



HAL
open science

Les séries radioactives de l'uranium dans les sédiments de la Gandak (Himalaya) : de la roche total aux analyses in situ sur les minéraux séparés

Clio Bosia

► To cite this version:

Clio Bosia. Les séries radioactives de l'uranium dans les sédiments de la Gandak (Himalaya) : de la roche total aux analyses in situ sur les minéraux séparés. Géochimie. Université de Strasbourg, 2016. Français. NNT : 2016STRAH003 . tel-01442327

HAL Id: tel-01442327

<https://theses.hal.science/tel-01442327>

Submitted on 20 Jan 2017

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.

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

Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) - UMR 7517

THÈSE

Présentée par

Clio BOSIA

Soutenue le : **2 mai 2016**

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

Discipline/ Spécialité : Géochimie – Chimie de l'environnement

**Les séries radioactives de l'uranium dans les
sédiments de la rivière Gandak (Himalaya) :
de la roche totale aux analyses *in situ* sur les
minéraux séparés**

THÈSE dirigée par :

M. CHABAUX François

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme. REISBERG Laurie

Directrice de recherches, CRPG Nancy

M. POITRASSON Franck

Directeur de recherches, GET Toulouse

EXAMINATEURS :

Mme. VIGIER Nathalie

Chargée de recherche, LOV Villefranche-sur-Mer

M. GALY Albert

Professeur, CRPG Nancy

Se ti é nato il gusto di scoprire,
non potrai che sentire il bisogno di andare piú in là.

Walter Bonatti

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des séries radioactives de l'uranium dans les sédiments et les minéraux de la rivière Gandak (Himalaya) et s'inscrit dans la continuité des travaux menés à Strasbourg, afin de mieux comprendre le comportement des radionucléides pendant le processus d'altération. L'analyse de sédiments totaux et de différentes fractions granulométriques a montré que la variabilité U-Th des sédiments est contrôlée par l'évolution de leur composition minéralogique et granulométrique, plutôt que par le processus d'altération. Les variations U-Th sont liées au tri granulométrique de phases mineures très concentrées en U et Th qui opère, par ségrégation hydraulique, au cours du transfert des sédiments dans la plaine alluviale. Cette conclusion remet en question les temps de transfert des sédiments dans la plaine alluviale himalayenne estimés dans les travaux antérieurs. L'étude de fractions minérales pures montre que la mobilité des radionucléides est affectée par des processus d'échange entre les différents minéraux, avec dans les zircons un appauvrissement en ^{230}Th , enrichi au contraire dans plusieurs minéraux. En plus, les silicates argileux sont enrichis en ^{226}Ra . Si les mécanismes de gain varient en fonction de l'espèce minérale et du nucléide considéré, la perte observée pour le zircon suggère que le processus est très récent, d'au maximum 2000 ans. L'approche développée au cours de cette étude d'analyse de profils *in situ* par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a permis de mieux comprendre la systématique U-Th-Ra dans les minéraux. Les résultats obtenus sur les monazites confirment l'enrichissement en ^{230}Th observés pour plusieurs minéraux et indiquent que ^{230}Th est localisé principalement à la surface des grains. L'analyse de zircons montre une perte importante en Th et Pb dans la couche externe du minéral, qui semble indiquer une mobilité préférentielle de ^{232}Th au cours de l'altération. Les mesures par SIMS confirment aussi la perte de ^{230}Th dans les zircons, bien que le mécanisme en cause soit encore difficile à comprendre précisément.

Mots clés : séries radioactives de l'U, altération, transfert sédimentaire, Himalaya, sédiments, minéraux, analyses *in situ*, SIMS.

Abstract

This work focuses on the study of the U-decay series in the sediments and minerals of the Gandak river (Himalaya). Following previous studies conducted in Strasbourg, this work aims to better constraint the behavior of radionuclides during weathering processes. The analysis of total sediments and several grain-size fractions showed that the U-Th variability observed for the Himalayan sediments is controlled by their mineralogical and grain-size evolution, rather than by the weathering process itself. The U-Th variations are due to the grain-size sorting of minor mineral phases highly enriched in U and Th, produced by the hydraulic segregation of sediments during their transport along the alluvial plain. This conclusion calls into question the transfer timescales of sediments in the Himalayan alluvial plains estimated by previous works. The study of several pure mineral fractions highlighted that radionuclides mobility is affected by exchange processes between the minerals, with a significant depletion of ^{230}Th in zircon and an enrichment in several mineral phases. In addition, phyllosilicate minerals are enriched in ^{226}Ra . The accumulation mechanisms vary according to the considered mineral phase and the nuclide. Nevertheless, ^{230}Th depletion observed for zircons suggests that the process is very recent, up to 2000 years. The approach developed during this study to analyze *in situ* profiles in mineral grains by secondary ionization mass spectrometry (SIMS) allowed to better constrain the U-Th-Ra variations observed for the mineral phases. The results on the monazites confirm ^{230}Th enrichment observed for several minerals, revealing that ^{230}Th is mainly located at the surface of the grains. The zircon analysis shows a significant loss of Th and Pb in the external layer of the grain, suggesting a preferential mobility of Th during weathering. Furthermore, while the mechanism is not clear yet, SIMS profiles also confirm ^{230}Th depletion in zircons.

Key words: U-decay series, weathering, sediment transfer, Himalaya, sediments, minerals, *in situ* analysis, SIMS

Table des matières

RESUME	I
ABSTRACT	II
INTRODUCTION	1
1.1 ALTERATION ET TRANSPORT DES SEDIMENTS	3
1.2 LE TRANSFERT SEDIMENTAIRE : APPROCHES ET CONTRAINTES TEMPORELLES	6
1.3 LES SERIES ISOTOPIQUES DE L'URANIUM : PRINCIPES ET APPLICATIONS	8
1.3.1 ORIGINE DES FRACTIONNEMENTS ELEMENTAIRES ET ISOTOPIQUES	10
I. Fractionnement dû à la désintégration radioactive : l'effet de recul- α	11
II. Fractionnement dû aux propriétés chimiques des radionucléides en solution	12
a. Uranium	13
b. Thorium	14
c. Radium	16
1.3.2 APPLICATIONS DES DESEQUILIBRES U-TH-RA AU PROCESSUS D'ALTERATION	16
I. Etude des mécanismes d'altération dans les sols	17
II. Etude de la durée d'altération des sédiments dans les bassins alluviaux	18
1.4 PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	20
LE SYSTEME HIMALAYEN	23
2.1 CARACTERES PHYSIQUES	25
2.1.1 MORPHOLOGIE	25
2.1.2 CLIMAT	27
2.1.3 HYDROLOGIE	28
2.2 CARACTERES GEOLOGIQUES	30
2.2.1 FORMATION	30
2.2.2 STRUCTURE	31
2.3 LES SEDIMENTS HIMALAYENS	35
2.3.1 DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE	35
2.3.2 CARACTERISTIQUES MINERALOGIQUES ET GEOCHIMIQUES	36
STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	41
3.1 LOCALISATION DES ECHANTILLONS	43
3.2 TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE	47

METHODES	49
4.1 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS	51
4.1.1 SEPARATION DES FRACTIONS MINERALES ET GRANULOMETRIQUES	51
4.1.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS	55
4.1.3 MISE EN SOLUTION	57
I. Fusion alcaline	57
II. Digestion acide	58
a. La qualité de la dissolution	59
b. Reproductibilité des données U-Th	64
4.1.4 SEPARATION ET PURIFICATION CHIMIQUE	66
4.1.5 CONCLUSIONS MAJEURES	66
4.2 ANALYSES ELEMENTAIRES	69
4.2.1 CONCLUSIONS MAJEURES	72
4.3 ANALYSES ISOTOPIQUES	73
4.3.1 MESURE DES CONCENTRATIONS EN U, Th ET RA PAR DILUTION ISOTOPIQUE	73
4.3.2 MESURE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES PAR MC-ICP-MS	74
I. Uranium	75
II. Thorium	76
III. Néodyme	78
4.3.3 MESURE DE RAPPORTS ISOTOPIQUES PAR TIMS	80
I. Radium	80
II. Strontium	82
III. Uranium	83
4.3.4 LA QUALITE DES DONNEES : EVALUATION DE LA CONTAMINATION	85
4.3.5 CONCLUSIONS MAJEURES	86

LES EFFETS DE LA SEGREGATION HYDRAULIQUE SUR LES SERIES RADIOACTIVES DE L'URANIUM **89**

ORIGIN OF U-TH-RA VARIATIONS IN THE GANDAK RIVER SEDIMENTS

ABSTRACT	91
1. INTRODUCTION	92
2. SAMPLING LOCATION AND ANALYTICAL METHODS	94
2.1 SAMPLING LOCATION	94
2.2 SAMPLE PREPARATION AND ANALYTICAL TECHNIQUES	96
2.2.1 Grain size and mineralogical analyses	96
2.2.2 Elemental and isotopic analyses	96
I. Major and trace elements analysis	97
II. Isotopic analysis	97
3. DISSOLUTION PROCEDURE AND REPRODUCIBILITY OF U-TH DATA	103
3.1 THE DIGESTION PROCEDURES	104
3.1.1 Alkaline fusion	104
3.1.2 Acid digestion procedure in Savillex® beakers	104
3.1.3 Acid digestion procedure in screw-sealed BOLA® beakers	104

3.2	COMPARISON OF U AND TH CONCENTRATIONS	105
3.3	ISOTOPIC AND U-TH-RA DISEQUILIBRIUM REPRODUCIBILITY	106
4.	MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL VARIATIONS OF THE GANDAK SEDIMENTS	109
5.	DISCUSSION	113
5.1	ORIGIN OF THE VARIATIONS OF U-SERIES AND TH NUCLIDES IN RIVER SEDIMENTS	113
5.1.1	Mineralogical control of U and Th budget of the Gandak sediments	113
5.1.2	Origin of the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria	115
5.2	IMPLICATIONS: U AND TH SYSTEMATIC TO CONSTRAIN SEDIMENTS TRANSFER TIME	117
6.	CONCLUSIONS	120
	ANNEXES	123

	LES SERIES RADIOACTIVES DE L'URANIUM DANS LES MINERAUX SEDIMENTAIRES	127
--	---	------------

	PARTIE A : ETUDE DES SERIES RADIOACTIVES DE L'URANIUM DANS LES MINERAUX	129
--	--	------------

DIFFERENTIAL MINERAL WEATHERING IN THE HIMALAYAN SEDIMENTS (GANDAK RIVER): AN APPROACH BASED ON THE U RADIOACTIVE SERIES

1.	INTRODUCTION	132
2.	STUDIED AREA AND SAMPLE CHARACTERISTICS	134
3.	METHODS	136
3.1	SAMPLE PREPARATION AND MINERAL SEPARATION	136
3.2	ANALYTICAL TECHNIQUES	136
3.2.1	Digestion procedures	136
3.3	ELEMENTAL AND ISOTOPIC ANALYSIS	137
3.3.1	Major and trace elements analysis	137
3.3.2	Isotopic analysis	137
4.	RESULTS	139
4.1	MINERALOGY	139
4.2	U-TH-RA DATA	139
4.3	REPRODUCIBILITY OF U-SERIES DATA	142
5.	DISCUSSION	146
5.1	MINERAL CONTROL ON U-SERIES SYSTEMATIC OF THE HIMALAYAN SEDIMENTS	147
5.1.1	U and Th concentrations and ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) activity ratios	149
5.1.2	^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra isotope systematics	150
5.2	U-TH-RA MOBILITY DURING WEATHERING	153
5.2.1	U-Th-Ra disequilibria in the mineral species	154
	I. The alpha-recoil mechanism	154
	II. ^{238}U -serie nuclides redistribution during weathering	154
5.2.2	Modeling the U-Th-Ra disequilibria of the zircon mineral	156
	I. A model combining α -recoil ejection and preferential leaching effects	156
	II. U-series nuclides mobility and weathering timescale	158
6.	IMPLICATIONS AND CONCLUSIONS	161
	APPENDIX A	163
	ANNEXES	164

PARTIE B : ETUDE <i>IN-SITU</i> DES RADIONUCLEIDES DES SERIES DE L'URANIUM PAR L'ANALYSE A SONDE IONIQUE DES MINERAUX DE ZIRCON ET DE MONAZITE. DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE ET IMPLICATIONS INITIALES.	168
1. SELECTION DES ECHANTILLONS	170
2. METHODES ANALYTIQUES	171
2.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	171
2.2 SPECTROMETRIE DE MASSE A IONISATION SECONDAIRE	172
2.3 ANALYSES ISOTOPIQUES ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th ET ^{232}Th	172
2.4 LE TRAITEMENT DES DONNEES	174
2.4.1 Corrections manuelles des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th	174
2.4.2 Calcul des âges et des concentrations U, Th, Pb	175
2.4.3 Critères de validité des données	176
3. RESULTATS	177
3.1 STANDARDS ET REPRODUCTIBILITE DES MESURES	177
3.2 ZIRCON	181
3.3 MONAZITE	197
4. DISCUSSION	208
4.1 LES VARIATIONS U-TH-PB	208
4.2 LES VARIATIONS ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th DANS LES ZIRCONS	210
4.3 LES VARIATIONS ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th DANS LES MONAZITES	213
5. CONCLUSIONS	215
ANNEXES	217
CONCLUSIONS	223
RÉFÉRENCES	231

Chapitre 1

Introduction



Le processus d'altération des roches, qui conduit à la formation du matériel sédimentaire, est au cœur des interactions entre le climat, la tectonique, l'érosion et, dans le contexte actuel, les activités anthropiques. Par son relief le plus important au monde et son faible taux d'anthropisation, le bassin himalayen offre un excellent cadre pour l'étude des phénomènes d'altération. Afin d'estimer correctement l'intensité de l'altération chimique, il est nécessaire de contraindre le temps de transfert des sédiments depuis la chaîne jusqu'à l'océan et pour cela les séries isotopiques de l'uranium sont un outil très pertinent. En effet, les nucléides des chaînes radioactives de l'uranium fractionnent lors des interactions eau-roches, ce qui permet de remonter à l'intensité et à la durée de la perturbation.

Ce chapitre rappelle dans un premier temps le rôle de l'altération dans les dynamiques de surface de la planète ainsi que les différentes approches existantes pour déterminer le temps de transfert des sédiments dans des bassins alluviaux. Les principes de fonctionnement des séries isotopiques de l'uranium et leurs applications à l'étude des processus d'altération sont ensuite illustrés, avant de terminer avec la présentation de la problématique et du contenu du présent travail.

1.1 Altération et transport des sédiments

Depuis quelques décennies, la compréhension des mécanismes qui contrôlent le climat et ses manifestations extrêmes s'est affirmée comme une des questions sociétales majeures du siècle à venir. En effet, si nombreux sont les paramètres qui régulent la vie de l'Homme sur Terre, la répartition et l'évolution des surfaces continentales sont une contrainte primordiale pour la survie des habitants de la Planète.

Dans leur ensemble, les terres émergées représentent l'interface entre les processus internes de la Planète, à l'origine de la tectonique des plaques, et les processus externes, véhiculés par l'énergie solaire sous forme de circulations de fluides. C'est donc le réseau complexe d'interactions entre tectonique et climat qui est responsable de l'ensemble des processus géodynamiques externes de la Planète, qui à leur tour conditionnent l'évolution et la distribution des énergies terrestres et en conséquence du climat (Figure 1.1).

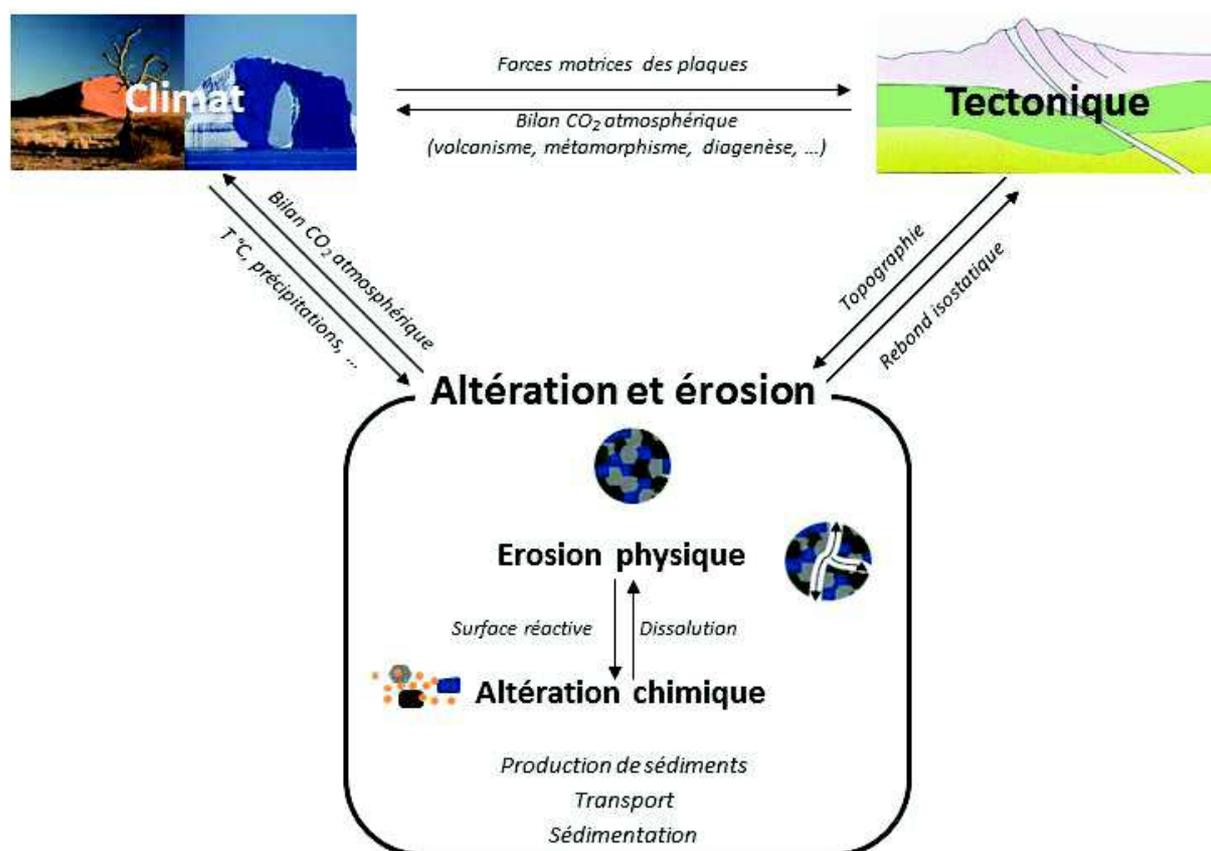


Figure 1.1 Les actions et rétroactions entre les deux sources d'énergie terrestre, le climat et la tectonique des plaques, et les dynamiques de surface, qui sont contrôlées par les mécanismes d'érosion et d'altération.

Parmi les processus géodynamiques essentiels, on retrouve en particulier la création et de l'évolution du relief terrestre, qui se décompose en trois mécanismes principaux : la production de sédiments, leur transport et leur dépôt.

La roche saine est désagrégée par érosion mécanique et par altération : une partie du matériel, appelé saprolite, reste sur place et participe à la formation des sols, alors qu'une autre partie est exportée (Figure 1.2). Le matériel mobilisé peut se trouver soit sous forme solide, lorsqu'il est produit par désagrégation physique de la roche mère, ou sous forme d'éléments en solution, lorsque les composantes minérales ont été dissoutes par altération chimique. Les sédiments ainsi que les solutés engendrés sont ensuite transportés vers les océans, où ils vont former des dépôts par sédimentation et/ou précipitation (Figure 1.2).

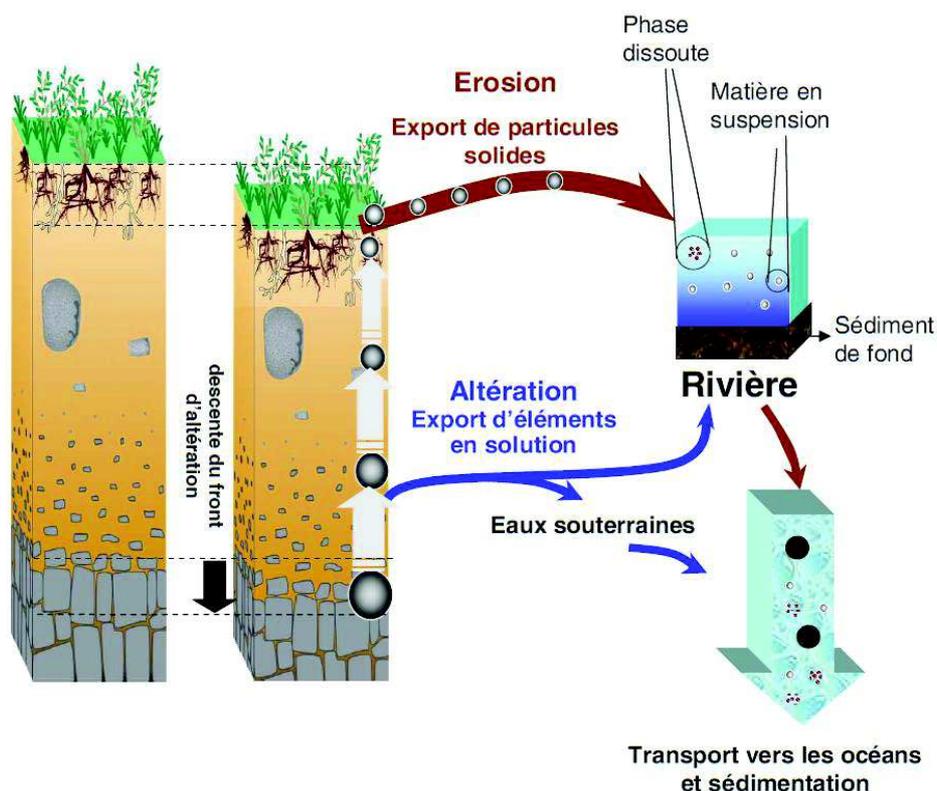


Figure 1.2 La désagrégation de la roche mère par érosion et altération concourt à la formation du sol sur place, alors que les sédiments correspondent au matériel exporté (Brantley and White, 2009; Blaes, 2013). Ces derniers sont ensuite transportés vers les océans, où ils forment des dépôts sédimentaires.

Sous toutes ses formes, chimique et mécanique, l'altération joue un rôle majeur dans le contrôle et le forçage de paramètres terrestres comme le relief et le climat. En effet, l'érosion physique dépend de paramètres topographiques et climatiques tels que la pente, les précipitations et la température et régule à son tour l'équilibre isostatique de la lithosphère et donc la surface disponible pour l'altération chimique. En contrepartie, cette dernière facilite la désagrégation des roches et influence significativement le bilan carbone de l'atmosphère, qui contribue à la régulation du climat (Figures 1.2 et 1.3).

En effet, les réactions d'altération et donc de dissolution des roches nécessitent une source d'acidité, qui à la surface terrestre est principalement fournie par la mise en solution du dioxyde

de carbone présent dans l'atmosphère. La consommation de CO₂ atmosphérique lors de l'altération varie en fonction des lithologies considérées et son transfert vers les réservoirs géologiques se termine dans les océans, lorsque les espèces ioniques libérées par dissolution précipitent pour former des dépôts sédimentaires carbonatés (Figure 1.3). Ce n'est que par la suite, lors de la décomposition des carbonates par métamorphisme, que le cycle à long terme du carbone s'achève, avec la libération du CO₂ géologique dans l'atmosphère (Bernier, 2003).

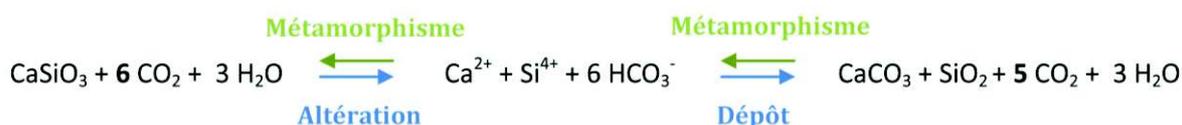


Figure 1.3 Dissolution d'un silicate calcique et sédimentation sous forme de quartz et de carbonate.

Sur l'ensemble du cycle, ce sont les formations géologiques de la lithosphère qui représentent le plus grand réservoir de carbone, ce qui explique le fort couplage tectonique, érosion-altération et climat. En effet, le climat est conditionné par les effets de la tectonique qui conduit, lors phénomènes géologiques de grande ampleur comme l'orogénèse, à l'augmentation de l'intensité de l'altération. Un taux d'altération plus important entraîne à son tour une diminution de la teneur en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et donc un refroidissement du climat terrestre (Molnar and England, 1990; Raymo and Ruddiman, 1992). Ce mécanisme a été évoqué en particulier pour expliquer le refroidissement survenu au Cénozoïque, potentiellement lié à la surrection du Plateau du Tibet. D'autre part, l'influence du climat sur les taux d'érosion et d'altération contrôle, par le mécanisme de rééquilibrage isostatique, l'évolution des surfaces terrestres. De plus, le travail récent de Iaffaldano et al. (2006) suggère que l'évolution du climat peut aussi, en retour, avoir une incidence sur la dynamique des plaques lithosphériques.

L'implication de l'altération continentale dans le bilan carbone de la Planète rend aujourd'hui déterminante la compréhension et la quantification des processus d'érosion et de transfert des sédiments, afin de pouvoir modéliser leur réponse face à des changements globaux, à la fois d'ordre naturel et anthropique. Deux directions principales sont développées pour répondre à ces questionnements : d'une part l'étude des taux d'altération *in situ*, c'est-à-dire des vitesses de transformation d'une roche en saprolite, et d'autre part l'étude de la zone de transfert de sédiments. De nombreuses méthodes existent dans le premier cas, basées sur des expériences de laboratoire (Salehikhoo et al., 2013 et les références qui y figurent), sur des bilans de masse dans un profil de sol (White et al., 1996) ou encore à partir de la composition chimique des eaux (France-Lanord et al., 2003; Velbel and Price, 2007 et les références qui y figurent). En ce qui concerne la détermination des temps de transport des sédiments au sein d'un bassin alluvial, de nombreuses études se focalisent sur le transfert de masse en zone érosive, alors que peu de données existent sur le transfert du flux sédimentaire en zone alluviale.

1.2 Le transfert sédimentaire : approches et contraintes temporelles

Outre les études focalisées sur la datation des mouvements de versant, différentes méthodes existent pour déterminer la durée du transfert des sédiments au sein d'un système fluvial.

Parmi les approches géomorphologiques, on retrouve habituellement des modèles de transport diffusif qui décrivent le temps de réponse de la zone de transfert du système, c'est-à-dire la plaine alluviale, face à une perturbation externe, principalement tectonique ou climatique (Figure 1.4). Si la réaction du système a été initialement décrite à partir des variations litho-stratigraphiques dans les bassins de dépôt (Paola et al., 1992), des résultats intéressants ont été obtenus en étudiant le flux sédimentaire actuel et/ou le taux de sédimentation moyen des bassins correspondants (Métivier, 1999; Métivier and Gaudemer, 1999; Castelltort and Van Den Driessche, 2003; Davy and Lague, 2009). Même si ces modèles ne permettent pas de définir précisément la durée de transfert des sédiments, le temps de réponse du système fournit une indication qualitative importante. Les approches géo-modélisatrices permettent d'analyser rapidement un grand nombre de bassins aux caractéristiques diverses, bien que cela demande des hypothèses de départ fortes et une approximation des lois de transfert des sédiments.

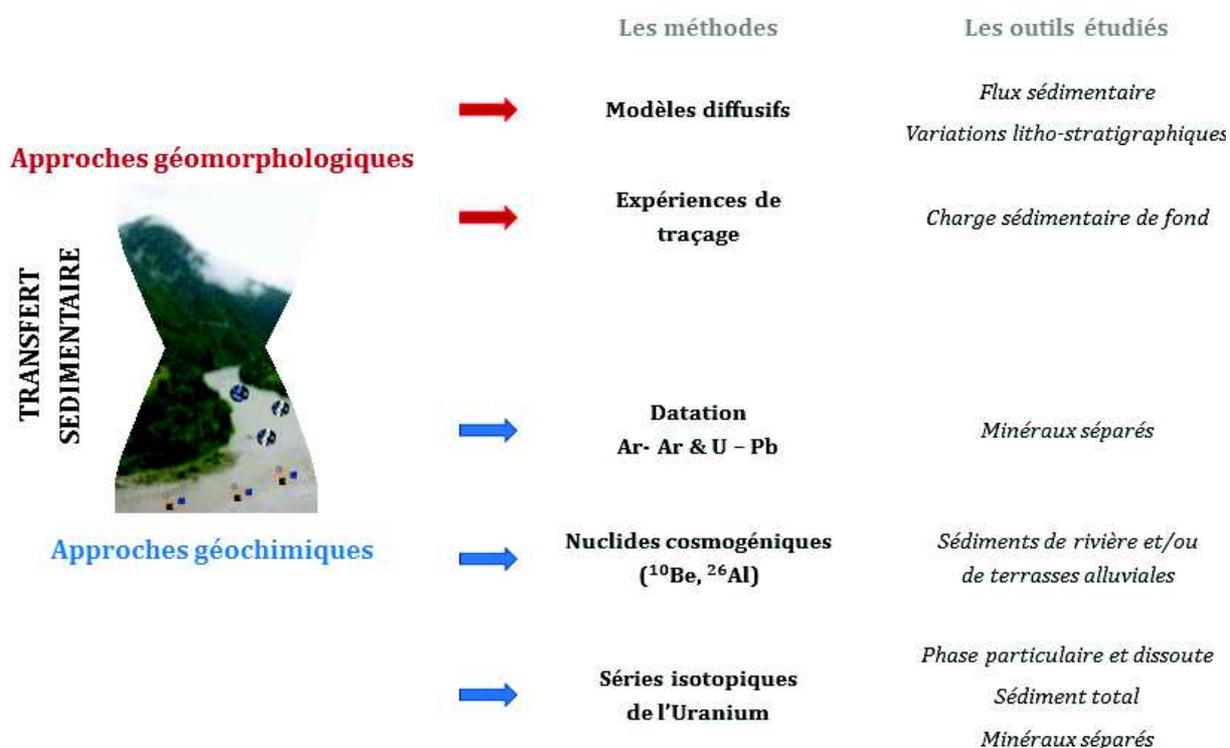


Figure 1.4 Les différentes approches utilisées pour contraindre le temps de transfert des sédiments.

D'autres études proposent des expériences de traçage par radio-identification, permettant d'évaluer le taux de transport sédimentaire sur une période donnée (Figure 1.4). Cette approche, bien que fortement dépendante du site étudié, peut fournir des résultats très intéressants et

contrairement aux modèles plus complexes, ne nécessite pas de fortes suppositions initiales (Liébault et al., 2012).

En complément aux approches géomorphologiques, la récente amélioration des capacités analytiques a permis le développement de nouvelles méthodes de datation géochimique (Figure 1.4).

On retrouve par exemple le couplage entre plusieurs méthodes de datation, comme les datations Ar-Ar et U-Pb, effectuées sur des minéraux aux comportements hydrodynamiques distincts comme la biotite et les zircons (Van Hoang et al., 2010). Le décalage observé entre les âges des deux espèces minérales issues du même sédiment de rivière permet de déduire la contribution des différentes zones lithologiques du bassin au flux sédimentaire et de remonter ainsi au temps de transfert des minéraux (Van Hoang et al., 2010).

Une autre approche se base sur l'utilisation des nucléides cosmogéniques, comme ^{10}Be ou ^{26}Al , produits lors de l'interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère et enrichis dans les premiers mètres de sol (von Blanckenburg, 2005; 2006). Par la mesure des concentrations en cosmonuclides dans les grains de quartz des sédiments des rivières (Wittmann et al., 2011; Lupker et al., 2012a) ou des terrasses alluviales (Brown et al., 1991; 1995), il est ainsi possible d'estimer le taux de dénudation du sol moyenné à l'échelle du bassin. A partir de ce dernier, on peut évaluer le flux sédimentaire et donc, en le rapportant au volume total de sédiments de la plaine alluviale, leur durée de transfert dans le système (Lupker et al., 2012a).

De même, l'utilisation des séries isotopiques de l'uranium s'est révélée être un outil très approprié pour étudier et contraindre les temps de transfert des sédiments dans des bassins de grande échelle. Initialement appliqué à la détermination des taux d'érosion par l'analyse des charges dissoute et particulaire des rivières (Vigier et al., 2001; 2006), l'usage des chaînes radioactives de l'uranium a ensuite été élargi à l'étude des sédiments de bassins mondiaux comme l'Amazone, les Andes et l'Himalaya (Dosseto et al., 2006a; 2006b; Granet et al., 2007; Dosseto et al., 2008a; Granet et al., 2010; Chabaux et al., 2012).

Dans le domaine des radionucléides de l'uranium, une approche novatrice consistant à mesurer *in situ* des oxydes et hydroxydes de fer a été utilisé afin de mieux contraindre le taux de formation de régolithe, c'est-à-dire le matériel recouvrant les roches saines dans un sol (Bernal et al., 2006). En dépit de l'important investissement analytique à fournir, les résultats obtenus avec cette méthode sont très encourageants (Bernal et al., 2005).

1.3 Les séries isotopiques de l'uranium : principes et applications

A l'état naturel, on trouve 3 chaînes de décroissance radioactive, dont les nucléides pères sont des isotopes de l'uranium et du thorium : ^{238}U , ^{235}U et ^{230}Th (Figure 1.5). Les trois chaînes, composées de différents isotopes, se terminent toutes par des isotopes stables du plomb, respectivement : ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb .

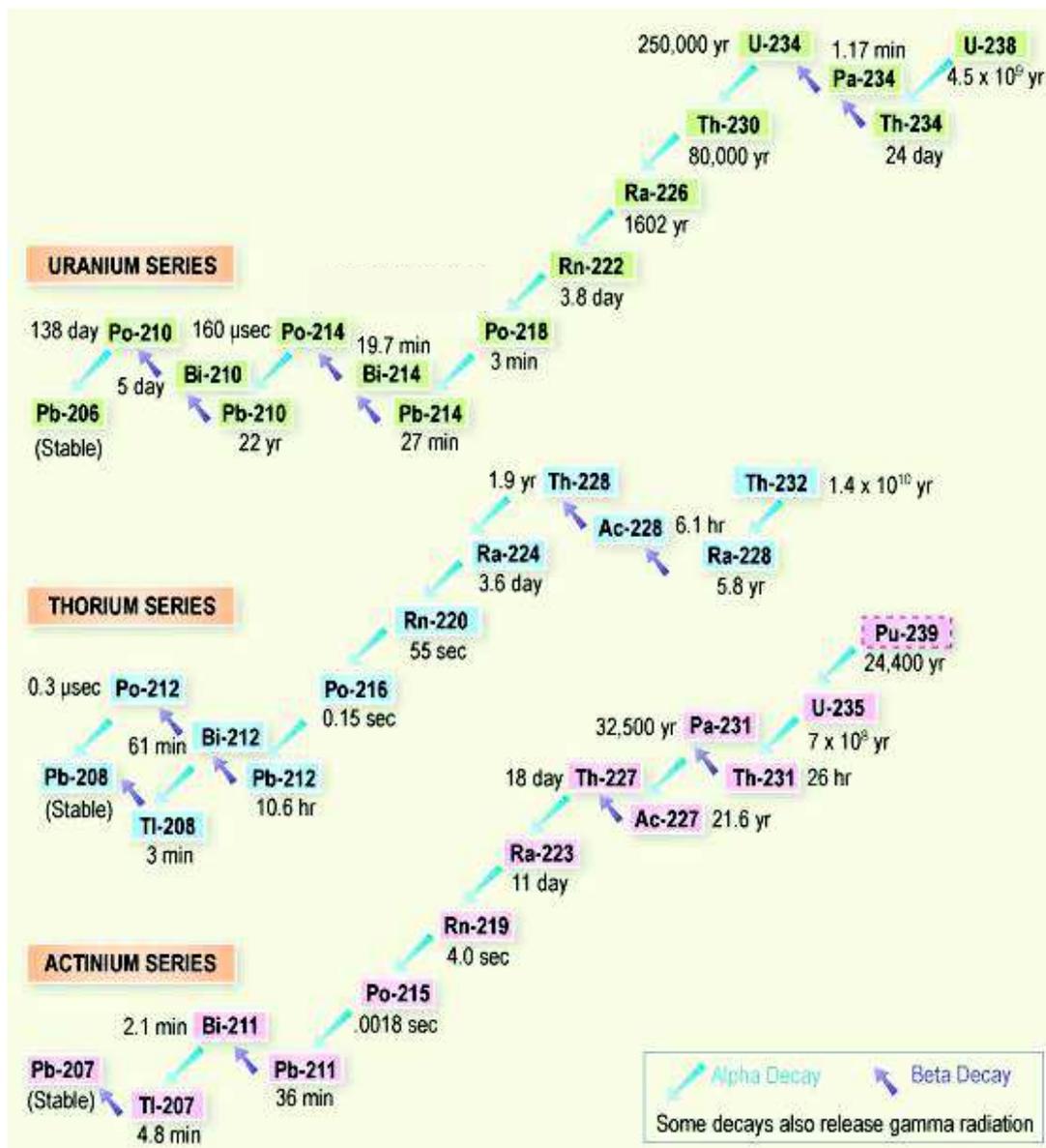


Figure 1.5 Schéma des séries radioactives de ^{238}U , ^{234}U et ^{230}Th (modifié d'après www.world-nuclear.org, consulté en mai 2016).

Le principe d'une chaîne radioactive repose sur la désintégration d'un isotope père dans un noyau fils, suivant une loi cinétique de premier ordre. La proportion (N) de nucléide fils (f) au temps t dépend du nombre de noyaux de l'isotope père (p) et fils et de leur constantes de

désintégration (λ). Autrement dit, la proportion de chaque nucléide correspond à l'équilibre entre la désintégration de l'isotope père et sa propre disparition par décroissance :

$$N_f = \frac{\lambda_f}{\lambda_p - \lambda_f} * N_p * (e^{-\lambda_p * t} - e^{-\lambda_f * t}) + N_f * e^{-\lambda_f * t}$$

λ est inversement proportionnel au temps de demi-vie (T), la durée nécessaire pour que la moitié des noyaux radioactifs se soient désintégrés :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

Dans le cas des chaînes radioactives de l'uranium, $T_p \gg T_f$ et donc $\lambda_p \ll \lambda_f$.

Par conséquent, pour :

$$t \geq 6 * T_f$$

$$N_f * \lambda_f = \lambda_p * N_p$$

Cette situation correspond à un état d'équilibre séculaire, c'est-à-dire un état stationnaire où le taux de décroissance de chaque isotope intermédiaire dans la chaîne va être imposé par celui de l'isotope père à longue durée de vie. Les taux de décroissance et de production de chaque isotope vont ainsi s'équilibrer, jusqu'à ce que toutes les activités des nucléides de la chaîne, calculées par $N * \lambda$ et formulées par des (), deviennent égales entre elles. L'état d'équilibre séculaire est atteint, pour la chaîne de ^{238}U , après environ 1.2 Ma et est caractérisé par des rapports d'activité entre les isotopes égaux à 1 :

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

Lorsque les nucléides sont dans un état d'équilibre, le système est considéré fermé, ce qui signifie qu'aucun échange n'est fait avec son environnement. Les processus géologiques, ou perturbations, tels que par exemple l'altération ou le magmatisme, induisent des fractionnements entre les isotopes de la chaîne de ^{238}U , ainsi que entre ^{232}Th et $^{238-235}\text{U}$. Ce phénomène est à attribuer aux différentes propriétés physico-chimiques de chaque élément et isotope. Le système se trouve alors dans un état de déséquilibre radioactif, caractérisé par des rapports d'activité variables et différents de 1. Une fois la perturbation achevée, le système aura tendance à revenir vers un état d'équilibre (Figure 1.6). Compte tenu de la précision analytique actuelle pour la mesure des rapports isotopiques U-Th-Ra, le temps de retour à l'équilibre est généralement considéré comme étant de 5 fois le temps de demi-vie de l'isotope fils.

La mesure des déséquilibres peut donc fournir d'importantes informations sur les processus qui les ont induits et se révéler ainsi un précieux outil pour l'étude des phénomènes géologiques récents (Quaternaire) tels que l'altération des sédiments. Pour cela, on étudie en particulier les fractionnements ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra et ^{232}Th , alors que la datation U-Th-Pb est plutôt appliquée à des processus géologiques plus anciens.

Afin d'interpréter correctement l'état du système et les déséquilibres observés, il est nécessaire de bien comprendre l'ensemble des paramètres qui contrôlent la distribution et les fractionnements des radionucléides.

1.3.1 Origine des fractionnements élémentaires et isotopiques

Parmi les radionucléides généralement étudiés pour contraindre les processus d'altération, on retrouve les isotopes de U, Th et Ra.

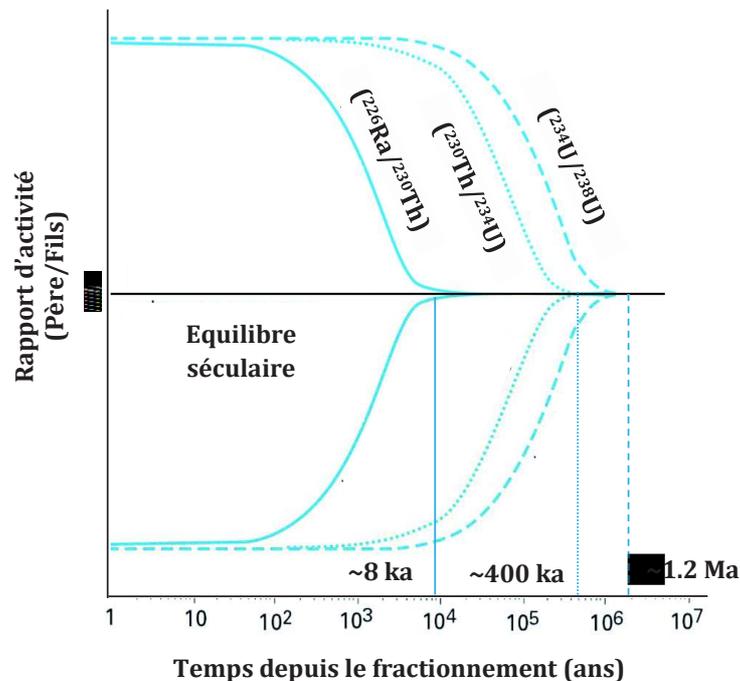


Figure 1.6 Retour à l'équilibre dans un système fermé des couples père-fils, sur un temps correspondant à environ 5 fois la durée de demi-vie du nucléide fils (modifié d'après Bourdon, 2003).

L'uranium possède trois isotopes naturels : ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,7%) et ^{234}U , un isotope de la chaîne de désintégration de ^{238}U . Malgré les teneurs en traces de U dans l'environnement, certains minéraux en sont particulièrement enrichis (Taylor and McLennan, 1995). Parmi eux, l'uraninite, le principal minéral d'uranium, mais aussi le xénotime, la monazite et l'allanite, des minéraux porteurs de terres rares. Le zircon, l'apatite ou encore des minéraux enrichis en titane sont aussi concentrés en uranium.

Le thorium, en état de traces dans l'environnement (Taylor and McLennan, 1995), présente trois formes isotopiques : ^{232}Th (~100%) et ^{230}Th et ^{234}Th , les deux derniers isotopes étant issus de la chaîne de désintégration de ^{238}U . ^{232}Th est considéré stable, car son temps de demi-vie est très important ($T > 10^{10}$ ans), alors que ^{234}Th n'est généralement pas étudié, car il décroît très rapidement ($T \approx 21$ jours). Dans le milieu naturel, le thorium se trouve principalement dans la thorite et dans certains minéraux riches en terres rares, en particulier la monazite et le xénotime. Th est également présente dans le zircon, le sphène, l'épidote, l'uraninite, l'allanite et l'apatite.

Dans la nature, le radium présente quatre isotopes issus de la filiation de U et Th : ^{226}Ra , dérivé de la désintégration de ^{230}Th , ^{228}Ra et ^{224}Ra , produits de la chaîne de désintégration de ^{232}Th et ^{223}Ra , isotope de la série de ^{235}U . Pour l'étude de processus géologiques, ^{226}Ra est le seul isotope adapté ($T \approx 1602$ ans), alors que ^{228}Ra peut être utilisé pour l'observation de phénomènes pédologiques actuels. De manière générale, Ra est présent dans tous les minéraux contenant de l'uranium et du thorium.

Dans les environnements de surface, le fractionnement entre les radionucléides des séries de l'uranium est souvent contrôlé par le processus d'altération, et plus généralement par les interactions eau-roches. Ces fractionnements sont à attribuer à la fois aux processus de décroissance radioactive ainsi qu'à la variabilité de leur propriétés chimiques, différentes selon l'élément et l'isotope considéré.

I. Fractionnement dû à la désintégration radioactive : l'effet de recul- α

Dans les chaînes radioactives de l'uranium, la plupart des nucléides de U et de Th présentent une radioactivité de type α , impliquant l'émission d'un noyau de He^{2+} lors de la désintégration. L'énergie cinétique libérée lors d'une désintégration α est principalement absorbée par les particules éjectées, mais une moindre partie est distribuée au nucléide fils et donne lieu à un déplacement par rapport à la position initiale du noyau père. Ce phénomène est appelé effet de recul- α et a des conséquences significatives sur la mobilité des radionucléides.

En effet, par ce processus, les nucléides produits peuvent être directement éjectés de la matrice solide dans laquelle était inclus le nucléide père (Figure 1.7). La distance de recul varie selon l'énergie de décroissance du nucléide père et la densité de la phase solide étudiée et est généralement comprise entre 20 et 60 nm environ (Barillon et al., 2005; DePaolo et al., 2006; Chabaux et al., 2008). La proportion de nucléides directement éjectés dépend à la fois de la distance de recul, de l'angle d'émission par rapport à la surface du grain, mais aussi de la taille de ce dernier et de la distribution du nucléide père.

Parmi les noyaux éjectés, une partie peut se réimplanter directement dans d'autres grains minéraux. Ce phénomène est contrôlé, outre par la quantité de nucléides émis, par leur durée de vie, par la forme et la taille des pores interstitielles et par la nature des matrices solides environnantes (Fleischer, 1983). Plusieurs études montrent que les noyaux disloqués, au sein du même grain ou réimplantés dans une particule adjacente, sont lessivés plus rapidement (Fleischer, 1982; 1988).

