03	0.00	0.25	4.33	7.83	0.53	100.00
Illite	Felspath K ?	0.17	0.95	20.22	61.45	0.26	0.00	0.00	13.12	0.42	0.00	0.04	0.00	0.00	3.36	99.99
	Barytine	0.56	2.65	11.74	23.12	0.15	0.07	8.68	1.96	0.33	42.68	4.92	1.01	0.00	2.12	99.99
	Oxyde de titane	0.21	1.36	6.19	13.01	0.00	0.19	0.00	1.16	0.60	0.00	69.87	3.05	2.56	1.80	100.00
Montmorillonite	Oxyde de fer	1.75	3.45	21.97	61.28	0.44	0.00	0.03	0.36	1.01	0.00	0.32	0.22	0.19	8.98	100.00
	Oxyde de baryum : barytine	0.81	0.37	2.17	11.94	8.29	0.00	17.63	0.11	0.83	55.84	0.90	0.89	0.00	0.23	100.01
	Pyrite	0.49	0.74	3.16	7.79	0.00	0.20	34.81	0.00	0.59	0.00	0.00	0.09	0.00	52.13	100.00
	Pyrite	0.67	0.95	5.48	12.41	0.00	0.10	27.95	0.00	0.40	0.00	0.03	0.46	0.00	51.54	99.99

Tableau A2-6 : Mesures en éléments majeurs et traces des différentes impuretés relevées à la surface des argiles (en pourcentage d'oxydes).