Lors du contact eau-roches et de l'altération de ces dernières, l'effet de recul induit ainsi un lessivage préférentiel de ^{234}U et ^{226}Ra , qui conduit à des déséquilibres > 1 dans les matrices liquides et < 1 dans les phases minérales résiduelles (Moreira-Nordemann, 1980; Rosholt, 1983; Chabaux et al., 2003b, et les références qu'y figurent; Vigier et al., 2005; Dosseto et al., 2006b; Vigier et al., 2006; Dosseto et al., 2008a). Ce phénomène est moins marqué pour ^{230}Th , car, comme expliqué ci-dessous, Th est plus immobile que U et Ra. Toutefois, des études récentes montrent que la mobilité de ^{230}Th est plus importante que pour ^{232}Th , ce qui atteste effectivement d'un processus de lessivage préférentiel (Rihs et al., 2011).

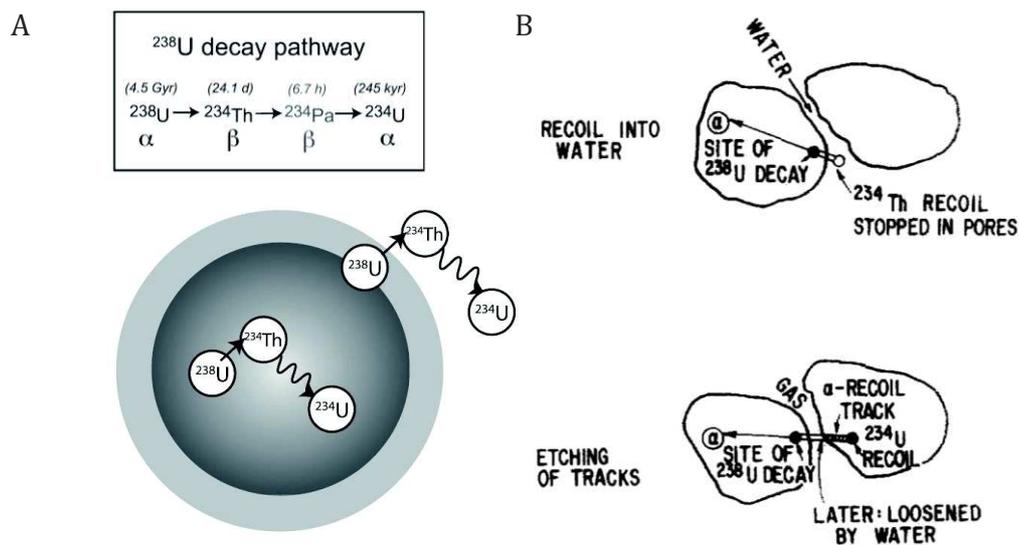


Figure 1.7 A. Illustration de la dislocation et de l'éjection de ^{234}Th depuis un grain sphérique. Ce dernier s'appauvrit en ^{234}Th , et par la suite en ^{234}U , par rapport à ^{238}U , alors que la solution s'enrichit en ^{234}U (DePaolo et al., 2006; Handley et al., 2013b).

B. En présence d'une matrice saturée en eau, le noyau émis de ^{234}Th s'arrête (en haut) et en présence d'une matrice non saturée, le noyau de ^{234}Th se réimplante dans le grain adjacent et décroît en ^{234}U (en bas). Le noyau fils de U est lessivé par la suite, lors de saturation du milieu (Fleischer and Raabe, 1978).

II. Fractionnement dû aux propriétés chimiques des radionucléides en solution

Le comportement des radionucléides de U, Th et Ra dans les eaux naturelles dépend principalement de trois facteurs : leur spéciation chimique en solution, leurs interactions avec les solides d'origine minérale et/ou organique et leurs réactions avec les colloïdes, i.e. des particules inférieures à $1\ \mu\text{m}$, d'origine organique (acides humiques et fulviques) ou inorganique (oxyhydroxides de Fe, Mn et Al, argiles et silice). L'équilibre et l'importance des processus de

fractionnement sont aussi influencés par les caractéristiques physico-chimiques de la solution, et en particulier l'état redox et le pH.

Une présentation exhaustive de la mobilité des radionucléides en solution aurait nécessité de considérer aussi les interactions avec les micro-organismes. Ces dernières ne sont pas abordées dans le présent chapitre, car en dehors du cadre scientifique de cette thèse. Toutefois des informations sur le rôle de l'activité microbiologique ainsi que des détails supplémentaires sur l'ensemble des paramètres physico-chimiques influençant le fractionnement des radionucléides de l'uranium peuvent être trouvées dans Chabaux et al. (2003b; 2008).

a. Uranium

Dans les conditions de surface, les deux états d'oxydation stables de U sont U(IV) et U(VI) (Langmuir, 1978). Le plus souvent sous la forme très stable et soluble d'uranyle (UO_2^{2+}), U est ainsi très mobile lors des interactions eau-roches. Par ailleurs, sa solubilité est favorisée par sa capacité à former des complexes avec les carbonates, les phosphates, les hydroxydes et les ligands organiques (Langmuir, 1978; Figure 1.8).

En effet, différentes études ont montré que 20 à 60% de l'uranium présent dans les eaux de rivière est associé à des particules en suspension (Dupré et al., 1996; Andersson et al., 1998). D'après de nombreux travaux, l'uranium est adsorbé par les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, cristallins et amorphes, présents sous forme de particules secondaires, d'inclusions ou en tant que revêtement à la surface des minéraux (Hsi and Langmuir, 1985; Andersson et al., 1998; Blanco et al., 2004). Au contraire, lors d'expériences de lessivage, peu d'U a été détecté dans les oxydes de Fe et Mn (Lee et al., 2004; Suresh et al., 2014; Figure 1.9). Malgré des observations non univoques, le contrôle exercé par les phases minérales secondaires sur la mobilité et le fractionnement isotopique de l'uranium est largement accepté (Plater et al., 1992; Blanco et al., 2004; Suresh et al., 2014). En particulier, les colloïdes organiques ainsi que les argiles (Figure 1.9) sont reconnus pour avoir un fort pouvoir de complexation avec U, qui se trouve ainsi fortement enrichi dans ces fractions (Dearlove and Zeh, 1991; Porcelli et al., 1997; Viers et al., 1997; Porcelli et al., 2001; Riotte et al., 2003; Blanco et al., 2004; Campos et al., 2013; Suresh et al., 2014). Suivant la répartition de ces phases minérales secondaires, dissoutes ou liées aux phases résiduelles, l'uranium sera donc plus ou moins retenu dans les profils de sol et par le matériel sédimentaire (Bednar et al., 2007). Parmi les argiles, la kaolinite, l'illite, la montmorillonite, la smectite et la biotite montrent une affinité particulière pour U (Ames et al., 1983c; 1983d; Campos et al., 2013).

En plus d'influencer la mobilité de U, les argiles, les colloïdes et la matière organique induisent aussi un fractionnement isotopique. En effet, les phases secondaires authigènes reproduisent généralement la composition isotopique de l'environnement fluide dans lequel elles se forment

et évoluent. Ainsi, la fraction argileuse, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn et la matière organique des sédiments sont le plus souvent enrichis en ^{234}U (Plater et al., 1992; Dosseto et al., 2008b; Suresh et al., 2014; Figure 1.9). D'après des expériences de lessivage, il semble que les argiles soient la phase principale conditionnant le fractionnement ^{234}U - ^{238}U (Suresh et al., 2014).

b. Thorium

Le thorium, généralement présent dans les environnements de surface sous forme d'ion Th^{4+} , est reconnu pour être un élément fortement immobile aux pH des eaux naturelles, en raison de l'insolubilité de l'oxyde ThO_2 . En effet, la réactivité de Th avec des ligands minéraux et organiques est nettement moins prononcée que pour l'uranium. Toutefois, la solubilité de Th augmente en présence de complexants inorganiques et organiques (Langmuir and Herman, 1980; Figure 1.8).

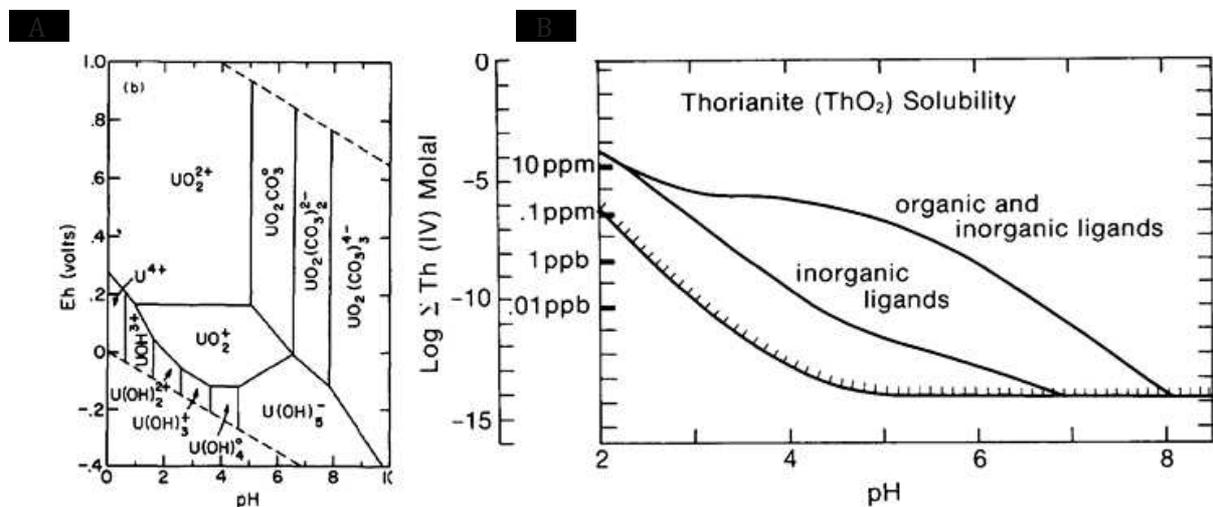


Figure 1.8 A. Diagramme Eh-pH de l'importance relative des espèces de U de valence +IV, +V et +VI pour des conditions environnementales typiques : $T = 25^\circ\text{C}$; $\Sigma\text{U} = 1 \mu\text{mol/l}$ et $p\text{CO}_2 = 10^{-2} \text{ atm}$. (Langmuir, 1978). B. Solubilité de la thorianite en fonction du pH à 25°C dans de l'eau pure, en présence de ligands organiques et inorganiques (Langmuir and Herman, 1980)

En raison de sa faible solubilité, le transport du thorium se fait sous forme particulière dans les phases détritiques résiduelles (Porcelli et al., 2001; Vigier et al., 2001; Blanco et al., 2004) ou sous forme d'oxydes de Fe et de Mn (Plater et al., 1992; Porcelli et al., 2001). En effet, l'affinité sélective de Th pour les oxydes et hydroxydes de Fe semble plus importante que celles de U et de Ra (Andersson et al., 1998; Porcelli et al., 2001). Toutefois, Suresh et al. (2014) et Blanco et al. (2004) n'identifient que des proportions relativement faibles de thorium lors du lessivage des fractions riches en oxydes de Fe et Mn. Au contraire, Suresh et al. (2014) observe des concentrations importantes en Th dans la fraction carbonatée et dans les argiles (Figure 1.9). Malgré la faible solubilité de Th, des concentrations très importantes peuvent être mesurées dans les eaux naturelles suite à des processus de complexation et/ou d'adsorption par des colloïdes organiques (Porcelli et al., 1997; Dupré et al., 1999; 2001; Riotte et al., 2003; Blanco et

al., 2005; Rihs et al., 2011). En effet, une fraction importante du Th dissous semble être sous forme colloïdale (Dupré et al., 1999).

Comme pour l'uranium, les phases secondaires induisent aussi un fractionnement isotopique, en particulier pour ^{230}Th . Ainsi, les argiles et les oxydes de Fe et de Mn sont enrichis en ^{230}Th , ce qui correspond à la signature isotopique classique des milieux aquatiques (Plater et al., 1992; Suresh et al., 2014; Figure 1.9). Contrairement à U, le fractionnement isotopique le plus marqué semble induit par les phases des oxyhydroxydes de Fe et de Mn.

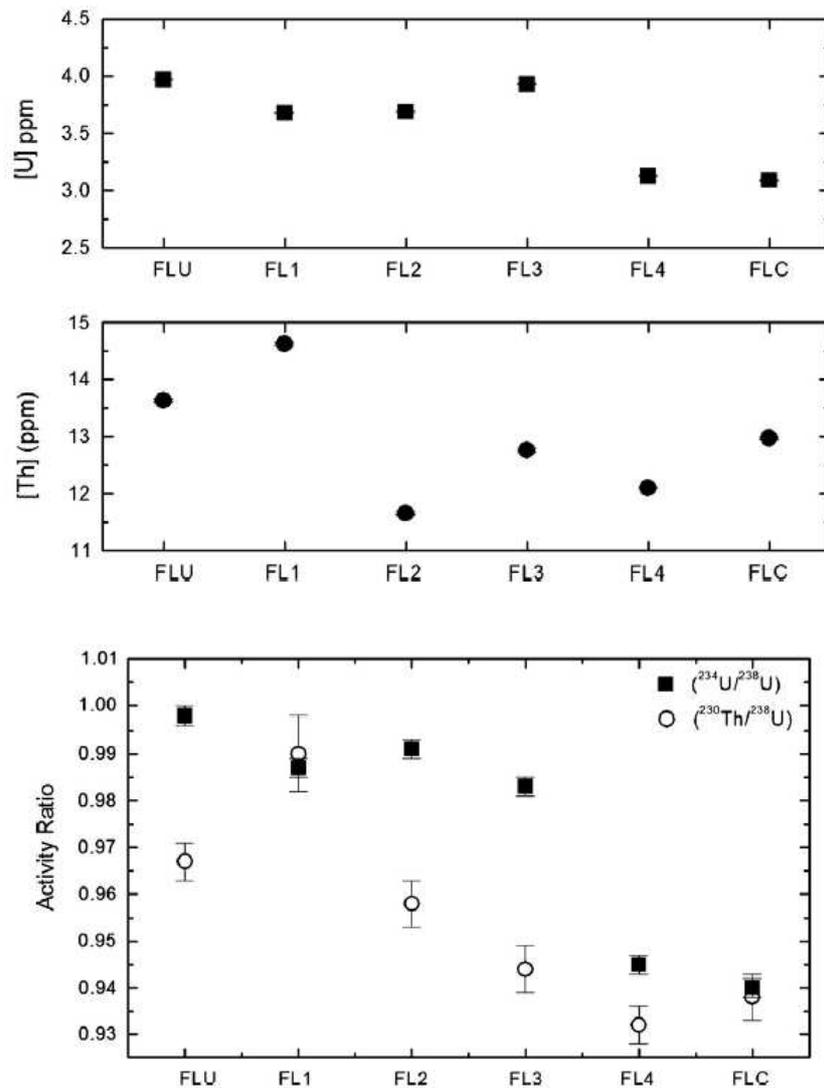


Figure 1.9 Concentrations en U et Th et rapports d'activité de séries de l'uranium pour des fractions de sol non lessivées et lessivées, obtenues par une procédure d'extraction séquentielle (Suresh et al., 2014).

FLU : Fraction non lessivée

Fractions résiduelles après lessivage :

FL1 : Ions échangeables, adsorbés et matière organique

FL2 : FL1 + carbonates

FL3 : FL2 + oxydes de Fe et de Mn cristallins et amorphes

FL4 : FL3 + fraction argileuse

FLC : Uniquement fraction argileuse

c. Radium

La solubilité de Ra en eau douce, présent soit sous forme de cation alcalin divalent Ra^{2+} soit sous forme de complexes $Ra(SO)_4$, est faible. C'est uniquement en présence d'eaux salées et dans des environnements réducteurs que la solubilité de Ra devient importante, grâce à la formation de complexes, en particulier avec les phases carbonatées (Plater et al., 1995; Rihs and Condomines, 2002). Toutefois, plusieurs études confirment une mobilité plus importante de Ra par rapport à Th dans les milieux aquatiques et pendant l'altération (Pelegrina and Martínez-Aguirre, 2001; Porcelli et al., 2001; Vigier et al., 2001; Porcelli, 2003; Reynolds et al., 2003; Vigier et al., 2005).

Contrairement à U et Th, Ra est moins retenu sur les oxydes de Fe mais mieux sur les micas, le oxydes de Mn et les minéraux argileux secondaires (Ames et al., 1983c; 1983d). Son adsorption est particulièrement prononcée dans les minéraux argileux, où il peut se substituer à Ca^{2+} dans l'espace interfoliaire. Par sa similarité géochimique avec Ba, différentes études ont suggéré des processus de complexation avec les colloïdes organiques, toutefois moins importants que pour U et Th (Viers et al., 1997; Porcelli et al., 2001).

1.3.2 Applications des déséquilibres U-Th-Ra au processus d'altération

C'est dans les années 1950 qu'on retrouve les premières utilisations des séries isotopiques de l'uranium, focalisées sur l'étude des météorites et des sédiments marins. Par la suite, cet outil a été principalement appliqué à l'étude des processus géologiques profonds comme le magmatisme, à la datation de formations carbonates, de coraux ou encore de concrétions pédologiques. L'ensemble de ces approches considèrent les systèmes étudiés comme étant fermés vis-à-vis de l'environnement extérieur, ce qui permet de déterminer l'âge de l'échantillon à partir des fractionnements observés dans une ou plusieurs chaînes radioactives (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra - ^{206}Pb ; ^{235}U - ^{231}Pa - ^{207}Pb ; ^{232}Th). Lors des datations U-Th-Pb, des corrections des rapports isotopiques mesurés sont en réalité nécessaires, mais ces aspects dépassent le cadre scientifique de cette thèse et ne seront pas détaillés dans le présent manuscrit.

Ce n'est que dans les dernières décennies, en particulier grâce aux importants progrès analytiques, que les séries isotopiques de l'uranium ont été proposées pour étudier des systèmes ouverts comme les milieux d'altération (Rosholt et al., 1966). Les applications les plus récurrentes concernent l'étude des sols et des sédiments de rivière, deux approches qui reposent sur des postulats scientifiques et des aspects méthodologiques communs. Par conséquent, même si cette thèse porte sur le temps d'altération et de transfert des sédiments fluviaux, les travaux sur les sols sont également présentés ci-dessous.

I. Etude des mécanismes d'altération dans les sols

Nombreuses sont les études qui portent sur l'analyse des déséquilibres radioactifs dans les profils de sols pour estimer leur taux d'altération (Rosholt et al., 1966; Mathieu et al., 1995; Dequincey et al., 1999; 2002; Riotte et al., 2003; Dosseto and Turner, 2006; Pett-Ridge et al., 2007; Dosseto et al., 2008b; Pelt et al., 2008; Andersen et al., 2009; Blaes et al., 2009; Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2011; Dosseto et al., 2012; Pierret et al., 2012; Chabaux et al., 2013; Handley et al., 2013b; Keech et al., 2013; Pelt et al., 2013; Suresh et al., 2013).

Dans le cadre de cette approche, un schéma simple consiste à considérer que les fractionnements entre radionucléides (mobilité $^{234}\text{U} > ^{238}\text{U} > ^{230}\text{Th}$) ont lieu au niveau du front d'altération et s'intensifient au sein du profil en fonction de la durée de l'altération (Figure 1.10). Toutefois, la plupart des travaux montrent que les variations des déséquilibres dans les régolites ne suivent pas des tendances simples, et que des processus secondaires de mélange et de redistribution chimique affectent considérablement les variations U-Th-Ra.

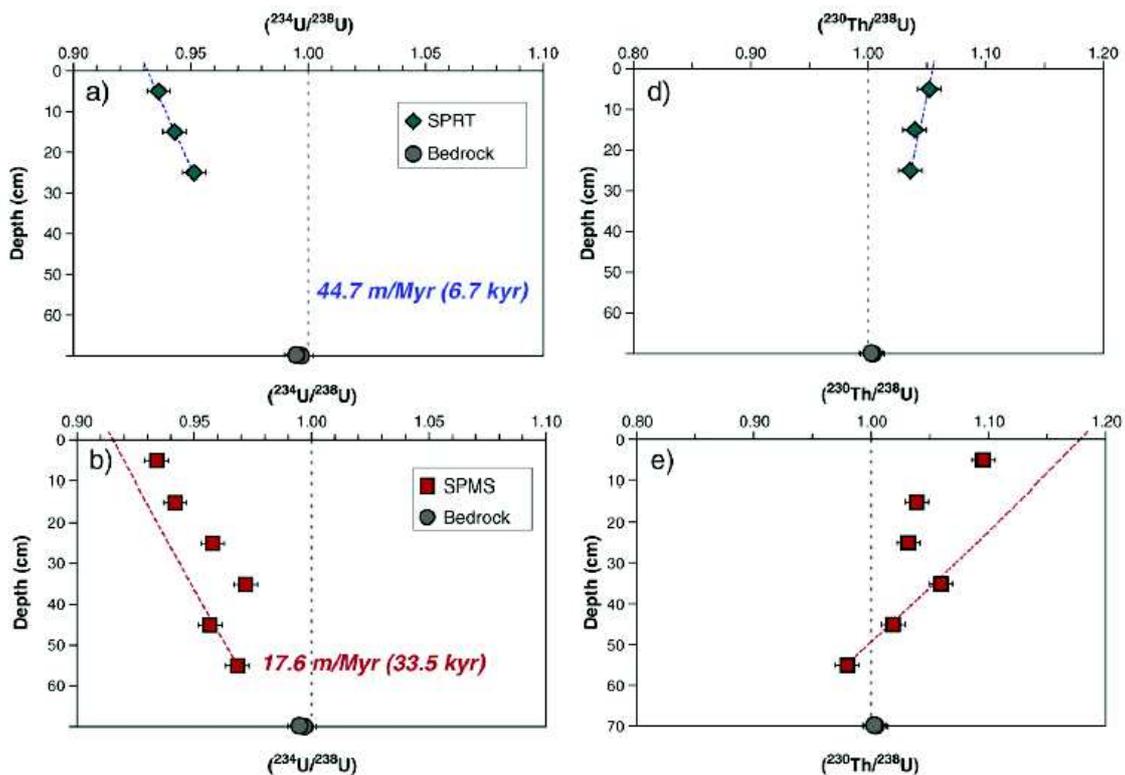


Figure 1.10 Mesure des rapports $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ et $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ au sein de deux profils de régolithe (Ma et al., 2010). Les processus de recul- α et de lessivage préférentiel conduisent à $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) < 1$ et $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$ dans les horizons plus altérés. La roche mère est à l'équilibre. Par modélisation (lignes pointillées), on déduit le taux de production de régolithe et le temps de résidence de chaque profil.

Il est ainsi nécessaire de comprendre l'ensemble des processus qui affectent la distribution des nucléides radioactifs, comme le lessivage (Dequincey et al., 2002), la complexation (Rihs et al., 2011) ou encore les apports atmosphériques (Pelt et al., 2013), afin de pouvoir modéliser de manière pertinente les informations chronométriques souhaitées.

Afin de minimiser les contributions de matériel allogénique et des phénomènes de lessivage et/ou d'adsorption secondaires, Bernal et al. (2006) ont mesurés les fractionnements ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th *in situ* dans des oxydes et hydroxydes de Fe. Les âges ^{230}Th observés suggèrent une bonne corrélation avec le climat, indiquant que la formation et l'altération des oxyhydroxydes de Fe ont été accentuées lors des périodes interglaciaires.

II. Etude de la durée d'altération des sédiments dans les bassins alluviaux

L'application des séries isotopiques de l'uranium pour réaliser des bilans d'altération et d'érosion à l'échelle des bassins versants a débuté dans les années 1980 (Moreira-Nordemann, 1980). Après les premières applications, plusieurs études ont été consacrées à l'origine de l'uranium et du thorium en solution, attestant le rôle majeur de l'altération lithologique, alors que les apports atmosphériques et anthropiques (sauf en conditions d'agriculture intensive) se sont révélés négligeables (Porcelli et al., 1997; Riotte and Chabaux, 1999; Zielinski et al., 2000; Chabaux et al., 2001; Porcelli et al., 2001; Riotte et al., 2003). C'est à partir de ces observations que l'étude des séries isotopiques de l'uranium a été développée pour estimer le temps de résidence des sédiments dans un bassin, autrement dit leur durée d'altération. Le temps d'altération des sédiments dans un système intègre à la fois le temps passé par ces derniers dans le profil d'altération ainsi que la durée de leur transfert dans la rivière, susceptible d'inclure des périodes d'immobilisation dans la plaine alluviale (Dosseto et al., 2008a).

Actuellement, plusieurs approches existent pour déterminer le temps de résidence des sédiments dans un bassin. L'une d'entre elles consiste à considérer que les sédiments ont été lessivés de manière constante depuis le début de l'altération (Vigier et al., 2001). Dans ce scénario, la variation de concentration des radionucléides de U, Th et Ra dépend de la concentration initiale, du taux de production par décroissance radioactive et des pertes par désintégration et lessivage. Ainsi, à l'aide d'un modèle cinétique de premier ordre, il est possible de déduire le temps de résidence des sédiments dans un bassin. Cette approche a connu de nombreuses applications, parfois étudiant uniquement les sédiments en suspension (Dosseto et al., 2006a; 2006b; 2008b), et parfois couplant l'analyse de ces derniers à celle de la matière dissoute (Vigier et al., 2001; 2005; 2006).

Une méthodologie similaire peut être appliquée lorsque le temps de transfert des sédiments dans les rivières dépasse largement celui observé dans le profil d'altération, par exemple en cas de stockage des sédiments dans la plaine alluviale puis de leur remobilisation lors de la migration du lit de rivière. Les sédiments en contexte alluvial vont ainsi être affectés par un fractionnement U-Th important, dû à la mobilité préférentielle de U lors du lessivage, suivi par

un retour vers l'équilibre avec le temps (Chabaux et al., 2006a; Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012).

Cette approche, appliquée à plusieurs reprises dans le bassin Indo-Gangétique, a permis de mettre en évidence des temps de transfert très différents pour les sédiments fins et les sédiments grossiers (Figure 1.11).

Une troisième approche, dite « communiton age », se focalise sur le temps écoulé depuis que les sédiments ont atteint par érosion mécanique une taille inférieure à 50 μm . Le modèle considère qu'à partir de ce diamètre, le déséquilibre ^{234}U - ^{238}U observé est provoqué par l'effet de recul- α , le phénomène de lessivage préférentiel de ^{234}U étant négligeable (DePaolo et al., 2006). Plusieurs études récente mettent en avant le potentiel de cette approche (Maher et al., 2006; Dosseto et al., 2010; Lee et al., 2010; DePaolo et al., 2012), même si l'investigation détaillée de certains paramètres du modèle et du rôle des phases minérales secondaires s'avère nécessaire pour décrire correctement le comportement des radionucléides (Handley et al., 2013a; 2013b).

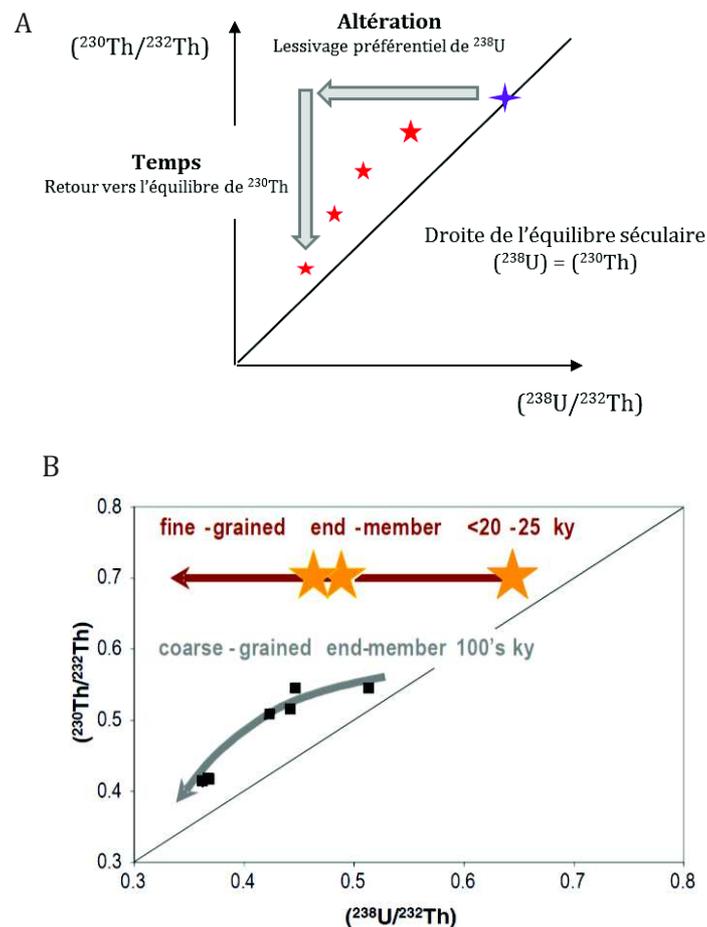


Figure 1.11 A. Evolution théorique du fractionnement ^{238}U - ^{232}Th et ^{230}Th - ^{232}Th de sédiments dans la plaine alluviale. Initialement, l'altération provoque un fractionnement ^{238}U - ^{232}Th important; le système retourne ensuite vers un état d'équilibre, avec la diminution progressive de ^{230}Th .

B. Application au bassin Indo-Gangétique: évolution des sédiments fins et grossiers le long de la plaine alluviale du Gange (Granet et al., 2010). Les sédiments fins sont transférés rapidement, alors que les sédiments grossiers ont une durée de transport plus importante, permettant le retour à l'équilibre du rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$).

1.4 Problématique et objectifs de l'étude

La détermination du temps de production et d'altération des sédiments dans les bassins alluviaux est un enjeu important afin de contraindre correctement l'évolution du climat et des surfaces terrestres face aux forçages naturels et anthropiques présents et futurs.

Nombreuses sont les méthodes - géomorphologiques, géochimiques et de modélisation - permettant d'estimer le taux de formation de régoélite, son taux d'érosion ou encore le temps de résidence des sédiments dans les plaines alluviales. Parmi ces dernières, plusieurs études montrent la pertinence de l'utilisation des déséquilibres des séries radioactives de l'uranium pour contraindre le temps d'altération des roches, et en particulier la durée du transfert des sédiments dans les bassins alluviaux. Toutefois, la comparaison de différentes approches montre une discordance importante entre le temps de réponse et/ou la durée de transfert d'un flux sédimentaire proposés dans les bassins alluviaux.

Cette discordance est bien illustrée dans le cas du bassin himalayen, qui constitue le plus grand système érosif de la planète et joue donc un rôle crucial dans le contrôle du cycle long terme du carbone. En effet, pour les plaines alluviales asiatiques, Granet et al. (2007; 2010) ont proposé, en utilisant les isotopes radioactifs de l'uranium, des temps de transfert supérieurs à 100000 ans pour les sédiments grossiers et nettement plus rapides (< 25000 ans) pour les sédiments fins. Ces résultats, confirmés par Chabaux et al. (2012), concordent avec les travaux de Métivier and Gaudemer (1999) qui, grâce à un modèle de transport diffusif, proposent un temps de résidence des sédiments de l'ordre de 10^5 - 10^6 ans. Au contraire, Lupker et al. (2012a) estiment par les cosmonuclides ^{10}Be un temps de transfert des sédiments nettement plus rapide, de l'ordre de 1700 ans. Cette échelle de temps est en accord avec les travaux de Singh et al. (2008), qui suggèrent, par l'analyse des isotopes de Sr et Nd, un temps de transport très rapide des sédiments.

Face à la forte variabilité des échelles de temps proposées, le premier axe développé au cours de cette thèse vise à répondre à la question de la durée du transfert des sédiments dans la plaine alluviale himalayenne. Ainsi, afin de valider les résultats proposés auparavant par Granet et al. (2007; 2010) et Chabaux et al. (2012), les déséquilibres et les fractionnements U-Th-Ra des sédiments de la rivière himalayenne de la Gandak ont été étudiés en détail. Pour cela, il a été initialement nécessaire d'implémenter le protocole analytique existant, afin d'obtenir une dissolution complète des sédiments, y compris des phases minérales les plus réfractaires.

Les résultats obtenus sur les sédiments de la Gandak ont permis de mettre en évidence que la systématique des déséquilibres U-Th-Ra et du fractionnement U/Th semble être fortement influencée par la composition minéralogique de l'échantillon. Ce constat est cohérent avec le

travail de Garçon et al. (2014), qui met en avant le rôle principal de certaines phases minérales dans la détermination des signatures isotopiques Sr-Nd-Hf-Pb des sédiments himalayens. En effet, la forte hétérogénéité minéralogique qui caractérise les sédiments de type fluvial a une influence non négligeable sur leur composition géochimique et isotopique.

Dans cette optique, plusieurs travaux ont déjà été réalisés pour déterminer la répartition des nucléides de U et Th dans les phases minérales secondaires, afin d'évaluer la durée d'altération des sédiments sur la base des signatures isotopiques des minéraux primaires (Handley et al., 2013a; 2013b; Suresh et al., 2014). Toutefois, aucun travail n'existe actuellement sur les différentes phases minérales primaires, leur état de déséquilibre et l'influence de chacune sur le sédiment total. C'est dans cette direction qu'est développé le deuxième axe de cette thèse, dont l'objectif est de mesurer des séries radioactives de l'uranium dans des phases minérales séparées. Ce travail a pour objectif de déterminer l'influence de chaque phase minérale sur le bilan isotopique U-Th-Ra du sédiment total, mais aussi d'évaluer la sensibilité de différentes populations minéralogiques au processus d'altération. Pour cela, les phases minérales ayant un poids significatif dans les budgets U et Th du sédiment, soit 10 minéraux au total, ont été isolées et analysées, à partir d'un sédiment de berge de la Gandak.

En parallèle aux travaux sur sédiments totaux, Bernal et al. (2006) ont montré qu'il était possible d'évaluer l'intensité et la durée des processus d'altération à partir de la mesure par ablation laser des radionucléides de U et Th *in situ* sur des phases secondaires d'oxyhydroxides de Fe.

Le troisième axe de cette thèse est ainsi dédié à la mesure des séries radioactives de U dans des grains minéraux par spectrométrie de masse à ionisation secondaire. Cette approche, développée pour la première fois au cours de cette thèse, vise à compléter l'étude des déséquilibres U-Th dans les phases minérales primaires par la compréhension des mécanismes d'altération à l'échelle du grain minéral. Pour cela, il a été nécessaire de développer un protocole analytique pour la mesure de ^{230}Th et ^{234}U , deux isotopes à très faibles concentrations. L'objectif principal de ce travail est d'observer l'évolution des rapports U-Th-Ra à échelle inter-minérale – c'est-à-dire entre différentes espèces – et intra-minérale, c'est-à-dire au sein d'un même grain, afin d'obtenir des informations sur leur état d'altération. Pour cela, des minéraux de monazite et de zircon ont été analysés, avec des mesures en profil depuis la surface brute jusqu'au cœur des grains.

Chapitre 2

Le système himalayen



L'objectif de ce chapitre est d'introduire brièvement le système gangétique et en particulier le bassin versant au cœur de cette étude, celui de la Gandak. Le contenu comprend une présentation succincte des principaux caractères physiques et géologiques du système himalayen, puis met l'accent sur l'influence respective des processus de production, d'altération et de transport des sédiments ainsi que sur leurs caractéristiques minéralogiques et géochimiques.

2.1 Caractères physiques

2.1.1 Morphologie

Situé au cœur du continent asiatique, le système himalayen s'étend sur une surface d'environ $6 \cdot 10^6$ km² entre l'Afghanistan et la Birmanie, et comprend plusieurs unités géomorphologiques outre la chaîne himalayenne au sens strict (Figures 2.1 et 2.2).

Le système himalayen est délimité au Nord par le **plateau tibétain**, une des majeures structures topographiques du globe, avec une altitude moyenne de 4500 m et un relief globalement faible. Au Sud du plateau tibétain, se situe la chaîne himalayenne, dont la morphologie arquée s'étire en direction WNW-ESE sur une largeur d'environ 200 km. Du nord au sud, la chaîne himalayenne est structurée en plusieurs unités géographiques principales : le **Haut Himalaya (Higher Himalaya)**, ligne de crête de la chaîne aux reliefs très marqués (> 6000 m) ; le **Moyen Pays ou Bas Himalaya (Lesser Himalaya)**, unité aux reliefs plus faibles (2000 - 3000 m) définis par l'incision fluviale, et le **Sub Himalaya**, avec les premiers reliefs collinaires de la chaîne (1000 - 2000 m), situés au Nord de la plaine gangétique.

Au Sud, la chaîne himalayenne est bordée par la **plaine Indo-Gangétique**, caractérisée par une altitude et des reliefs très réduits. La plaine se développe entre les reliefs pakistanais du Sulaiman à l'Ouest et les monts Khasi-Naga au Bangladesh à l'Est, et est délimitée au Sud par le Golfe du Bengale (Bangladesh).

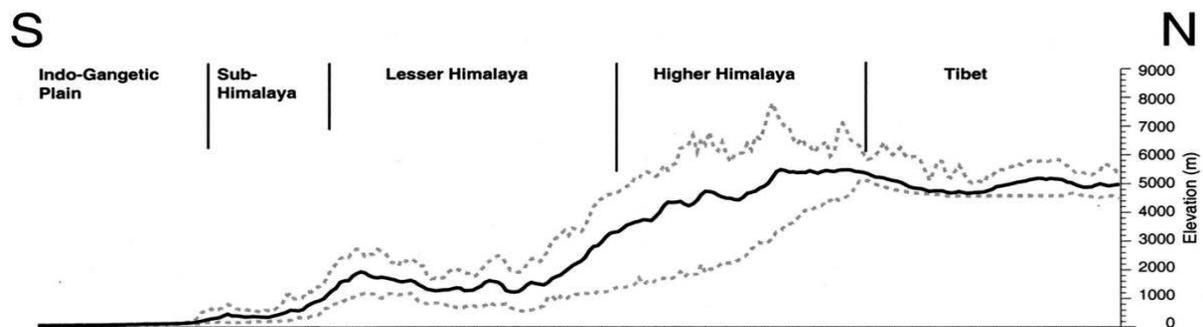


Figure 2.1 Profil des unités géomorphologiques de l'Himalaya (Lavé and Avouac, 2000).

Le bassin fluvial du Gange occupe la partie occidentale du système himalayen et s'étend depuis la chaîne himalayenne jusqu'au delta du Bangladesh en passant par la plaine alluviale gangétique. Il s'agit d'un des principaux bassins versants himalayens - en parallèle aux bassins du Brahmapoutre et de la Meghna - drainant entre autre la Gandak, rivière étudiée dans le présent travail.

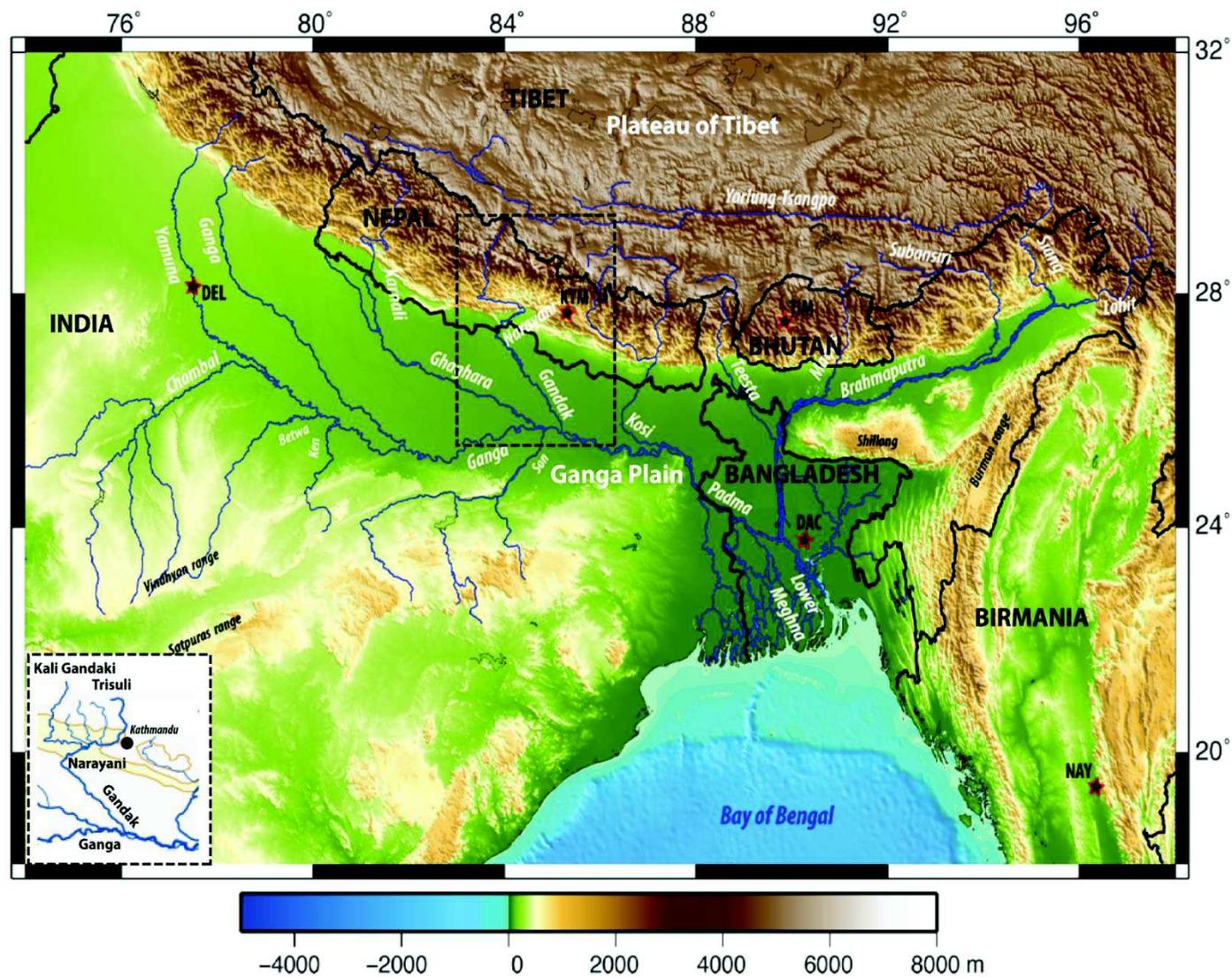


Figure 2.2 Localisation et géographie du système himalayen, et en particulier des bassins de drainage du Gange et du Brahmapoutre (modifié d'après Lupker et al., 2011).
Encadré : le sous bassin de la Gandak [modifié d'après Chabaux et al. (2012) et Galy and France-Lanord (1999)].

2.1.2 Climat

Le système himalayen est caractérisé par un climat à forte saisonnalité (Hannah et al., 2005), avec des hivers secs et des étés très pluvieux, dus à la présence de la Mousson Estivale Indienne (MEI, Figure 2.3). La saisonnalité de la MEI s'explique principalement par l'oscillation de la Zone de Convergence Intertropicale (Gadgil, 2003), une zone dépressionnaire dont la remontée au-dessus du continent euro-asiatique pendant l'été donne lieu à des intenses épisodes pluvieux associés à la mousson. Toutefois, d'autres processus thermiques participent à la formation et au transport des masses d'air très humides, et en particulier le sur-réchauffement du continent indien par rapport aux masses océaniques environnantes (Molnar et al., 2010).

La saisonnalité des régions affectées par la mousson est en réalité plus complexe que la simple dichotomie mousson *versus* saison sèche. En effet, quatre saisons climatiques peuvent être identifiées : la saison pré-mousson, de mars à mai, la saison de la mousson de juin à septembre, la saison post-mousson en octobre-novembre et l'hiver sur les mois de décembre à janvier (Figure 2.3).

La répartition de la saison des pluies dans la région himalayenne, en termes d'intensité et de durée, est contrôlée par différents paramètres et apparait relativement hétérogène (Hannah et al., 2005; Anders et al., 2006; Andermann et al., 2011). Par exemple, la variation interannuelle de l'intensité est principalement causée par une diminution du gradient thermal terre-mer, en relation avec des phénomènes comme El Niño et l'oscillation australe (Shrestha, 2000; Gadgil, 2003), alors que la répartition hétérogène des précipitations au sein de la chaîne orographique est plutôt à imputer à la topographie locale (Bookhagen et al., 2005b; a; Bookhagen and Burbank, 2010).

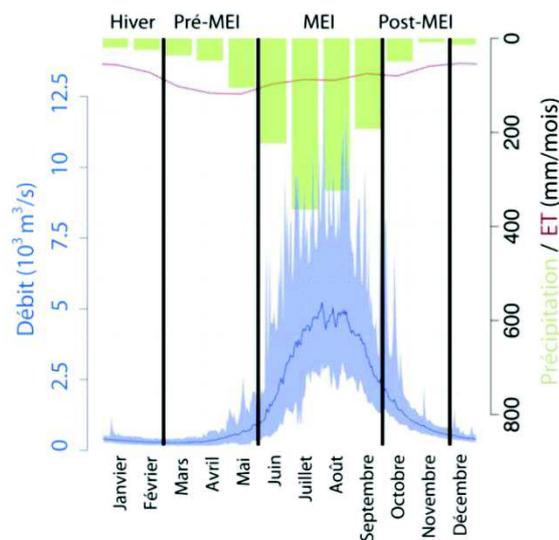


Figure 2.3 Cycle annuel des précipitations, de l'évapotranspiration et du débit pour le bassin de la Narayani (modifié d'après Andermann et al., 2012a). MEI : Mousson Estivale Indienne.

De manière générale, deux gradients directionnels majeurs contrôlent la répartition spatiale et temporelle des précipitations sur l'ensemble du système himalayen (Figure 2.4) :

- un gradient longitudinal E-O le long de la plaine Indo-Gangétique (Bookhagen and Burbank, 2010), lié à la diminution de la force des vents du Golfe du Bengale vers l'arrière-pays ;
- un gradient altitudinal S-N, dû à la présence de barrières orographiques (Bookhagen et al., 2005a; Anders et al., 2006).

Au Népal, environ 80% de précipitations annuelles sont observées lors de la saison de la mousson (Shrestha, 2000). Le bassin versant de la Narayani-Gandak, qui draine le massif de l'Annapurna, est le plus humide et le plus pluvieux du Népal avec 1396 mm/an (Andermann et al., 2012b).

2.1.3 Hydrologie

Le système hydrologique himalayen présente un réseau hydrographique très vaste, qui comprend plusieurs grands fleuves comme l'Indus (Sud-Ouest), le Fleuve Jaune (Est), le Mékong (Sud-Est) ou encore le Gange et le Brahmapoutre (Figure 2.2). Ces derniers drainent les parties centrale et orientale de la chaîne himalayenne, convergent au Bangladesh et se déversent enfin dans le delta du Bengale.

Le bassin du Gange se développe sur une surface de 1.086×10^6 km², en incluant les vallées et les glaciers de l'Himalaya au Nord (21.6% de la surface du bassin), la plaine Indo-Gangétique du sous-continent indien (23%) et au Sud, les plaines et collines du craton Indien (55%, Singh et al., 2007). Le bassin de drainage du Gange possède de nombreux affluents en provenance de l'ensemble des trois structures géomorphologiques ; parmi les principaux affluents népalais on retrouve la Karnali, la Narayani et la Sapta Kosi, trois rivières dont les appellations deviennent respectivement Ghaghara, Gandak et Kosi en Inde.

La rivière de la Gandak, objet de la présente étude, découle de la confluence de deux rivières himalayennes, la Kali Gandaki et la Trisuli, qui prennent leurs sources dans les reliefs aux frontières du Tibet et s'écoulent ensuite à travers les vallées himalayennes jusqu'au moyen pays, où elles se rejoignent en adoptant le nom de Narayani. C'est en sortie de chaîne que la rivière adopte son nom indien de Gandak et chemine ensuite à travers le Sub-Himalaya et la plaine alluviale jusqu'à Patna, où elle se jette dans le Gange.

Le comportement hydrologique de la Narayani montre une influence importante de la saison de la mousson, avec une nette augmentation du débit (5×10^3 m³/s) en concomitance avec l'arrivée de précipitations abondantes aux mois de juillet-août (300-400 mm/mois ; Figure 2.3).

Le système himalayen

La fonte des neiges, affectant généralement l'hydrologie himalayenne lors de la saison de la pré-mousson et en début de la mousson (Bookhagen and Burbank, 2010; Andermann et al., 2012a; 2012b), semble jouer un rôle mineur pour la Gandak, qui montre des débits plus importants pendant la saison post-mousson. Comme suggéré par Andermann et al. (2012b), cela pourrait s'expliquer par la contribution des eaux souterraines dont les réservoirs, rechargés par les précipitations en début de mousson, sont purgés pendant la fin de la mousson, en participant au maintien du débit de surface.

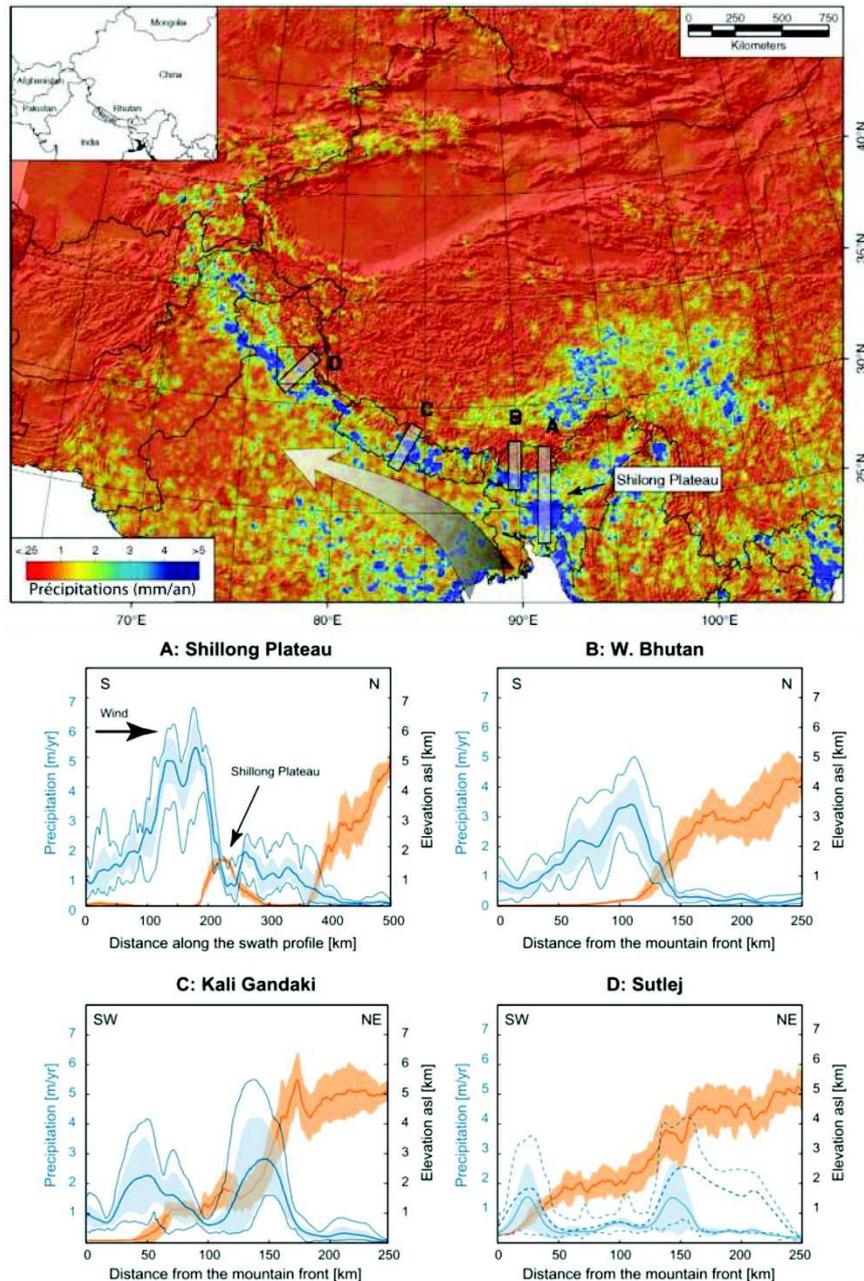


Figure 2.4 Répartition des précipitations moyennes pendant la période de la mousson (Bookhagen et al., 2005b). La flèche représente le trajet des masses humides depuis la Baie du Bengale le long du Front Sud Himalayen ; les rectangles représentent la localisation de profils A-D. Encadrés A-D. Profils topographiques et pluviométriques le long de la chaîne himalayenne. Traits grossiers : valeurs moyennes ; traits fins : minima et maxima ; ombre : 2SD.

2.2 Caractères géologiques

2.2.1 Formation

L'histoire de la chaîne himalayenne commence dans le Crétacé, lorsque la plaque indienne se sépare de l'Australie et de l'Antarctique (130-125 Ma) et dérive vers le Nord en direction du continent eurasiatique (84 Ma) à une vitesse moyenne de 16 cm/an (Dèzes, 1999). Sa remontée accélère la fermeture progressive de l'océan Néo Téthys et se conclut avec la collision entre la marge passive indienne et la plaque Eurasiatique pendant l'Eocène (Figure 2.5, A), entre 55 (Patriat and Achache, 1984; Guillot et al., 2003) et 50 Ma (Métivier et al., 1999; Hodges, 2000). A partir de ce moment, la vitesse de convergence commence à diminuer, pour se stabiliser à partir de 40 Ma jusqu'à nos jours autour de 5 cm/an (Guillot et al., 2003).

Ce n'est qu'après avoir été une zone de subduction océanique que la zone de convergence Indo-Asiatique devient une zone de collision continent-continent avec la subduction de la plaque indienne continentale (55 et 45 Ma) qui donnera lieu à l'Himalaya, au Tibet et aux chaînes de l'Asie centrale (Figure 2.5, B) Cette étape correspond à la première phase de raccourcissement de la croûte terrestre (Patriat and Achache, 1984) qui toutefois ne produit pas d'orogénèse au niveau de la chaîne proto-himalayenne. Ce n'est que entre 44 et 37 Ma, grâce à l'arrivée d'une croûte continentale épaisse et flottante, qu'un prisme d'accrétion important se met en place et donne naissance aux premiers reliefs proto-himalayens, évoluant ensuite de manière significative le long de la future chaîne himalayenne (25-20 Ma, Figure 2.5, C). A cette époque, le prisme orogénique considérablement épaissi commence à s'exhumer rapidement le long de principales structures de failles et la mise en place d'un système montagneux entraîne le dépôt d'une quantité importante de sédiments issus de l'érosion dans les bassins sédimentaires aux alentours de l'arc himalayen (Métivier et al., 1999). Lors de ces dernières phases, deux processus sont évoqués pour expliquer le raccourcissement de la croûte continentale manquante : l'extrusion, qui comporte l'éjection du bloc Indochine de la plaque indienne, et la formation de structures de déformation, comme des chevauchements et des plis (Patriat and Achache, 1984; Métivier et al., 1999). Même si les deux mécanismes sont sûrement simultanés, c'est ce dernier qui serait responsable des importants reliefs himalayens (Dèzes, 1999).

Au cours des temps géologiques, plusieurs épisodes de métamorphisme, d'exhumation et de déformation ont contribué à la mise en place de l'arc himalayen et de ses différentes unités structurales. Aujourd'hui, la plaque indienne se déplace vers le nord à une vitesse de 36-38 mm/an et la déformation du plateau Tibétain, de l'Himalaya et des reliefs chinois contribue à accommoder plus de 90% du raccourcissement crustal (Wang et al., 2001).

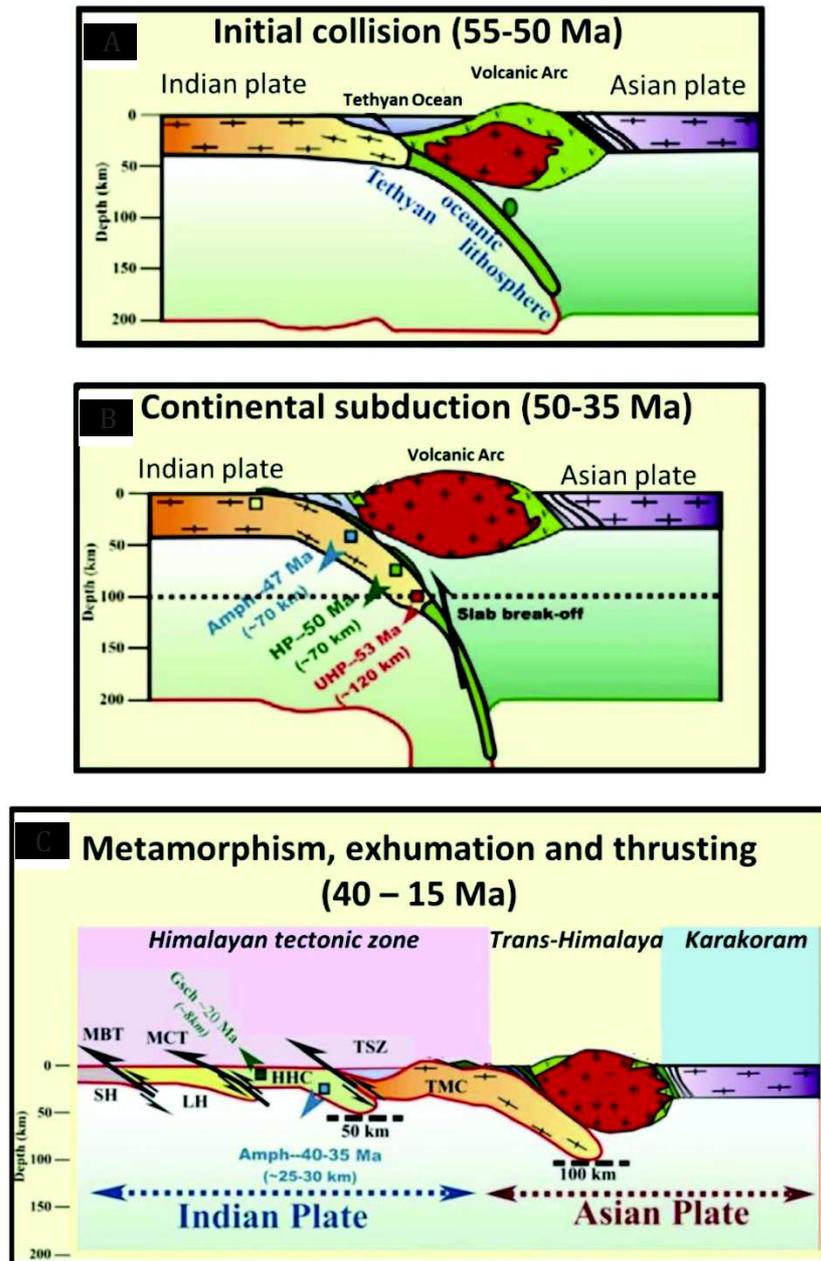


Figure 2.5 Evolution de la zone de convergence indo-asiatique (modifié d'après Jain, 2014).

A. Subduction et fusion partielle de la croûte océanique téthysienne entre 70 et 65 Ma. B. Subduction lithosphérique continentale de la plaque indienne (55-35 Ma) et métamorphisme. Amph : faciès amphibolitique ; HP : Haute Pression (métamorphisme) et UHP : Ultra Haute Pression (métamorphisme). C. Mise en place de la chaîne proto-himalayenne et de ses structures lithologiques (40-15 Ma).

2.2.2 Structure

L'Himalaya est classiquement divisé en quatre unités lithologiques principales, délimitées au Nord et au Sud par plusieurs importants accidents tectoniques, responsables de la déformation et de la morphologie actuelle du système (Figure 2.6 et 2.7). La description de la géologie himalayenne est principalement basée sur les recherches de Le Fort (1975; 1987) et sur les travaux de Dèzes (1999) et de Hodges (2000).

I. **Sub-Himalaya ou Siwaliks.**

Il s'agit des contreforts de la chaîne himalayenne. Cette unité se compose principalement de dépôts molassiques du Néogène et du Quaternaire issus de l'érosion de l'Himalaya.

Ces reliefs sont délimités des alluvions quaternaires de la plaine Indo-Gangétique situés plus au Sud par le **Main Frontal Thrust (MFT)**, un front de chevauchement actif qui accommode l'orogénèse aujourd'hui (Lavé and Avouac, 2000).

II. **Bas ou Lesser Himalaya (LH)**

Cette unité est constituée de sédiments détritiques issus d'une séquence sédimentaire de la marge passive du Nord du continent indien. Il s'agit d'une formation ancienne, âgée du Protérozoïque au Paléozoïque et composée de schiste, gneiss, quartzite, phyllite, marbre, granite et roches sédimentaires.

Le LH est limité au Sud par le **Main Boundary Thrust (MBT)**, une structure active depuis au moins 10-15 Ma (DeCelles et al., 1998; Guillot et al., 2003).

III. Au Nord du Bas Himalaya, le cœur de la chaîne consiste dans les formations cristallines du Haut Himalaya et des Séries Sédimentaires Téthysiennes, qui couvrent les zones avec les reliefs topographiques majeurs.

a) **Haut Himalaya ou High Himalayan Crystalline (HHC)**

Il s'agit d'une séquence de roches méta-sédimentaires fortement métamorphisées, associées à des intrusions de leucogranites de taille importante. Trois formations, d'âge compris entre le Néoprotérozoïque et le Cambrien (Parrish and Hodges, 1996), caractérisent le HHC : i) des gneiss de type biotite-muscovite à la base ; ii) superposés de gneiss calco-silicatés, principalement accompagnés de marbre et quartzite et iii) un horizon supérieur de ortho-gneiss œillé .

Les formations hautement métamorphisées du HHC forment une nappe qui chevauche les structures moins métamorphisées du LH le long du **Main Central Thrust (MCT)**, chevauchement actif à plusieurs reprises pendant le Miocène (Catlos et al., 2004).

b) **Séries Sédimentaires Téthysiennes (SST)**

C'est une série sédimentaire riche en fossiles, faiblement métamorphisée mais fortement plissée. Cette formation préserve une séquence quasi complète depuis le Protérozoïque supérieur jusqu'à l'Eocène et enregistre toute les phases tectoniques de la marge continentale nord-indienne, depuis le Gondwana jusqu'à la collision avec l'Eurasie.

La transition entre les sédiments du HHC et ceux du SST se fait généralement de manière progressive et est marquée par une zone de détachement dite **South Tibetan Detachment Zone (STDZ)**.

IV. Trans-Himalaya

La zone Transhimalayenne renferme les éléments de l'arc continental formé lors de la subduction de la croûte océanique de la Téthys, avant la collision de l'Inde avec l'Eurasie. Cette structure se compose principalement de roches volcaniques et plutoniques, ainsi que de sédiments continentaux faiblement métamorphisés et de séquences sédimentaires d'avant-arc du Crétacé-Tertiaire.

Le Trans-Himalaya se situe au Nord de l'*Indus-Tsangpo Suture Zone (ITSZ)*, la zone de collision qui marque la limite entre la plaque Indienne et Eurasiatique. Cette structure est présente en direction E-O sur l'ensemble de l'arc himalayen et est formée principalement par des séries ophiolitiques, des roches volcaniques et des sédiments molassiques.

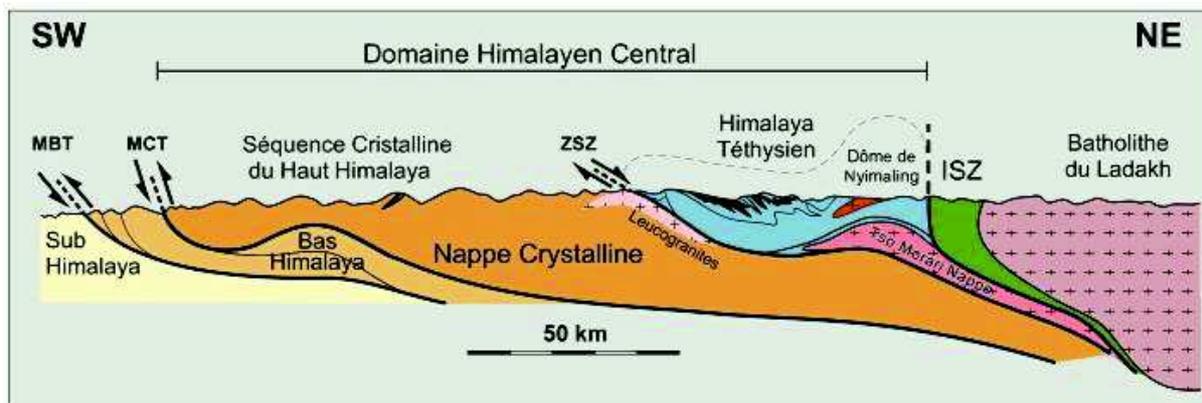


Figure 2.6 Le principaux éléments structuraux dans le NO himalayen (Dèzes, 1999).

Les structures lithologiques et l'évolution dynamique de l'Himalaya ont laissé leur empreinte dans les multiples bassins sédimentaires développés autour de la chaîne. Localisés principalement au Sud du front orogénique, les bassins himalayens ont été formés depuis le Paléocène (66 Ma) par les produits d'érosion issus de la chaîne himalayenne. Si leur taux d'accumulation a été faible au début du Tertiaire, à partir de l'Oligocène (35 Ma) et en particulier pendant le Quaternaire, les bassins sédimentaires se développent de manière exponentielle (DeCelles et al., 1998; Métivier et al., 1999).

En parallèle à la mise en place du massif himalayen et de ses bassins sédimentaires, un système de paléo-drainage se développe et se transforme au cours de l'histoire. Ainsi, c'est pendant le Miocène (24-5 Ma) que le système de drainage du Gange assume sa position actuelle avec un écoulement orienté O-E (DeCelles et al., 1998).

Quant au système de la Gandak, il se développe sur l'ensemble des structures himalayennes : ses deux affluents, la Kali Gandaki et la Trisuli, prennent leur source dans les SST népalaises et s'écoulent ensuite sur les formations du HHC et du LH. Un fois unifiée, la Narayani traverse les Siwaliks et atteint enfin la plaine alluviale Indo-Gangétique sous le nom de Gandak.

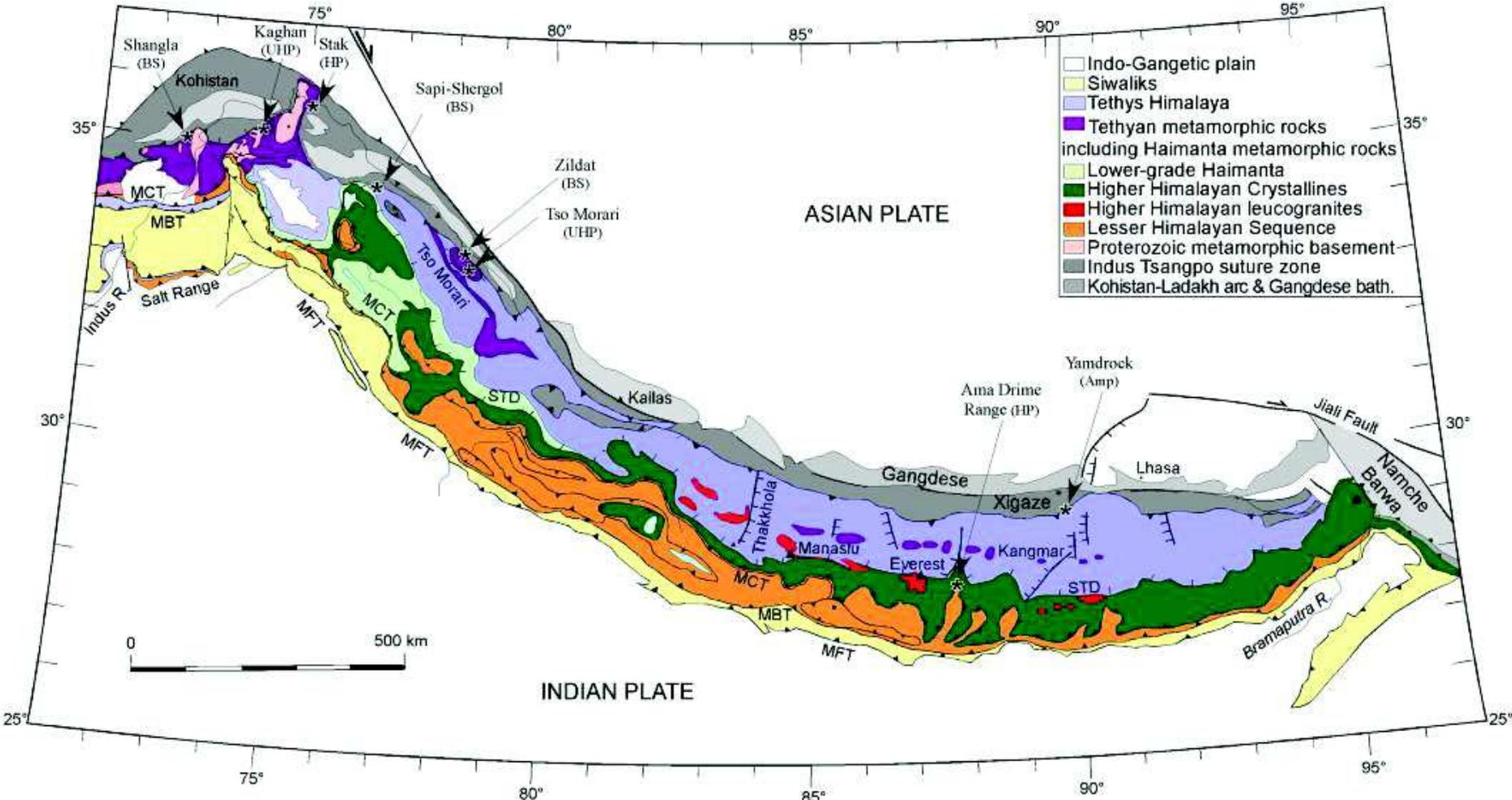


Figure 2.7 Carte géologique de l'Himalaya (Guillot et al., 2008).

2.3 Les sédiments himalayens

Le système fluvial du Gange et du Brahmapoutre constitue un des bassins versants les plus grands au monde, contribuant largement aux apports océaniques en termes de débit et de flux sédimentaires.

2.3.1 Dynamique sédimentaire

Les paramètres qui contrôlent la production de sédiments au cœur de la chaîne himalayenne sont multiples - la lithologie, la morphologie, le climat ou encore le taux de surrection. Toutefois, les précipitations, et en particulier la saison de la mousson, sont un élément clef de la dynamique sédimentaire, fortement conditionnée par la saisonnalité du climat himalayen (Bookhagen et al., 2005b; Wulf et al., 2010). En effet, les précipitations déterminent à la fois le taux d'érosion chimique des principales lithologies du bassin, et les processus physiques de transport et de déposition des sédiments (Galy and France-Lanord, 2001; France-Lanord et al., 2003; Rahaman et al., 2009). On estime à plus de 75% le flux de sédiments transportés pendant la MEI (Chakrapani and Saini, 2009) et des taux d'érosion plus élevés sont attribués aux régions orientales du bassin du Gange-Brahmapoutre [2.9 mm/an, contre 2.1 mm/an dans la partie occidentale d'après Galy and France-Lanord (2001)], en accord avec une pluviométrie annuelle plus importante.

L'origine des sédiments dans la chaîne himalayenne peut être contrainte à l'aide des isotopes du Sr et du Nd (Figure 2.8), utilisés dans plusieurs études pour témoigner de l'hétérogénéité des sédiments gangétiques, issus de l'ensemble des unités lithologiques himalayennes (Galy et al., 1999; Galy and France-Lanord, 2001; Robinson et al., 2001; Singh et al., 2008; Morin, 2015). Toutefois, on estime que le Haut Himalaya contribue de manière prépondérante à la production sédimentaire, suite à l'importante érosion physique présente dans cette région, en particulier pendant la saison de la mousson (Galy et al., 1999; Singh et al., 2008). Enfin, l'observation de données géochimiques permet de mettre en évidence une participation considérable du bassin de la Gandak aux apports sédimentaires du Gange (Singh et al., 2008).

La dynamique érosive des bassins himalayens évolue parallèlement au profil altimétrique : le matériel sédimentaire est produit au niveau de la chaîne par érosion et altération et évolue ensuite dans les bas-reliefs, au cours des processus de transport et de dépôt. La faible topographie de cette région rend le transport des sédiments fortement dépendant des conditions hydrodynamiques, ce qui explique pourquoi leur propagation au sein de la plaine peut s'effectuer en plusieurs cycles de dépôt et de remise en suspension (Chakrapani and Saini, 2009).

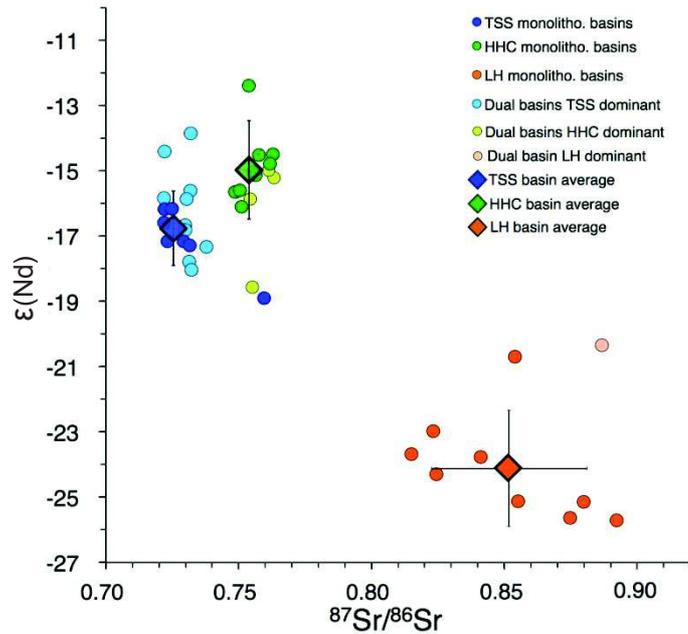


Figure 2.8 Signature isotopique en Sr et Nd des principales lithologies du système himalayen (Morin, 2015).

Depuis la mise en place de la chaîne proto-himalayenne, les sédiments issus de son érosion sont à l'origine de la formation de deux bassins sédimentaires principaux pour le système du Gange-Brahmapoutre: la plaine alluviale Indo-Gangétique et le cône du Bengale. Si environ 400 millions de tonnes de sédiments transitent chaque année vers ce dernier (Lupker et al., 2011), le taux de sédimentation dans la plaine alluviale du Gange est relativement faible. En effet, uniquement 10% du volume sédimentaire transporté annuellement est séquestré sous forme de dépôts fluviaux au niveau de la plaine (Lupker et al., 2011).

2.3.2 Caractéristiques minéralogiques et géochimiques

Les sédiments fluviaux sont généralement identifiés par rapport à leur granulométrie : les sédiments « grossiers » correspondent au matériel de berge et de fond, principalement composé dans le cas de la Gandak de sable « fin à très fin », d'argiles et de silts (Singh et al., 2007 ; Figure 2.9). Au contraire les sédiments fins sont associés aux matières en suspension présentes dans la rivière.

L'évolution et la différenciation minéralogique et chimique des sédiments le long de la plaine alluviale du Gange et au sein même de la colonne d'eau résultent de leurs propres caractéristiques texturales (taille, forme et densité des grains) ainsi que des conditions hydrodynamiques locales (Garzanti et al., 2009; Lupker et al., 2011; Chabaux et al., 2012).

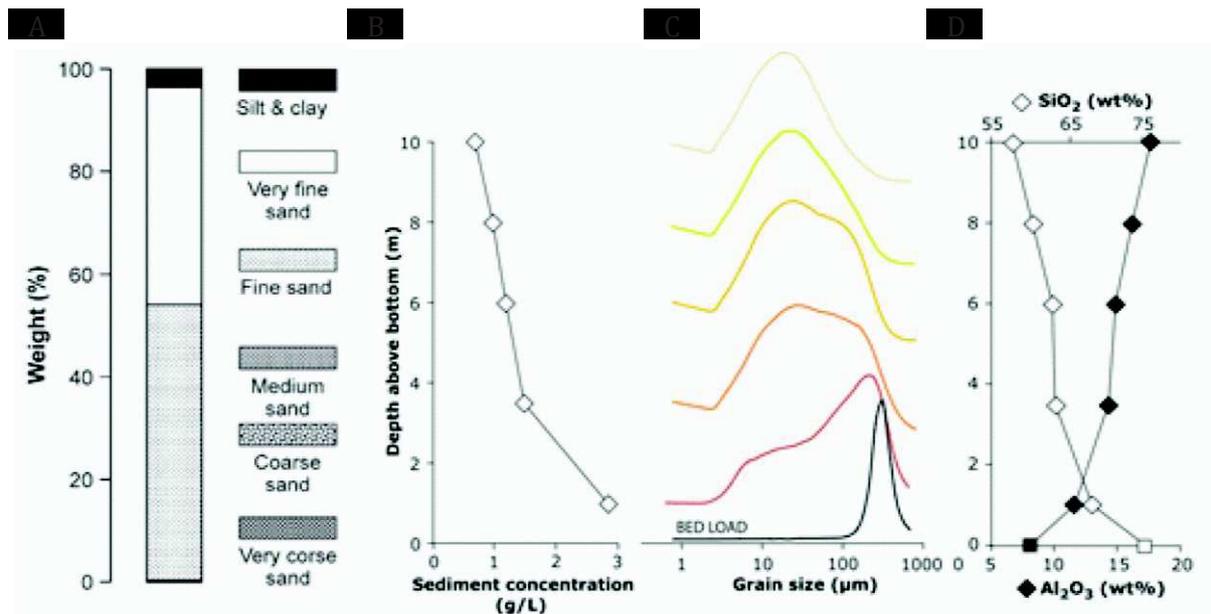


Figure 2.9 A. Composition lithologique des sédiments de fond de la Gandak (Singh et al., 2007). B, C et D. Profil dans la colonne d'eau de la concentration de sédiments en suspension (B), de la distribution granulométrique (C) et de la composition chimique en SiO₂ et Al₂O₃ (D) d'après Lupker et al. (2011).

Les sédiments en suspension sont quant à eux composés principalement de quartz, argile, mica et albite. Leur concentration varie au sein de la colonne d'eau, avec un enrichissement en mica et en argile en surface, alors que le quartz et l'albite sont plus abondants en profondeur (Figure 2.10). La fraction des minéraux lourds est distribuée de manière homogène au sein de la colonne d'eau et sa composition se rapproche de celle des sédiments grossiers, tout en étant plus riche en rutile, titanite, oxydes de Ti et zircon.

Grâce à l'étude minéralogique détaillée proposée par Garzanti et al. (2010; 2011) il est possible d'estimer les phases minérales impliquées dans le bilan U-Th des sédiments gangétiques, en tenant compte de l'abondance de chaque phase minérale et de ses teneurs en uranium et thorium. Les résultats indiquent les minéraux lourds comme phases principales porteuses de U et Th, et en particulier les zircons, les minéraux enrichis en terres rares légères de type monazite et allanite et différents oxydes de titane, comme l'ilménite et la titanite (Figure 2.11). Il est important de souligner que ces minéraux ne représentent qu'une moindre partie du sédiment total (< 1%) et qu'ils sont concentrés dans la fraction fine entre 40 et 150 µm.

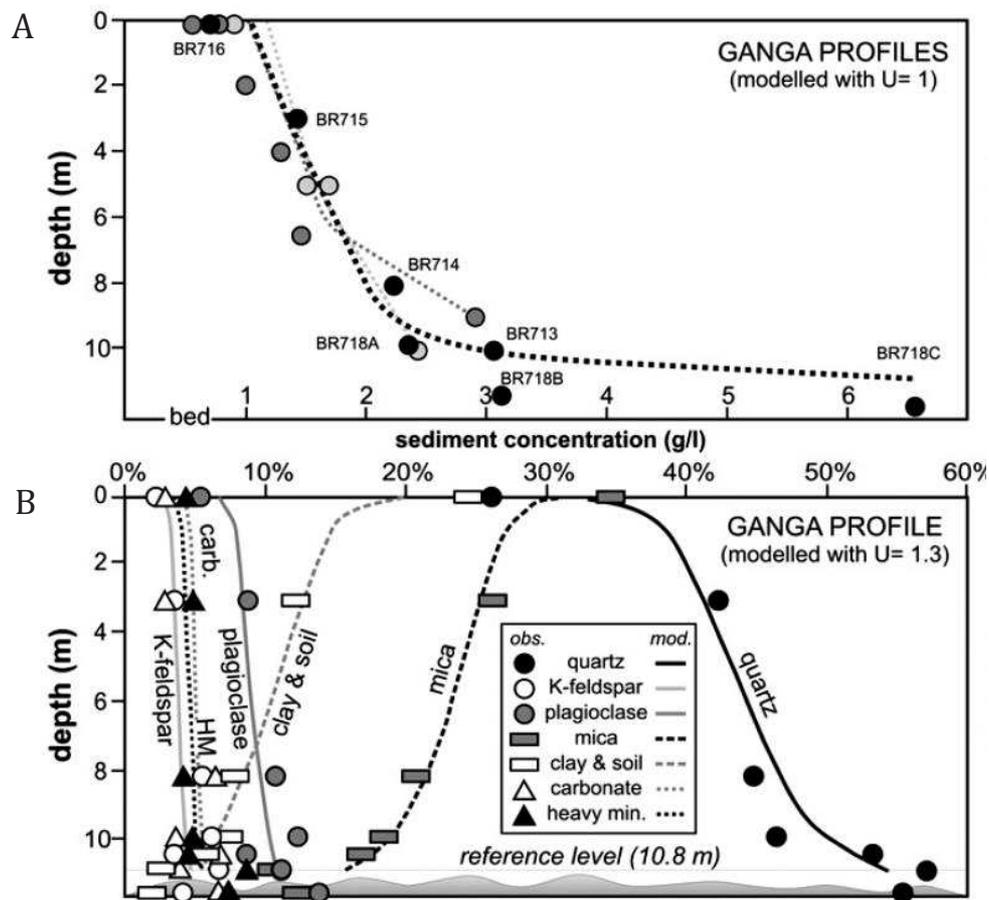


Figure 2.10 Concentration (A) et composition minéralogique (B) des sédiments en suspension à différentes profondeurs dans une colonne d'eau du Gange (Garzanti et al., 2011).

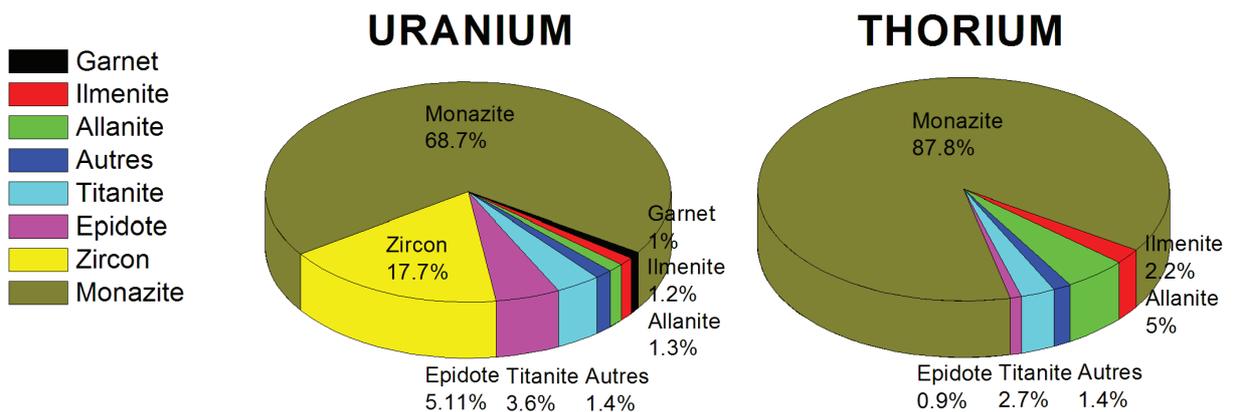


Figure 2.11 Les principaux minéraux participant au bilan U-Th des sédiments du bassin du Gange. Données exprimées en % et calculées à partir de Garzanti et al. (2010; 2011). Autres : autres minéraux lourds.

Chapitre 3

Stratégie d'échantillonnage



Ce chapitre vise à présenter la localisation des échantillons traités au cours de ce travail, en illustrant la cohérence du site d'étude choisi par rapport aux objectifs à atteindre. En parallèle, les différentes méthodes d'échantillonnage utilisées seront exposées.

3.1 Localisation des échantillons

Les échantillons analysés au cours de cette étude ont été prélevés le long de la Narayani, une rivière népalaise située à la sortie de la chaîne himalayenne qui parcourt la plaine alluviale sous le nom indien de Gandak, jusqu'à sa confluence avec le Ganges, dont elle est un des principaux affluents (Figure 3.1).

Le choix de la rivière à étudier est lié à deux critères principaux. En premier lieu, on voulait analyser une rivière déjà étudiée lors de travaux antérieurs (Granet, 2007; 2010; Chabaux et al., 2012), afin de pouvoir, par la suite, comparer les résultats. Ensuite, il était nécessaire de porter notre choix sur une rivière pour laquelle on disposait d'un nombre conséquent d'échantillons. En effet, l'objectif étant de faire une étude détaillée de la variabilité des signatures isotopiques U-Th-Ra le long de la plaine alluviale, il était nécessaire d'avoir accès à suffisamment d'échantillons. La Gandak, déjà étudiée par Granet (2007; 2010) et visitée lors de plusieurs missions de terrain, représentait ainsi le terrain d'étude idéal.

La stratégie d'échantillonnage a été orientée afin d'obtenir un suivi saisonnier, spatial et granulométrique des sédiments, à travers l'étude de sédiments grossiers, fins et de sous-fractions granulométriques.

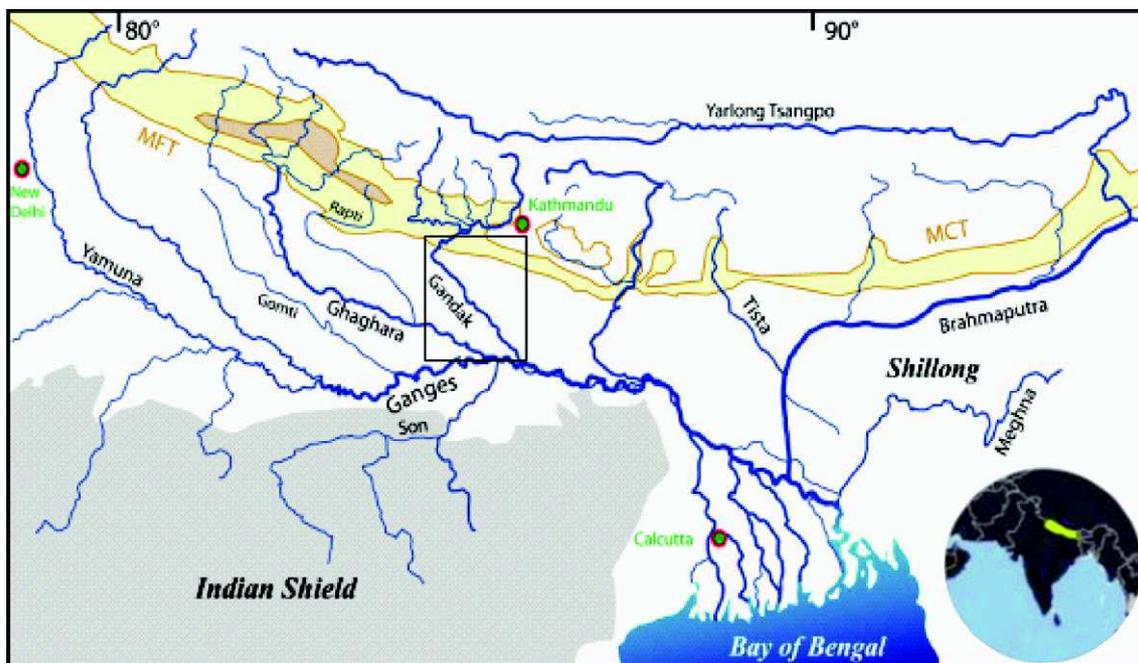
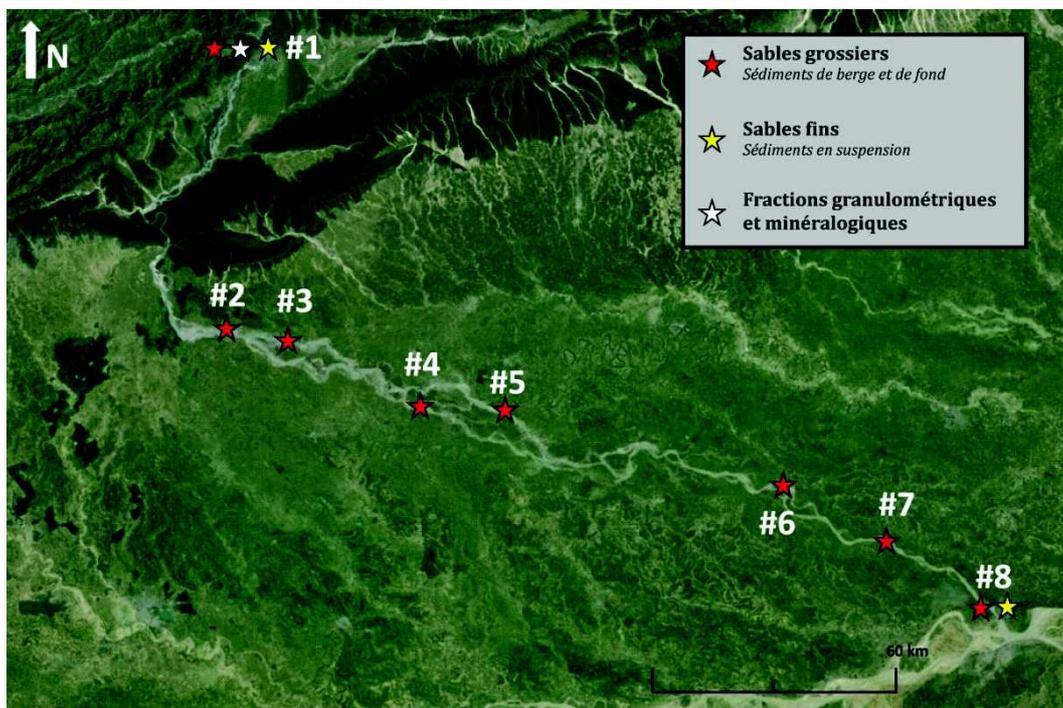


Figure 3.1 Localisation de la rivière Gandak par rapport à l'ensemble du système Gange-Brahmapoutre (modifié depuis Chabaux et al., 2001). MCT : Main Central Thrust; MFT: Main Frontal Thrust.

Au cours de ce travail de thèse, 22 échantillons de sédiments totaux ont été analysés : 12 échantillons de sédiments de berge et de fond et 10 échantillons de matières en suspension (Figure 3.2, Tableau 3.1).

Les échantillons de berge (CA11 301-308 ; CA13 248 et BR 117) ont été prélevés tout au long de la rivière, avec un échantillonnage multiple à différentes profondeurs pour certains sites. Les matières en suspension (CA11 125-128 et BR 8101-8107) ont été prélevées à différentes profondeurs au sein de la colonne d'eau. Deux profils ont été effectués, un en amont et un en aval de la rivière. Parmi les échantillons de matières en suspension, nous avons aussi analysé 3 échantillons représentatifs de la période de la mousson (SNG). Ceux-ci ont été obtenus en regroupant les sédiments en suspension prélevés quotidiennement entre juin et septembre. La mesure en parallèle du débit journalier a permis d'obtenir des échantillons composites représentatifs de la charge sédimentaire réelle.



En parallèle des échantillons de sédiments totaux, des fractions granulométriques et des fractions minérales séparées ont été analysées (Figure 3.2, Tableau 3.1).

Plusieurs fractions granulométriques ont été séparées à partir d'échantillons prélevés en sortie de chaîne : une fraction argileuse (CA13 131), obtenue par décantation des matières en suspension, deux fractions séparées à partir d'un échantillon de berge (CA13 248) et 4 fractions issues d'un échantillon de matières en suspension (PB 60). La distribution granulométrique de la fraction argileuse et des deux sous-fractions du sable grossier a été caractérisée au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (Nancy ; cf. section 1 du chapitre 4) : la fraction décantée correspond à une fraction principalement inférieure à 25 μm ($D_{84} = 23 \mu\text{m}$), la fraction fine de CA13 248 est comprise entre 20 et 100 ($D_{16} = 23 \mu\text{m}$ et $D_{84} = 86 \mu\text{m}$) et la fraction grossière de CA13 248 a une granulométrie située entre 100 et 800 μm (Figure 3.3).