D. Diffractogramme RX des argiles tests

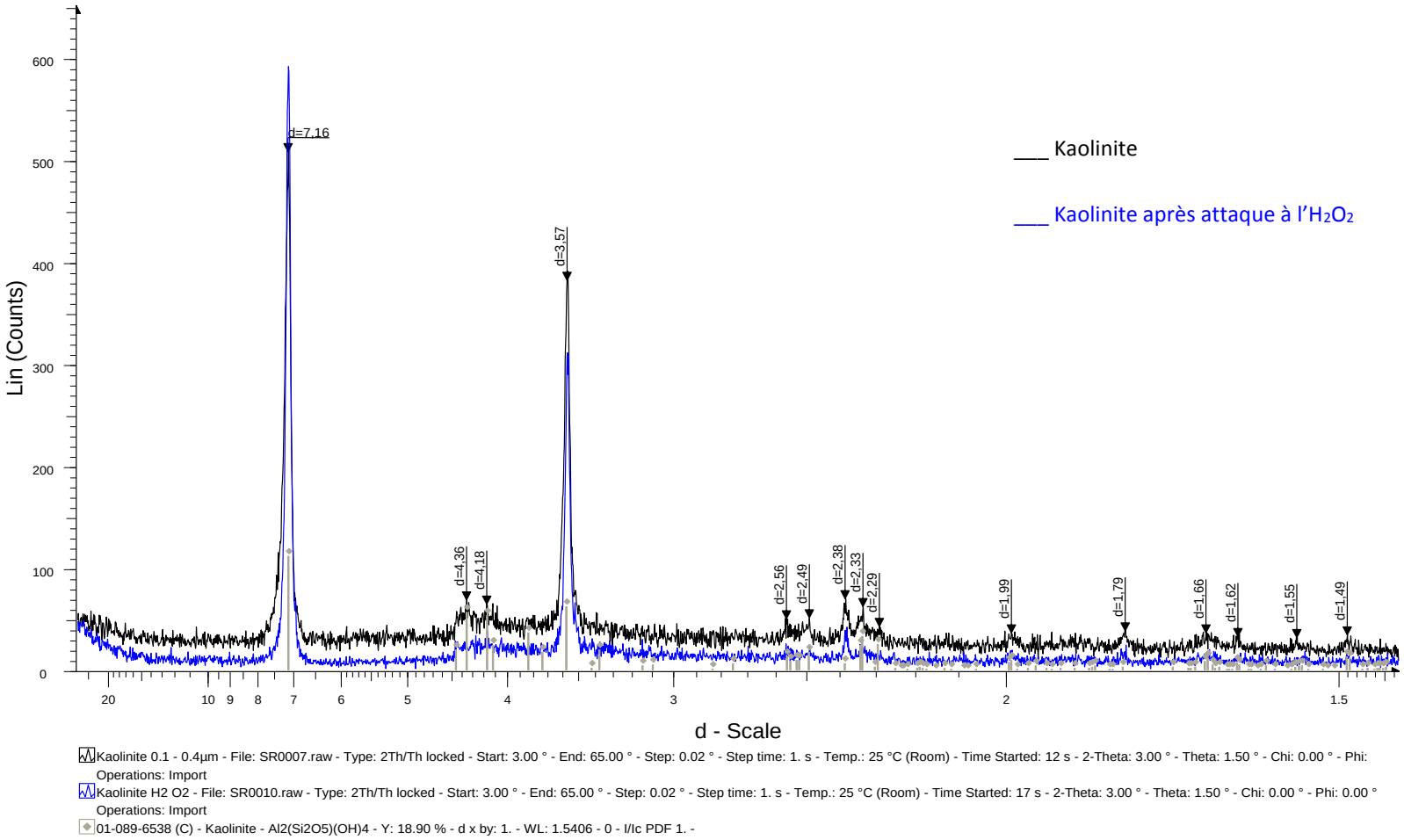


Figure A2-5 : Diffractogramme RX de la kaolinite avant et après traitement à l'eau oxygénée.