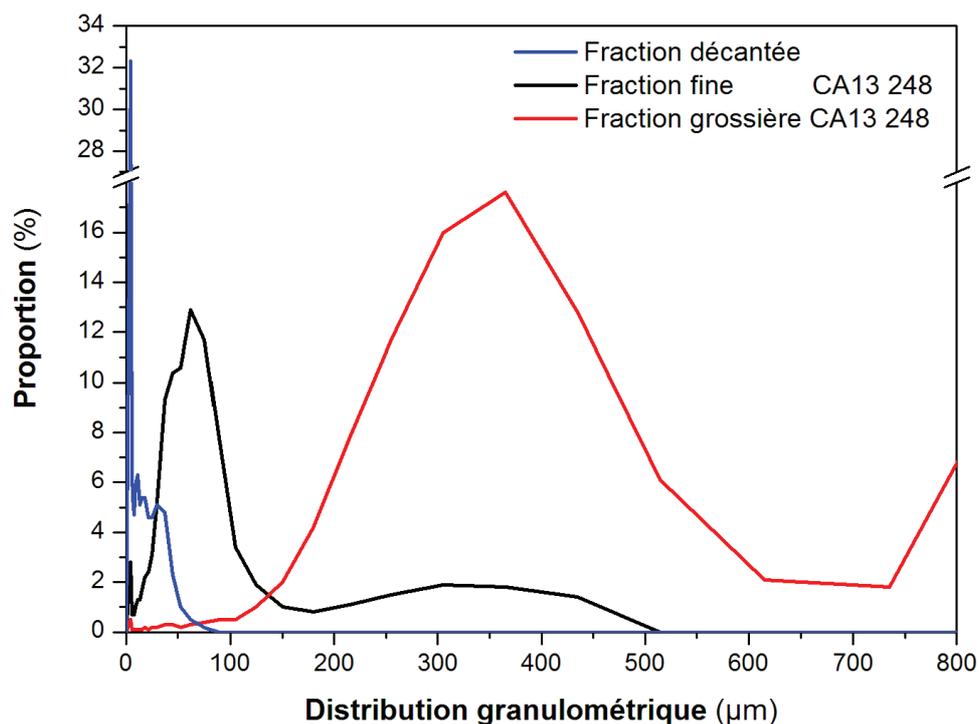


Figure 3.3 Distribution granulométrique en fréquence cumulée de l'échantillon obtenu par décantation et des deux sous-fractions granulométriques de CA13 248.

Plusieurs fractions minérales ont été isolées afin d'effectuer des analyses globales et des analyses *in situ* sur les grains minéraux. L'échantillon retenu pour l'extraction des phases minérales devait être disponible en quantité importante, afin d'assurer sa représentativité par rapport à l'ensemble de la charge sédimentaire de la rivière et pour pouvoir identifier aussi les minéraux mineurs. De plus, une localisation stratégique par rapport à l'ensemble de la plaine alluviale était souhaitée, afin de permettre, en cas de résultats encourageants, de poursuivre l'étude de quelques phases minérales le long de la rivière. Nous avons ainsi choisi l'échantillon de berge situé le plus en amont (CA13 248), dont environ 7 kg étaient disponibles, pour isoler les fractions minérales.

Il est important de remarquer que tous les échantillons n'ont pas été exploités de la même manière au cours de cette étude (cf. section 1 du chapitre 4). L'ensemble des sédiments, à l'exception de l'échantillon de matières en suspension PB 60, a été mesuré une première fois pour les données isotopiques U-Th-Ra. Parmi ces derniers, uniquement un certain nombre d'échantillons a été re-analysé au cours des étapes de développement analytique qui ont suivi (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 Caractéristiques et protocoles analytiques appliqués aux échantillons au cours de cette étude.
 MES = Matière en Suspension ; SF = sédiments de fond et SB = Sédiments de berge.

Echantillon	Rivière	Type	Profondeur	Date	Localisation	Protocole de digestion appliqué		
						Savillex®	BOLA®	Parr®
<i>Echantillons composites de la saison de la mousson</i>								
SNG 35-64	Narayani	MES	0,0	Juin-Août 2010	1	X		
SNG 65-95	Narayani	MES	0,0	Août-Sept. 2010	1	X		
SNG 96-125	Narayani	MES	0,0	Sept.-Oct. 2010	1	X		
<i>Echantillons des profils de la colonne d'eau</i>								
CA11 127	Narayani	MES	0,0	Juin 2011	1	X	X	
CA11 125	Narayani	MES	3,0	Juin 2011	1	X		
CA11 128	Narayani	MES	5,0	Juin 2011	1	X		
CA11 126	Narayani	MES	8,0	Juin 2011	1	X		
BR 8103	Gandak	MES	1,5	Août 2008	8	X	X	
BR 8102	Gandak	MES	3,0	Août 2008	8	X		
BR 8101	Gandak	MES	4,8	Août 2008	8	X	X	
BR 8107	Gandak	SF		Août 2008	8	X		
<i>Fractions granulométriques et minéralogiques</i>								
CA13 248	Narayani	SB	0,0	Novembre 2013	1		X	X
CA13 131	Narayani	MS	0,0	Juillet 2013	1		X	
Pb 60	Narayani	MES	1,0	Juillet 2005	1	Pas d'analyses isotopiques U-Th-Ra		
<i>Suivi amont-aval des échantillons de sables grossiers</i>								
CA13 248	Narayani	SB	0,0	Juillet 2013	1			X
CA11 306D	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	2	X	X	
CA11 306C	Gandak	SB	1,8	Novembre 2011	2	X		
CA11 307	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	3	X		
CA11 305	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	4	X		
CA11 308	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	5	X	X	
CA11 302	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	6	X	X	
CA11 303A	Gandak	SB	0,1	Novembre 2011	6	X	X	
CA11 303B	Gandak	SB	2,3	Novembre 2011	6	X	X	
CA11 301B	Gandak	SB	0,0	Novembre 2011	7	X		
BR 117	Gandak	SB	0,0	Août 2001	8	X	X	

3.2 Techniques d'échantillonnage

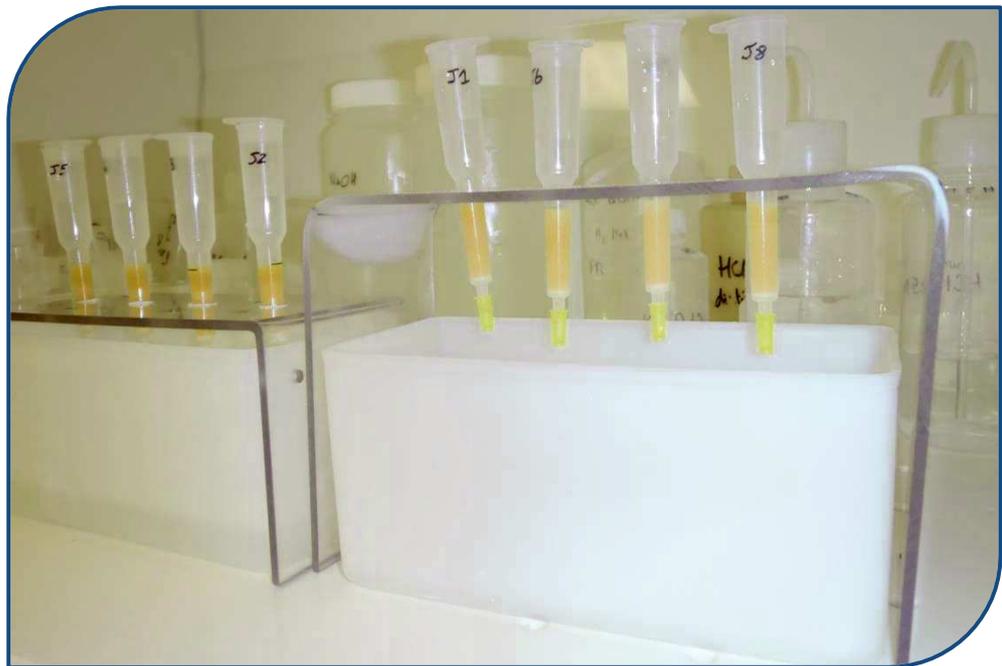
Les échantillons utilisés lors de cette étude ont été récoltés au cours de différentes missions, réalisées entre 2001 et 2013 par Christian France-Lanord, Valier Galy, Jérôme Lavé, Marteen Lupker et Guillaume Morin.

Afin d'évaluer correctement la signature des matières fines en suspension et de comprendre l'influence de la composition granulométrique et minéralogique sur la variabilité des systématiques isotopiques, il est nécessaire d'échantillonner plusieurs points à différentes profondeurs dans la colonne d'eau. En effet, la composition granulométrique et minéralogique des matières en suspension au sein de la colonne d'eau dépend principalement de l'énergie hydrodynamique disponible ainsi que de la masse et de la forme de chaque grain considéré. 3 à 5 échantillons ont été récoltés pour chaque profil de rivière, à partir d'un bateau. L'échantillonneur se compose d'un tube d'environ 5 litres équipé d'un lest de 20 kg, d'une jauge de pression, d'ailerons pour en assurer la verticalité et de deux clapets latéraux. La jauge de pression permet de déterminer la profondeur de l'échantillonneur et ainsi de déclencher les clapets à la profondeur souhaitée. L'ensemble de l'échantillon est transféré dans des poches plastiques et est filtré (filtre en polyethersulfone Millipore™ de 0.22 µm) dans les 48 heures. Une fois de retour au CRPG, les échantillons ont été lyophilisés et séparés du filtre. Les sédiments de fond ont été récoltés par dragage à l'aide d'un tube en acier.

Les échantillons de sédiments grossiers ont été récoltés sur la berge à côté de la rivière. La méthode d'échantillonnage consiste à rassembler du sable à plusieurs endroits dans un périmètre de quelques mètres carrés. Cela permet de minimiser la possibilité d'échantillonner un dépôt anormal, en particulier une zone spécialement enrichie en minéraux lourds. Lorsque des échantillons de berge sont récoltés en profondeur, une fosse est excavée à un endroit précis et l'ensemble de l'échantillon est prélevé au même point. Les échantillons sont ensuite stockés dans des poches plastiques et séchés à l'air libre, ou dans une étuve, de retour au laboratoire.

Chapitre 4

Méthodes



Au cours de ce travail, plusieurs catégories d'échantillons ont été étudiées - sédiments totaux, fractions granulométriques et populations minérales séparées - à la fois par des analyses sur fraction totale ainsi que par des analyses in situ sur les grains minéraux isolés. L'objectif de ce chapitre est de décrire les étapes de préparation des échantillons ainsi que les protocoles de mise en solution et les techniques analytiques utilisées pour les mesures sur fractions totales. Les données de ce chapitre visent à compléter avec des réflexions plus approfondies les sous-sections « Méthodes » des chapitre 5 et 6 (partie A) du manuscrit.

Les techniques d'analyse isotopique in situ sont présentées dans la partie B du chapitre 6.

4.1 Traitement des échantillons

4.1.1 Séparation des fractions minérales et granulométriques

La séparation des sédiments de rivière en différentes fractions granulométriques ($< 100 \mu\text{m}$, $50-250 \mu\text{m}$, $100-800 \mu\text{m}$ et $> 800 \mu\text{m}$) a été effectuée par tamisage au CRPG de Nancy (Figure 4.1). Pour l'analyse de fractions granulométriques réalisée au cours de la première partie de cette thèse (cf. chapitre 5) une fraction fine représentative du pôle argileux a également été extraite directement au moment de l'échantillonnage, par décantation (72 heures) des matières en suspension présentes en 10L d'eau de rivière (Figure 4.1). Même si cette technique ne permet pas d'avoir la même précision granulométrique qu'une procédure de séparation en laboratoire, elle évite le contact entre les sédiments et les solutions utilisées pour la séparation. En effet, ce dernier pourrait engendrer un artefact analytique lié à des fractionnements U-Th-Ra au cours de la procédure.

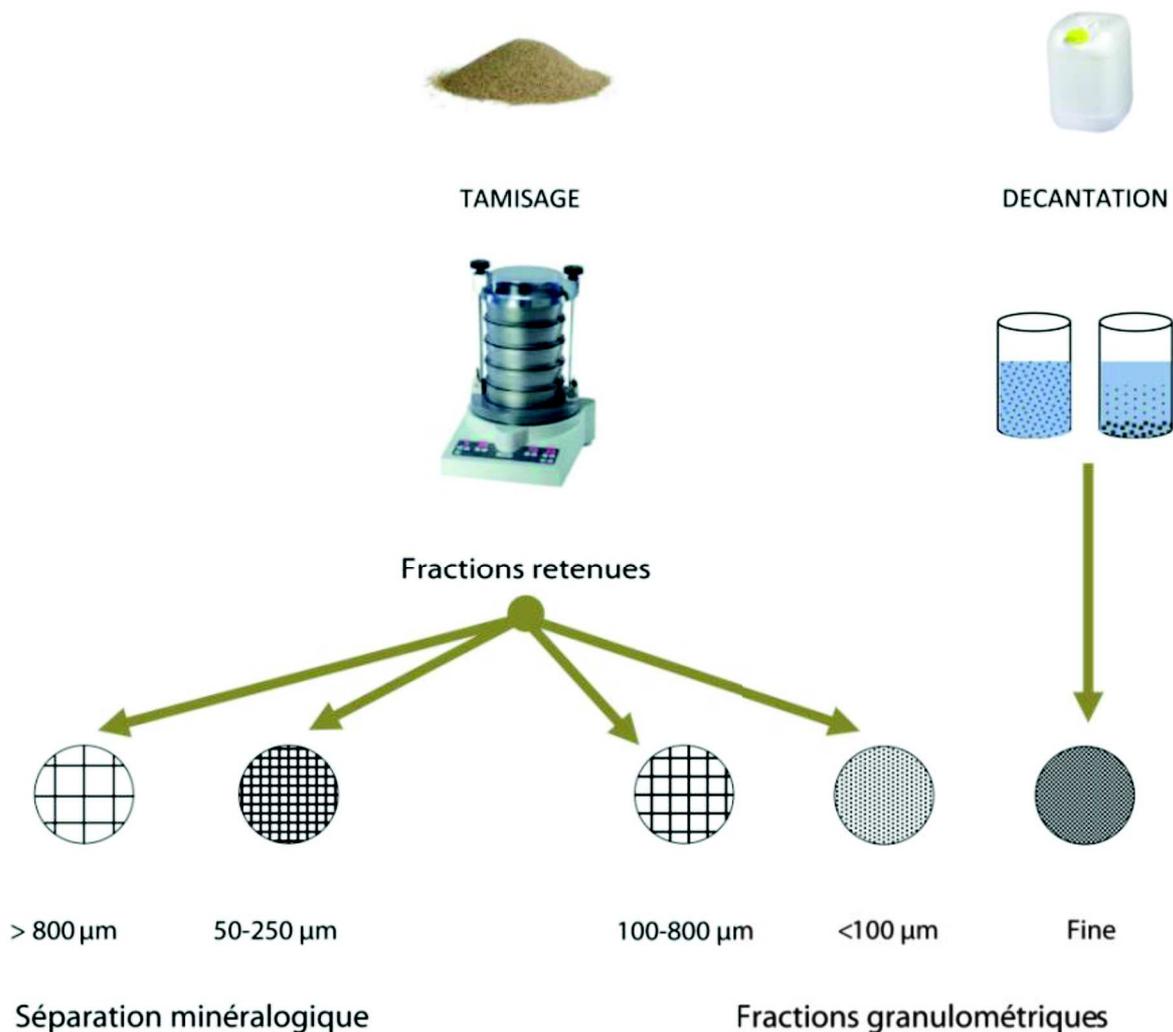


Figure 4.1 La séparation et la préparation des fractions granulométriques.

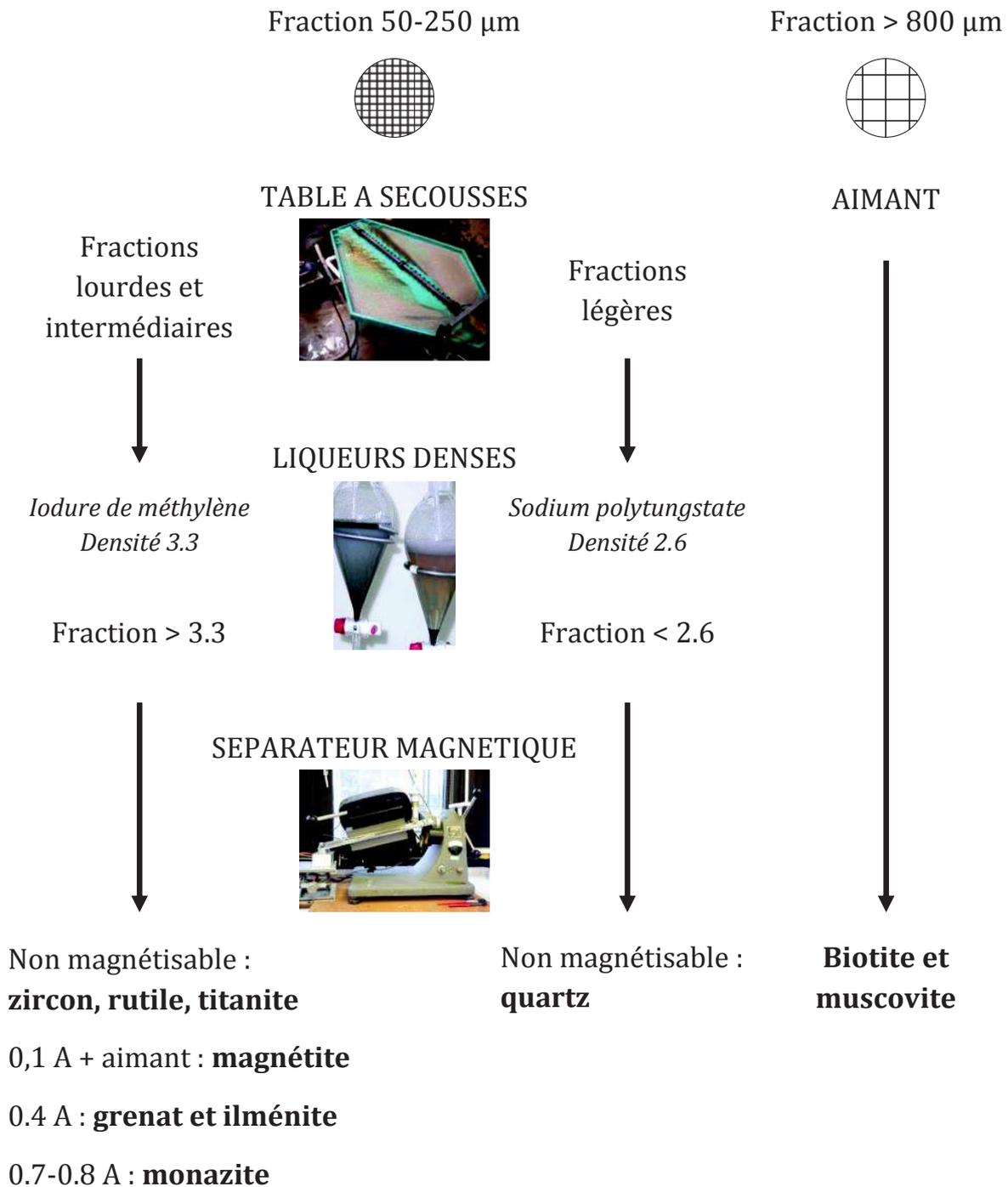
Les phases minérales à isoler pour l'analyse de des séries isotopiques de U dans les minéraux présentée dans la partie A du chapitre 6 ont été définies à partir du bilan U-Th des sédiments himalayens (voir section 3.2 du chapitre 2 et partie A du chapitre 6). Nous avons ainsi sélectionné :

- Des minéraux lourds, qui correspondent aux phases les plus enrichies en uranium et thorium : titanite, rutile, ilménite, magnétite, zircon, monazite et grenat ;
- Des phases facilement altérables, comme les micas : biotite et muscovite ;
- Une espèce représentative du pôle silicaté inaltéré : quartz.

Les différents minéraux ont été séparés au CRPG de Nancy à partir des classes granulométriques 50-250 μm et $> 800 \mu\text{m}$ (Figure 4.2).

En premier lieu, l'échantillon a été trié par gravité sur une table à secousse, c'est-à-dire un plan légèrement incliné et en mouvement (Figure 4.2). Les sédiments, mis en suspension par un filet d'eau, sont entraînés en fonction de leur masse volumique à différentes extrémités de la table. Des collecteurs permettent de récupérer séparément des fractions lourdes, intermédiaires et légères. Le réglage de l'intensité du mouvement, de la pente et du débit permet d'adapter le contenu des fractions collectées. Une fois séchées, les fractions ont subi un deuxième tri gravimétrique, par l'utilisation de liqueurs denses. Les phases lourdes et intermédiaires (densité > 3.3) ont été séparées par sédimentation dans la liqueur d'iodure de méthylène (Figure 4.2). Au contraire, la phase légère issue de la table à secousse a été séparée par la liqueur de sodium polytungstate dont la densité est préalablement calibrée à 2.6 par dilution à l'eau (Figure 4.2). Ce procédé permet, après centrifugation, de récupérer les minéraux légers flottant à la surface. Dans les deux cas, la procédure a été répétée plusieurs fois, afin d'avoir une séparation optimale. Les sédiments ont été abondamment rincés à l'eau et séchés entre chaque étape. Enfin, les fractions de densité > 3.3 et < 2.6 ont été séparées en plusieurs sous-fractions en fonction de leur susceptibilité magnétique (Figure 4.2). Un séparateur magnétique isodynamique Frantz a été utilisé afin d'obtenir différents sous-groupes minéralogiques en fonction des variations d'ampérage.

Ces différents procédés ont permis d'obtenir des fractions enrichies en certains minéraux. Un tri manuel a encore été effectué à l'aide d'une loupe binoculaire afin d'obtenir des fractions pures. Pour être certain de la qualité de la séparation et de la pureté des fractions minérales, chaque grain a été analysé au microscope électronique à balayage (MEB), afin d'en confirmer la composition et de vérifier la présence d'inclusions ou de précipités. Les grains présentant des inclusions massives ou de minéraux fortement enrichis en uranium et thorium n'ont pas été retenus pour cette étude.



SEPARATION MANUELLE ET
OBSERVATION DES GRAINS AU MEB

Figure 4.2 La procédure de séparation et les phases minérales obtenues (page suivante).

QUARTZ



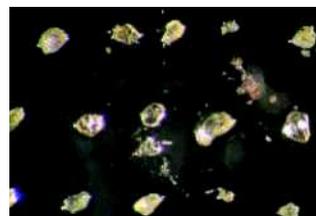
ZIRCON



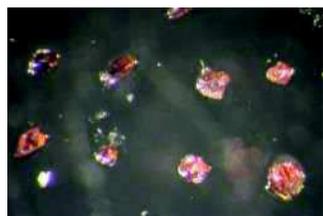
GRENAT



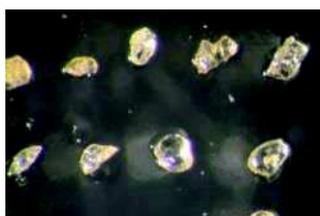
MONAZITE



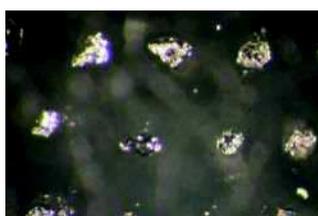
BIOTITE



RUTILE



TITANITE



ILMENITE



MAGNETITE



MUSCOVITE

4.1.2 Préparation des échantillons

Le protocole de quartage et de broyage utilisé au cours de la thèse correspond à la méthode, légèrement modifiée, développée au LHyGeS au cours de travaux antérieurs, en particulier par Blaes (2013), pour le traitement des sédiments de rivière. Ce récent travail a montré l'importance de la finesse de broyage lors de la préparation d'échantillons sédimentaires, qui sont par nature fortement hétérogènes et enrichis en minéraux réfractaires. La qualité du broyage permet d'améliorer l'homogénéité de la poudre, donc sa représentativité, mais aussi d'en faciliter la dissolution. Tous les échantillons traités lors de cette étude ont été broyés, à l'exception de certaines phases minérales (zircon, monazite, titanite, ilménite, rutile, quartz et grenat), dont seuls quelques μg ou mg ont pu être isolés.

La procédure de broyage complète, détaillée dans Blaes (2013), comporte deux étapes : d'abord avec un broyeur à disque et ensuite avec un broyeur à billes, tous deux en agate. À la suite de chaque étape, l'échantillon est tamisé dans son intégralité afin de vérifier la finesse du broyage et le refus est broyé une deuxième fois, jusqu'à récupérer la totalité de l'échantillon.

Afin d'améliorer la procédure existante, la quantité d'échantillon à broyer a été déterminée de manière précise au cours du présent travail à partir des études sur les procédures d'échantillonnage de Gy (1992). Ainsi, il a été retenu de prélever environ 50 g d'échantillon par mm de diamètre des grains les plus grossiers. Cela équivaut pour les sédiments de la Gandak à 100-150 g d'échantillon lors de la première étape de broyage (diamètre maximal des grains de 2-3 mm) et 5 g d'échantillon une fois broyés à 100 μm .

Ces quantités ne sont toutefois pas réalistes lorsqu'on considère les échantillons de matières en suspension traités au cours de cette étude, dont on disposait parfois uniquement de quelques mg. Ainsi, différents protocoles de broyages ont été testés afin de déterminer la procédure adaptée en fonction de la quantité d'échantillon disponible. Deux protocoles ont été envisagés : le broyage à bille et le broyage manuel, dans les deux cas sans tamisage et sans conditionnement préalable du matériel.

Les résultats illustrent que les pertes lors du broyage à billes sont significativement plus importantes que celles par broyage manuel, respectivement 150 à 350 mg contre moins de 10 mg (Tableau 4.1, Figure 4.3). Le broyage manuel est donc à conseiller pour des échantillons en très faible quantité, i.e. < 200 mg. Pour des échantillons de 200 à 500 mg, le choix entre une procédure de broyage complète et un protocole simplifié doit se faire en tenant compte de la quantité d'échantillon disponible, de l'hétérogénéité minéralogique de l'échantillon de départ, ainsi que de la quantité minimale nécessaire pour les différentes analyses. Lorsque la quantité

d'échantillon de départ le permet, il est toutefois conseillé d'opter pour la procédure de broyage complète.

Tableau 4.1 Résultats des tests de broyage.

Echantillon	Type	Masse départ	Masse finale	Masse perdue	
		mg	mg	mg	%
Broyeur à bille					
SNG 35-64	MES	204	51	153	75
SNG 9-34	MES	205	45	160	78
SNG 96-125	MES	287	75	213	74
SNG 65-85	MES	299	90	209	70
CA11 125	MES	336	171	166	49
CA11 127	MES	423	250	173	41
CA11 126	MES	487	292	195	40
CA11 128	MES	524	319	205	39
BR8106	MES	743	396	347	47
Muscovite	Minéral	1375	1031	344	25
Biotite	Minéral	638	452	186	29
Magnétite	Minéral	378	167	211	56
Moyenne				213	52
Broyage manuel					
CA11 125	MES	334	332	2	1
CA11 127	MES	527	518	9	2
CA11 128	MES	543	535	8	1
Moyenne				6	1

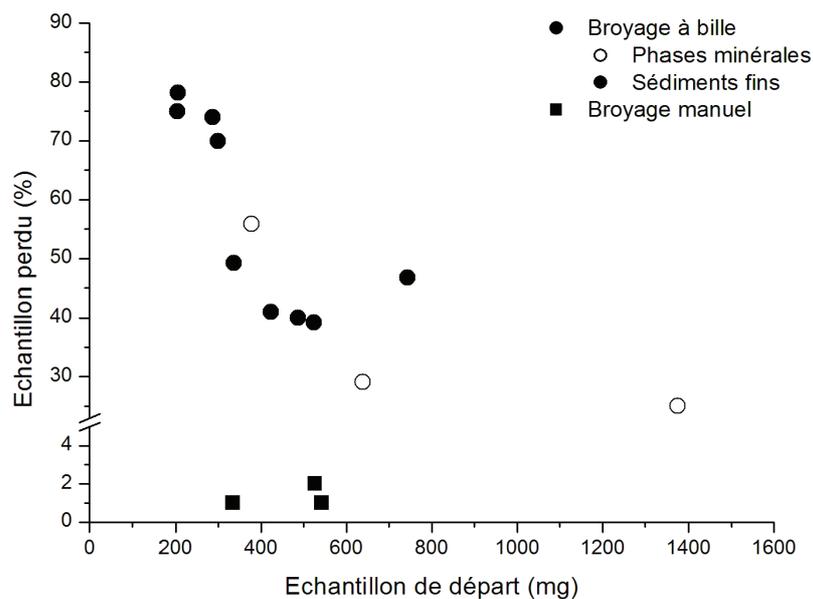


Figure 4.3 Relation entre la quantité d'échantillon et la fraction perdue lors des étapes de broyages.

4.1.3 Mise en solution

Les techniques de mise en solution sont adaptées en fonction de l'objectif analytique : le protocole de fusion alcaline est appliqué pour la mesure des éléments majeurs et en trace, alors que pour les analyses isotopiques des nucléides des séries de l'U, de Sr et de Nd les échantillons sont traités par digestion acide. Lors de cette étude, différents tests ont été menés afin d'évaluer la qualité de la dissolution ainsi que le niveau de contamination de chacun des protocoles proposés.

I. Fusion alcaline

Suivant le protocole de fusion alcaline utilisé au LHyGeS pour la préparation des échantillons aux analyses des éléments majeurs et en trace, les échantillons sont d'abord doublement calcinés à 100°C et 1000°C. Un fondant (tétra-borate de lithium, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$) est ensuite ajouté à l'échantillon, puis chauffé à très haute température (Tableau 4.2). En refroidissant le mélange forme une perle qui est reprise dans une solution acide (HNO_3 2% et glycérol).

Etant donné l'efficacité de cette technique, qui permet une dissolution complète de tout échantillon de roche, des tests ont été effectués afin d'en vérifier l'adéquation pour des analyses isotopiques. Deux procédures utilisant comme fondants $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$ et K_2CO_3 (carbonate de potassium) ont été testées, en vérifiant le niveau de contamination sur plusieurs blancs de procédure (Tableau 4.2). Les résultats obtenus pour les deux fondants montrent des apports en Th compris entre 1 et 15 μg , avec des contaminations plus importantes pour la procédure de fusion au K_2CO_3 et des apports en U allant de 0.2 à 2 μg , avec dans ce cas des contaminations plus importantes pour $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$ (Tableau 4.2).

Tableau 4.2 Les protocoles de fusion alcaline testés : conditions et duplicata.

Fondants	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5$		K_2CO_3	
	<i>Tétra-borate de lithium</i>		<i>Carbonate de potassium</i>	
Proportions	Echantillon 250 mg	Fondant 750 mg	Echantillon 50 mg	Fondant 250 mg
Température de fusion	1100°C		950°C	
Acide de dissolution	HNO_3 2% et glycérol		HCl 1N	
Matériel de fusion	Creusets en graphite		Creusets en platine	
Tests sur la procédure de fusion	4		2	

Dans le cas d'analyses des séries isotopiques des sédiments de la Gandak, qui sont effectuées sur environ 100 mg d'échantillon avec des concentrations moyennes de 3 ppm en U et 15 ppm en Th, cela correspond à une contribution comprise entre 0,1 et 1,1% (Tableau 4.3). Ces contributions sont estimées trop importantes pour des analyses isotopiques, où la

contamination acceptable ne dépasse généralement pas 0,1%. Par conséquent, le protocole de dissolution par fusion alcaline n'a pas été retenu pour les analyses isotopiques effectuées au cours de cette thèse.

Tableau 4.3 Résultats des tests sur les procédures de fusion et les fondants utilisés.

		Uranium	Thorium
Li ₂ B ₄ O ₅	Procédure de fusion	0,81 - 1,94 ng	2,16 - 13,85 ng
	<i>Contribution</i>	< 0,6%	< 0,9%
K ₂ CO ₃	Procédure de fusion	0,26 - 0,54 ng	10,75 - 16,13 ng
	<i>Contribution</i>	< 0,1%	< 1,1%

Il est toutefois important de souligner que les teneurs des blancs de fusion pourraient être sensiblement améliorés en identifiant la/les origine/s de la contamination, i.e. les réactifs, le matériel de fusion utilisé ou le cadre de travail. Etant donné que pour la procédure de fusion au K₂CO₃ on a privilégié l'utilisation de creusets en platine, reconnus comme hautement résistants à la corrosion et aux attaques acides (Révillon and Hureau-Mazaudier, 2009), il est probable que la principale source de contamination ne soit pas le matériel utilisé mais plutôt la pureté des réactifs et le contexte de travail. En effet, les fusions ne se faisant pas en salle blanche et le four n'étant pas un environnement stérile, le cadre de travail ne s'adapte pas à la manipulation d'échantillon dans une finalité d'analyses de précision. Des tests supplémentaires pourraient être menés afin de valider l'impact des réactifs utilisés et de la propreté des lieux de travail, mais cela dépasse le cadre du présent travail de thèse et n'a pas été réalisé.

II. Digestion acide

La digestion acide est une technique de dissolution en plusieurs étapes qui prévoit l'utilisation de différents acides. Trois procédures ont été testées durant cette étude : la dissolution acide en récipients Savillex® et les dissolutions en récipients haute pression, appelés aussi « bombes » ; les récipients BOLA® et les bombes Parr® (Figure 4.4, Tableau 3.1).

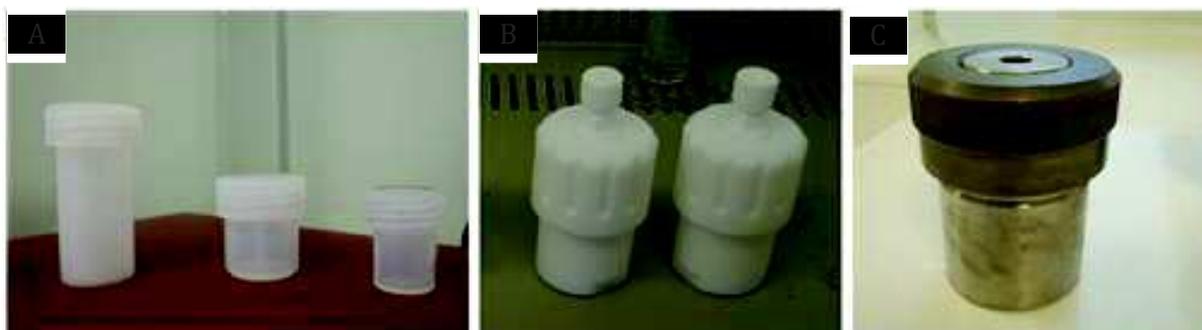


Figure 4.4 Les récipients de digestion acide utilisés au cours du projet : A. Savillex® ; B. BOLA® et C. Parr®.

Les procédures de dissolution, appliquées autant aux sédiments totaux qu'aux fractions minérales, sont détaillées dans la Figure 4.5. Pour les sédiments totaux, environ 100 mg de poudre d'échantillon < 50 µm ont été systématiquement traités. Pour les fractions minérales, la quantité d'échantillon analysée varie en fonction de l'espèce considérée, avec moins de 0.5 mg d'échantillon pour la monazite jusqu'à environ 100 mg pour la biotite et la muscovite.

a. La qualité de la dissolution

21 échantillons de roche totale ont été analysés avec la procédure de dissolution en récipients en PFA de type Savillex®. La comparaison des concentrations en U et en Th obtenues par attaque acide et par fusion alcaline montre des teneurs systématiquement plus faibles mesurés lors de la mise en solution par digestion en Savillex® (Figure 4.6).

Ce déficit est particulièrement marqué pour les concentrations en U, où il atteint jusqu'à 25% de la concentration totale pour certains échantillons. L'hypothèse majeure pouvant expliquer ces observations est une dissolution uniquement partielle de l'échantillon lors de la digestion en Savillex®, amenant à sous-estimer leur contenu en U et Th. Il est en effet reconnu que certaines espèces minérales très résistantes, et particulièrement enrichies dans des sédiments de rivière, tels que les zircons et les grenats, peuvent ne pas se dissoudre lors d'une attaque acide en Savillex® (Chauvel et al., 2011). Cette hypothèse a été confirmée lors de l'analyse au MEB des résidus d'évaporation après attaque, où des grains intacts de zircons ainsi que de colombo-tantalite ont été identifiés (Figure 4.7).

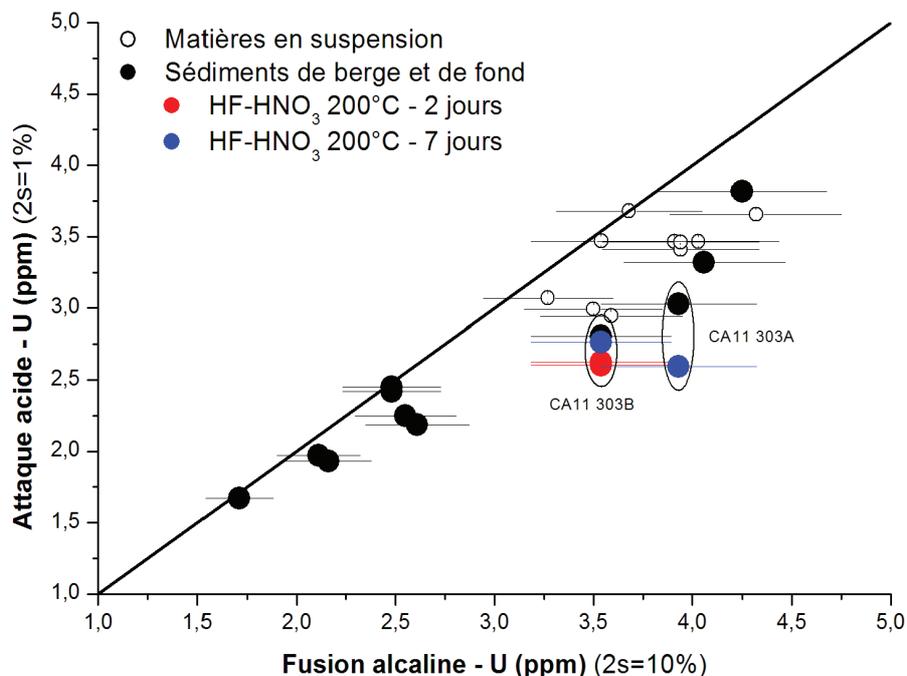


Figure 4.6 Résultats des concentrations en U obtenues par fusion alcaline (mesure par ICP-MS) et par digestion acide en récipients Savillex® avec une digestion tri-acide (HF-HNO₃-HCl) à 150°C pendant 2 jours (mesure par MC-ICP-MS). Des variantes à 200°C pendant 2 et 7 jours ont été testées.

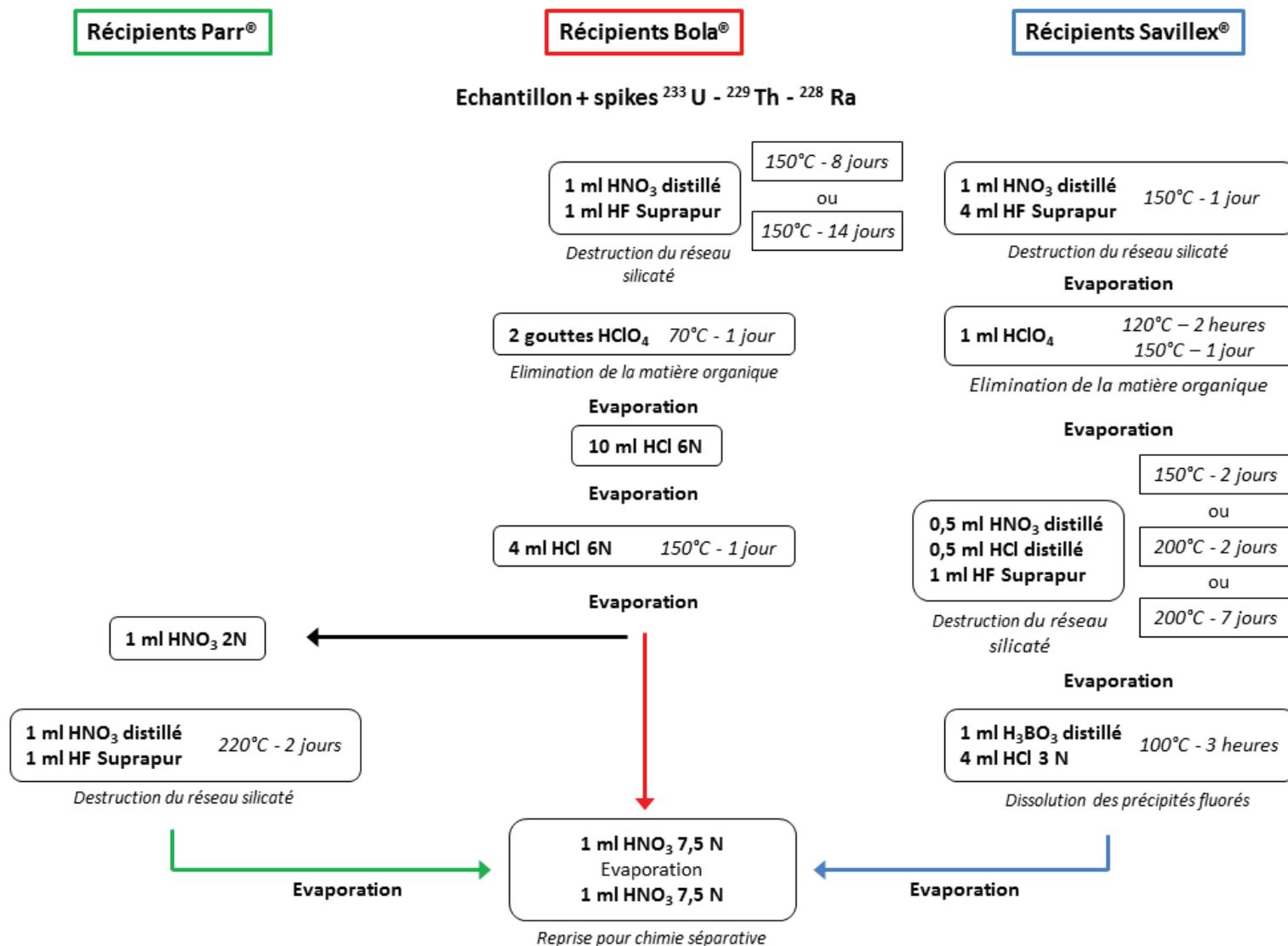


Figure 4.5 Protocoles de digestion acide en réipients Savillex® et en réipients haute pression type BOLA® et Parr®

Afin d'améliorer la qualité de l'attaque, des tests ont été menés dans des récipients Savillex® en augmentant la durée et la température de l'étape de destruction du réseau cristallin de grains (HF-HNO₃-HCl). Le protocole classique prévoit 2 jours à 150°C ; une variante de 2 jours à 200°C et une de 7 jours à 200°C ont été appliquées à deux échantillons (CA11 303A et 303B). Les résultats obtenus montrent de nouveau un déficit important en uranium (Figure 4.6), ce qui suggère que l'augmentation de la température et de la durée de l'attaque ne sont pas des paramètres suffisants pour aboutir à une dissolution complète des phases minérales réfractaires en béchers Savillex®.

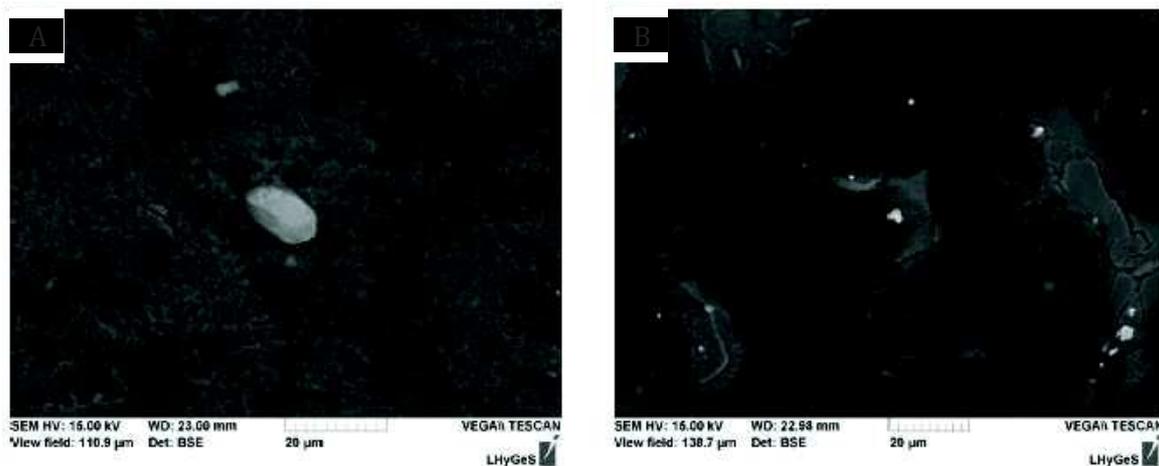


Figure 4.7 Minéraux identifiés dans les résidus d'attaque par l'analyse au microscope électronique à balayage suite à une digestion dans des récipients Savillex® (A) et BOLA® (B).

D'autres tests de dissolution ont été menés ultérieurement en collaboration avec le CRPG de Nancy, en utilisant des récipients à Hydrolyse et à Dissolution BOLA® en PTFE® TFM® 1600 qui peuvent supporter une température de 160°C et une pression de 25 bars. 9 des échantillons précédemment analysés avec le protocole de digestion en Savillex® ont été retraités avec la procédure en bombe (3 sédiments en suspension et 6 sédiments de berge, cf. Tableau 3.1).

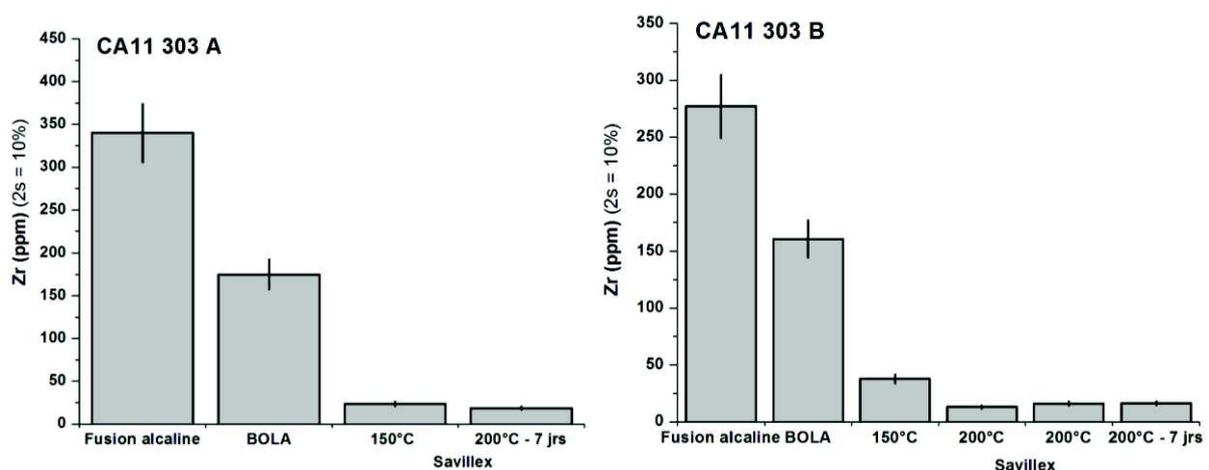


Figure 4.8 Résultats des concentrations en Zr obtenues à partir de différents protocoles de digestion acide (mesure par ICP-MS) sur deux échantillons de sédiments de berge.

Comme pour les attaques précédentes, l'observation des résidus d'évaporation au MEB montre la présence de zircons, à présent surtout sous forme de débris partiellement attaqués et non comme auparavant de grains entiers (Figure 4.7). La comparaison des teneurs en Zr confirme ce constat, montrant que la concentration obtenue par dissolution en bombe est toujours inférieure à celle mesurée par fusion alcaline (Figure 4.8). Toutefois, même si la digestion des sédiments n'est toujours pas complète, les résultats des concentrations en U et Th sont très encourageants, car cohérents avec les concentrations mesurées par fusion alcaline (Figure 4.9).

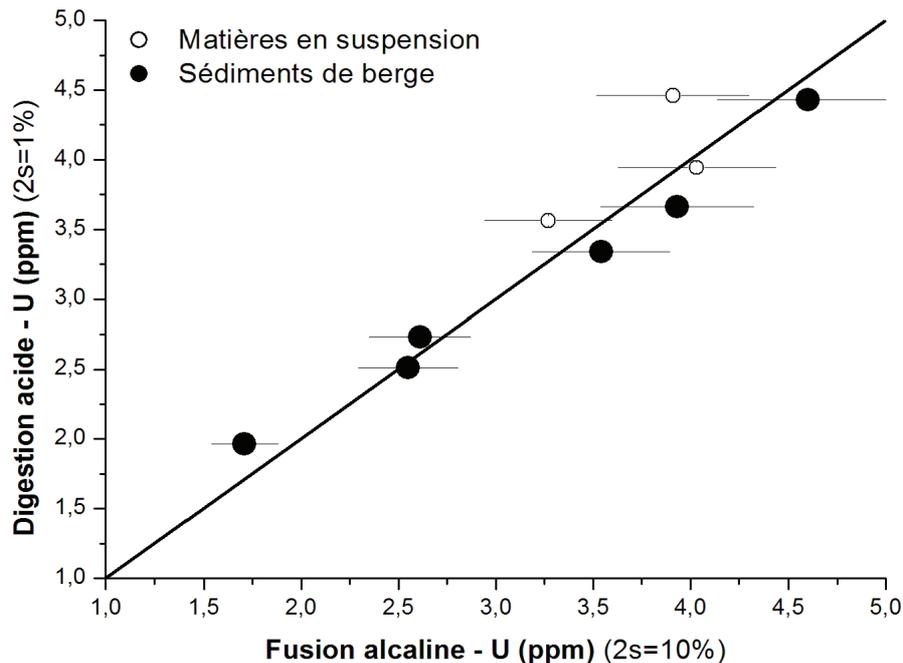


Figure 4.9 Résultats des concentrations en U obtenues par fusion alcaline (mesure par ICP-MS) et par digestion acide en récipients haute pression BOLA® (mesure par MC-ICP-MS).

Comme pour la procédure en Savillex®, la dissolution en bombe BOLA® a été testée en augmentant la durée de l'attaque : un échantillon de roche totale (CA13 248) a été traité pendant 4 semaines à 160°C en renouvelant le volume du mélange d'acide HF-HNO₃ après 2 semaines.

En parallèle, des essais supplémentaires ont été accomplis en collaboration avec le BRGM d'Orléans en utilisant des bombes Parr®, récipients pouvant atteindre une température de 250°C et une pression de 125 bars. La dissolution se fait en deux phases : après avoir effectué une attaque acide des échantillons dans les bombes BOLA®, la solution a été centrifugée et le résidu introduit dans les bombes Parr®. Cette méthode a été appliquée pour le standard de roche BRC-2, ainsi que pour deux échantillons de roche totale (CA13 248 et duplicata, cf. Tableau 3.1) et de deux phases minérales (zircon et grenat). Pour ces dernières, vu la faible quantité de matière attaquée (< 5 mg), l'ensemble de l'échantillon a été introduit dans les récipients Parr® après la première étape dans les bombes BOLA®.

Contrairement aux tests précédents, les résidus d'évaporation obtenus après digestion en bombe Parr® ne contiennent pas de grains de zircons visibles lors de l'observation au MEB. Pour l'échantillon de roche totale, les concentrations en U et Th sont égales et/ou supérieures à celles obtenues par fusion alcaline, ce qui confirme la dissolution complète de l'échantillon (Figure 4.10). En plus, les résultats obtenus en bombe Parr® correspondent aux concentrations mesurées après l'attaque prolongée (4 semaines) en bombe BOLA® (Figure 4.10), ce qui suggère une dissolution totale des échantillons de sédiments par les deux méthodes, i.e. digestion prolongée en bombe BOLA® et digestion en récipients haute pression Parr®. Afin de confirmer la fiabilité de ces méthodes, des tests supplémentaires seraient nécessaires, incluant aussi la mesure systématique des concentrations en Zr lors des digestions acides.

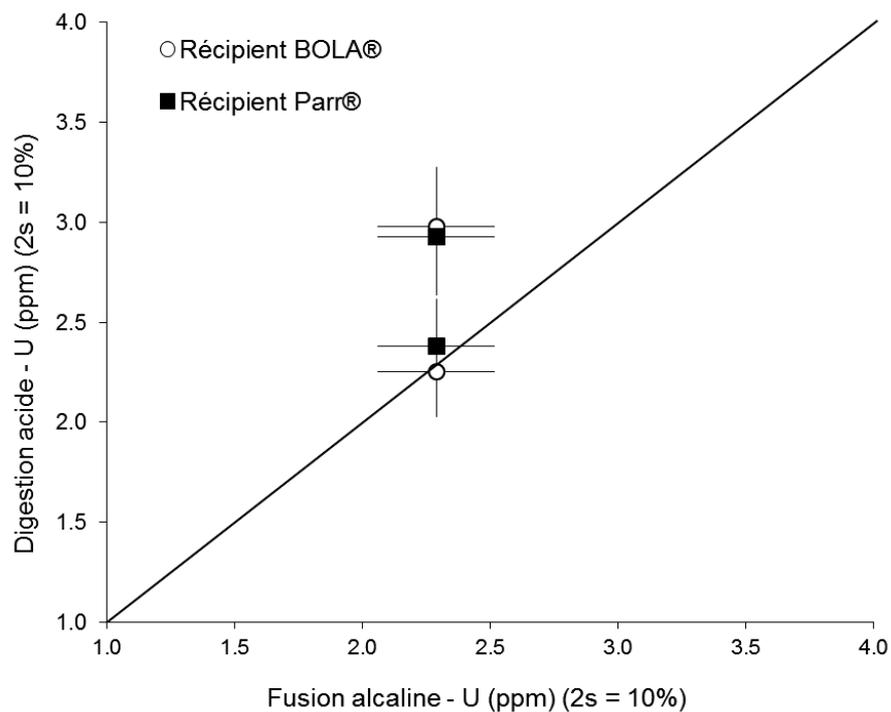


Figure 4.10 Résultats des concentrations en U obtenues par fusion alcaline (mesure par ICP-MS) et par digestion acide en récipients haute pression BOLA® (attaque prolongée) et Parr® (mesure par ICP-MS).

La mesure des teneurs en éléments majeurs et en trace du standard de basalte BCR-2 au cours de la procédure en double bombe a permis de mettre en évidence un phénomène de précipitation de composés fluorés (Tableau 4.4). Ces derniers se forment en particulier lors de l'attaque de roches mafiques et entraînent la précipitation de plusieurs éléments: Al, Mg, Ca et REE, Th, Ba, Sr, Pb, Cs, Rb (Yokoyama et al., 1999). Même si ce phénomène est secondaire lors de mesures par dilution isotopique, où les échantillons sont spikés au préalable de leur dissolution, l'impact sur les concentrations élémentaires mesurées est significatif. Il est donc nécessaire de passer par une étape de H_3BO_3 à la fin des procédures de digestion dans les récipients haute pression, afin de re-dissoudre les complexes formés.

Tableau 4.4 Résultats des concentrations en éléments majeurs et en trace du standard BCR-2 mesurées après mise en solution par bombe BOLA® et Parr®. Les données de BCR62 USGS sont les concentrations certifiées du standard.

	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti					
	mg/g												
BCR-2 USGS	71	97	1.5	22	51	23.4	13.5	14.9					
BCR-2 Bombe BOLA®	70	95	1.5	21	47	22.9	15.7	13.8					
BCR-2 Bombe Parr®	32	83	1.0		22	9.2	10.8	12.9					
	Ba	Rb	Sr	Th	U	La	Ce	Nd	Eu	Gd	Y	Yb	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm								
BCR-2 USGS	683	48	346	6.20	1.7	25	53	28	2.0	6.8	37	3.5	
BCR-2 Bombe BOLA®	647	45	330	6.96	1.7	26	55	29	2.0	7.0	33	3.5	
BCR-2 Bombe Parr®	167	15	147	0.79	1.6	11	29	15	1.0	3.4	10	1.6	

b. Reproductibilité des données U-Th

Afin d'estimer la reproductibilité des résultats obtenus par les trois méthodes de dissolution, nous avons choisi de comparer deux paramètres : le rapport isotopique $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ et les concentrations en uranium (Figure 4.11). En effet, le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ est une donnée intrinsèque à l'échantillon, i.e. directement mesurée lors de l'analyse par MC-ICP-MS, alors que les concentrations en U sont-elles calculées à partir de la mesure du rapport $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ spiké, mais aussi des masses d'échantillon et de spike, pesées lors de la préparation. Ainsi, la reproductibilité des teneurs en U est indicative non seulement de la représentativité de l'aliquote analysée mais aussi de la précision de l'ensemble du protocole analytique.

Lorsqu'on compare les analyses effectuées en récipients Savillex®, on remarque une reproductibilité satisfaisante entre les deux duplicatas de la même série. Au contraire, la reproductibilité est nettement moins bonne entre deux séries de mesures différentes, comme indiqué par l'écart entre les duplicatas à 150°C et 200°C de l'échantillon CA11 303B (Figure 4.11). Cette variabilité se retrouve aussi pour les teneurs en Zr, significativement inférieures lors de l'attaque à 200°C (Figure 4.8) et pourrait s'expliquer par deux hypothèses: i) une moindre efficacité de la procédure de digestion ou ii) une homogénéisation incomplète de l'échantillon. La première hypothèse paraît moins raisonnable, car en augmentant la température et la durée de l'attaque, l'efficacité de la dissolution ne devrait pas diminuer. L'hétérogénéité des aliquotes semble par contre une hypothèse plus justifiée. En effet, les minéraux résistants de type zircon sont présents sous forme de grains de très petite taille qui, malgré les importants efforts lors de la procédure de broyage (cf. section 4.1.2 du présent chapitre), ne sont pas répartis de manière

homogène dans l'échantillon. Ainsi, le mélange de la poudre avec une spatule avant de prélever l'échantillon permet probablement d'effectuer deux prises d'essai consécutives assez homogènes, mais lors d'attaques chronologiquement distancées l'« effet pépite » pourrait se manifester de manière non négligeable.

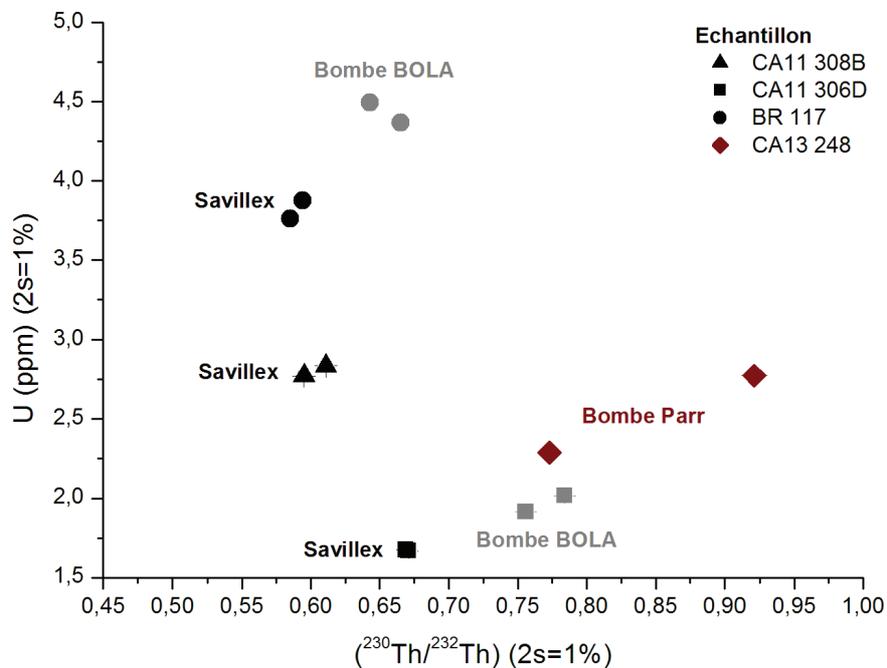


Figure 4.11 Reproductibilité des plusieurs aliquotes : i) analysés lors de cette étude par différentes méthodes de digestion et ii) analysés par Granet et al. (2010). Les mesures ont été effectuées par MC-ICP-MS.

La comparaison des données produites lors de cette étude avec celles issues de travaux précédents (Granet et al., 2010) montre une augmentation des concentrations en U et du rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) pour les mesures effectuées au cours de cette thèse, ce qui suggère une meilleure dissolution de certains minéraux riches en U comme les zircons lors des analyses actuelles. Le protocole de digestion acide en Savillex® étant le même pour les deux études, la principale différence réside dans la préparation des échantillons. En effet, en s'appuyant sur le travail de Blaes (2013), les échantillons ont été broyés très finement au cours de cette étude et les résultats confirment l'importance de la qualité du broyage (< 50 μm) pour obtenir une bonne dissolution des échantillons.

Contrairement à la procédure en Savillex®, les duplicatas effectués au sein d'une même série par bombe BOLA® montrent une moindre reproductibilité. Ce constat concerne en particulier, le rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), témoin de la représentativité des aliquotes analysées, ainsi que la concentration en uranium (Figure 4.11). Cette évolution est encore plus flagrante sur les duplicatas de l'échantillon CA13 248, digérés par bombe Parr®, où l'écart à la moyenne entre les deux aliquotes analysées atteint presque 10%. De plus, un de duplicatas de CA13 248 montre

aussi des teneurs en U significativement supérieures aux concentrations obtenues lors de la mise en solution par fusion alcaline (Figure 4.10).

Etant donné que, lors des attaques en bombes Parr®, l'ensemble des minéraux riches en U et Th a été complètement dissous, la variabilité du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ et des teneurs en U observée pour les duplicatas de CA13 248 ainsi que par rapport à l'aliquote mesuré par fusion alcaline, doit être principalement attribuée à une mauvaise homogénéisation de l'échantillon de départ. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons calculé la variation minéralogique nécessaire entre les deux prises d'essai afin d'expliquer la différence dans le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ et dans les teneurs en uranium. Ainsi, pour des zircons de forme sphéroïdale, de rayon 50 μm , de densité de 4.8 g/cm^3 et avec des teneurs en uranium de environ 450 ppm, la présence de 40 grains supplémentaires dans la prise de départ suffit à expliquer la différence entre les concentrations en U des deux duplicatas. Pour des zircons de 100 μm de rayon, l'écart entre les deux mesures peut être induit par moins de 10 grains de zircon supplémentaires.

Même si on pouvait s'attendre à une diminution de la précision lors de l'amélioration de la qualité de la digestion, il est important de souligner qu'une reproductibilité aussi faible du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ reste tout de même surprenante. Il sera ainsi nécessaire dans le futur de réaliser des tests supplémentaires avec la procédure de digestion par bombe Parr® sur des sédiments des rivières himalayennes. Ainsi la comparaison des résultats avec ceux issus de la fusion alcaline pour l'ensemble des principaux éléments en trace permettrait d'étudier plus en détail l'efficacité de la technique et des tests en variant les finesses de broyage et la quantité d'échantillon attaqué permettront d'en améliorer la reproductibilité.

4.1.4 Séparation et purification chimique

Une fois les échantillons sous forme liquide, les éléments U, Th, Ra, Sr et Nd ont été isolés et purifiés par une procédure de chromatographie solide-liquide utilisant des résines échangeuses d'ions. Le protocole de séparation pour U, Th et Ra (Figure 4.12) est celui adapté à partir des travaux antérieurs et est présenté en détail par Blaes (2013). La procédure de séparation de Sr et Nd (Figure 4.13) s'appuie sur les travaux de Lahd Geagea (2007).

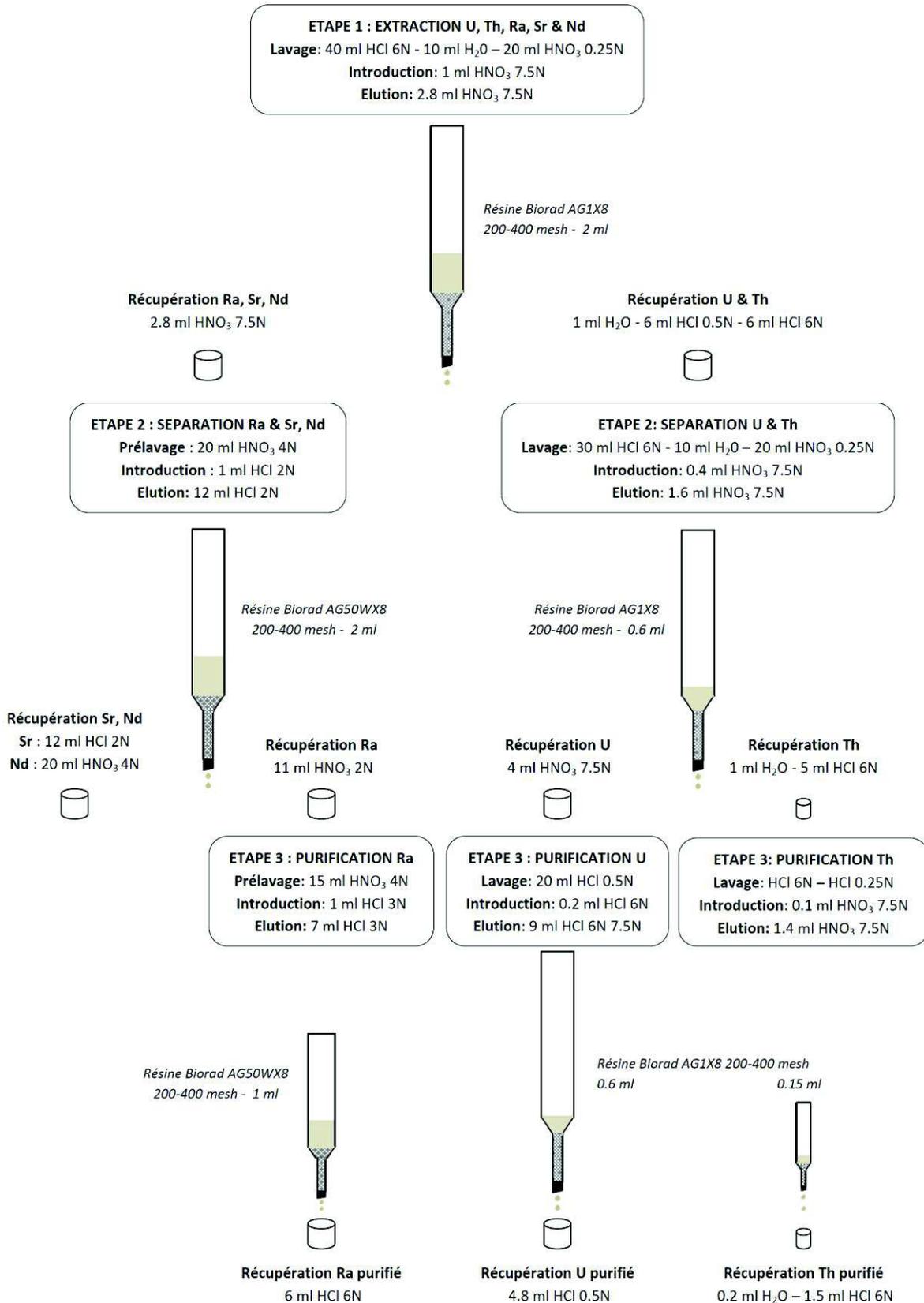


Figure 4.12 Protocole de séparation de U, Th, Ra, Sr et Nd et de purification de U, Th, Ra.

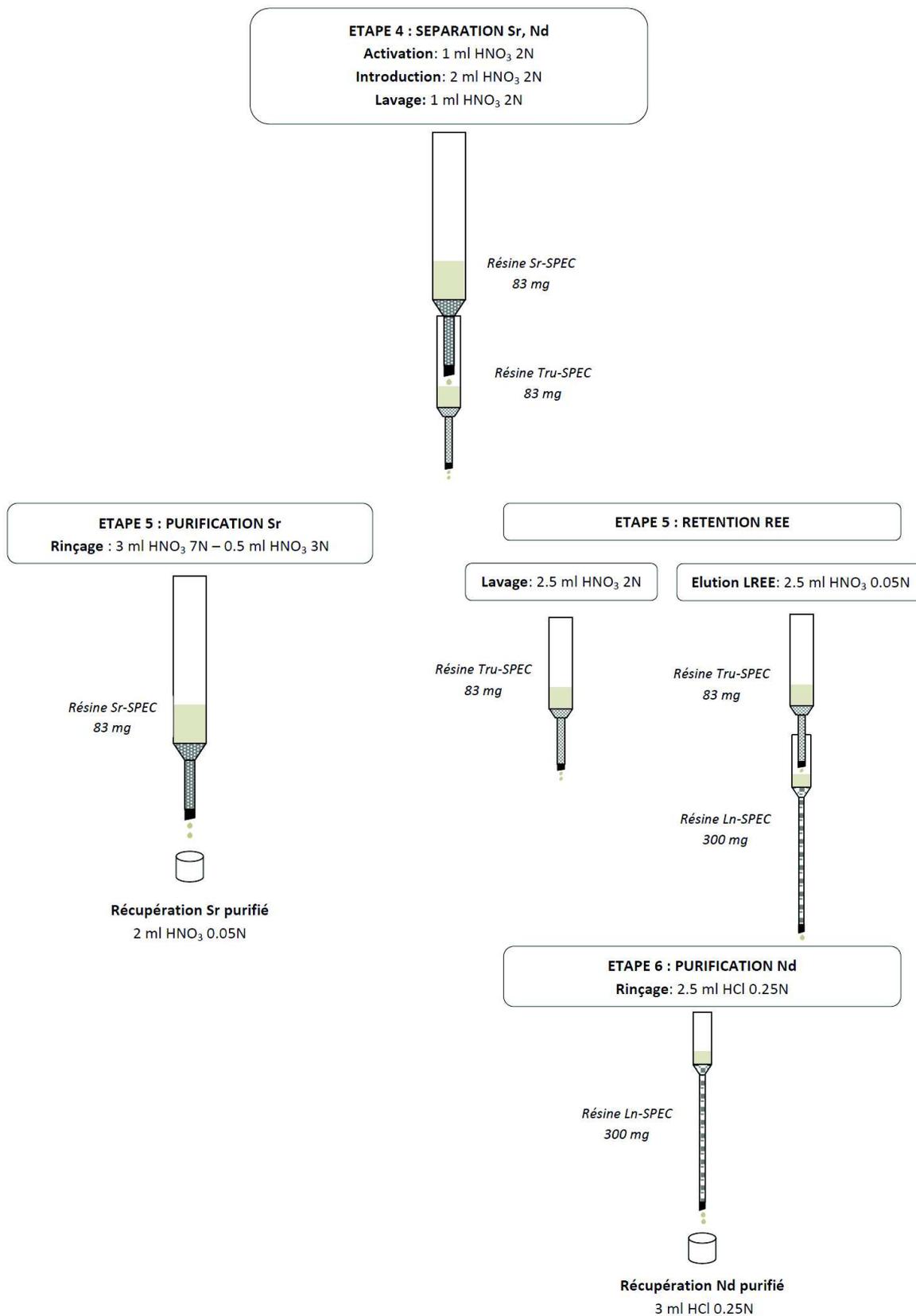


Figure 4.13 Protocole de séparation et de purification de Sr et Nd.

4.1.5 Conclusions majeures

Procédure de broyage

- La procédure de broyage est une étape clé, permettant la production d'une poudre homogène et représentative de l'échantillon de départ.
- Pour des échantillons en faibles quantités (< 500 mg) on optera pour une procédure de broyage simplifiée (uniquement broyeur à bille) ou manuelle, lors de très faibles quantités (< 200 mg). Pour des quantités supérieures, procéder avec la technique de broyage complète (broyeur à disque, broyeur à bille et tamisage).

Procédure de digestion

- Le protocole de mise en solution par fusion alcaline ne semble pas adapté à la finalité d'analyses isotopiques.
- Le protocole de digestion acide en récipients Savillex® ne permet pas d'atteindre une dissolution totale d'échantillons enrichis minéraux résistants, comme les sédiments de rivière. Il est conseillé de vérifier la qualité de cette procédure d'attaque par l'observation au MEB du résidu de l'échantillon après digestion.
- Le protocole de digestion acide en bombe BOLA® permet d'atteindre des résultats satisfaisants pour le traitement de données isotopiques, mais la dissolution complète de l'échantillon n'est atteinte qu'avec une attaque de longue durée (4 semaines).
- Le protocole de digestion acide en bombe Parr® permet l'obtention d'une dissolution complète des échantillons.
- Pour des échantillons enrichis en minéraux résistants il est donc conseillé soit un double protocole de digestion en récipients Savillex® et Parr®, soit une procédure de longue durée en récipients BOLA®.
- L'ajout de H_3BO_3 à la fin de tout protocole de digestion est suggéré.
- Le critère de validation proposé afin de valider les données U-Th est la concordance des concentrations U et Th obtenues par dilution isotopique et par fusion alcaline.
- La mise en place d'une procédure de digestion efficace comporte une diminution de la reproductibilité des résultats, suite à la dissolution de minéraux résistants distribués de manière hétérogène (effet pépite).
- Des tests supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer la reproductibilité de la mesure des séries isotopiques de U dans les sédiments de rivières lors d'une procédure de digestion totale.

4.2 Analyses élémentaires

Les éléments majeurs et en trace ont été analysés par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) et ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry), en partie au LHyGeS de Strasbourg et en partie au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) de Nancy. La précision de mesure est de 5% sur les éléments majeurs et de 10% sur les éléments en trace au LHyGeS. Au SARM, la précision varie en fonction de l'élément considéré et de sa teneur dans l'échantillon ; l'erreur est ainsi comprise entre 1 et 10% pour les éléments majeurs et entre 5 et 25% pour les éléments en trace.

Afin de comparer les analyses de concentrations élémentaires faites au LHyGeS et au SARM, 11 échantillons de sédiments de berge et de fond ont été mesurés à Strasbourg et à Nancy. A l'exception de Cr, Pb et Zn, les résultats obtenus par les deux laboratoires sur les autres éléments majeurs et en trace montrent un écart à la moyenne inférieur à 2,5 % (Figure 4.14). Cet écart, calculé en tenant compte de la précision de mesure, est justifiable car il s'agit d'échantillons de sédiments de rivière, une matrice géologique particulièrement hétérogène. Pour Zn et Cr, des valeurs anormalement élevées ont été mesurées pour certains échantillons au LHyGeS, probablement suite à une contamination ponctuelle, car aucune anomalie n'est détectée sur les standards de mesure. Au contraire, les variations de concentrations en Pb ne sont pas systématiques entre les mesures de Nancy et de Strasbourg et restent à discuter. Notre étude n'ayant pas besoin de mesures justes et précises sur ces trois éléments, nous avons décidé malgré ces incohérences de valider les données en éléments majeurs et en trace obtenues dans les deux laboratoires.

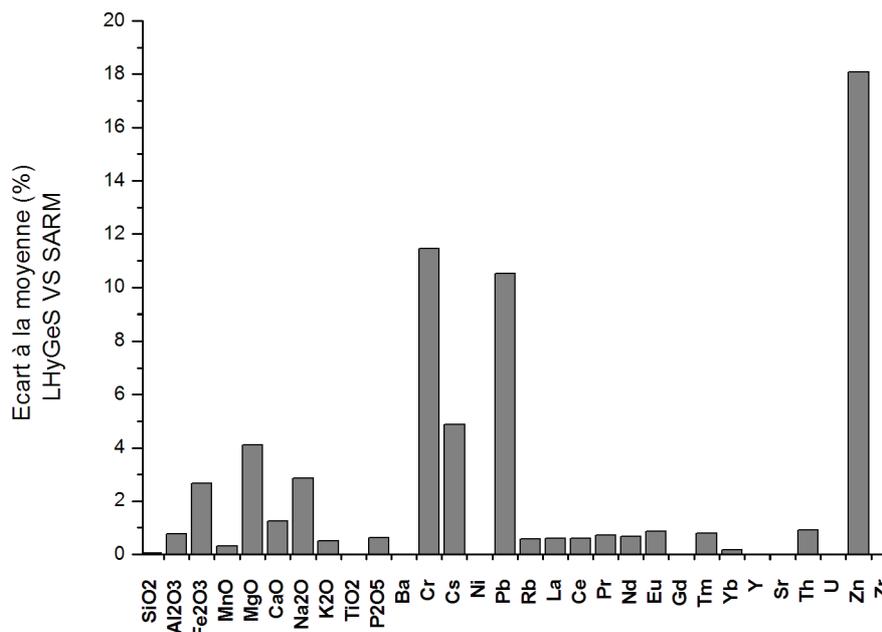


Figure 4.14 Reproductibilité entre les mesures effectuées au SARM (Nancy) et au LHyGeS (Strasbourg) pour les éléments majeurs et en trace.

Cependant, 3 échantillons présentent une importante variabilité entre les concentrations mesurées au SARM et au LHyGeS, en particulier pour les teneurs en REE et Hf (Figure 4.15). Cet écart indique une différence significative dans la composition minéralogique et géochimique des aliquotes prélevées pour l'analyse.

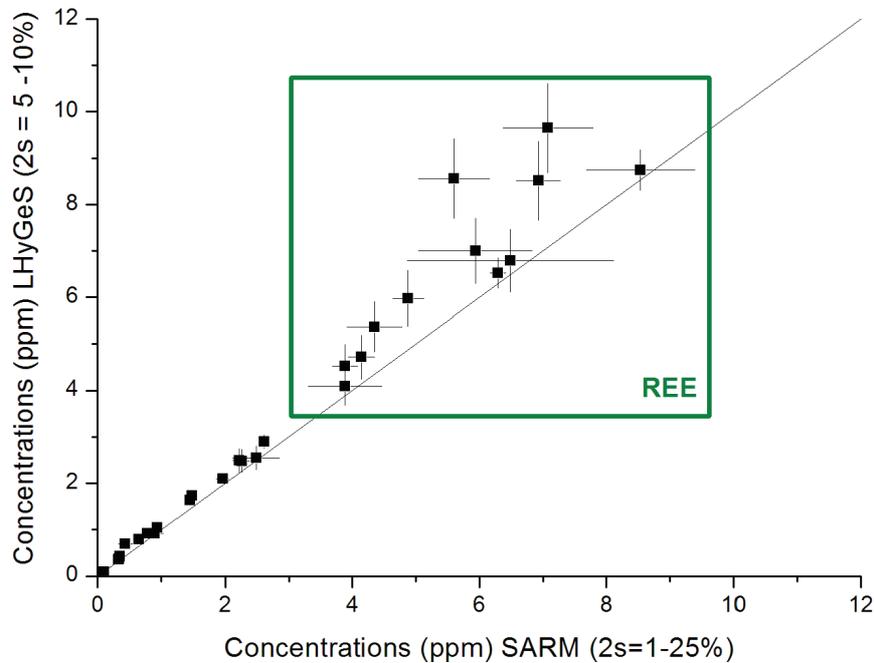


Figure 4.15 Concentrations en éléments majeurs et en trace mesurées au LHyGeS (Strasbourg) et au SARM (Nancy) pour l'échantillon de sédiments en berge CA11 302.

Suite à ce constat, nous avons choisi d'investiguer la reproductibilité des mesures des concentrations en éléments majeurs et en trace sur des sédiments de rivière. Nous avons ainsi analysé 7 sous fractions de l'échantillon de berge BR 8107: 3 sur une poudre broyée < 50 μm et 4 sur une poudre < 100 μm . En parallèle, le même échantillon a été préparé et mesuré par le SARM.

Les résultats montrent une très bonne reproductibilité pour l'ensemble des éléments majeurs et en trace sur les 7 sous-fractions mesurées au LHyGeS, alors que l'aliquote mesurée au SARM montre un écart significatif par rapport aux autres mesures, avec des teneurs en éléments en trace plus élevées (Figure 4.16). Etant donné que la procédure de décomposition des échantillons est très similaire entre le SARM et le LHYGES, l'écart observé pour l'échantillon traité au SARM est probablement à attribuer à la procédure de broyage et en particulier à la finesse de la poudre analysée. En effet, les étapes de tamisage et de vérification de la granulométrie de la poudre ne sont pas réalisées au SARM. A partir des résultats obtenus, on peut en effet affirmer qu'une poudre broyée et tamisée à 100 μm est nécessaire afin d'obtenir des mesures des éléments majeurs et en trace reproductibles sur des sédiments de rivière.

A l'issue des constats illustrés au cours de ce travail de comparaison SARM vs LHYGES, il serait intéressant, pour caractériser plus précisément la reproductibilité des analyses effectuées dans deux instituts, de compléter ces investigations par la mesure de plusieurs géo-standards de référence.

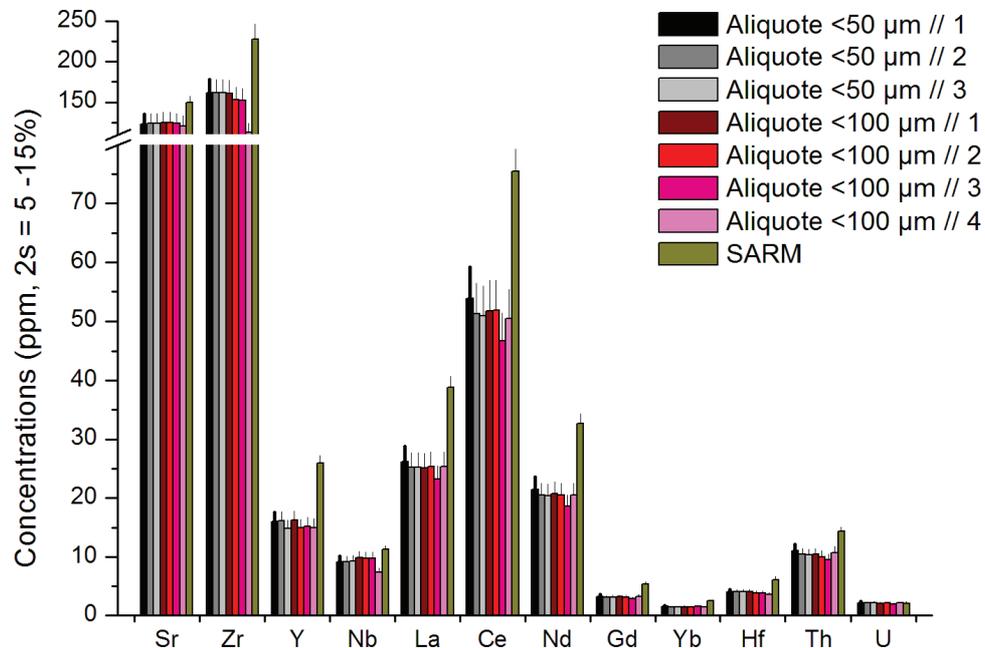


Figure 4.16 Résultats des concentrations en éléments traces mesurés au LHyGeS (Strasbourg) et au SARM (Nancy) sur 9 aliquotes différentes.

4.2.1 Conclusions majeures

- Les mesures de concentration en éléments majeurs et traces sont cohérentes entre le SARM et le LHyGeS.
- L'homogénéité de la poudre analysée influe sur la reproductibilité des données élémentaires. Pour des sédiments de rivière, il est nécessaire d'analyser une poudre broyée < 100 µm ; toutefois, pour une meilleure précision et/ou en cas d'échantillons fortement concentrés et hétérogènes, il est conseillé de poursuivre le broyage jusqu'à < 50 µm.

4.3 Analyses isotopiques

Les analyses isotopiques sur roche totale sont effectuées au LHyGeS par spectrométrie de masse (MS). Cette section comporte d'abord une introduction sur le procédé de détermination des concentrations élémentaires à partir des mesures isotopiques et se focalise ensuite sur les instruments de mesure et les protocoles appliqués pour chaque élément.

Des détails supplémentaires concernant les procédures de mesure se trouvent dans Blaes (2013), Granet (2007), Lahd Geagea (2007) et Pelt (2007).

4.3.1 Mesure des concentrations en U, Th et Ra par dilution isotopique

La dilution isotopique (DI) est une technique utilisée pour déterminer précisément les concentrations élémentaires à partir de la mesure de rapports isotopiques. Cette technique consiste à ajouter à l'échantillon un traceur isotopique (spike) enrichi en un ou plusieurs isotopes de l'élément que l'on souhaite mesurer. En connaissant la concentration élémentaire et la quantité de spike ajouté ainsi que le rapport isotopique originel de l'échantillon et du spike, la mesure du rapport isotopique concerné dans le mélange spike-échantillon permet de calculer la concentration élémentaire de l'échantillon.

Dans le cas de cette étude, la dilution isotopique a été appliquée pour déterminer les concentrations en uranium, thorium et radium. Un double spike enrichi en deux isotopes artificiels, ^{233}U et ^{229}Th a été utilisé pour mesurer les teneurs en uranium et thorium. Pour mesurer les concentrations en ^{226}Ra , en l'absence d'isotopes artificiels suffisamment stables, le spike utilisé est enrichi dans l'isotope naturel ^{228}Ra .

Ci-dessous, à titre d'exemple, l'équation permettant de déterminer la concentration de U :

S = spike ; E = échantillon ; SE = mélange spike-échantillon.

M = masse de l'élément ; m = masse introduite lors de la procédure.

$$[U]_E = [^{233}\text{U}]_S * \frac{m_S}{m_E} * \frac{M_{238}}{M_{233}} * \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{233}\text{U}} \right)_{SE} * \left[1 * \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_E \right]$$

$(^{238}\text{U}/^{235}\text{U})_E = 137.88$. Il s'agit d'un rapport constant et égal pour tous échantillons d'origine naturelle.

$[U]_E$ est calculé comme la somme des concentrations en ^{238}U et ^{235}U , dont l'abondance naturelle est respectivement d'environ 99.275% et 0.72%.

4.3.2 Mesure des rapports isotopiques par MC-ICP-MS

Les mesures isotopiques des éléments uranium, thorium et néodyme ont été effectuées au LHyGeS par un spectromètre de masse (MS) à source plasma (ICP) et à multi-collection (MC) ThermoFischer Neptune®.

L'échantillon est introduit via le système de désolvatation, modèle Apex®, dans une matrice de HNO₃ 0.5 N, acide utilisé aussi pour les lavages. Pour les analyses de Th uniquement, du HF 0.01% est ajouté aux solutions, afin de laver correctement des éventuels résidus. En parallèle à la mesure des échantillons, un ou plusieurs standards sont analysés afin de définir la justesse et la reproductibilité externe de la mesure.

Afin d'améliorer la précision de mesure, il est nécessaire d'apporter plusieurs corrections en fonction de l'élément mesuré.

i. Correction du biais de masse

Pour corriger le biais de masse induit au sein du plasma et celui lié à l'efficacité de détection du signal entre cage de Faraday/SEM, une des techniques plus courante et fiable est de normaliser les données à une solution de composition isotopique connue. Cette procédure, appelée aussi « bracketing », consiste à mesurer avant et après chaque échantillon un standard, permettant ainsi de déterminer un facteur de correction à appliquer aux échantillons. Toutes les mesures des rapports isotopiques de U et de Th ont été faites avec une correction de type bracketing. Au contraire, en néodyme, le biais de masse est corrigé grâce à un coefficient de fractionnement calculé sur la base de la mesure des rapports isotopiques connus et invariables.

ii. Correction des interférences isobariques

Les interférences isobariques sont dues à des isotopes ou combinaisons d'isotopes ayant la même masse que l'isotope que l'on veut mesurer. Elles sont corrigées à travers la mesure de l'abondance isotopique de plusieurs isotopes. Cette correction est apportée pour les analyses en Nd, avec le suivi des isotopes du samarium, l'élément interférant.

iii. Correction de la traîne de pic

La traîne de pic de l'isotope le plus abondant sur le signal de celui plus faible est aussi un paramètre à évaluer. La correction de la traîne de pic est négligeable pour les isotopes de Nd (¹⁴³Nd et ¹⁴⁴Nd ayant des signaux élevés) et de U (²³⁴U et ²³⁸U ayant deux masses assez distantes, l'intensité du signal de ²³⁴U n'est pas significativement impactée par le pic de ²³⁸U). Au contraire, une correction est nécessaire lors de la mesure de ²³⁰Th.

I. Uranium

Le protocole de mesure des isotopes de l'uranium par MC-ICP-MS a été mis en place au cours de cette thèse. Uniquement la première série d'analyse n'a pas été mesurée par MC-ICP-MS mais par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (cf. section 4.3.3 du présent chapitre).

Rapports isotopiques d'intérêt : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ + $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ pour la détermination des teneurs en uranium par dilution isotopique ;

Configuration : mode statique et basse résolution ;

Méthode :

- 1 bloc de 20 cycles de mesure ;
- ^{234}U sur SEM, ^{235}U et ^{238}U sur cage de Faraday, avec un temps d'intégration (TI) de 8 s ;
- ^{233}U sur SEM et ^{235}U sur cage de Faraday ; TI = 4 s.

Le standard utilisé pour le bracketing est le IRMM 184, une solution synthétique d'uranium certifiée pour le rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 72.623 \times 10^{-4}$ par l'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), à laquelle du spike ^{233}U - ^{229}Th a été ajouté. Le standard de contrôle est le HU1, une solution d'uraninite. Les deux solutions étaient diluées entre 20 et 100 ppb de U suivant la série de mesure, avec un signal en ^{238}U de ~ 20 V pour 70 ppb. Lors de la mise en place du protocole, deux systèmes d'introduction ont été testés : la chambre cyclonique et l'Apex[®]. Nous avons finalement opté pour le système de désolvatation Apex[®], permettant d'obtenir un signal plus élevé et plus stable, sans pour autant dégrader la sensibilité de la mesure ni induire d'effet mémoire. En parallèle, nous avons remarqué un signal plus stable lorsque les cônes étaient prélevés (bain de HNO_3 0.1%) ainsi que l'Apex[®] (HNO_3 0.5N + HF 0.01%), qui peut se révéler une source importante d'impuretés. Enfin, les nébuliseurs les plus adaptés sont de types 3386 ou 3471.

Au cours de la présente étude, la justesse et la précision de mesure ont été calculées sur le rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) du standard HU1 (Figure 4.17), avec une moyenne de $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{HU1}} = 0.999 \pm 2$ (2SD, n=72).

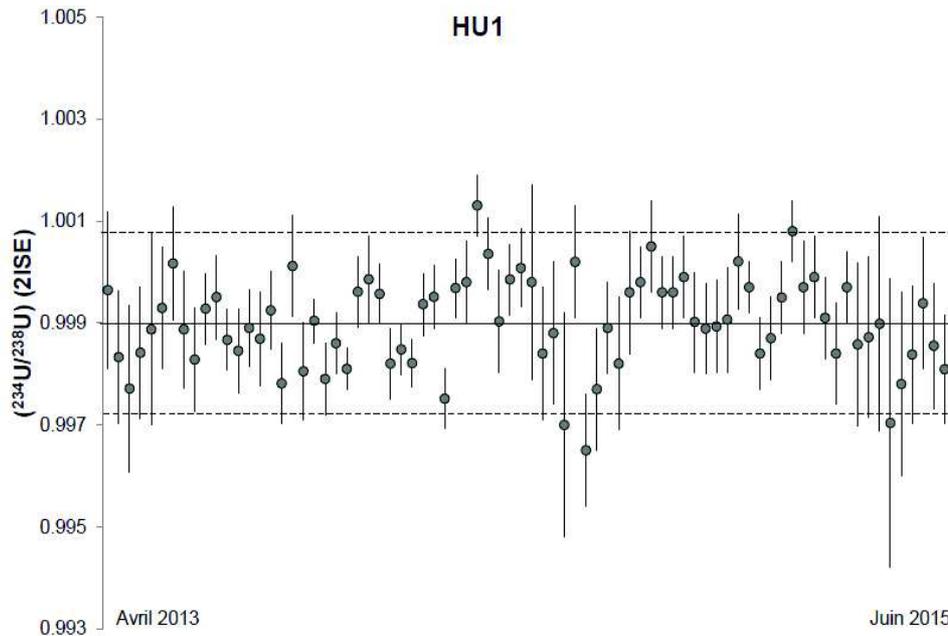


Figure 4.17 Evolution du rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) pour le standard HU1 au cours de la présente étude. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

II. Thorium

Rapports isotopiques d'intérêt: $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th} + ^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}$ pour la détermination des teneurs en thorium par dilution isotopique ;

Configuration : mode statique et basse résolution ;

Méthode :

- 1 bloc de 20 cycles de mesure ;
- ^{230}Th sur SEM et ^{232}Th sur cage de Faraday, TI = 8 s ;
- ^{229}Th sur SEM et ^{232}Th sur cage de Faraday ; TI = 4 s.

Les standards utilisés sont deux solutions synthétiques de Th, certifiées pour le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ par l'IRMM : le standard IRMM 035 pour le bracketing, additionné du spike $^{233}\text{U}-^{229}\text{Th}$ et dilué entre 5 et 7 ppb de Th ; et le IRMM 036 comme standard de contrôle, dilué à 70-100 ppb. La sensibilité obtenue pour IRMM 035 à 7 ppb est d'environ 3 V en ^{232}Th et de 1200 coups en ^{230}Th .

Au cours de notre étude, l'utilisation d'un filtre en énergie (RPQ) a permis d'obtenir une sensibilité en abondance (SEA) de l'ordre de 30 ppb, correspondant à environ 0.5 % du signal mesuré en ^{230}Th . Toutefois, la SEA a montré des variations importantes suivant les conditions de vide obtenues, qui influent de manière non négligeable sur la précision et l'intensité du signal mesuré en ^{230}Th . Afin de s'affranchir des fluctuations de la SEA, nous avons choisi d'appliquer une correction de la traîne de pic de la masse 232 sur le signal de la masse 230 (230.033), par une loi exponentielle calculée sur la base de l'intensité des signaux mesurés aux masses 229.6 et

230.4. Cette procédure a permis de corriger le rapport $^{232}\text{Th}/^{230}\text{Th}$, en induisant une augmentation de 0.5 à 1.5% par rapport à celui mesuré.

La justesse et la précision des mesures ont été estimées à travers le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ du standard IRMM 036. La moyenne correspond à $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{IRMM036}} = 3,095 \pm 23 \times 10^{-6}$ (2SD, n= 64; Figure 4.18), obtenant ainsi une reproductibilité externe de 1‰ pour le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$.