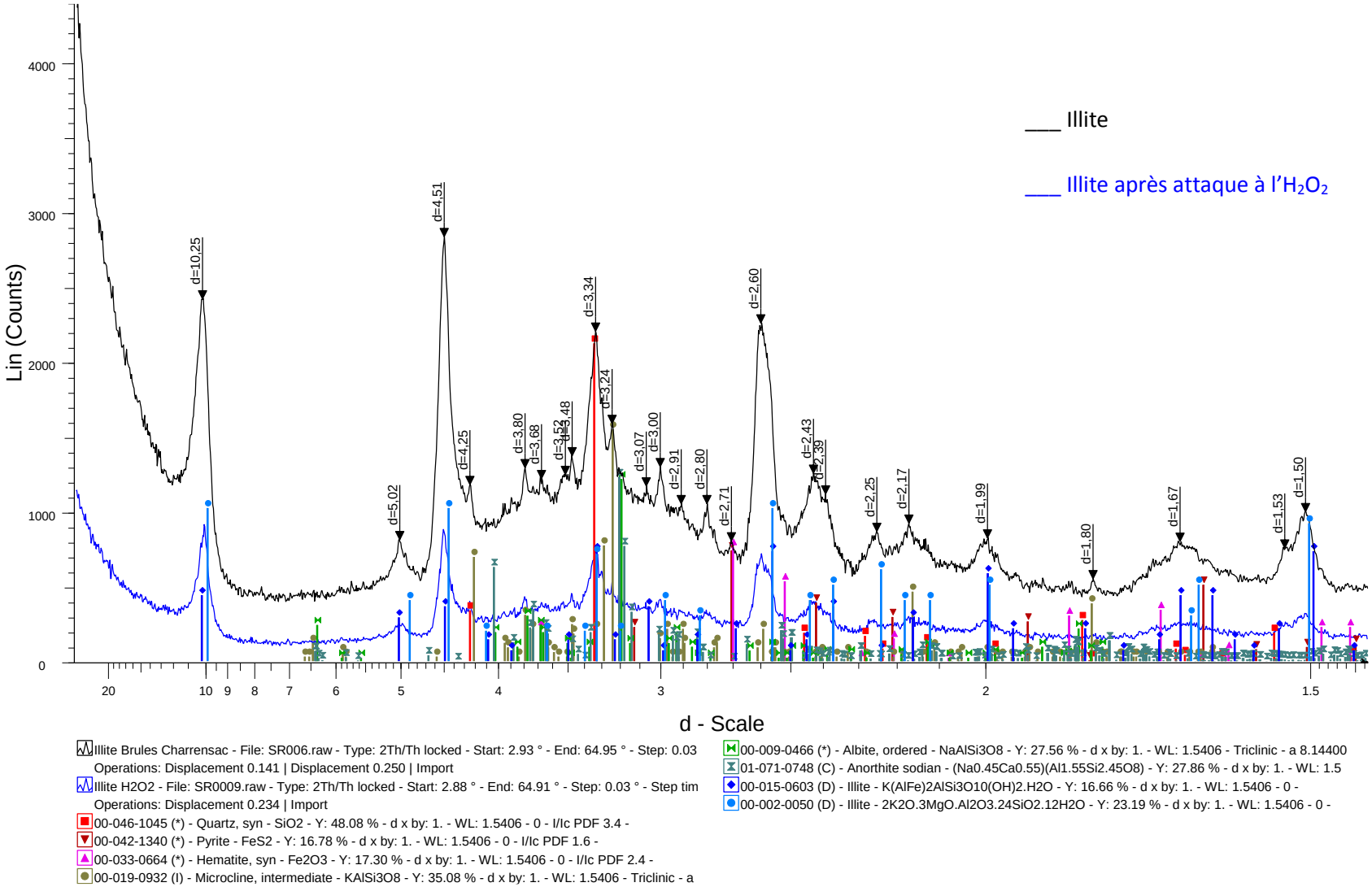


Figure A2-6 : Diffractogramme RX de l'illite avant et après traitement à l'eau oxygénée.

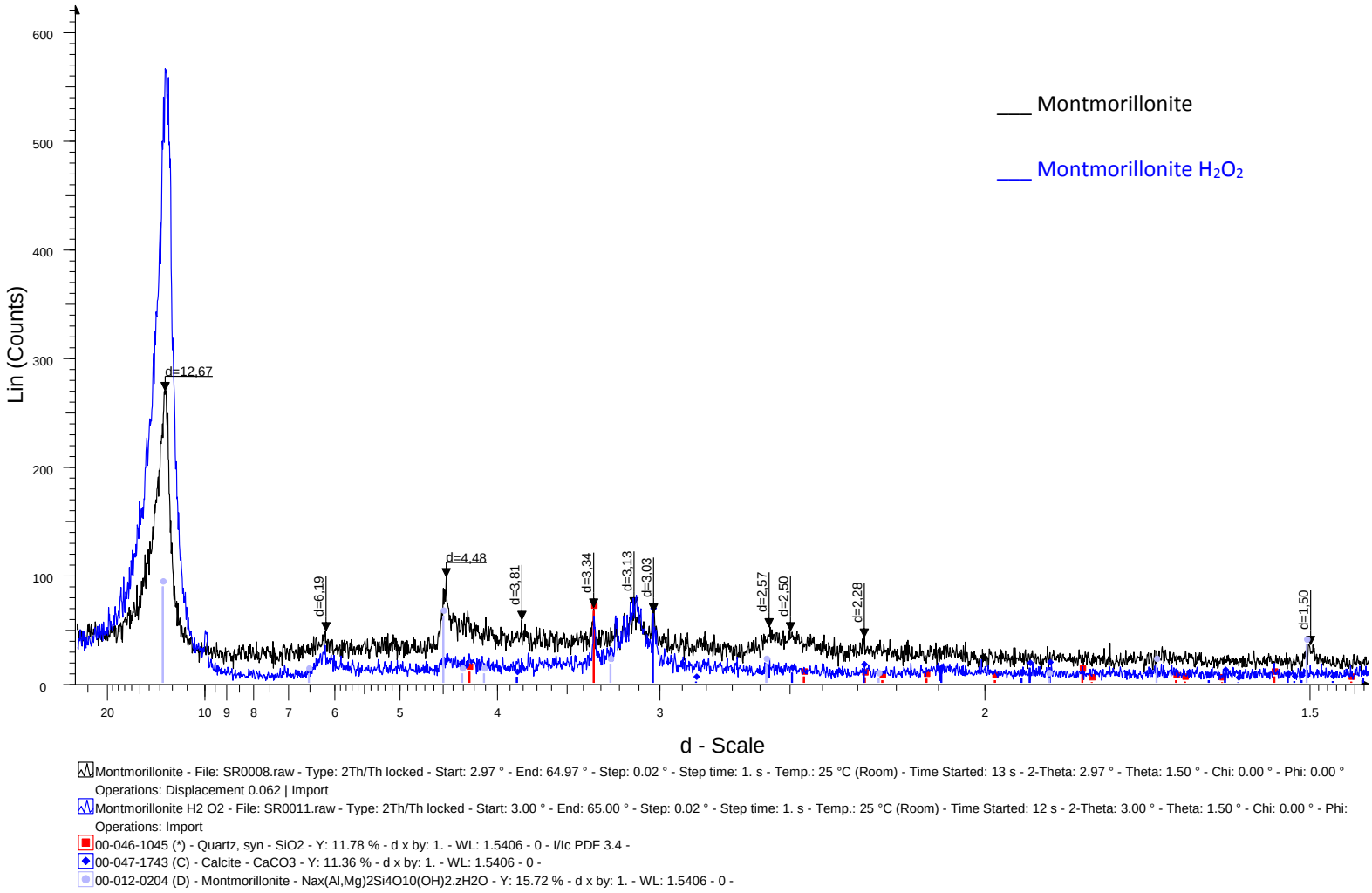


Figure A2-7 : Diffractogramme RX de la montmorillonite avant et après traitement à l'eau oxygénée.