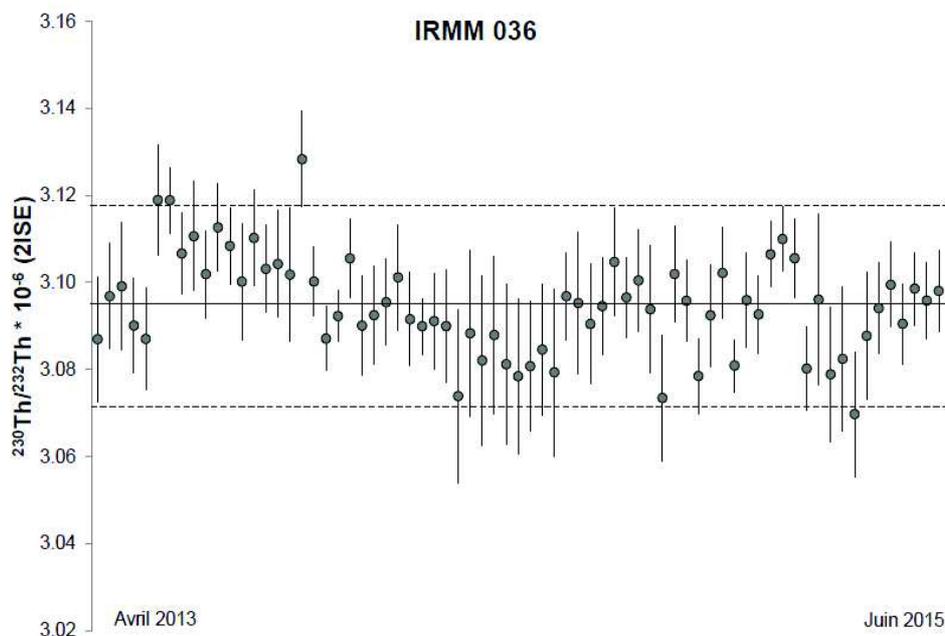


Figure 4.18 Evolution du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ pour le standard IRMM 036 au cours de la présente étude. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

Toutefois, la comparaison du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ des standards IRMM 036, BCR-2 (roche basaltique de référence certifiée par le United States Geological Service) et ATHO (rhyolite islandaise de l'Holocène) avec les valeurs certifiées indiquent un écart moyen de 1 à 1,5% par rapport aux mesures effectuées au LHyGeS (Figure 4.19).

Ce décalage a été initialement attribué à l'utilisation d'un standard de bracketing avec une composition isotopique non adaptée à celle des échantillons de sédiments himalayens. En effet, le IRMM 035 a un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ assez extrême comparé aux échantillons silicatés naturels (rapport certifié $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{IRMM 035}} = 11.481 \times 10^{-6}$) et aux standards analysées ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{IRMM 036}} = 3.047 \times 10^{-6}$; $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{BCR-2}} = 4.740 \times 10^{-6}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{ATHO}} = 5.487 \times 10^{-6}$). Au contraire, afin d'évaluer correctement le facteur de biais de masse et de minimiser l'effet de la traine de pic, il serait préférable d'utiliser une solution de bracketing avec un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ proche de celui des échantillons mesurés.

Dans un deuxième temps, une autre explication a été considérée afin de justifier l'incohérence avec les laboratoires anglophones. Celle-ci pourrait ainsi être liée à la valeur attribuée au rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ du standard IRMM 035. En effet, plusieurs études suggèrent des valeurs plus faibles que celle certifiée, i.e. 11.407×10^{-6} selon Sims et al. (2008) et 11.347×10^{-6} d'après

Koornneef et al. (2010). L'utilisation de ces valeurs permet d'obtenir pour les standards BCR-2 et IRMM 036 mesurés au LHyGeS un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ cohérent avec les données des autres laboratoires (Figure 4.19). Toutefois, ces valeurs peuvent être significativement différentes de celle proposée par l'Institute for Reference Materials and Measurements, fournie avec une incertitude de 0.7%.

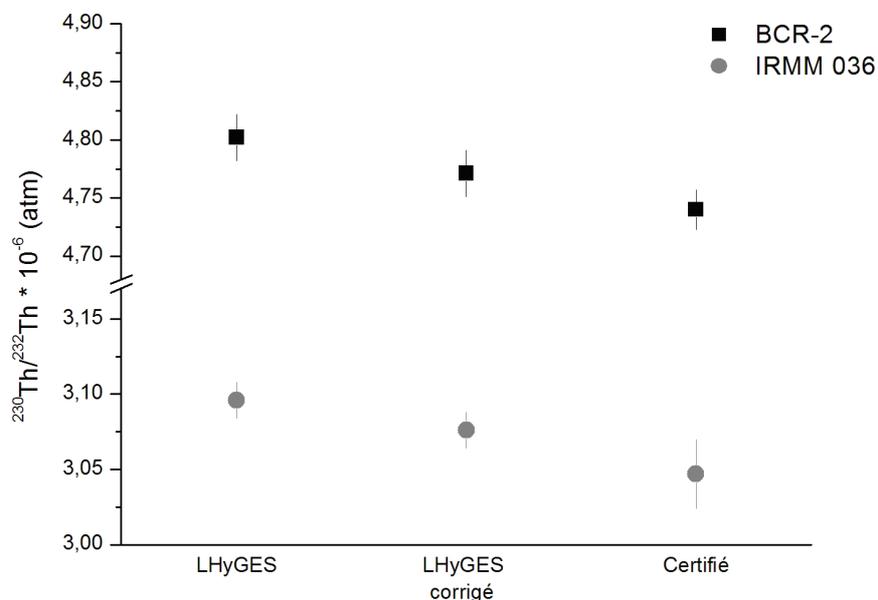


Figure 4.19 Rapport isotopique $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ pour deux standards. Les données du LHyGeS ont été calculées en utilisant la valeur certifiée de l'IRMM 035 (11.481×10^{-6}), alors que la valeur corrigée a été obtenue sur la base de la valeur proposée par l'UCSC dans Sims et al. (2008) de 11.407×10^{-6} .

Sur la base des précédentes observations, nous avons pour l'instant choisi de corriger tous les rapports $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ mesurés au LHyGeS de -1,5% pour les échantillons avec un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} < 5 \times 10^{-6}$ et de -1% pour les échantillons avec un rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} > 5 \times 10^{-6}$ (Figure 20). Une démarche plus précise, basée sur l'ajustement du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ du standard de bracketing IRMM 035, sera entreprise si les études menées prochainement au LHyGeS permettront d'en vérifier les valeurs plus faibles proposées dans la littérature.

III. Néodyme

Rapport isotopique d'intérêt: $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$;

Configuration : mode statique et basse résolution ;

Méthode :

- 1 bloc de 40 cycles de mesure ;
- ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd et ^{147}Sm , ^{149}Sm sur cage de Faraday ; ^{144}Sm sur SEM ; TI = 8 s.

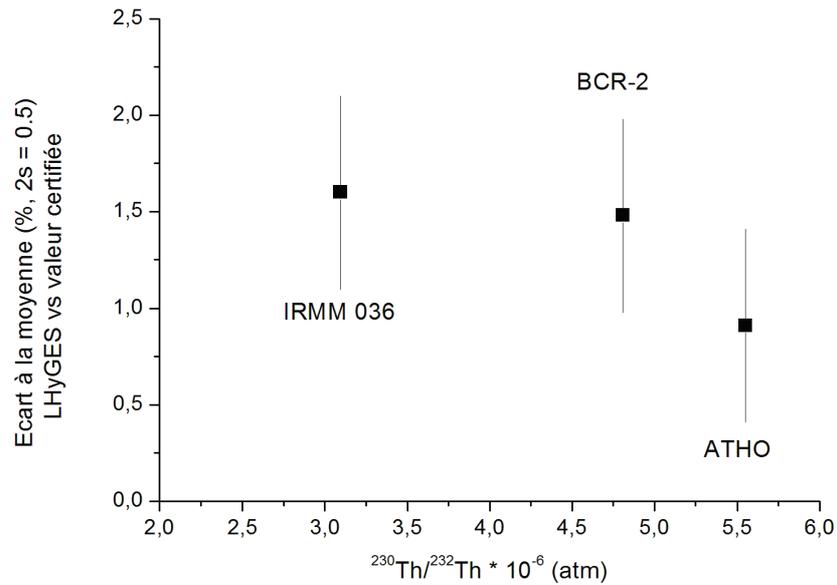


Figure 4.20 Ecart à la moyenne du rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ entre les mesures effectuées au LHyGeS en utilisant le rapport $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ du standard IRMM 035 certifié ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{IRMM 035}} = 11.481 \times 10^{-6}$) et la valeur certifiée des standards.

Le standard de contrôle utilisé est La Jolla, une solution de Nd non certifiée. Toutefois, une valeur communément admise est $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{LA JOLLA}} = 0,511846$, mesurée par ThermoScientific. Au LHyGeS, le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{LA JOLLA}} = 0,51182 \pm 5$ (2SD, $n = 13$), ce qui correspond à une erreur externe de 0,01% sur la mesure du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (Figure 4.21).

Le biais de masse est corrigé autant pour les isotopes de Nd que de Sm, en les normalisant respectivement aux rapports $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ (0.7219) et $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ (1.0847). Les interférences isobariques du samarium sur les masses 144, 148 et 150 sont corrigées par la mesure des rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ (4.8827), $^{147}\text{Sm}/^{148}\text{Nd}$ (1.3336) et $^{147}\text{Sm}/^{150}\text{Nd}$ (2.0312). La mesure de la composition isotopique en néodyme d'un échantillon s'exprime par la notation ϵ_{Nd} , qui correspond à une normalisation $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ par rapport au Réservoir Chondritique Uniforme (RCU, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{RCU}} = 0.512638$) :

$$\epsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_E}{\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{RCU}}} - 1 \right] * 10^4$$

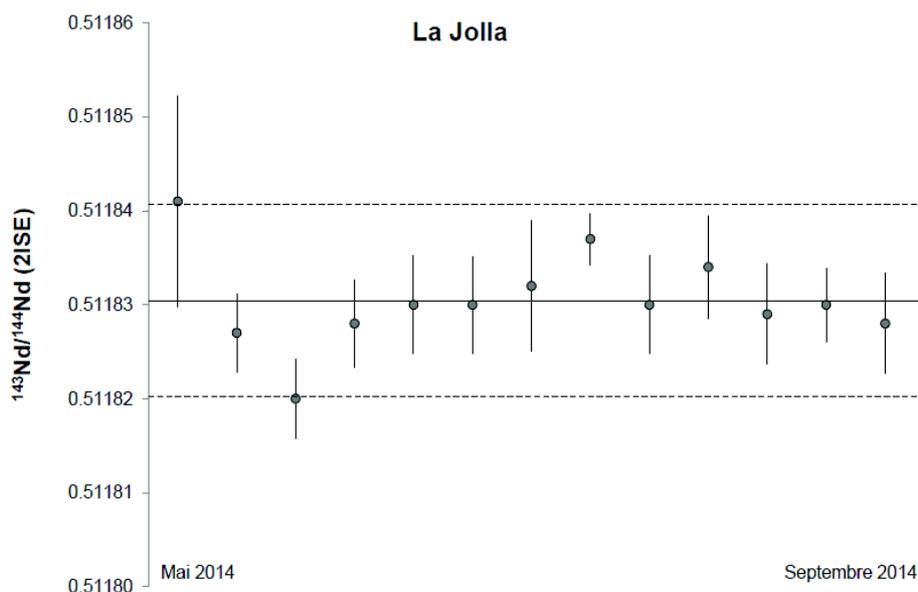


Figure 4.21 Evolution du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ pour le standard LA JOLLA au cours de la présente étude. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

4.3.3 Mesure de rapports isotopiques par TIMS

Les isotopes du radium, du strontium ainsi que, pour la première série de mesure, d'uranium, ont été analysés au LHyGeS sur un spectromètre de masse à ionisation thermique (TIMS) ThermoFischer TRITON®.

En parallèle à la mesure des échantillons, un ou plusieurs standards sont mesurés afin de définir la justesse et la reproductibilité externe de la mesure.

Les mesures effectuées par TIMS sont tributaires de deux corrections majeures : celle du fractionnement isotopique instrumental, dû à une meilleure ionisation des isotopes légers, et celle d'éventuelles interférences isobariques. Dans les deux cas, les biais peuvent être mathématiquement corrigés par la mesure de l'abondance d'autres isotopes naturels.

I. Radium

Rapport isotopique d'intérêt: $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$;

Configuration : mode dynamique ;

Méthode :

- 10 blocs de 20 cycles de mesure ;
- ^{226}Ra et ^{228}Ra sur SEM ; avec un temps d'intégration de respectivement 8 et 4 s.

Le dépôt des échantillons de radium (50 à 100 fg de Ra) est fait sur un filament de rhénium entre deux couches de tantale, servant d'activateur. Ra possède un bon rendement de ionisation ; le filament est chauffé jusqu'à environ 2200 mA, correspondant à une température de thermo-ionisation de 1300°C.

Aucune correction n'est apportée automatiquement aux données mesurées, toutefois un retraitement manuel peut être effectué en présence de valeurs aberrantes afin de réduire l'erreur interne. La mesure du rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ est validée pour $1\text{RSE} < 0.3\%$.

Aucun standard n'existe pour Ra, l'analyse d'un échantillon de spike ^{228}Ra a été effectuée à chaque série afin de comparer la concordance entre les données expérimentales et la courbe de décroissance théorique. Pendant cette étude, deux spikes de radium (2012-2013 et 2014-2015) ont été utilisés, préparés à partir de la même solution initiale de ^{232}Th extrêmement pur, qui fournit du ^{228}Ra par décroissance radioactive. Pour les deux spikes, la reproductibilité de la mesure (2RSD) est $< 0.5\%$ (Figure 4.22).

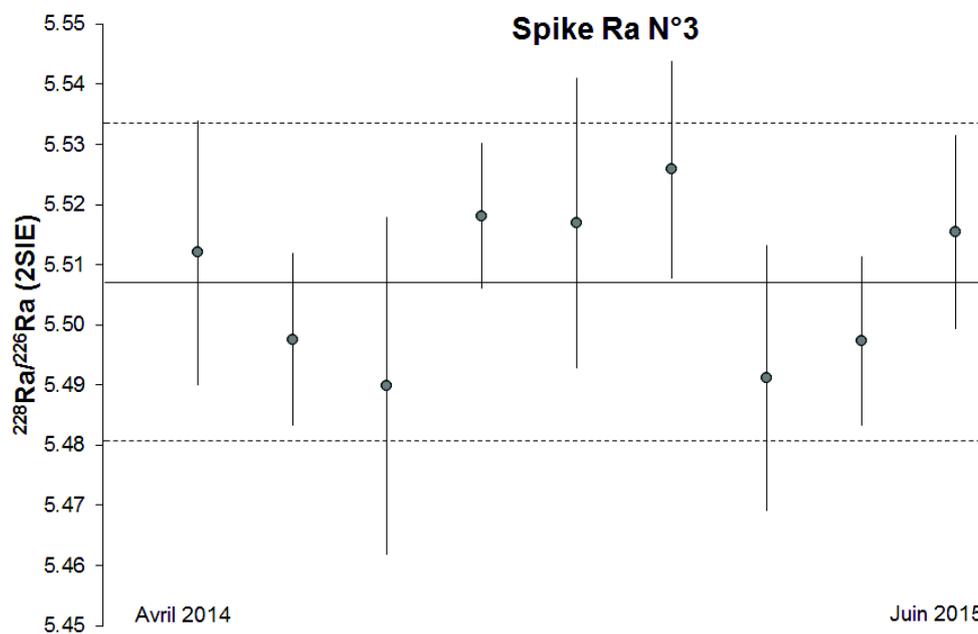


Figure 4.22 Le rapport isotopique $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du spike N° 3 (fabriqué en avril 2014) corrigé de la décroissance radioactive. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

Afin de réaliser correctement la mesure des très faibles quantités de radium présentes dans les fractions minérales séparées (< 2 fg de Ra), une série de tests a été réalisée au préalable. Pour cela, nous avons mesuré de spikes à 15 et 7 fg de Ra, avec plusieurs mesures par échantillon (Figure 4.23).

Trois tests ont été réalisés sur 7 fg de Ra : le test 1 présentait un signal croissant au fur et à mesure des mesures (3 à 30 coups/s en ^{226}Ra) et peu d'interférences (entre 3 et 12 coups/min), sur le test 2 on a obtenu un signal abondant (autour de 11 coups/s en ^{226}Ra) mais beaucoup d'interférences (35 coups/min) et enfin le test 3 s'est déroulé avec une bonne intensité de signal (30 à 50 coups/s en ^{226}Ra) et peu d'interférences (9-15 coups/min).

Grâce à ces tests, on peut déduire que pour réaliser des mesures justes et précises à 0.5% (2RSD) sur des très faibles quantités de radium (< 10 fg), il est nécessaire d'avoir un minimum de 10 coups dans l'isotope le plus faible et peu d'interférences, idéalement autour de 10

coups/min. Si ces deux conditions ne sont pas satisfaites, l'incertitude de la mesure (2RSD) doit plutôt être estimée entre 4 et 7%.

Par ailleurs, un nouveau SEM a été installé au cours de ces tests sans que cela améliore la qualité des mesures. On peut donc en conclure que le bruit de fond électronique n'a pas d'impact sur l'intensité du signal des interférences même pour des mesures à très faibles quantités.

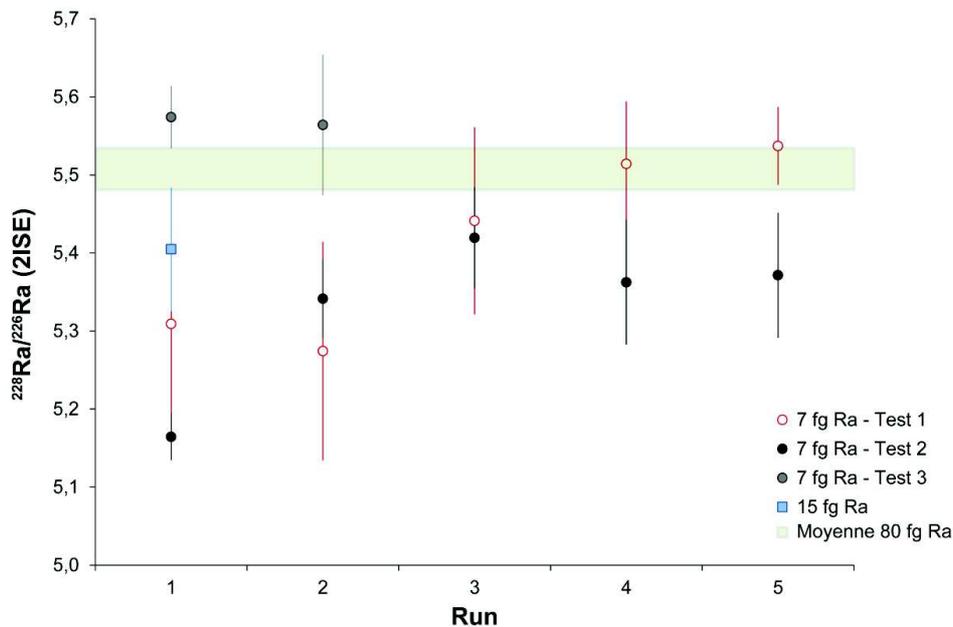


Figure 4.23 Variations du rapport isotopique $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ du spike N°3 à différentes concentrations, après correction de la décroissance radioactive. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

II. Strontium

Rapport isotopique d'intérêt: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;

Configuration : mode dynamique ;

Méthode :

- 10 blocs de 20 cycles de mesure ;
- ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr et ^{88}Sr sur cages de Faraday et ^{85}Rb sur SEM.

Le dépôt de strontium (300-600 ng de Sr) est effectué sur des filaments de tungstène au-dessus d'une couche de tantale. L'analyse est réalisée suivant une procédure automatique qui prévoit le chauffage du filament jusqu'à environ 2500 mA, correspondant à un signal en ^{88}Sr compris entre 2-8 V.

Deux types de correction sont automatiquement apportées par la machine : i) une normalisation interne pour corriger le biais de masse grâce à la mesure du rapport $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (0.1194) et ii) la correction des interférences isobariques sur la masse 87, à travers la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{85}\text{Rb}$ (0.38600). La mesure sans interférences du rapport $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.00565) permet de détecter des dysfonctionnements de la machine ou des éventuelles pollutions.

Le standard mesuré est le SRM 987, une poudre de carbonate de strontium, certifié par le National Institute for Standards and Technology (NIST) avec un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71025$. Au LHyGeS, la reproductibilité est de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{SRM 987}} = 0.710244 \pm 9$ (2SD, $n = 57$), correspondant à une précision de 0,001% sur la mesure du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure 4.24).

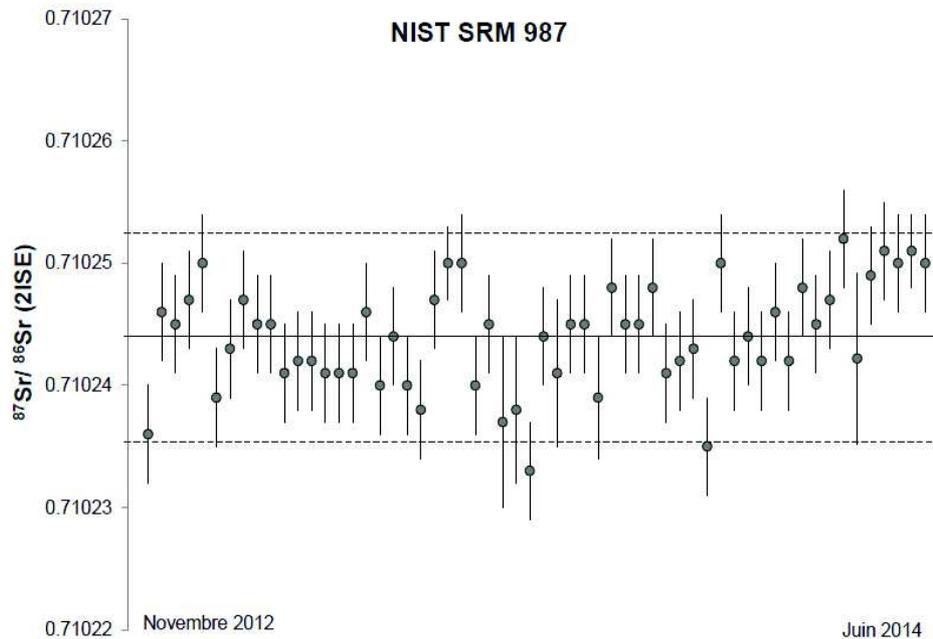


Figure 4.24 Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour le standard NIST SRM 987 au cours de la présente étude. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

III. Uranium

Seul 5 échantillons de sédiments grossiers, digérées par la procédure d'attaque acide en Savillex® (série CA11 : 301B, 302, 305, 306D et 307), ont été mesurés au TIMS pour les rapports isotopiques de l'uranium.

Rapport isotopique d'intérêt: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} + ^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$ pour la détermination des teneurs en uranium par dilution isotopique ;

Configuration : mode dynamique ;

Méthode :

- 10 blocs de 20 cycles de mesure ;
- ^{233}U et ^{234}U au SEM ; IT = 8s ;
- ^{235}U au SEM et ^{238}U sur cage de Faraday ; IT = 4s.

Le dépôt (50-100 ng d'U) a été effectué sur un filament en rhénium au-dessus d'une couche de graphite et d'acide phosphorique, permettant de réguler l'ionisation et de limiter la production d'oxydes. Le rendement d'ionisation de U est assez élevé, atteignant la thermo-ionisation à environ 1800°C.

Comme pour la mesure par MC-ICP-MS, le standard de référence est HU1 pour lequel la reproductibilité obtenue au LHyGeS est pour le rapport d'activité $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{HU1}} = 1,000 \pm 5$ (2SD, $n = 190$), permettant ainsi d'estimer à 5‰ la précision de la mesure du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (Figure 4.25). Il est important de remarquer que la mise en place d'un protocole de mesure des isotopes de l'U au Neptune® a permis d'améliorer sensiblement la précision de la mesure (2RSD), en passant de 5‰ au Triton® à 2‰ au Neptune® pour le rapport d'activité $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$.

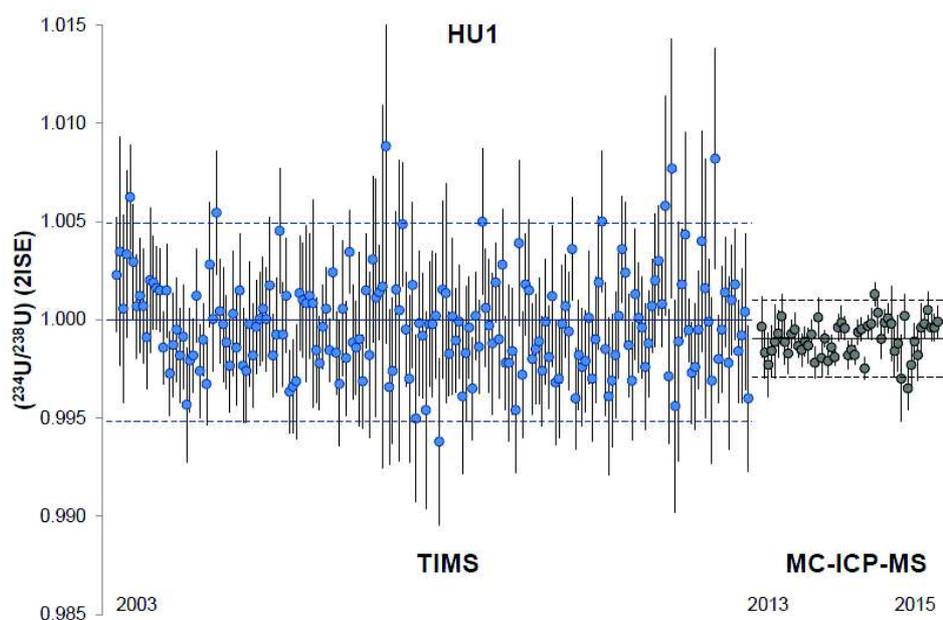


Figure 4.25 Evolution du rapport d'activité $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ pour le standard HU1 sur l'ensemble des mesures effectuées par TIMS et MC-ICP-MS. ISE : Internal Standard Error ou Erreur Analytique Interne.

4.3.4 La qualité des données : évaluation de la contamination

Le niveau de contamination en U, Th, Ra, Sr et Nd peut être estimé à partir des mesures de concentration effectuées sur des blancs méthodologiques ayant été traités suivant le même protocole (mise en solution, chimie séparative et mesures) que les échantillons. Lorsque la contribution du blanc ne dépasse pas 1‰ de la quantité isolée à partir de l'échantillon, elle est considérée comme négligeable.

Tableau 4.5 Teneurs en U, Th et Ra mesurés dans les blancs au cours de cette étude. La contribution est calculée sur la base des concentrations U, Th et Ra moyenne des sédiments himalayens.

	U	Th	²²⁶ Ra
Digestion en Savillex®	< 10 pg	< 105 pg	< 0,0002 fg
<i>Contribution</i>	< 1‰	< 1‰	< 1‰
Digestion en bombe BOLA®	< 45 pg	< 670 pg	< 0,00007 fg
<i>Contribution</i>	< 1‰	< 1,3‰	< 1‰

Lors de cette étude, la contamination en U, Th et Ra est toujours < 1‰ à l'exception d'un blanc de Th où la contribution atteint 1,3‰, valeur qui reste tout de même négligeable (Tableau 4.5). Il est toutefois important de remarquer que les blancs obtenus par digestion en bombe BOLA® sont significativement plus élevés en U et Th que ceux d'une procédure de digestion en Savillex®.

Les sources de contamination pour les attaques à haute pression peuvent être multiples, en particulier :

- Le matériel utilisé : au LHyGeS il existe différentes catégories de Savillex® en fonction des concentrations en U et Th des échantillons à traiter, ce qui n'est pas le cas pour les bombes, où des échantillons particulièrement riches pourraient avoir été digérés auparavant.
- Le nombre important de manipulations effectuées lors du protocole de digestion à haute pression, le travail dans deux laboratoires différents ainsi que le transport des échantillons.

Suite aux résultats obtenus sur roches totales, d'importantes précautions ont été prises pour les analyses sur les fractions minérales séparées, dont des teneurs très faibles en U et en Th (100 - 10 000 pg/échantillon) étaient attendues : i) tout le matériel consommable de laboratoire a été soigneusement lavé avec du HCl 20%, en minimisant le temps de séchage ; ii) les étapes de préparation, digestion et purification ont été effectuées en salle blanche (filtre H14, classe 100) sous une hotte à flux laminaire (filtre H15, classe 1000) nettoyée au préalable et non exploitée par d'autres utilisateurs au cours des manipulations et iii) les échantillons ont été manipulés de manière à minimiser leur temps d'exposition à l'air libre ou encore, lorsque cela n'était pas

possible comme lors des étapes d'évaporation, en répartissant leur disposition en fonction de concentrations en U et Th. De plus, trois blancs ont été mesurés en parallèle aux échantillons les plus pauvres, afin de surveiller attentivement toute possible contamination. Afin de tester le niveau de contamination des bombes BOLA[®], les acides de lavage ont été mesurés quatre fois avant leur utilisation. Cela a mis en évidence des teneurs en U et Th très faibles (compris entre 0.7 et 3.2 pg par litre), permettant leur utilisation aussi sur les échantillons les plus délicats.

Les précautions assumées lors de ces manipulations ont permis d'obtenir des blancs de chimie avec des teneurs en U compris entre 0.35 et 0.55 pg et autour de 0.55 pg en Th. Ces faibles valeurs représentent moins de 1‰ de contamination pour l'ensemble des phases minérales analysées, ce qui permet de valider les mesures.

4.3.5 Conclusions majeures

Innovation des techniques de mesure

- La mise en place des mesures des isotopes de l'uranium par MC-ICP-MS a permis d'améliorer la précision sur le rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) à 2‰.
- La correction via une loi exponentielle de la traine de pic de ^{232}Th sur ^{230}Th permet d'améliorer la précision de la mesure.

La qualité des données

- La contribution en U, Th et Ra des blancs est très limitée (< 1‰).
- Avec les précautions adéquates, il est possible d'atteindre des blancs avec des teneurs en U et Th < 1 pg, permettant ainsi l'analyse d'échantillons aux concentrations très faibles.

Chapitre 5

Les effets de la ségrégation hydraulique sur les séries radioactives de l'uranium



Les séries radioactives de l'uranium se sont révélées être un outil très approprié pour évaluer la durée d'altération et de transfert des sédiments dans des bassins de grande échelle comme celui himalayen. En effet, les précédents travaux de Granet et al. (2007 ; 2010) avaient permis de proposer, sur la base des variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th mesurées dans les sédiments himalayens, l'existence de temps de transfert très contrastés entre les matières en suspensions (< 25 k-ans) et les sédiments de fond ou de berge de ces rivières (100 k-ans). Toutefois, ces résultats sont en contradiction avec les variations U-Th observées ultérieurement dans les sédiments à l'exutoire du Ganges (Chabaux et al., 2012), ainsi qu'avec les estimations faites sur la base des cosmo-nucléides et des isotopes de Sr et Nd (Singh et al., 2008; Lupker et al., 2012a), qui suggéreraient des temps de transfert plus courts pour les sédiments fins et grossiers au sein du système gangétique. La comparaison des différents travaux montre clairement la nécessité de mieux investiguer les variations des séries isotopiques de l'uranium dans le bassin himalayen afin de réévaluer correctement l'origine des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th observés.

Le chapitre qui suit, présenté sous forme d'article soumis pour publication dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*, se propose d'étudier les séries radioactives de l'uranium dans des sédiments prélevés le long de la Gandak, un des principaux affluents du Gange. Afin de mener une étude détaillée, plusieurs échantillons de sédiments de berge et en suspension ont été analysés en roche totale, ainsi que quelques sous-fractions granulométriques. Pour cela, un nouveau protocole de dissolution a été mis en place, afin d'assurer la dissolution totale des phases très résistantes riches en U et Th, i.e. les grenats, les zircons et des minéraux porteurs de Ti. Ceci permet ainsi d'obtenir des résultats reproductibles pour les sédiments utilisés dans notre étude. Les nouvelles données indiquent que la variabilité des rapports ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) observée pour les sédiments de la Gandak semble être reliée au tri granulométrique et minéralogique qui opère le long du transport. En effet, les rapports ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) sont contrôlés par des phases mineures très riches en U et Th comme les zircons, les minéraux porteurs de REE et de Ti ainsi que, dans les sédiments en suspension, par la teneur en argiles et en oxyhydroxides de fer. De manière analogue, les déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra sont aussi fortement influencés par les phases minérales secondaires, et en particulier les oxyhydroxides de Fe pour le budget ^{230}Th et les silicates argileux pour celui de ^{226}Ra . L'ensemble de ces données montre qu'il n'est ainsi plus possible d'interpréter les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th des sédiments himalayens comme le résultat de la transformation chimique des sédiments durant leur évolution dans la plaine alluviale et du processus de décroissance radioactive. Par conséquent, on ne peut actuellement pas utiliser les résultats obtenus pour estimer le temps de transfert des sédiments himalayens, tel que proposé par les approches antérieures.

Origin of U-Th-Ra variations in the Gandak River sediments

Clio Bosia^{1*}, François Chabaux^{1*}, Eric Pelt¹, Christian France-Lanord², G. Morin², Jérôme Lavé², Peter Stille¹

¹ Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), EOST, Université de Strasbourg et CNRS, 1 Rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

²Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques (CRPG), UPR 2300, CNRS-Université de Lorraine, 15 Rue de Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy, Cedex, France.

*Corresponding authors: fchabaux@unistra.fr; bosia@unistra.fr

Abstract

Understanding the origin of U-Th-Ra variations in the Ganga river sediments is a prerequisite to correctly use the U-series nuclides to constrain the sediment transfer times in Himalayan rivers. For this purpose, U-Th-Ra concentrations along with ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra radioactive disequilibria were analyzed in bank, bedload and suspended sediments from the Gandak river, one of the main tributaries of the Ganga river. The data confirm that U and Th budgets of the Himalayan sediments are significantly influenced by minor resistant minerals, such as zircon, garnet and Ti-bearing minerals, which required for their complete dissolution the use of an acid digestion protocol at high pressure. Most importantly, results evidence that the variations of ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios, as well as ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in sediments along the river alluvial plain reflect a modification of their mineralogical and grain-size composition, rather than the degree of weathering during their transfer. ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios in bank and bed sediments are related to the variation of minor primary minerals strongly enriched in U and Th, i.e. zircons, REE-bearing minerals and Ti-bearing minerals and to the proportion of clay, Fe-oxyhydroxydes and the silt-sand fraction, containing U and Th minor minerals, in the suspended load. The data also indicate that ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria are strongly influenced by the secondary mineral phases, with probably the ^{230}Th budget mainly controlled by Fe oxyhydroxydes and the ^{226}Ra budget by clay minerals. These results show, therefore, that the variations of the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th in sediments of the Gandak river can no more be interpreted as the result of fractionations due to chemical transformations of the bulk sediment during its transfer within the alluvial plain and of the radioactive decay. By consequence, they cannot be used for inferring long sediment transfer time within the Gandak plain (10 to 100 ka), as previously proposed.

1. Introduction

Timescale of weathering processes and sediment transfer time in alluvial plains are important parameters to understand continental erosion processes and their evolution according to different external forcing factors, as climate, tectonics and human activities.

Among the various approaches proposed to evaluate the sediments transfer time in the catchments, efforts have been dedicated in recent years to develop and apply radio-chronometrical tools, particularly on cosmogenic nuclides and radioactive U-series disequilibria (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th). Although up to now, the application of cosmonuclides has been mainly focused on the estimation of denudation rates at the watershed scale (Von Blanckenburg, 2005; 2006; Wittmann et al., 2011; Lupker et al., 2012a), different approaches exist to constrain the weathering and transport timescale for sediments using U and Th radionuclides.

One of them, specifically referred to as the “U communitation age” (DePaolo et al., 2006; 2012), is designed to measure the time elapsed since bedrock has been reduced by physical weathering to small grains (< 50 μm in diameter) using radiogenic U-isotopes. Several other studies underline the potential of such an approach (e.g. Dosseto et al., 2010; Lee et al., 2010).

At the same time, it has been proposed to use the variation of the U-series nuclides in sediments along rivers to recover the time constant of the sediment transfer within alluvial plains (Chabaux et al., 2006a; Dosseto et al., 2006c). This approach is based on the differential mobility properties of the U-series nuclides (^{226}Ra > ^{234}U > ^{238}U > ^{230}Th > ^{232}Th) during water-rock interactions, resulting in an isotopic fractionation during sediment weathering and transport. The potential of these latter approaches has been emphasized in the study of the sediments from the Ganga river system (Granet et al., 2007; 2010), where the downstream variations of the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios (hereafter noted by brackets) in sediments of the Ganga and three of its tributaries have been attributed to the leaching of ^{234}U and ^{238}U during the maturation of the sediments and their transfer on the plain and the duration of the transfer (including time spent in soils and rivers). Such an approach leads to relatively short transfer times for fine-grained sediments (< few ka or 20-25 ka) and longer transport times for coarse-grained sediments (> 100 ka). However, important inter-annual variations of the U/Th and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio fractionation were observed, which is unexpected for a scenario of long sediment transfer time within the plain (Chabaux et al., 2012). Furthermore, other studies on the Ganga’s basin show contradictory results, mainly highlighting short transfer timescale: (i) Lupker et al. (2012a) by the use of cosmogenic ^{10}Be method, found that sediment transfer time is equivalent to 1-2 ka and (ii) Rahaman et al. (2009), measuring Sr and Nd isotopic compositions in sediments, demonstrated that “there is almost no important time lag between the transfer of signal from source to sink”. In addition, analytical complications are

currently encountered, particularly in obtaining representative and reproducible U and Th concentration data for the analyzed sediments (e.g. Martin et al., 2015).

The present study aims to rediscuss the origin of the U-Th-Ra variations in the sediment of the Ganga river system, which will control ultimately the potential of the U-series nuclides approach to constrain the sediment transfer time scale in the alluvial plains.

2. Sampling location and analytical methods

2.1 Sampling location

The study is focused on the analysis of sediments from the Gandak river, which is the most important tributary of the Ganga river both in term of discharge and particle flux, and was already analyzed for U-Th by Granet et al. (2010) and Granet et al. (2007). Compared to the previous studies, the new one relies on a higher number of samples, with sediments from 8 sampling locations along the Gandak river, one upstream in the Himalayan range (Siwaliks formations) and the 7 others regularly located along the river in the alluvial plain, from the foothill to the confluence with the Ganga river (Figure 5.1, Table 5.1).

11 bank sediments were collected by G. Morin in the Gandak plain in 2011 and one bank sediment CA13 248, was sampled upstream of the Gandak in the Narayani at Narayanghat (Nepal) in 2013. The sampling procedure consists of acquiring small quantities of surface sediments at distinct points on the same river bank, in order to integrate several squares meters and, thus, obtaining a representative sample of the study site (Granet, 2007; 2010; Chabaux et al., 2012). At position 6, in order to check the representativeness of the studied material and, thus, the suitability of the sampling procedure, both riversides were sampled, with 2 sampling points at different depths (0.1 and 2.3 m) on the erosive riverside bank.

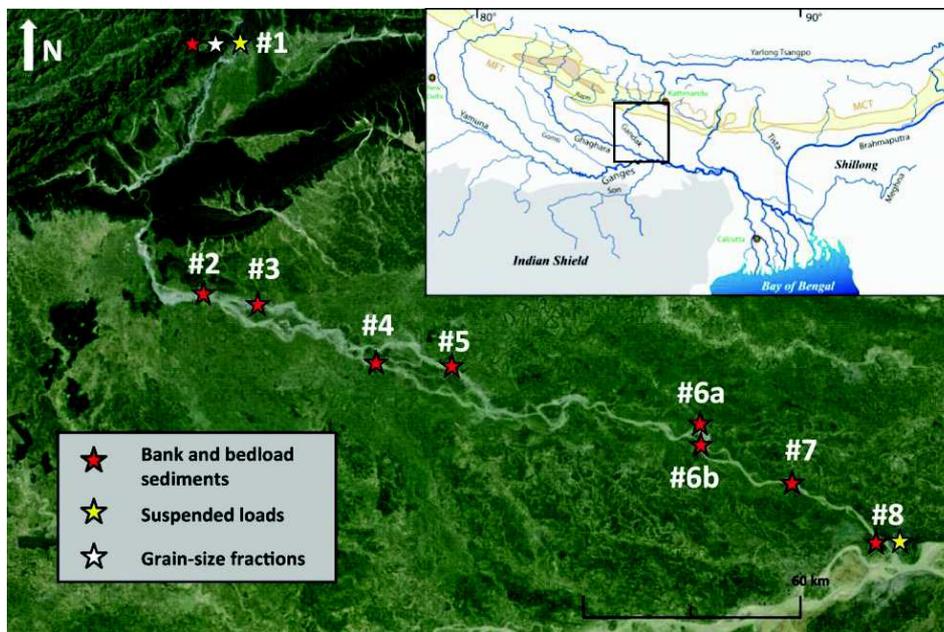


Figure 5.1 Map of the Gandak river showing locations of river sample (location numbers are those given in Table 1). Insert: map of the Ganges river basin, modified from Galy et al. (1999). MCT = Main Central Thrust, MFT = Main Frontal Thrust.

The suspended sediments were collected by using 5L PVC sampler (in Galy et al., 2007; Granet, 2007; Lupker et al., 2011) operated from a boat in the main flow of the river. Suspended

sediments were obtained after the filtration of the water samples on 0.22 μm PES filter in pressurized Teflon coated filtration unit. For the work, suspended sediments were sampled at two locations at different water depths, one at the upstream location (#1 on Figure 5.1) in 2011 at four different depths and one at the downstream site (#8 on Figure 5.1) in 2008 at three depths. In 2010, daily sampling of surface suspended sediment was performed over the three monsoon months. Sampling was done from the bridge in Narayanghat (#1 on Figure 5.1) using a double 1L sampler. For this study, these samples were reassembled in 3 composite samples using a discharge-suspended sediment concentration weighted average (samples SNG, Table 5.1). For the downstream site, one bedload sample was also dredged in the center of the channel during the sampling campaign. In addition 4 suspended sediments were collected at site 1 at the surface of the water column, one in 2005 and 3 composite samples (Table 5.1) during the 2010 monsoon season.

Among the collected sediments, one bank sediment (CA13 248) and one suspended load (PB 60) from site 1 were sieved into different grain-size fractions (Table 5.1). Suspended load PB 60 was separated at the Centre de Recherche Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France) in 4 grain-size fractions: $< 2 \mu\text{m}$, 2-20 μm , 20-50 μm and 50-200 μm . Clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) was extracted by sequential settling technique (cf. Bartoli et al., 1991).

Bank sediments CA13 248 were sieved in two sub-grain size fractions at Laboratoire d'Hydrologie et Géochemie de Strasbourg (LHyGeS, Strasbourg, France): $< 100 \mu\text{m}$ and 100-800 μm . A supplementary extra-fine fraction was also obtained in 2013 by filtering the suspended load remaining in 20 liters of river water after 72 hours-settling. This technique to separate the finest sample fraction is less precise than a controlled procedure in laboratory, but it allows avoiding possible U-Th-Ra fractionation during the interaction with reactants used for the separation.

All these samples have been analyzed for major and trace element concentrations and are used to discuss variation trends of elemental concentrations, including U and Th concentrations of sediments along the Gandak river.

The systematics of U and Th isotope ratios and of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in the Gandak sediments were investigated by analyzing 6 bank sediments, 3 suspended sediments and the 3 grain-size fractions recovered from the bank sediment CA13 248 (Table 5.2). The analysis of U-Th-Ra concentrations and U-Th isotopic ratios has firstly required validating the digestion procedure of those sediments, which has been realized through several tests (section 3 of the present chapter).

2.2 Sample preparation and analytical techniques

After collection, coarse-grained sediment samples, i.e. bank and bed sediments (~1 kg of material for each sample), were dried at 50° C in an oven. The filters with several grams of suspended load were freeze-dried in order to recover the sediment fractions as detailed in Lupker et al. (2011). The collected samples have been used for grain-size, chemical and isotopic analyses. Additionally, mineralogical analyses have been performed on the clay fraction (< 2 µm) of the samples.

2.2.1 Grain size and mineralogical analyses

All samples were treated for grain-size analysis, except a few ones: the bank sediment sample (CA11 303A) and the suspended load PB 260 and its grain-size sub-fractions. The decanted sample (CA13 131) and the clay fraction (< 2 µm) of several bank sediments were also analyzed for mineralogical composition (data in Annex 5.1).

Grain-size analyses were performed at the Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC, Nancy, France) with a laser particle size analyzer (Sympatec Helos). Measuring conditions include analysis of 30 grain-size classes from 4.5 to 800 µm with a pre-analysis ultrasound treatment to achieve full disaggregation of sample. Replicate measurements of identical samples show that the analytical accuracy is better than 15% on the modal grain-size class.

Mineralogical analyses were performed at the LHyGeS on the < 2 µm fraction of the sediments samples and on the decanted fraction. The clay fraction (< 2 µm) was separated by successive sedimentations and centrifugation and then spread on a glass slide to obtain parallel-oriented specimens. The following diagnostic treatments were performed for all of the samples: ethylene glycol and hydrazine solvations overnight, and heating at 490 °C for 4 h. The measurements were carried out by X-ray diffraction spectroscopy (Bruker D5000, 2–30° 2θ scanning angle) and the program MacDiff (version 4.2) was used to estimate the relative contents of each mineral species based on the area of their (001) basal reflections (cf. Duplay et al., 2014 for more details).

2.2.2 Elemental and isotopic analyses

Geochemical analyses have been performed on two different aliquots: one for the determination of major and trace element concentrations, the other one for isotopic analysis. The two subsamples have been recovered after quartering and grinding of the initial sample. The grinding procedure included two crushing steps: the first one at 100 µm by using an agate disk mill and the second one at 50 µm with an agate ball mill. The fineness was systematically

verified by sieving the obtained powder. This grinding procedure, developed at the LHyGeS from previous studies on sediments and soil samples, is an important step for obtaining reproducible U-Th-Ra results (Granet, 2007; Blaes, 2013). Additionally, to condition a representative fraction of the sample, we decided that the amount of material processed at each grinded step should be proportional to the grain-size of the sample; namely 500 g of samples were grinded for samples with particles of 1 mm (Gy, 1992).

I. Major and trace elements analysis

Major and trace element concentrations were determined on 200 mg of < 100 µm-crushed sample by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) and Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) after lithium metaborate fusion at (i) LHyGeS, Strasbourg (France) and/or (ii) Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), Nancy (France), depending on the samples and following the classical techniques used in each laboratory (e.g. Govindaraju and Mevelle, 1987; Carignan et al., 2001; Dequincey et al., 2006). Twelve samples analyzed at both places give consistent results between the two laboratories, which validates the choice made in our study to use indifferently the elemental analyzes from one of the two laboratories. The relative analytical uncertainty (2SE) is better than 3% for major element concentrations and better than 10% for trace elements concentrations (e.g. Dequincey et al., 2006). The accuracy of the analyses was assessed by analysis of rock standards in each analysis sequence (BE-N, GS-N and AN-G, cf. Prunier et al., 2015).

II. Isotopic analysis

U-Th-Ra and Sr-Nd isotopic analysis (including determination of U, Th and Ra concentrations by isotopic dilution) were made on aliquots of ~100 mg of < 50 µm-crushed sample. The powdered samples were spiked with a mixed ^{233}U - ^{229}Th tracer and a ^{228}Ra tracer purified from Th. The tracers were regularly calibrated by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) with the AThO rock standard. The sample-spike mix is then dissolved using the protocol presented in section 3 of the present chapter. The acid digestion procedure currently used at the LHyGeS for isotopic measurements (e.g. Granet, 2007; Chabaux et al., 2012; Pelt et al., 2013) proved to be ineffective to ensure a satisfactory analytical U-Th-Ra reproducibility of our samples; this led us to compare different methods of sample dissolution to define a suitable digestion protocol for the analysis of Himalayan river sediments. These tests and the protocols are presented in section 3 of the present chapter.

After rock dissolution, separation and purification of the U and Th fractions were achieved by using conventional anion exchange chromatography (Dequincey et al., 2002; Granet et al., 2007; Pelt et al., 2008). The collection of Ra, Sr and Nd fraction is made during the first step of the U-Th separation procedure. Ra is then separated from Sr and Nd and purified following the protocol

developed at the LHyGeS (e.g. Pelt et al., 2013) adapted from the previous published separation protocols (Chabaux and Allègre, 1994; Chabaux et al., 1994; Ghaleb et al., 2004). The Sr and Nd fractions are purified using Eichrom's Sr-spec resin in series with Eichrom's TRUE-spec resin and Eichrom's Ln-spec resin (details in Lahd Geagea et al., 2007).

U and Th concentrations, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ as well as $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio measurements were performed on a Multiple Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) Thermo Finnigan Neptune. The accuracy and precision of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio (AR) were controlled by analyzing the HU1 standard solution [$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1$]. For the period of data acquisition (2013-2014), the mean $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{HU1}}$ ratio was 0.999 ± 2 (2SE, n=54), measured on solutions containing 25-100 ppm of U. Our analyses are consistent with previously published values (e.g. Pelt et al., 2013 and references therein). U concentrations were determined using the ^{233}U content of the ^{233}U - ^{229}Th mixed spike. The reproducibility of U concentration measurements by ID-TIMS was checked by replicate analyses of BRC-2 rock standards and samples and is better than 1% (2SE).

The reproducibility of Th concentrations and Th isotopic ratios was assessed by regularly analyzing the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the Th reference solution IRMM-036 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 3.047 \cdot 10^{-6}$). During this study, the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}_{\text{IRMM-036}}$ ratio was $3.096 \pm 12 \cdot 10^{-6}$ (2SE, n=45), for solutions containing 30-100 ppb of Th. Th concentrations were determined using the ^{229}Th content of the ^{233}U - ^{229}Th mixed spike. The reproducibility of Th concentration measurements by ID-MC-ICP-MS was checked by regular analysis of rock standard (BCR-2) and samples and is better than 1% (2SE).

For Nd isotope ratios, the La Jolla standard analysis gave a mean $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.51182 ± 5 (n=13; 2σ). The measurements of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ isotopic ratio were performed on a Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) Thermo-Finnigan Triton. Replicate measurements of the SRM987 standard (NIST, USA) over the analysis period, gave a mean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.710243 ± 11 (2SE, n=49). The reproducibility of Ra concentrations, determined using the ^{228}Ra content of the spike, was assessed by regularly analyzing an in-house spike solution and is better than 3% (2SE). The total procedure blanks varied from 3 to 45 pg for U, from 50 to 150 pg for Th and are below detection limits for Ra (i.e. < 0.05 fg), contents negligible compared to the U, Th and Ra amounts analyzed in the samples. Sr and Nd blanks were of 90-150 pg and 9-13 pg.

Table 5.1 (next page)

Major and trace elements concentrations for the bank, bedload and suspended load sediments of the Gandak river.

Major and trace elements concentrations are measured by ICP-AES and ICP-MS after an alkaline digestion procedure at (1) the LHyGeS (Strasbourg, France) and (2) the SARM (Nancy, France). U and Th concentrations measured by MC-ICP-MS are obtained at the LHyGeS (Strasbourg, France) after an acid digestion procedure in Savillex® vessels. Analytical uncertainties (2ESE) are based on external reproducibility of synthetic solutions, rock standards and rock samples and are estimated to ~3% for major elements, ~10% for trace elements (ICP-MS) and ~1% for U and Th (MC-ICP-MS).

3: Data for major elements from Lupker et al. (2012).

Les effets de la ségrégation hydraulique

Sample	Position	Date	River	Type	Depth m	Lat °N	Long °E	SiO ₂ % wt	Al ₂ O ₃ % wt	Fe ₂ O ₃ % wt	MgO % wt	CaO % wt	K ₂ O % wt	P ₂ O ₅ % wt	TiO ₂ % wt	MnO	Na ₂ O	LOI	Total
Grain-size fractions																			
CA13 248 ¹	#1	11/2013																	
Total			Narayani	BS	0.0	27.701	84.423	69.15	9.03	2.86	2.06	5.80	2.13	0.09	0.36	0.05	1.46	5.72	98.70
100-800 µm			Narayani	BS	0.0	27.701	84.423	77.05	7.36	2.99	2.15	6.02	2.35	0.07	0.37	0.05	1.59		
< 100 µm			Narayani	BS	0.0	27.701	84.423	68.57	8.74	5.26	3.28	9.42	2.82	0.16	0.55	0.06	1.14		
CA13 131 ¹	#1	07/2013																	
Decanted fraction			Narayani	SL	0.0	27.696	84.418	64.65	12.06	7.70	3.21	5.57	4.52	0.24	0.68	0.10	1.26		
PB 60 ²	#1	07/2005																	
Total ³			Narayani	SL	1.0	27.703	84.427	51.98	11.91	4.42	3.12	11.66	3.20	0.08	0.54	0.06	1.36	11.96	100.36
50 à 200 µm			Narayani	SL	1.0	27.703	84.427	59.48	10.84	3.84	2.50	8.85	2.83	0.08	0.47	0.049	1.43	8.88	99.26
20 à 50 µm			Narayani	SL	1.0	27.703	84.427	52.60	10.25	3.59	2.96	12.68	2.46	0.09	0.53	0.055	1.55	12.54	99.40
2 à 20 µm			Narayani	SL	1.0	27.703	84.427	49.58	13.95	4.82	3.54	10.19	3.81	0.08	0.57	0.063	1.33	11.54	99.51
< 2 µm			Narayani	SL	1.0	27.703	84.427	43.25	17.41	7.80	5.94	5.35	4.37	0.12	0.68	0.106	1.60	12.95	99.61
Monsoon samples²																			
SNG 35-64	#1	06-07/2010	Narayani	SL	0.0	84.419	27.699	57.49	12.11	4.38	2.43	8.95	2.99	0.13	0.53	0.0569	1.31		90.38
SNG 65-95	#1	08-09/2010	Narayani	SL	0.0	84.419	27.699	58.98	11.70	4.28	2.39	8.78	2.86	0.13	0.53	0.058	1.31		91.01
SNG 96-125	#1	09-10/2010	Narayani	SL	0.0	84.419	27.699	60.01	13.20	4.79	2.61	5.91	3.29	0.13	0.56	0.0598	1.35		91.91
Water column profiles²																			
CA11 127	#1	06/2011	Narayani	SL	0.0	84.424	27.701	53.86	12.01	4.70	2.81	9.40	3.02	0.14	0.57	0.06	1.22	11.03	98.82
CA11 125	#1	06/2011	Narayani	SL	3.0	84.424	27.702	58.93	11.43	4.30	2.39	8.63	2.85	0.17	0.53	0.06	1.31	9.47	100.06
CA11 128	#1	06/2011	Narayani	SL	5.0	84.424	27.702	60.56	10.98	4.07	2.26	7.73	2.66	0.12	0.50	0.06	1.38	8.22	98.54
CA11 126	#1	06/2011	Narayani	SL	8.0	84.424	27.701	57.33	11.76	4.38	2.44	8.88	2.97	0.17	0.54	0.06	1.29	9.76	99.58
BR8103 ³	#8	08/2008	Gandak	SL	1.5	25.679	85.194	59.75	12.32	4.49	2.46	7.50	3.01	0.13	0.56	0.061	1.33	8.77	100.39
BR8102 ³	#8	08/2008	Gandak	SL	3.0	25.679	85.194	60.59	12.04	4.27	2.32	7.30	2.95	0.12	0.54	0.06	1.31	8.34	99.83
BR8101 ³	#8	08/2008	Gandak	SL	4.8	25.679	85.194	60.57	12.31	4.55	2.46	7.24	3.04	0.12	0.56	0.059	1.33	8.63	100.88
BR8107 ³	#8	08/2008	Gandak	BL		25.679	85.194	68.55	10.55	3.57	1.72	3.68	2.84	0.07	0.41	0.06	1.34	4.19	98.98
Banks sediments¹																			
CA11 306D	#2	11/2011	Gandak	BS	0.0	27.206	83.930	74.30	7.87	2.63	1.69	5.17	1.72	0.07	0.30	0.044	1.09	4.45	99.24
CA11 306C	#2	11/2011	Gandak	BS	1.8	27.206	83.930	71.90	8.89	2.89	1.85	4.66	2.10	0.08	0.36	0.061	1.48	4.70	98.76
CA11 307	#3	11/2011	Gandak	BS	0.0	27.121	84.061	71.20	8.11	2.99	1.71	6.26	1.78	0.10	0.38	0.06	1.06	5.24	98.80
CA11 305	#4	11/2011	Gandak	BS	0.0	26.860	84.210	67.30	9.22	3.39	2.16	6.63	2.21	0.13	0.50	0.05	1.40	6.83	99.67
CA11 308	#5	11/2011	Gandak	BS	0.0	26.689	84.433	67.30	8.95	3.19	1.86	7.01	1.97	0.10	0.41	0.06	1.42	6.53	98.54
CA11 302	#6a	11/2011	Gandak	BS	0.0	26.223	84.925	70.60	8.74	2.90	1.64	6.52	2.10	0.10	0.36	0.06	1.74	5.43	100.12
CA11 303A	#6b	11/2011	Gandak	BS	0.1	26.223	84.927	66.80	8.37	2.92	1.99	7.75	1.98	0.13	0.48	0.05	1.43	6.91	98.48
CA11 303B	#6b	11/2011	Gandak	BS	2.3	26.223	84.927	67.50	8.51	2.89	2.06	7.21	2.05	0.12	0.44	0.05	1.49	7.02	98.94
CA11 301 B	#7	11/2011	Gandak	BS	0.0	25.987	85.046	70.60	8.31	2.71	1.79	7.38	1.75	0.11	0.35	0.07	1.45	6.00	100.43
BR 117	#8	08/2001	Gandak	BS	0.0	25.679	85.194	65.70	8.84	3.21	1.96	7.36	2.16	0.17	0.52	0.05	1.58		91.54

Sample	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	Cs ppm	La ppm	Ce ppm	Pr ppm	Nd ppm	Sm ppm	Eu ppm	Gd ppm	Tb ppm	Dy ppm	Ho ppm	Er ppm	Lu ppm	U ppm	Th ppm	U ppm	Th ppm
	ICP-MS																		U ppm	Th ppm
																			MC-ICP-MS	
Grain-size fractions																				
CA13 248 ¹																				
Total	202	19	143	6.03	27.5	53.2	6.21	22.7	4.36	0.80	3.45	0.55	3.13	0.68	1.80	0.27	2.23	9.12		
100-800 µm	126	17.1	64.7	5.76	22.3	46.1	5.08	18.9	3.58	0.73	3.50	0.52	3.25	0.68	2.12	0.31	2.23	8.85		
< 100 µm	137	39.6	225.0	6.89	80.8	167.0	19.10	72.2	13.20	1.95	11.90	1.56	8.59	1.58	4.63	0.62	6.91	63.90		
CA13 131 ¹																				
Decanted fraction	152	27.3	79.3	27.50	44.0	92.4	10.40	38.3	7.47	1.52	7.00	1.03	6.03	1.17	3.44	0.45	7.51	28.60		
PB 60 ²																				
Total ³	185	22	173	9.37	32.9	65.3	7.37	27.1	5.16	0.97	4.35	0.66	3.93	0.75	2.13	0.34	3.70	15.08		
50 à 200 µm	191	17	111	8.61	24.4	48.4	5.53	20.0	3.99	0.80	3.31	0.52	3.01	0.58	1.64	0.25	2.34	10.29		
20 à 50 µm	212	31	373	5.82	46.2	92.1	10.48	37.6	7.26	1.29	6.00	0.94	5.40	1.04	2.92	0.45	4.35	19.27		
2 à 20 µm	175	25	143	10.58	37.8	74.4	8.34	29.9	5.81	1.10	4.80	0.75	4.35	0.85	2.39	0.37	3.97	17.35		
< 2 µm	120	30	108	28.01	38.1	76.7	8.64	31.9	6.41	1.33	5.57	0.90	5.29	1.05	2.97	0.49	7.05	25.91		
Monsoon samples²																				
SNG 35-64	178	23	210	8.46	35.8	71.8	8.08	29.3	5.58	1.01	4.66	0.73	4.07	0.79	2.27	0.34	3.54	15.59	3.47	15.07
SNG 65-95	187	25	201	8.83	38.1	71.3	8.72	31.9	6.15	1.08	4.98	0.77	4.37	0.83	2.36	0.36	3.50	16.25	2.99	14.40
SNG 96-125	140	24	179	9.22	35.4	65.8	8.09	29.3	5.74	1.06	4.73	0.73	4.16	0.81	2.30	0.35	3.68	15.83	3.68	15.13
Water column profiles²																				
CA11 127	185	25	210	9.16	38.0	76.7	8.55	31.5	6.11	1.16	5.04	0.76	4.36	0.85	2.40	0.37	3.91	16.65	3.47	15.67
CA11 125	180	27	222	9.20	38.9	76.9	8.82	32.1	6.30	1.12	5.19	0.80	4.60	0.88	2.48	0.38	3.94	16.30	3.41	16.57
CA11 128	172	27	206	8.53	36.2	72.7	8.16	29.7	5.88	1.07	4.92	0.77	4.58	0.90	2.59	0.41	4.32	15.70	3.66	14.82
CA11 126	189	26	217	9.93	39.3	78.0	8.87	32.4	6.27	1.17	5.30	0.80	4.59	0.88	2.47	0.38	3.94	16.96	3.46	16.15
BR8103 ³	150	27	183	10.43	39.7	78.1	8.48	33.2	6.46	1.19	5.39	0.82	4.83	0.93	2.63	0.41	4.03	17.19	3.47	16.92
BR8102 ³	147	26	233	8.65	38.8	75.7	8.14	32.4	6.28	1.13	5.31	0.81	4.68	0.90	2.57	0.40	3.59	16.31	2.94	15.40
BR8101 ³	142	25	230	8.21	36.8	70.8	7.55	29.6	5.74	1.06	5.07	0.75	4.34	0.83	2.38	0.36	3.27	14.66	3.07	15.31
BR8107 ³	121	15	115	9.16	24.9	49.4	5.53	20.0	3.91	0.74	3.19	0.45	2.67	0.57	1.51	0.23	2.11	12.55	1.97	10.09
Banks sediments¹																				
CA11 306D	125	17	126	6.01	19.5	38.7	4.48	16.5	3.10	0.65	2.53	0.43	2.56	0.55	1.45	0.22	1.71	6.90	1.67	8.25
CA11 306C	120	23	160	5.60	24.1	47.7	5.53	19.9	3.96	0.72	3.70	0.70	3.30	0.75	2.08	0.31	2.16	10.09	1.93	10.41
CA11 307	141	23	165	6.26	32.5	64.9	7.54	27.6	5.18	0.93	4.18	0.67	3.96	0.82	2.17	0.31	2.48	10.90	2.45	12.58
CA11 305	152	30	294	9.18	45.1	90.5	10.50	38.8	7.42	1.24	6.23	0.99	5.89	1.22	3.23	0.45	4.06	17.90	3.32	17.44
CA11 308	152	25	194	6.30	30.4	60.9	7.02	25.3	4.89	0.87	4.40	0.80	3.73	0.81	2.27	0.33	2.61	12.54	2.19	12.75
CA11 302	162	23	169	8.56	36.5	72.9	8.51	31.0	5.98	1.05	4.72	0.80	4.53	0.92	2.50	0.37	2.55	12.50	2.25	11.54
CA11 303A	166	30	340	5.40	43.8	88.9	10.20	37.5	7.35	1.14	6.30	1.00	5.12	1.09	2.87	0.42	3.93	19.59	3.03	17.74
CA11 303B	162	28	277	5.90	39.1	78.7	9.09	32.9	6.47	1.04	5.60	1.00	4.70	0.99	2.71	0.39	3.54	16.96	2.80	16.14
CA11 301 B	175	28	156	5.64	32.8	65.8	7.56	27.7	5.32	0.92	4.47	0.73	4.48	0.97	2.59	0.38	2.48	10.50	2.42	12.56
BR 117	158	32	330	6.16	56.2	110.8	12.45	45.1	8.67	1.35	7.00	1.04	5.69	1.21	3.12	0.44	4.25	22.40	3.82	20.90

Table 5.2 U-series data and Sr-Nd isotopic composition for the bank sediments (BS) and the suspended loads (SL) of the Gandak river.

Sample	Location	River	Type	Depth (m)	U ppm	Th ppm	Ra ppb	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³² Th)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	εNd
Grain-size fractions															
CA13 248															
100-800 μm	1	Narayani	BS	0.0	2.222	8.66	785	0.999	0.823	0.779	1.056	1.046	0.99	0.74358	-18.98
< 100 μm	1	Narayani	BS	0.0	6.523	36.62	2781	0.999	0.632	0.541	1.168	1.255	1.075	0.75781	-18.24
CA13 131															
Decanted fraction	1	Narayani	SL	0.0	6.795	25.37	3889	1.008	1.167	0.813	1.434	1.679	1.17	0.74490	-19.84
Suspended load sediments															
CA11 127	1	Narayani	SL	0.0	4.461	17.88	1669	0.998	0.817	0.758	1.078	1.106	1.026	0.73661	-19.12
BR 8103	8	Gandak	SL	1.5	3.562	16.62	1448	0.999	0.755	0.651	1.16	1.201	1.035	0.74431	-19.25
BR 8101	8	Gandak	SL	3	3.943	18.47	1589	0.998	0.75	0.648	1.156	1.19	1.03	0.74374	-18.96
Banks sediments															
CA11 306D	2	Gandak	BS	0.0	2.016	8.27	715	1.000	0.784	0.74	1.06	1.051	0.992	0.74485	-19.19
<i>Replicate</i>					1.915	8.16	682	1.000	0.756	0.712	1.062	1.056	0.994	0.74479	-19.06
CA11 308	5	Gandak	BS	0.0	2.733	13.3	1025	1.000	0.693	0.624	1.11	1.109	0.999	0.73953	-18.55
CA11 302	6a	Gandak	BS	0.0	2.51	12.36	934	1.001	0.665	0.616	1.079	1.102	1.022	0.73573	-18.12
CA11 303A	6b	Gandak	BS	0.1	3.663	18.16	1312	1.001	0.659	0.612	1.076	1.061	0.986	0.7364	-18.47
CA11 303B	6b	Gandak	BS	2.3	3.338	16.24	1199	1.000	0.668	0.624	1.071	1.064	0.993	0.73614	-18.22
BR 117	8	Gandak	BS	0.0	4.365	21.86	1585	0.999	0.665	0.607	1.096	1.073	0.979	0.73873	-18.26
<i>Replicate</i>					4.492	23.18	1632	1.001	0.643	0.589	1.092	1.074	0.984	0.73876	-18.26

Data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels. Parenthesis means activity ratios hereafter calculated using the following decay constants: $\lambda_{238} = 1.551 \cdot 10^{-10} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{234} = 2.826 \cdot 10^{-6} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{232} = 4.948 \cdot 10^{-11} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{230} = 9.158 \cdot 10^{-10} \text{ y}^{-1}$ and $\lambda_{226} = 4.335 \cdot 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ (cf. Bourdon et al., 2003). The εNd values are chondritic uniform reservoir (CHUR) normalized ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd ratios and calculated using $\epsilon\text{Nd} = 10000 \cdot ((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} - 0.512638)/0.512638)$. Analytical uncertainties (2RESE) are based on external reproducibility of synthetic standard solutions, rock standards and rock samples and are estimated to be < 1% for U, Th concentrations and < 3% for Ra concentrations; 0.2% for (²³⁴U/²³⁸U), < 1% for (²³⁰Th/²³²Th) and (²³⁸U/²³²Th), < 1.5% for (²³⁰Th/²³⁸U), < 2% for (²²⁶Ra/²³⁰Th). For εNd and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, analytical uncertainties (2ESE) are respectively 0.4 and $9 \cdot 10^{-6}$.

3. Dissolution procedure and reproducibility of U-Th data

The procedure classically used to dissolve rock and soil samples is generally very similar between laboratories working on U-series nuclides and consists in a multi-acid digestion (HF-HNO₃-HCl-HClO₄) of a sample powder finely crushed (Rosholt, 1983; Vigier et al., 2001; DePaolo et al., 2006; Vigier et al., 2006; Granet, 2007; Pett-Ridge et al., 2007; Dosseto et al., 2008a; Pelt et al., 2008; Granet et al., 2010; Ma et al., 2010; Dosseto et al., 2012; Ma et al., 2012; Chabaux et al., 2013; Keech et al., 2013). In all these studies, the criteria usually retained for evaluating the reliability of the analytical protocol is the reproducibility of the analyses of isotope ratios ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ; ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and/or of ($^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$) ; ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$).

Even though the results generally showed a good reproducibility of the isotope and activity ratio, i.e. an external reproducibility identical or very close to the internal one, it has been noticed in a few studies that the U and Th concentrations could have worse reproducibility than the isotopic data (e.g. Martin et al., 2015). However, it is usually assumed that these problems were not critical as long as the isotope ratio measurements remain reproducible.

This last point deserves to be discussed, especially in the case of the Indian river sediments, which contain minor and partly refractory minerals, namely zircon, xenotime, monazite and allanite, whose U and/or Th contents can significantly influence the sample U and Th budget (Garzanti et al., 2010; 2011). An incomplete dissolution of these minerals could indeed impact the measured values of U and Th concentrations but also isotopic ratios, especially if these ratios were very different of the mean rock values.

To address such potential issues, it was proposed to compare the U and Th concentrations determined in 21 bank, bed and suspended sediments of the Gandak river by ICP-MS analysis after alkaline fusion to the results obtained by isotope dilution and high precision mass spectrometry (TIMS and MC-ICP-MS) analysis after acid attack. In addition, 9 of these samples were selected to determine their U and Th isotopic composition and the ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratios, by two different dissolution procedures: the conventional acid digestion procedure in Savillex® beakers and an acid digestion procedure in screw-sealed BOLA® beakers, also called high pressure digestion vessels, adapted from a classical procedure used to analyze Sr, Hf and Nd isotope ratios at the CRPG (Luais et al., 2009). Duplicates have been performed for 2 of these samples applying the two dissolution procedures. All the samples and results are given in Table 5.1 for concentrations and in Annex 5.2 for isotope analysis. The details of the dissolution procedure, the results and the consequences in terms of criteria to be retained for validating the U-Th-Ra measurements in Himalayan sediments are presented below.

3.1 The digestion procedures

Three different analytical procedures have thus been used to test the reliability of the U-series data: the alkaline fusion procedure for the analysis of U and Th concentrations and two different acid digestions techniques.

3.1.1 Alkaline fusion

The alkaline fusion procedure is used, and described in section 2 of the present chapter, for analysis of trace element concentrations by ICP-MS. It allows the determination of U and Th concentrations in Gandak river sediments with a precision of $\pm 10\%$. This technique is classically recognized to assure a rapid and complete digestion of rock samples, whatever their mineralogical composition. However, the blank levels of such procedure can be up to 0.3% of the U and Th budget of the samples used in the study. Such high blank values, which preclude the use of the technique for isotopic measurements, are due to the use of graphite crucible and of standard grade reagents compatible with analysis of trace elements concentrations but not for high precision determination of isotopic ratios (Révillon and Hureau-Mazaudier, 2009). Even if lower blank levels could be obtained using “ultra-pure” grade reagents and alumina oxide crucibles, we did not test this point and the use of the alkaline fusion procedure was limited during the course of this study to the measurements of U and Th concentrations only.

3.1.2 Acid digestion procedure in Savillex® beakers

This dissolution procedure is currently used in the Laboratory for analyzing U-Th-Ra disequilibrium in rock and soil samples (e.g. Chabaux et al., 2013; Pelt et al., 2013). It involves a three-step acid dissolution with HF-HNO₃, HClO₄ and HCl-H₃BO₃ distilled acids, on a 100 mg of <50 μm -crushed power spiked with the mixed ²³³U–²²⁹Th tracer and the ²²⁸Ra tracer used in the Lab (cf. section 2.2.2 of the present chapter). In addition to the standard digestion, with a HF-HNO₃ step at 150°C for 2 days, other digestion experiments were performed at higher temperatures and for longer times (200°C for 2 days and 200°C for 7 days) to assess the possible influence of the temperature and duration on the dissolution of these sediments. The blank levels for this procedure are lower than 10 pg for U, 105 pg for Th and below the detection limits for Ra.

3.1.3 Acid digestion procedure in screw-sealed BOLA® beakers

This procedure has been developed for this study, following the protocol conventionally used at CRPG for Hf-Sr-Nd measurements (Luais et al., 2009). It is performed on 100 mg of < 50 μm -crushed sample, carefully weighed and calcinated in an aluminum oxide crucible at 650°C for 4

hours. The sample is then dissolved using a three-step distilled acid procedure involving (1) a HF-HNO₃ stage at 150°C for 8 days, (2) the addition of 2 drops of HClO₄ at 70°C for 24 hours followed by evaporation and (3) a last HCl 6N stage at 150°C for 24 hours. After digestion, the sample is spiked with the U-Th and Ra tracers. For this procedure, the U and Th content measured in the blanks do not exceed 44 pg for U, 94 pg for Th and below the detection limits for Ra.

3.2 Comparison of U and Th concentrations

The comparison of U and Th concentrations determined by ICP-MS after a lithium-metaborate fusion with those obtained by isotopic dilution after a classical digestion procedure in Savillex® beakers (Figure 5.2) points to significant differences between the two analytical approaches for several samples, with a bias much more important for the U concentrations than for the Th ones, and, when a bias occurs, with concentration values systematically lower for isotopic dilution concentrations than for the ICP-MS data. It is also worth noting that the bias range is similar whatever the duration and temperature of the HF-HNO₃ attack step.

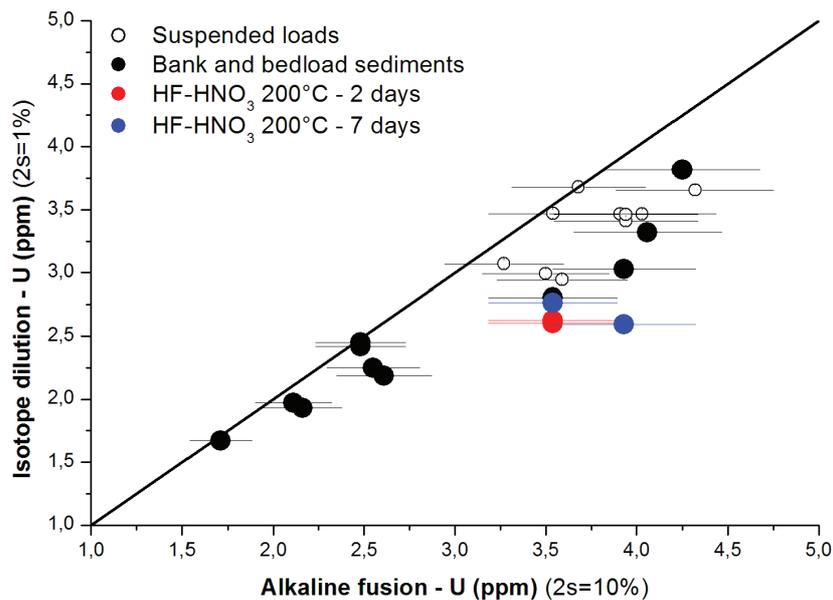


Figure 5.2 Comparison of U concentrations (ppm) measured by MC-ICP-MS after an acid digestion protocol in Savillex® vessels with U concentrations by ICP-MS after dissolution by alkaline fusion (cf. text for more details).

Such biases suggest an incomplete dissolution of at least one U-Th enriched mineral phases during the Savillex® attack procedure. This is further confirmed by the Scanning Electron Microscopy analysis (SEM; LHyGeS) of the residues recovered after centrifugation of the final HCl-H₃BO₃ solution obtained by the acid dissolution protocol: despite an apparently limpid solution before centrifugation, a few grains of zircons and Ti-bearing minerals were identified in the residues. The systematic bias in U concentrations observed by isotopic dilution after a

Savillex® digestion procedure can therefore readily be explained by incomplete dissolution of zircon and Ti-minerals, which are known to be U-enriched.

Those discrepancies disappear when comparing the ICP-MS data with the concentrations obtained after the high pressure acid digestion attack (Figure 5.3): the good consistency between the two methods suggests that a complete dissolution of sediments using the high-pressure protocol was achieved. Although a total absence of mineral residues cannot be completely guaranteed, their effect should be little, as it is not detectable within the ICP-MS analytical precision (2SE = 10%).

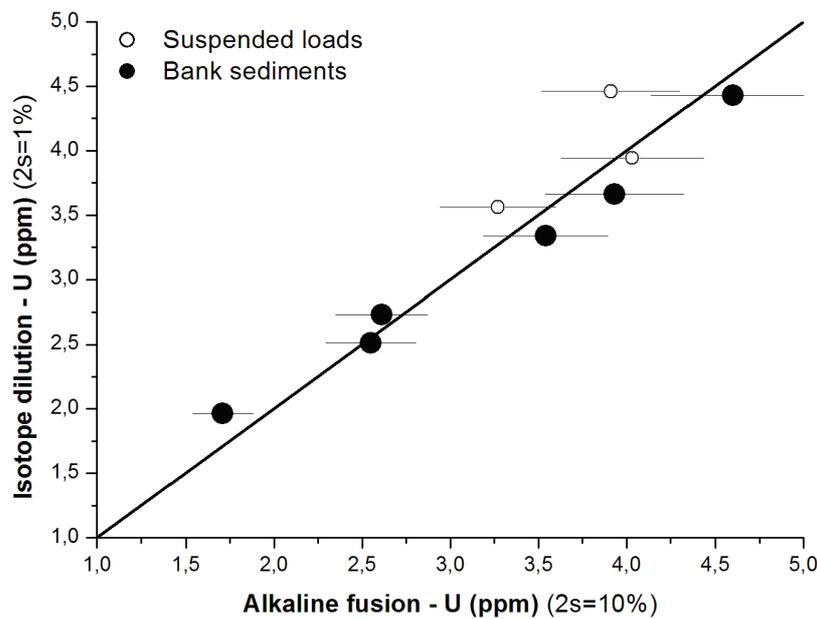


Figure 5.3 Comparison of U concentrations (ppm) measured by MC-ICP-MS after an acid digestion protocol in BOLA® vessels with U concentrations by ICP-MS after dissolution by alkaline fusion (cf. text for more details).

3.3 Isotopic and U-Th-Ra disequilibrium reproducibility

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ isotope ratio data indicate the lack of any significant differences between the two acid digestion methods. This is consistent with the observation of Garçon et al. (2014) that the Sr budget of bed and bank sediments of the Himalayan rivers, is mainly controlled by easily dissolved mineral phases such as K-feldspar, carbonate, clay, plagioclase, epidote and muscovite, while their Nd budget is mainly controlled by the monazite, a rather soluble mineral species (Révillon and Hureau-Mazaudier, 2009; Chauvel et al., 2011).

Concerning the U-Th-Ra data, it is interesting to notice on the basis of a few duplicates made during those tests, that the differences between the duplicate of a single protocol remains of the same order of magnitude for both techniques (Figure 5.4): a few % (up to 6%) for U, Th and Ra concentrations; better than 4% for the $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ and $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ ratio, and lower or equal to the analytical uncertainty for $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ (0.2%), $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ (0.8%) and $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ (1%). It

is thus found a reproducibility pattern for U-Th-Ra analyses, with better reproducibility for the AR, especially for the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibrium than for the U, Th and Ra concentration values. At this stage, it is therefore worth noting that the duplicates do not give worse results for the standard dissolution techniques than for the high pressure ones. On the other hand, the results clearly indicate a systematic difference for the concentrations but also for some AR obtained by the two techniques: lower U and Ra concentrations (and in a more limited range lower Th concentrations too) when determined by standard dissolution techniques than by the high pressure one, and significantly lower ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), and ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratios, and differences in ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) that exceed significantly the analytical uncertainties for two of the three samples proceeded for duplicates (BR117 and CA11 303B). Only ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio remains in the range of error bars when the two techniques are compared. These differences, especially systematically lower U concentration values and lower ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) and ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratios in conventional acid attacks, are entirely consistent with the scenario of an incomplete dissolution of U-enriched minerals, like zircon or Ti-bearing minerals, during the dissolution protocol.

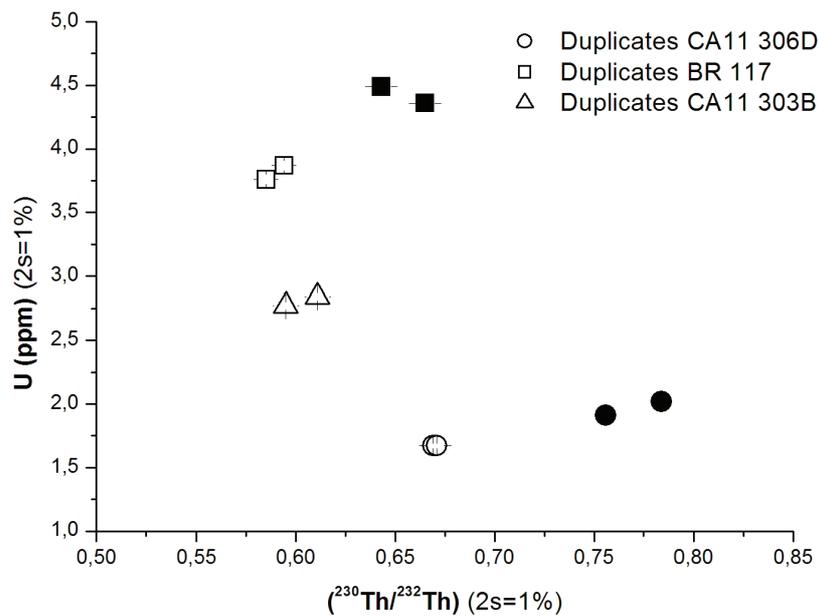


Figure 5.4 Variation of U concentrations (ppm) with ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios on replicates of the Gandak bank sediments, measured by MC-ICP-MS after an acid digestion protocol in Savillex® vessels (white symbols) and in BOLA® vessels (black symbols - cf. text for more details).

All these data confirm that the consistency between duplicates is not a sufficient criterion to validate the analytical protocol (especially the total dissolution of samples) and, therefore, the accuracy of the results. The consistency between the U and Th concentrations obtained by isotopic dilution after acid dissolution and by ICP-MS after metaborate fusion is certainly a much more suitable criterion, which should be systematically retained in the future studies of U-series

nuclides in sediments. The results also demonstrate that the standard digestion protocol classically used today to analyze U-series nuclides in rocks and soil samples is not convenient and adapted for obtaining a total dissolution and hence reliable U-series results of Himalayan river sediments, enriched in minor refractory mineral phases. A protocol involving high pressure digestion procedure is required and has been therefore applied for the present study.

4. Mineralogical and geochemical variations of the Gandak sediments

The geochemical data of the Gandak sediments retained for discussing the range and the origin of their U-Th-Ra variations are given in Tables 5.1 and 5.2.

The grain-size distributions for the bank sediment samples show a decrease of the median diameter D_{50} of the sediments from 288 μm to 109 μm , indicating a finer-grained composition from upstream to downstream. As proposed by Lupker et al. (2012b) for the Ganga river sediments, this trend may highlight the hydraulic sorting process occurring during transport in the alluvial plain, with a preferential upstream deposition of coarse-grained and quartz-rich fractions. On the contrary, suspended load samples show no significant downstream grain-size variations. Concerning the three grain-size fractions, recovered at the sampling station 1, the 100-800 μm sample is as expected the coarsest sample ($D_{50} = 315 \mu\text{m}$), while the decanted fraction and the $< 100 \mu\text{m}$ fraction are the finest (with $D_{50} = 50$ and $7 \mu\text{m}$ respectively).

As observed by Garzanti et al. (2010) for the Ganga sediments, the bed sands are mainly composed of quartz, K-feldspar, plagioclase, biotite and heavy minerals. Micas are more abundant in the coarse grain size classes (300-800 μm) while quartz, K-feldspar and plagioclase have a grain-size mode of 200-300 μm . The Ganga bank and bed sediments also contain a significant proportion of heavy minerals, which are not evenly distributed among the different particle size fractions. The most frequent heavy minerals include amphibole, garnet, epidote and ilmenite, which are generally distributed between 150 and 250 μm . The heavy mineral fraction also carries, to a lesser extent, zircon, Ti-bearing minerals and REE minerals as monazite, allanite and xenotime, particularly enriched in the finer grain-size interval (40-150 μm , more details in Garzanti et al., 2010)

Suspended-load silts show a progressive decrease of quartz and albite and increase of micas and clays toward the surface (Galy et al., 2007; Garzanti et al., 2011). Heavy minerals are present in a lower proportion in the fine suspended sediments than in the bed sediments, but their distribution appears quite homogeneous in the water column profile. The clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) extracted from the bank sediment and analyzed by DRX in the present study, is homogenous and mainly composed of smectite, chlorite, illite and kaolinite (Annex 5.1). Traces of quartz, calcite, feldspath and albite can be present. Among the three grain-size fractions of the upstream bank sediment, only the decanted sediments undergone to the DRX analyses (Annex 5.1). The results show important abundance of clay (34%), feldspath (36%), quartz (15%) and muscovite (12%). The clay fraction is mainly composed of illite (20%) and chlorite (11%) with small amounts ($< 3\%$) of montmorillonite.

Bank sediment's chemical composition show a downstream decrease of SiO_2 (74 to 65 wt%) and an increase of Al_2O_3 (7.9 to 8.9 wt%), Fe_2O_3 (2.6 to 3.2 wt%), CaO (5.2 to 7.4 wt%), K_2O (1.7 to

2.2 wt%), MgO (1.7 to 2 wt%), TiO₂ (0.3 to 0.52 wt%) and P₂O₅ (0.07 to 0.17 wt%). REE, Zr, Hf, U and Th concentrations also increase downstream, with variation amplitude different from one element to another. Fine-grained sediments show less significant variations for major and trace elements, with higher concentrations in the surface suspended load, excepted for SiO₂ that is enriched in the deeper suspended sediments of the water column.

The 100-800 µm fraction recovered from the sample CA13 248 collected in position 1 has much higher SiO₂ concentration, and lower concentrations for the other major and trace elements than the bulk sediment, which reflects the high concentration of this fraction in quartz. The highest Zr and REE concentrations are observed in the 20-100 µm fraction (20-50 µm fraction for PB 60 and < 100 µm fraction for CA13 248), while Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ are particularly enriched in the finest grain size fractions (< 2 µm fraction for PB 60 and the decanted fraction for CA13 248). These data confirm the observations of Garzanti et al. (2010; 2011) that Zr and REE-bearing minerals are mainly enriched in the intermediate grain-size fractions (40-150 µm) while the fine fraction (< 20 µm) has high concentrations of clay and Fe-oxyhydroxydes.

The Sr-Nd isotope ratios show little variations ($-19.84 < \epsilon_{\text{Nd}} < -18.12$ and $0.73573 < {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} < 0.73875$, Figure 5.5) which, compared to the typical signatures of the main Himalayan lithological units, indicate sediment sources from two geological formations, the High Himalayan Crystalline and the Tethyan Sedimentary Series (France-Lanord et al., 1993; Galy et al., 1999; Galy and France-Lanord, 2001; Singh et al., 2008). A significant exception is the particularly radiogenic Sr ratio for the fraction < 100 µm for sample CA13 248 (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} = 0.75781$), which might reflect mineralogical effect on the Sr isotopic composition (Garçon et al., 2014).

In bank sediments, the (${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}$) ratios range from 0.654 to 1.167 and the (${}^{238}\text{U}/{}^{232}\text{Th}$) from 0.598 to 0.813, suggesting an apparent decrease of (${}^{238}\text{U}/{}^{232}\text{Th}$) and (${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}$) from upstream to downstream (Figure 5.6). In the isochron diagram (Figure 5.6), the data points of the 6 bank sediments plot between the 100-800 µm grain-size fraction point and the < 100 µm fraction point, the latter being characterized by the lowest (${}^{238}\text{U}/{}^{232}\text{Th}$) and (${}^{230}\text{Th}/{}^{232}\text{Th}$) ratios. Compared to bank sediments, suspended sediments have higher activity ratios.

The (${}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}$) ratio of all the sediments are at secular equilibrium within the error bars, except the decanted fraction that shows a very slight ${}^{234}\text{U}$ enrichment [$({}^{234}\text{U}/{}^{238}\text{U}) = 1.008$, Figure 5.7]. On the contrary, (${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) ratios point to significant ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{230}\text{Th}$ disequilibria, with lower values for the coarse-grained (1.061-1.110) than for the fine-grained sediments (1.078-1.156). The 100-800 µm and the < 100 µm fractions have (${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) similar to the bulk samples (1.056 and 1.168), while the decanted fraction presents high (${}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U}$) ratio of 1.434.

The (${}^{226}\text{Ra}/{}^{230}\text{Th}$) ratios for bank sediments are at secular equilibrium or with a ratio slightly < 1 (0.983-0.999), except for sample CA11 302 that shows slight ${}^{226}\text{Ra}$ enrichment (1.022).

Suspended sediments show a small, but significant ^{226}Ra enrichment relative to ^{230}Th , with ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ranging from 1.026 to 1.035 (Figure 5.8).

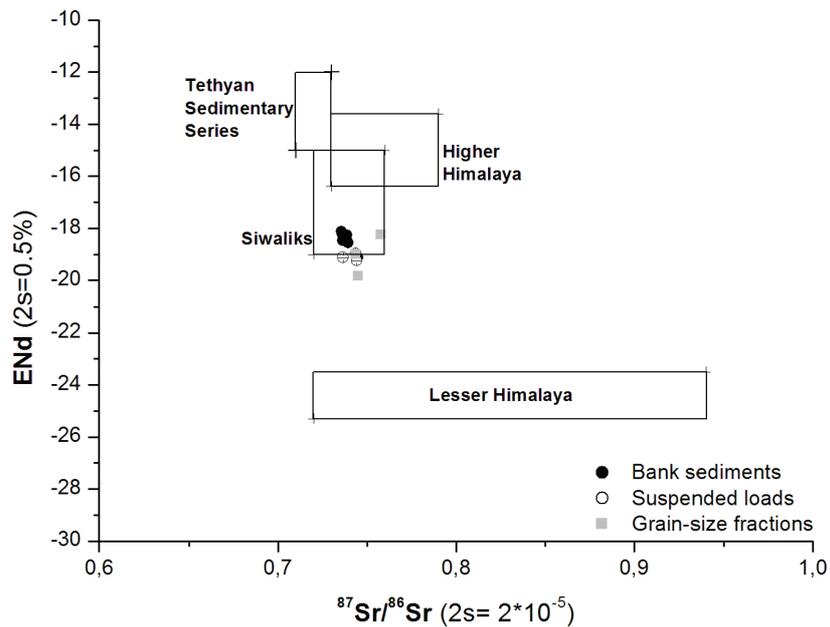


Figure 5.5 Variation of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio with ϵNd for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. Data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. for more detail) and errors bars are within the symbol size. The range in isotopic composition of the lithological units of the Himalayan system are issued from France-Lanord et al. (1993), Galy et al. (1999), Galy and France-Lanord (2001) and Singh et al. (2008). TTS – Tethyan Sedimentary Series; THB: Trans-Himalaya Batholit; HHC: High Himalaya Cristalline; LH: Lesser Himalaya.

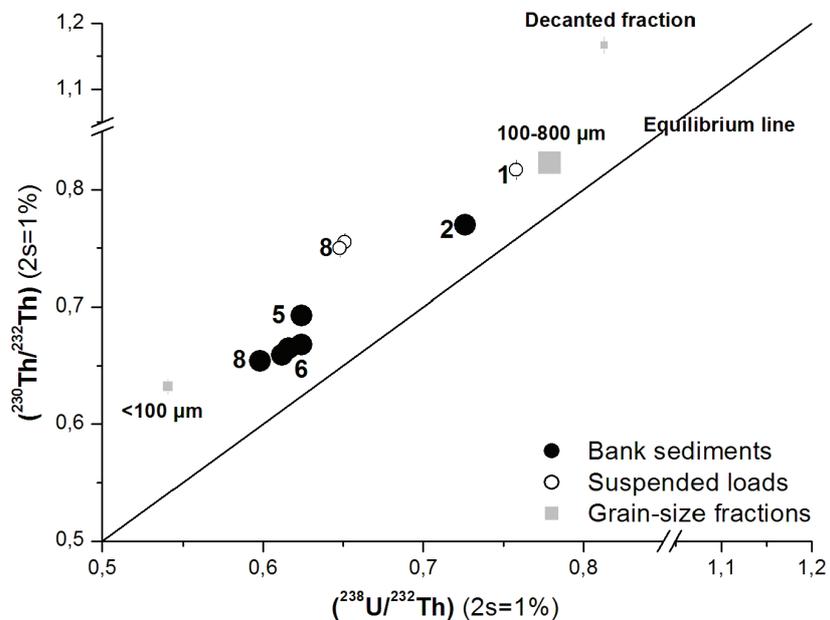


Figure 5.6 The isochron diagram for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. Data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. text for more details). The equilibrium line indicates the values where ^{230}Th activity is equal to ^{238}U activity.

The data also indicate that ^{226}Ra is enriched relative to ^{238}U , with $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ in bulk sediments ranging from 1.061 to 1.201. Very high $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ ratios are featured in the decanted fraction (respectively 1.679 and 1.170) and to a lesser extent in the $< 100 \mu\text{m}$ fraction (respectively 1.255 and 1.075), while the 100-800 μm grain-size fraction has the lowest $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ and $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ (1.046 and 0.990).