E. Analyses des solutions d'extraction du profil N-Fg

	Horizon	Concentration Sol total	Extraction échangeables	Extraction oxalate 1	Extraction oxalate 2	Extraction oxalate 3	Extraction échangeables	Extraction oxalate 1	Extraction oxalate 2	Extraction oxalate 3
	N-Fg			µg.g-1				Pourcentage		
U	10-15 cm	5.63	0.03	0.49	0.15	0.21	0.5%	8.8%	2.6%	3.8%
	15-25 cm	6.08	0.02	0.41	0.15	0.21	0.3%	6.7%	2.4%	3.4%
	25-40 cm	6.13	0.02	0.41	0.14	0.23	0.3%	6.7%	2.3%	3.8%
	40-55 cm	6.50	0.02	0.36	0.10	0.25	0.3%	5.6%	1.5%	3.9%
	85-100 cm	6.97	0.02	0.35	0.17	0.17	0.3%	5.0%	2.4%	2.5%
Th	10-15 cm	14.28	0.10	0.97	0.35	0.64	0.7%	6.8%	2.5%	4.5%
	15-25 cm	16.81	0.04	0.70	0.35	0.65	0.3%	4.1%	2.1%	3.9%
	25-40 cm	16.01	0.04	0.65	0.33	0.80	0.2%	4.1%	2.1%	5.0%
	40-55 cm	16.62	0.03	0.53	0.22	0.94	0.2%	3.2%	1.3%	5.7%
	85-100 cm	18.08	0.03	0.39	0.37	0.02	0.1%	2.2%	2.1%	0.1%

Tableau A2-7 : Teneurs en U et Th extraits par les différentes méthodes d'extraction en µg.g-1 de sol puis en pourcentage par rapport au sol total.

Adrien GONTIER

Quantification de l'altération dans les sols par les déséquilibres radioactifs
Approche sur sol total et phases minérales séparées

Résumé

Ce travail porte sur l'utilisation les déséquilibres radioactifs dans les échantillons de sols totaux, et des fractions minérales séparées. Les objectifs étaient d'évaluer: 1) l'impact d'un changement de végétation et de la granulométrie de la roche mère dans les sols sur les déséquilibres, 2) les phases minérales secondaires capables d'enregistrer des informations temporelles, et leur séparation chimique et 3) l'information temporelle portée par les minéraux primaires. Ce travail a mis en évidence sur le site de Breuil-Chenue que les couches les plus profondes du sol (< 40cm) ne montrent pas d'impact de la végétation ou de la granulométrie de la roche mère sur les déséquilibres radioactifs. Les faibles vitesses de production du sol (~1-2 mm/ka) obtenues reflètent la très faible érosion physique affectant ce site situé sur un plateau. La seconde partie de ce travail a permis d'identifier un protocole permettant d'extraire les oxydes de fer sans création de fractionnement chimique. Enfin, l'analyse de biotites d'un profil du même site a montré que les déséquilibres U/Th permettaient de déterminer de façon indépendante les vitesses d'altération in situ des minéraux dans les sols.

Determination of soil weathering rates with U-Th series disequilibria
Approach on bulk soil and selected mineral phases

Abstract

The aim of the present study was to evaluate weathering and soil formation rates using U-Th disequilibria in bulk soil or separated minerals. The specific objectives of this work were to evaluate the use of U-Th chronometric tools 1) regarding the impact of a land cover change and the bedrock characteristics 2) in selected secondary mineral phases and 3) in primary minerals. On the Breuil-Chenue (Morvan) site, no vegetation effect neither a grain size effect was observed on the U-Th series in the deepest soil layers (< 40cm). The low soil production rate (1-2 mm/ka) is therefore more affected by regional geomorphology than by the underlying bedrock texture. In the second part of this work, based on a thorough evaluation of different technics, a procedure was retained to extract Fe-oxides without chemical fractionation. Finally, the analysis of biotites hand-picked from one of the studied soil profile showed that U- series disequilibria allow to independently determinate the field-weathering-rate of minerals.