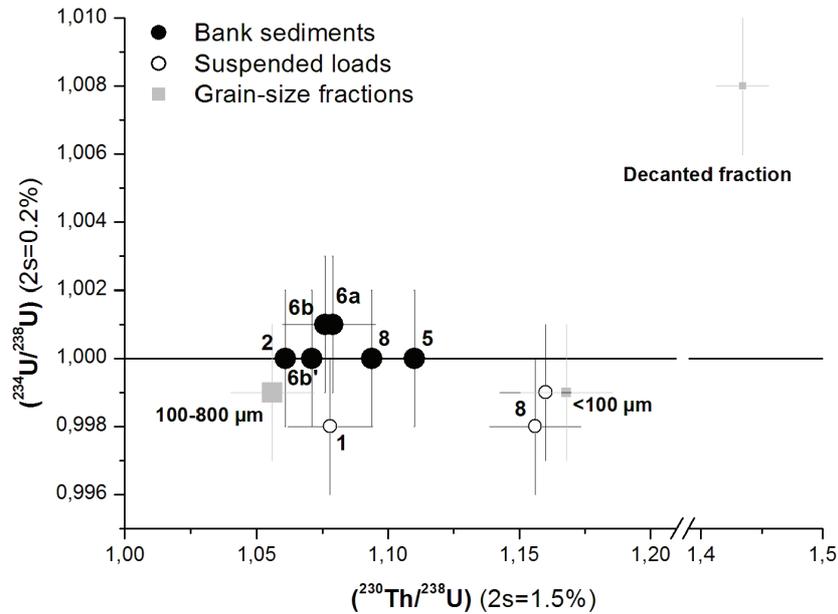


Figure 5.7 Variation of $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ and $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratios for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. Data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. text for more details).

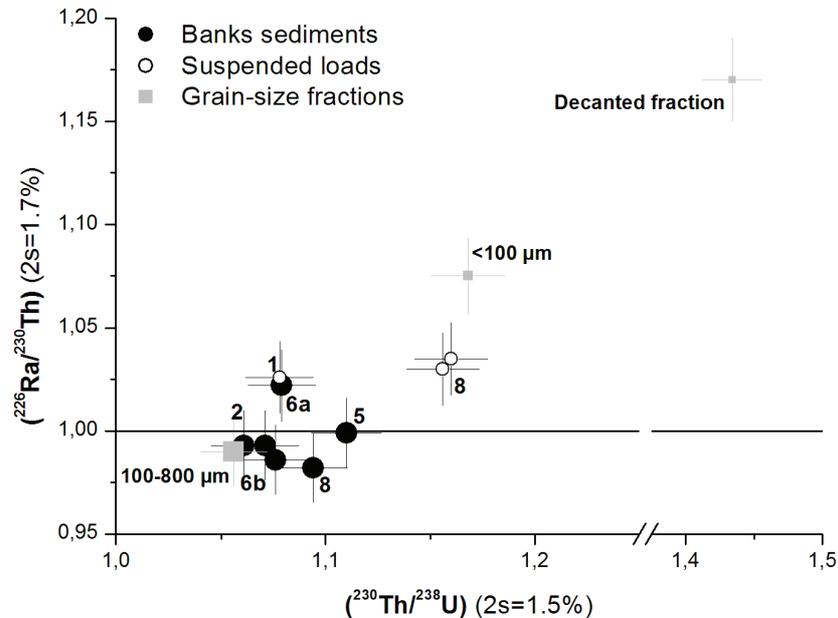


Figure 5.8 Variation of $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ with $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratios for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. Data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. text for more details).

5. Discussion

5.1 Origin of the variations of U-series and Th nuclides in river sediments

When considering only the six Gandak river samples analyzed for U, Th and Ra isotopes, the data might confirm the observation made in the previous studies on the Himalayan river (Chabaux et al., 2006a; Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012), that the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratios of the bed or bank river sediments decrease from upstream to downstream on the Ganga plain (Figure 5.6, Table 2). But the data do not confirm the systematic decrease of ^{238}U - ^{234}U and ^{234}U - ^{230}Th disequilibrium also reported in the previous studies. In addition, when looking at all the U/Th concentration data available for the bank and bed Gandak river sediments (Table 5.1), the upstream-downstream U/Th variation does no longer appear either. These new data clearly question previous interpretation suggesting that the U-Th isotope variations are controlled by the combination of U-Th fractionation associated to weathering and chemical transformation of the sediment during its transfer on the Ganga plain, and to the radioactive decay of ^{234}U and ^{230}Th . In the light of the present dataset, other processes are most likely to be involved, which are discussed below.

5.1.1 Mineralogical control of U and Th budget of the Gandak sediments

According to Garzanti et al. (2010) and Garçon et al. (2014), in the Ganga and Himalayan rivers, the main mineral phases controlling the U-Th budget of the bed and bank sediments are minor heavy minerals, namely REE-bearing minerals (monazite, xenotime, epidote or allanite), zircon and Ti-bearing minerals (titanite and ilmenite). The observation (not shown) that U and Th contents of all the Gandak bank sediments analyzed during this study correlate with those of Ce (a proxy for REE-bearing minerals, especially for monazite and allanite), Zr (proxy for zircon) and TiO_2 (proxy for Ti-bearing minerals) is consistent with the above interpretation. In addition, the concentrations of Zr, TiO_2 and Ce obtained on the grain-size fractions separated from the two Narayani sediments CA13 248 and PB 60 confirm the previous observations of Garzanti et al. (2010), suggesting that the relative abundances of these minor minerals vary accordingly to the grain-size of the sediments, as illustrated by Figure 5.9 (Table 5.1). The coarser fractions - i.e. the 100-800 μm and 50-200 μm fractions - are depleted in zircon and Ce(REE)-bearing minerals relative to Ti-bearing minerals, while the fine-grained sediment fractions - i.e. between 20 and 100 μm - present the highest Zr and Ce(REE) concentrations. The latter fraction hence likely contains the highest zircon and Ce-carrier mineral concentrations, especially monazite and allanite, which control the main part of the Ce-budget.

As suggested by Lupker et al. (2011) the relation between chemical and grain-size composition of sediments reflects the effect of the hydrodynamic conditions occurring during transport and

deposition. Consequently, the grain-size sorting that affects the bank and bed sediments during their river transport impacts the relative distribution of the minerals that control the budget of Ce, Ti and Zr but also of U and Th. Such a process can readily explain the variations of Zr/Ce and Ti/Zr ratios of the Gandak bank sediments (Figure 5.9), which are higher than expected for element ratios considered as relatively immobile during rock weathering. Because the silt fraction is enriched in monazite and allanite relative to the sand fraction, the grain-size sorting will also impact the U and Th budget of the Gandak bank and bedload sediments and, thus, their U/Th and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratios. Monazite and allanite are extremely enriched in Th and are also marked by very low U/Th ratios (Garzanti et al., 2010) and hence, most likely, by very low ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratio. Thus grain-size sorting can readily explain the correlation between the coarse fraction of bank sediment, with high ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), and the finer 20-100 fractions with low activity ratios (Figure 5.6).

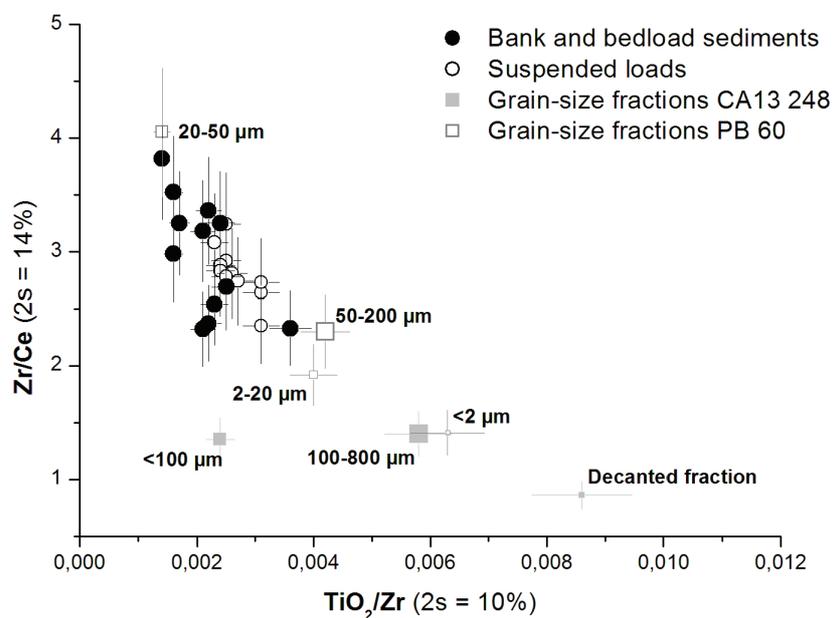


Figure 5.9 Variation of Zr/Ce with TiO_2/Zr elementary ratios for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248 (grey square symbols) and the suspended load PB 60 (white square symbols).

It is therefore proposed that the variation of ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) of the Gandak bank and bed sediments must be explained by a variation of their mineralogical and grain-size composition, responding to grain size sorting, rather than by a variation of their degree of weathering during their transfer. In addition, as the upstream-downstream evolution of major and trace elements and of the U/Th ratios for banks and bed sediments is not progressive along the alluvial plain, it can be proposed that the variation of the sediment mineralogical composition is not only controlled by a progressive upstream-downstream hydraulic sorting process, but also by local hydrodynamic conditions.

For the suspended load of Ganga and Brahmaputra rivers, Garzanti et al. (2011) observed that their U and Th budgets are mainly controlled by the concentration of relatively dense and weathering-resistant minor minerals, i.e. zircon and REE-bearing minerals, and by the abundance of phyllosilicates and of secondary mineral phases such as clays and Fe-oxyhydroxydes. The present data confirm this conclusion as, when normalized to Zr concentrations, U and Th concentrations of the suspended load correlate with Ce concentrations, but also with TiO_2 and Fe_2O_3 concentrations (not shown), with the highest values in the fine grain-size fractions, i.e. between < 2 to $100 \mu\text{m}$.

All together, the previous observations suggested that U/Th and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratio variations of suspended sediments are, as for banks sediments, controlled by the relative proportion of different grain-size fractions: the fine fraction enriched in clay and Fe-oxyhydroxydes and a silt-sand fraction ($> 20 \mu\text{m}$, i.e. PB 60 20-100 μm fraction) concentrating more U and Th-bearing minor minerals.

The suspended load samples collected at the upstream and downstream locations show very similar U/Th ratios, suggesting that there is no overall fractionation of suspended sediments during transport. For the suspended sediments of the upstream profile there is no simple and systematic variation of U/Th ratio with depth, which may be attributed to high turbulence, confirming primary control of local hydrodynamics conditions on suspended sediments mineral sorting.

5.1.2 Origin of the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria

Compared to the variation of the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and the ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratios, the ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra data indicate significant disequilibria in the Gandak river sediments but with a narrower range of variation. The highest ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria is displayed by the finest grain-size fraction, i.e. the decanted fraction, which contains the highest clay concentrations (34%) while the lowest disequilibria are in bank sediments and in the coarsest grain-size fraction (100-800 μm). The good correlation observed between both ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio (Figure 5.10) certainly confirms the impact of secondary mineral phases on the sediments ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria.

The ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) ratio also correlate with Cs concentrations (Figure 5.11), an element with high affinity for clay minerals, especially illites and vermiculites (Cornell, 1993; Staunton et al., 2002), which probably indicates that, among the secondary minerals of the Gandak sediments, the clay fraction mainly control the ^{226}Ra - ^{230}Th disequilibrium of the sediments.

Even if both ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) of the Ganga sediments show a fairly clear correlation with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, the activity ratios do not really correlate between themselves when compared, suggesting a decoupling of the mineral phases enriched in ^{230}Th and those enriched in

^{226}Ra . Given the high affinity of Th for oxy-hydroxides and the above observation suggesting that Ra enrichment of sediments is mainly linked to the clay minerals, we propose that the ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra enrichment of the Gandak river sediment is controlled by two different secondary mineral phases: the Fe oxyhydroxydes that mainly controls the ^{230}Th budget and the clay minerals governing the ^{226}Ra budget.

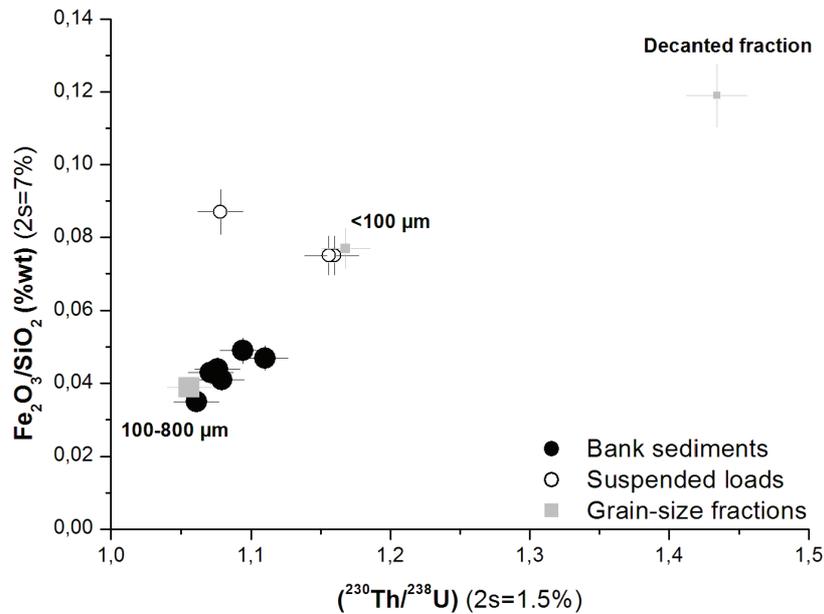


Figure 5.10 Variation of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ with $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. U isotopic data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. text for more details).

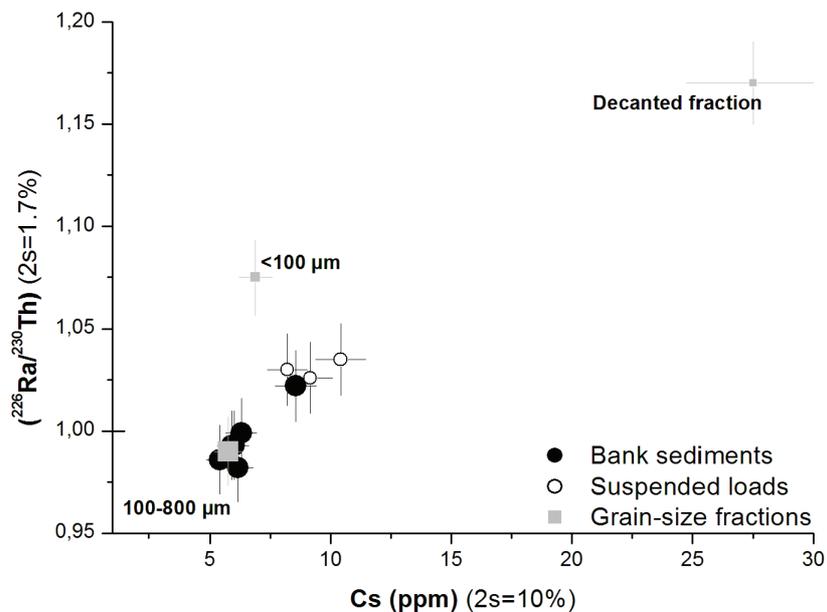


Figure 5.11 Variation of $(^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th})$ activity ratio with Cs concentration (ppm) for bank sediments, suspended load and the grain-size fractions obtained from the bank sediments CA13 248. U isotopic data are obtained by the digestion procedure in BOLA® vessels (cf. text for more details).

Compared to the general fractionation scheme, the suspended load sample CA11 127 presents low U-Th disequilibria, similar to values of the coarse-grained sediments. As the U content is also particularly elevated, a recent adsorption of ^{238}U seems the most likely explication for both the elevated U concentrations and the low ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) ratio. This hypothesis is supported by its high CaO and Sr contents, possibly indicating that as for Sr (Galy et al., 1999), U concentrations might be influenced by the carbonate contents of the sample and the relative formation of carbonate complexes (Langmuir, 1978; Zielinski et al., 1987; Blanco et al., 2004).

The decanted fraction shows a relative enrichment with $^{226}\text{Ra} > ^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$, that could be consistent with the expected signature issued from alpha-recoil processes. In fact, ^{226}Ra and ^{230}Th have larger recoil energy than ^{234}U , which favors their ejection from the solid as the recoil distance is expected to be proportional to the recoiled nuclide energy (Hashimoto et al., 1985; Neymark, 2011). In addition, the decay flux of ^{230}Th is higher than that of ^{234}U , inducing a preferential production of Ra compared to Th. Nuclides rearrangement due to α -recoil loss could be achieved only at small-scale, where distances from the minerals are lower than the recoil range, which means that secondary mineral enrichment should preferentially occur in soils or during sediment deposition stages. An alternative scenario, proposed by Plater et al. (1992) and Suresh et al. (2014) who observed $^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$ enrichment in Fe-Mn oxides and oxy-hydroxides as well as in the clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) of sedimentary materials, would be that the U-Th isotopic signature of these secondary minerals is acquired by adsorption processes from the aqueous phase (see also Bernal et al., 2006). Detailed analyses of U-series nuclides in soil and sediment minerals will be required to better constrain the U-Th-Ra enrichment of the Gandak suspended sediments

5.2 Implications: U and Th systematic to constrain sediments transfer time

The above interpretations question the previous scenario proposed to explain the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in bank and bed sediments of the Ganga river system (Chabaux et al., 2006a; Granet et al., 2007; 2010). The authors assumed that the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th variations in the sediments result from the combination of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th fractionations due to chemical transformations of the bulk sediment during its transfer within the alluvial plain, and of the radioactive decay. The new data presented in this study show that the ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th variations of the Gandak bank and bed sediments mainly result from the grain-size sorting of the U-Th carrying mineral phases during the sediment transfer. The immediate consequence of such a conclusion is that the previously published model is no longer relevant for interpreting the variation of ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) in the bank and bed sediments of the Gandak river, and hence cannot be used for inferring long transfer-times (i.e., several 10^{th} of thousand years or

more) of these sediments within the Gandak alluvial plain, as previously calculated (Granet et al., 2007; 2010).

The results further suggest that the effect of the above grain-size sorting on the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra radioactive disequilibria would be much lower than on the $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ and $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ ratio of the bank and bed sediments. The variations of radioactive disequilibria intensity is mainly linked to the proportion of secondary mineral phases, the main carriers of the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in the Gandak sediments, relative to the coarser grain-size fraction, which are much closer to the secular equilibrium state. It could be envisaged to focus only on ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria to deduce sediment transfer time using the simple above model (Granet et al., 2007; 2010). However, the application of such a model implicitly means that the variations of the proportion of the secondary and the primary mineral phases in the Gandak bed and bank sediments are only linked to chemical transformation of the sediments during their transfer on the plain, and not affected by other processes such as sorting or mineralogical mixing between the suspended and the bed sediments. At this stage there is no argument justifying such assumption. Interpreting the variation of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria of the bank and bed sediments in terms of sediment transfer time is thus premature. Further studies, including the analyses of separate mineral phases are certainly required, which was clearly outside the scope of the present study.

Finally, our study also highlights the importance of primary accessory minerals, such as zircons and REE-bearing minerals, on the U and Th budgets of the sediments. Those minerals may have important and contrasting U/Th isotopic ratios, as suggested by the U and Th concentrations measured by Garzanti et al. (2010) and Garçon et al. (2014), meaning that little variations of their proportions can strongly affect the $(^{238}\text{U}/^{232}\text{Th})$ and $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$ ratio of the total sediment. As these minerals are relatively resistant to the conventional rock dissolution techniques, a representative analysis of the U and Th sediment composition requires the use of more aggressive dissolution protocol, as it has been illustrated in this study. However, given the very low abundance of these accessory minerals carrying U-Th in the sediments, the determination of representative U-Th-Ra values of river sediments requires to validate i) the sampling strategy, which should provide material representative of the sampled location and ii) the careful quartering protocol involved for isolating the sediment sub-sample used for U-Th-Ra analysis, whose minor mineral abundances must be representative of the collected bulk sediment. Those issues are rarely discussed in studies on radioactive disequilibrium in soils and sediments, while they could impact the external reproducibility of analysis. In our study, the analyzed sub-sample duplicates show a slightly higher variability than the external reproducibility of U-Th-Ra data, suggesting a heterogeneous distribution of U-Th enriched mineral phases in the powdered aliquot, also called nugget effect. This observation highlights the

challenge of obtaining homogeneous and reproducible sample powder, representative of the initial sample, for sedimentary material.

However, the relatively good agreement between the U and Th data obtained in three bank sediment samples, collected at the same location but at different depths and on both riverside (CA11 303 A, B and CA11 302, Tables 5.1 and 5.2), constitutes a first validation of the reliability of the sampling protocol developed in this work, for obtaining representative U-Th-Ra results at the scale of the sampling location. This is the protocol that we recommend to use/apply in the future for analyzing U-Th-Ra disequilibrium in river sediments.

6. Conclusions

The U-Th-Ra results obtained in this work for Gandak sediments lead to the following conclusions:

1) For these sediments, whose U and Th budgets are significantly influenced by minor minerals, including particularly resistant species as zircon, garnet and Ti-bearing minerals, the conventional methods classically used to dissolve rocks are not well suited for digestion of sediment samples: more aggressive dissolution protocol in high pressure vessels are required. The data also suggest that the most appropriate test to assess the quality of attacks and analyzes is comparing U and Th concentrations obtained by alkaline fusion with those issued by high precision measurements after an acid digestion protocol. Despite the difficulties in obtaining reproducible data for sedimentary material once achieved a complete dissolution, the good agreement between the U and Th isotopic measurements for the three bank sediment samples, collected at the same location but at different depths and on both riverside, confirms not only the representativeness of the analyzed powder but also the good reliability of the sampling protocol.

2) U and Th data presented in this study for suspended, bed and bank sediments from the Gandak river indicate that U-Th variations and disequilibria along the river alluvial plain must be explained by a variation of their mineralogical and grain-size composition, rather than by a variation of their degree of weathering during their transfer. Thus, ^{238}U - ^{232}Th and ^{230}Th - ^{232}Th variations of bank and bed sediments are mainly related to variations of minor primary minerals, such as zircons and REE-bearing minerals, strongly enriched in U and Th, the relative abundance of which varies according to the different grain-size classes of the sediments. A grain-size sorting affecting these sediments during their transfer within the plain explains the ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematic observed in the Gandak bed and bank sediments. The variations of U/Th and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios of suspended loads are explained by a relative variation of the proportion of fine fraction enriched in clay and Fe-oxyhydroxydes and a silt-sand fraction containing U and Th minor minerals.

3) ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria of the Gandak sediments vary much less than U/Th ratios and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratios. The data clearly show the influence of the secondary mineral phases on the sediment ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria, with probably a decoupling of the mineral phases enriched in ^{230}Th and ^{226}Ra : the ^{230}Th budget would be mainly controlled by Fe oxyhydroxydes and the ^{226}Ra budget by clay minerals.

4) The variations of the ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th in bank and bed sediments of the Gandak river can, therefore, no more be interpreted in the frame of a simple model assuming that the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th variations in the sediments result from the combination of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th

fractionations due to chemical transformations of the bulk sediment during its transfer within the alluvial plain, and of the radioactive decay. The variation of $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in the bank and bed sediments of the Gandak river cannot hence be used for inferring long transfer-times (i.e., several 10th of thousand years or more) of these sediments within the Gandak alluvial plain, as previously calculated (Granet et al., 2007; 2010).

Acknowledgments

This study has been founded by the “Calimero” ANR Program, the REALISE CPER Program, and the SYSTER (INSU-CNRS) program. The University of Strasbourg over the 2005-2015 period has allowed the development of the study of ^{238}U -series disequilibria in sediments and more generally on environmental samples in Strasbourg laboratory. All these French research organizations are warmly thanked for their support. C.B. benefited the funding of a Ph.D. scholarship from the University of Strasbourg (“Ecole doctorale STUES”). M. Lupker, G. Morin are thanked for the samples provided for this study and we are also very grateful to B. Luais and L. Reisberg for their precious analytical advices. R. Boutin is acknowledged for the analysis of the major and trace element concentrations of the rock samples. This study is a contribution of the LHyGeS/EOST.

Annexes

Annex 5.1 The mineral composition of the < 2 µm fraction and the decanted fraction for the sediments of the Gandak river.

The mineral composition was measured on the decanted fraction and the clay fraction (< 2 µm) of 8 banks sediments and one bedload by X-ray diffraction spectroscopy (Brüker D5000, 2–30° 2θ scanning angle).

Sample	Date	River	Type	Depth m	
Banks sediments					
CA13 248	#1	11/2013	Narayani	BS	Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
CA11 306D	#2	11/2011	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz, calcite and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
CA11 307	#3	11/2011	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
CA11 305	#4	11/2011	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz, calcite and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
CA11 302	#6a	11/2011	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz and albite
CA11 303B	#6b	11/2011	Gandak	BS	2.3 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz, calcite and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
CA11 301 B	#7	11/2011	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
BR 117	#8	08/2001	Gandak	BS	0.0 Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fractions of quartz, calcite and feldspaths (albite, microcline and orthoclase)
Bedload					
BR8107	#8	08/2008	Gandak	BL	Smectite, chlorite, illite, kaolinite Fine fraction of quartz
Decanted fraction					
CA13 131	#1	07/2013	Narayani	SL	0.0 Feldspaths (36%): orthoclase (16%), albite (9%), microcline (6%) and anorthite (4%) Clay (34%) : montmorillonite (14.7%), illite (10%), clinoclore (7.1%) and chlorite (2.5%) Quartz (15%) Muscovite (12%) Calcite (4%)

Annex 5.2 Comparison of U-series data and Sr-Nd isotopic composition for the sediments of the Gandak river obtained Savillex® vessels digestion and high pressure BOLA® vessels digestion.

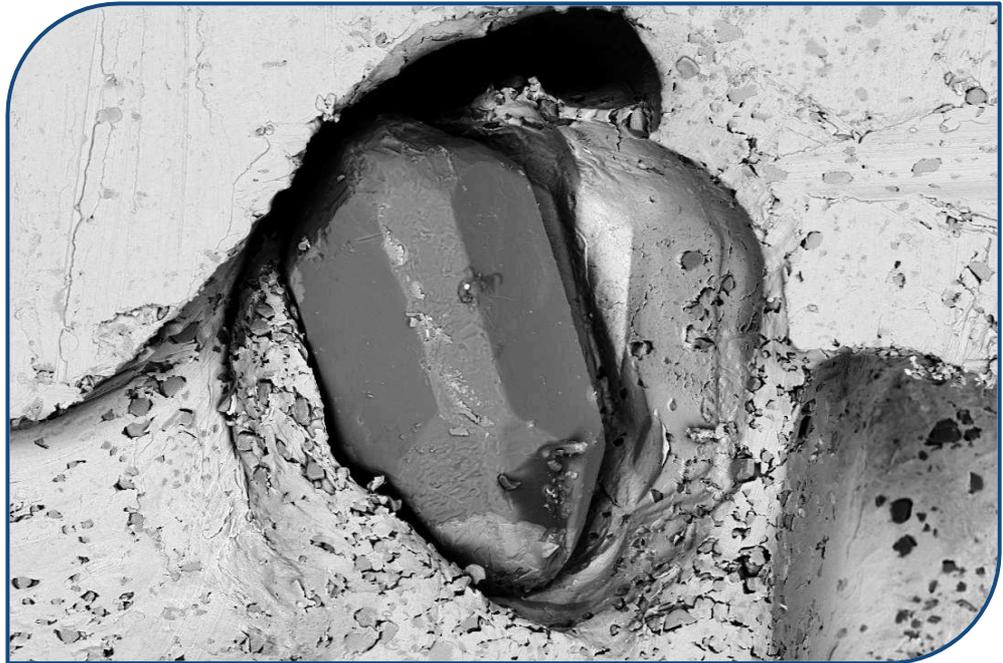
The classical protocol for the acid dissolution in Savillex® vessels involves a HF-HNO₃ step at 150°C for 2 days. Replicates were made at higher temperature (200°C) for longer times (2 and 7 days). Additional details on the digestion procedures are presented in the text. Details on isotopic ratio calculations and analytical uncertainties are presented in Table 2.

Les effets de la ségrégation hydraulique

Sample	Location	River	Type	Depth (m)	U ppm	Th ppm	Ra ppb	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³² Th)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	E Nd
CA11 127	#1	Narayani	SL	0.0											
Savillex® digestion					3.466	15.67	1305	1.001	0.737	0.671	1.097	1.116	1.017	0.73658	-18.88
BOLA® digestion					4.461	17.88	1669	0.998	0.817	0.758	1.078	1.106	1.026	0.73661	-19.12
BR 8103	#8	Gandak	SL	1.5											
Savillex® digestion					3.466	16.92	1366	0.997	0.706	0.621	1.137	1.168	1.027	0.74371	-19.31
BOLA® digestion					3.562	16.62	1448	0.999	0.755	0.651	1.160	1.201	1.035	0.74431	-19.25
BR 8101	#8	Gandak	SL	3.0											
Savillex® digestion					3.071	15.31	1195	0.997	0.692	0.608	1.139	1.153	1.012	0.74428	
BOLA® digestion					3.943	18.47	1589	0.998	0.750	0.648	1.156	1.190	1.030	0.74374	-18.96
CA11 306D	#2	Gandak	BS	0.0											
Savillex® digestion – Replicate 1					1.674	8.30	607	0.999	0.669	0.611	1.094	1.077	0.984	0.74483	-19.47
Savillex® digestion – Replicate 2					1.668	8.20	599	0.997	0.671	0.617	1.088	1.066	0.980	0.74479	-19.27
BOLA® digestion – Replicate 3					2.016	8.27	715	1.000	0.784	0.740	1.060	1.051	0.992	0.74485	-19.19
BOLA® digestion – Replicate 4					1.915	8.16	682	1.000	0.756	0.712	1.062	1.056	0.994	0.74479	-19.06
CA11 308	#5	Gandak	BS	0.0											
Savillex® digestion					2.188	12.75	862	1.000	0.611	0.521	1.173	1.167	0.995	0.73952	-18.90
BOLA® digestion					2.733	13.30	1025	1.000	0.693	0.624	1.110	1.109	0.999	0.73953	-18.55
CA11 302	#6a	Gandak	BS	0.0											
Savillex® digestion					2.248	11.54	836	0.995	0.655	0.590	1.110	1.103	0.994	0.73571	-18.49
BOLA® digestion					2.510	12.36	934	1.001	0.665	0.616	1.079	1.102	1.022	0.73573	-18.12
CA11 303A	#6b	Gandak	BS	0.1											
Savillex® digestion					3.029	17.74	1117	1.001	0.591	0.518	1.140	1.093	0.958	0.73639	-18.06
7 days / 200°C					2.594	17.17	1013	1.001	0.535	0.458	1.167	0.990	1.155	0.73611	-18.88
BOLA® digestion					3.663	18.16	1312	1.001	0.659	0.612	1.076	1.061	0.986	0.73640	-18.47
CA11 303B	#6b	Gandak	BS	2.3											
Savillex® digestion – Replicate 1					2.836	16.18	1063	1.000	0.611	0.532	1.148	1.111	0.968	0.73612	-18.14
Savillex® digestion – Replicate 2					2.772	16.11	1043	1.001	0.595	0.522	1.139	1.116	0.979	0.73612	-18.14
2 days / 200°C - Replicate 3					2.627	15.26	967	1.003	0.567	0.522	1.086	1.004	1.090	0.73616	-18.20
2 days / 200°C - Replicate 4					2.603	15.38	955	1.003	0.561	0.514	1.092	0.995	1.087	0.73639	-18.24
7 days / 200°C – Replicate 5					2.766	13.57	964	0.999	0.578	0.618	0.935	1.105	1.034	0.73609	-18.24
Bola® digestion					3.338	16.24	1199	1.000	0.668	0.624	1.071	1.064	0.993	0.73614	-18.22
BR 117	#8	Gandak	BS	0.0											
Savillex® digestion – Replicate 1					3.874	20.97	1349	0.998	0.594	0.560	1.061	1.033	0.974	0.73875	-17.81
Savillex® digestion – Replicate 2					3.759	20.83	1303	0.999	0.585	0.547	1.070	1.028	0.961	0.73876	
BOLA® digestion – Replicate 3					4.365	21.86	1585	0.999	0.665	0.607	1.096	1.073	0.979	0.73873	-18.26
BOLA® digestion – Replicate 4					4.492	23.18	1632	1.001	0.643	0.589	1.092	1.074	0.984	0.73876	-18.26

Chapitre 6

Les séries radioactives de l'uranium dans les minéraux sédimentaires



Les résultats discutés dans le cadre de la première partie de ce travail de thèse (cf. chapitre 5) indiquent clairement que les variations des séries isotopiques de l'uranium dans les sédiments des rivières himalayennes sont fortement influencées par l'importante hétérogénéité du matériel de départ et la variabilité minéralogique associée aux différentes classes granulométriques. A l'issue de cette conclusion, le travail de thèse a été orienté vers la détermination des minéraux à l'origine des variations U-Th-Ra dans les sédiments afin de, dans un deuxième temps, pouvoir remonter à leur temps de transfert à partir de l'étude des minéraux séparés. Cet objectif, qui comporte la mesure des séries radioactives de l'uranium dans les minéraux, a été poursuivi à travers une double approche : une première, plus traditionnelle, portant sur l'analyse de fractions minérales séparées et une seconde, plus prospective, pour évaluer sur la capacité à mesurer les déséquilibres U-Th par sonde ionique sur minéraux individuels.

La première partie de ce chapitre, présentée sous forme d'article en préparation et rédigée en anglais, comporte l'analyse de plusieurs fractions minéralogiques séparées à partir d'un sédiment de berge de la Gandak. En effet, aucune donnée n'existe concernant les séries isotopiques de l'uranium dans les différentes phases minérales des rivières himalayennes. La deuxième partie du chapitre porte sur l'étude des fractionnements U-Th et des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th à l'échelle des grains minéraux, par des analyses *in situ* de profils surface-profondeur par spectrométrie de masse à ionisation secondaire. Il s'agit d'une approche très novatrice qui pourrait ouvrir, si elle se révélait possible, un nouveau domaine d'étude avec des applications certainement encore peu anticipées aujourd'hui.

Partie A : étude des séries radioactives de l'uranium dans les minéraux

L'analyse de 10 phases minérales, i.e. quartz, magnétite, muscovite, biotite, ilménite, titanite, rutile, zircon et monazite, séparées à partir d'un échantillon de berge de la Gandak (Himalaya), ainsi que du sédiment total a été réalisée grâce à une procédure de digestion améliorée, prévoyant une double attaque dans des récipients à haute pression. Cette dernière a montré une efficacité absolue dans la dissolution de la totalité des phases résistantes, même si cela a comporté une diminution de la reproductibilité des données U-Th-Ra sur sédiment total.

L'étude des phases minérales séparées confirme les conclusions de Bosia et al. (soumis, cf. chapitre 5) quant à l'influence prépondérante de minéraux mineurs très riches en U et Th, comme la monazite et les minéraux de titane, dans les budgets U, Th et Ra ainsi que dans la systématique isotopique ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra des sédiments himalayens. Les nouvelles données sur les fractions minérales mettent aussi en évidence que des espèces pauvres en éléments en trace mais très abondantes dans les sédiments comme le quartz ont aussi une influence significative sur la variabilité des séries isotopiques de l'uranium des sédiments.

En parallèle, les résultats montrent que la signature isotopique de plusieurs minéraux est très marquée par des processus d'adsorption, en particulier de ^{230}Th et ^{234}U pour les minéraux de quartz, ilménite, grenat, titanite, rutile, magnétite et de ^{226}Ra pour les phyllosilicates comme la biotite. Ces enrichissements sont liés à des processus d'adsorption en relation avec des phases secondaires, comme des revêtements d'oxydes de fer ou des minéraux argileux, ou directement à la surface des grains. A l'inverse, les zircons sont affectés par une perte significative de ^{230}Th , confirmée par les résultats obtenus avec un simple modèle couplant la mobilité des radionucléides par lessivage lors des interactions eau-roches à leur éjection par le mécanisme de recul-alpha. Les simulations effectuées montrent des constantes de lessivage de ^{230}Th systématiquement supérieures à celles de U et de Ra, ainsi que des âges très courts, inférieurs à 2000 ans, ce qui suggère une altération très récente des zircons. Ainsi, la bonne corrélation observée entre l'enrichissement en ^{230}Th de certains minéraux et l'appauvrissement des zircons pourrait suggérer un processus d'échange récent entre les différentes phases minérales, soit avant la mobilisation des sédiments soit pendant une phase de dépôt au cours de leur transfert.

L'analyse des phases minérales séparées montre la complexité des processus impliqués dans la systématique U-Th-Ra des sédiments pendant leur altération et transfert, i.e. lessivage préférentiel, adsorption et perte par recul- α , ainsi que la difficulté de travailler sur des matériaux fortement hétérogènes comme les sédiments de rivière, où une part significative des bilans élémentaires et isotopiques U-Th-Ra est portée par des minéraux présents en très faibles proportions.

Differential mineral weathering in the Himalayan sediments (Gandak river): an approach based on the U radioactive series

(in preparation for submission)

Clio Bosia^{1*}, François Chabaux^{1*}, Eric Pelt¹, Etienne Deloule², Antoine Cogez³, Christian France-Lanord², Peter Stille¹

¹ Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), EOST, Université de Strasbourg et CNRS, 1 Rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

² Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), UPR 2300, CNRS-Université de Lorraine, 15 Rue de Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy, Cedex, France.

³ Institut des dynamiques de la surface terrestre, Faculté de Géosciences et Environnement, Université de Lausanne, 1015 Lausanne, Suisse.

*Corresponding authors: fchabaux@unistra.fr; bosia@unistra.fr

1. Introduction

To evaluate the timescale of weathering and transfer processes of sediments in the alluvial plains, different approaches based on the radioactive U-series disequilibria (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) were developed (Chabaux et al., 2006a; DePaolo et al., 2006). In the context of the Himalayan basin, it has been proposed to use the variation of the U-series nuclides in sediments along the Ganga river system to recover their transfer time (Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012). The approach initially proposed to attribute the downstream variations of the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$), ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios (hereafter noted by brackets) in sediments of the Ganga rivers to the preferential leaching of ^{234}U and ^{230}Th during the maturation and transfer of the sediments in the plain (Granet et al., 2007; 2010). Recently, Bosia et al. (submitted) proposed that the variations of U and Th concentrations, and thus $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ isotopic ratios, as well as ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria in sediments along the river alluvial plain reflect a modification of their mineralogical and grain-size composition, rather than the degree of weathering during their transfer. In particular, the variation of minor primary minerals strongly enriched in U and Th, i.e. zircons, REE-bearing minerals and Ti-bearing minerals controls the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios, while ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria are strongly influenced by secondary mineral phases such as Fe oxyhydroxydes and clays. U-Th ratio variations of sediments observed along the alluvial plain should thus be ascribed to their sorting during transport and deposition, as a consequence of the hydrodynamic conditions, both processes that modify the mineralogical composition and thus induce the observed geochemical variations.

The influence of the mineral sorting process affecting the chemical and isotopic variability of sediment transported by the river has already been described (Garzanti et al., 2010; Bouchez et al., 2011; Garzanti et al., 2011; Lupker et al., 2011; 2012b; Garçon et al., 2014). However, until now, little is known about the mineral U-series isotopic characteristics, except processes concerning enrichment and depletion mechanisms on secondary mineral phases such as clay and carbonates (Ames et al., 1983b; Ames et al., 1983a; Ames et al., 1983d; Plater et al., 1992; Scott et al., 1992; Martinez-Aguirre and Perianez, 1999; Rihs et al., 2000; Staunton et al., 2002; Suresh et al., 2014). In this study, we investigate U, Th and Ra trace element contents and the U-series disequilibria of several pure mineral fractions separated from one bank sediment collected in the Gandak river, one of the major tributaries of the Ganga. The aim of the work was to evaluate, following the approach of Garçon et al. (2014), the individual contributions of each mineral species to the U-Th series isotopic budget of the river sediments but also to better constrain the mobility mechanisms of the U-Th-Ra nuclides in the sediments and their differential weathering intensity. Finally, we discuss the implications of our results for the

Partie A : étude de fractions minérales séparées

determination of the sediment transfer time and the suitability of developing a model using single mineral fractions instead than the total sediment.

2. Studied area and sample characteristics

The analyzed mineral fractions have been separated from one bank sediment sample (CA13 248) collected at the outflow of the Himalayan range, upstream of the Gandak river alluvial plain (Figure 6.1, Table 6.1).

One of the major advantages of working on the Gandak river is that its sediments have already been extensively studied for U-series isotopic composition (Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012; Bosia et al, submitted). At the selected location, U-series and geochemical data exist for different grain-size fractions of banks and suspended sediments as well as for a decanted fraction issued from a 72-hours settling procedure on a suspended load sample (Bosia et al., submitted). This sample is here considered to be representative of the clay mineral fraction, as its clay content is up to 35% and U and Th concentrations are close to those of the $< 2 \mu\text{m}$ fraction (Bosia et al., submitted).

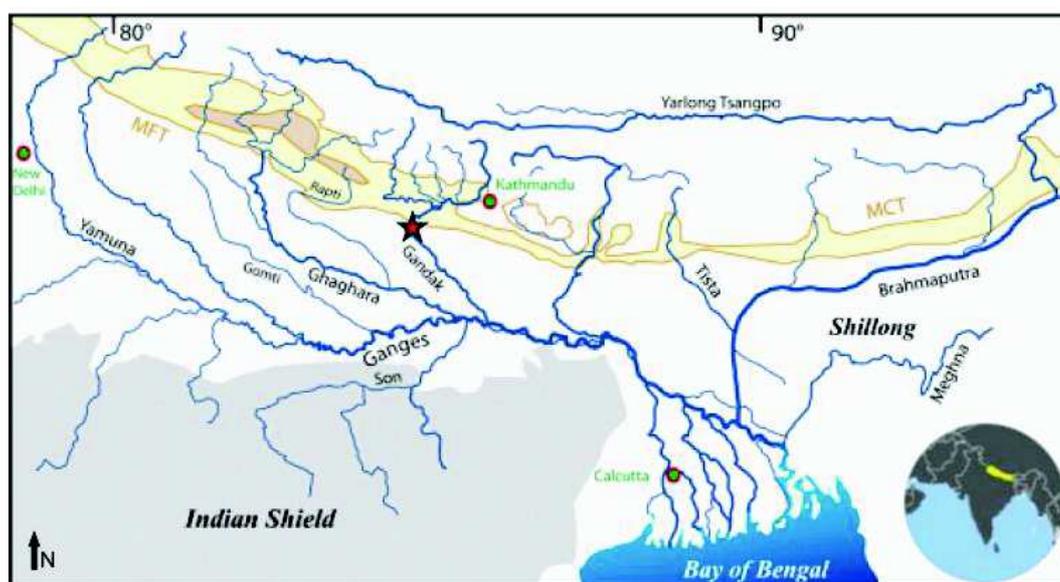


Figure 6.1 Map of the Ganga river basin, showing the location of the Gandak river samples CA13 248 (modified from Galy et al., 1999). MCT = Main Central Thrust, MFT = Main Frontal Thrust.

Another interesting aspect of working on the Gandak river, and more generally on the Ganga basin, is the well documented mineralogical and geochemical composition of the river sediments (Garzanti et al., 2010; 2011; Lupker et al., 2012b). Mineral proportions and composition of bank sediments will help us to accurately determine the U-Th budgets of the bulk sediment sample and the proportion of U and Th contained in the not analyzed mineral phases. The latter estimation is necessary in order to correctly interpret the contribution of each mineral population to the U-series isotopes.

Garzanti et al. (2010) have shown that bedload sands of the Ganga sediments are mainly composed of mica, quartz, K-feldspar and plagioclase in the coarsest fraction ($> 200 \mu\text{m}$) and heavy minerals in the finest fraction ($< 250 \mu\text{m}$). Among them, amphibole, garnet, epidote and

ilmenite are more abundant and distributed in the 150-250 μm grain-size interval, while zircon, Ti-bearing minerals and LREE mineral populations such as monazite, allanite and xenotime are mainly enriched in the 40 - 150 μm grain-size fraction.

Mineralogical data from Garzanti et al. (2010) and Garçon et al. (2014) illustrate that only few U and Th is carried by two of the major minerals constituting the sediments, namely quartz and mica, while heavy minerals exert a strong control on U and Th budgets, in particular monazite, but also zircon and epidote for U and titanite, allanite, apatite and ilmenite for Th.

In the light of the U and Th budgets calculated by Garzanti et al. (2010) and Garçon et al. (2014) for Himalayan sediments, and based on the data obtained on the grain-size fractions of Gandak sediments (Bosia et al., submitted), we decided to separate from the initial sediment material 7 minor heavy mineral phases (monazite, zircon, titanite, ilmenite, rutile and magnetite) and three major minerals (quartz, biotite and muscovite). In addition to the mineral fractions, the bulk sediment was also analyzed.

In order to balance the U-Th-Ra elemental and isotopic budget, several additional mineral phases should have been considered, such as K-feldspar, plagioclase, apatite and carbonate but also epidote, apatite, allanite and xénotime. However, due to their minor influence (K-feldspar, plagioclase, apatite, carbonate and allanite) and the impossibility to identify them by hand picking (epidote and xénotime), those phases were not analyzed during this study.

3. Methods

3.1 Sample preparation and mineral separation

All the mineral fractions were separated from CA13 248, a 7 kilo mixed sediment sample collected in November 2013 on a river bank, by acquiring small quantities of surface sediments in a few square meters. After drying in an oven, the sample was divided into different grain-size fractions ($< 50 \mu\text{m}$, $50\text{-}250 \mu\text{m}$, $250\text{-}800 \mu\text{m}$ and $> 800 \mu\text{m}$) by sieving. Quartz, zircon, garnet, monazite, rutile, ilmenite, titanite and magnetite were separated from the $50\text{-}250 \mu\text{m}$ fraction by using successive centrifugations in heavy liquids (sodium metatungstate and methylene iodide) and freezing in liquid nitrogen. After this step, the high density fraction (> 2.75) was sorted following the magnetic susceptibility of the minerals using the Frantz Isodynamic Magnetic Separator. Due to their size, muscovite and biotite were recovered from the $> 800 \mu\text{m}$ fraction and partially isolated using a hand magnet. Each mineral fraction was finally purified under the binocular microscope, where the mineral grains were selected by handpicking and analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), in order to obtain very high purity fractions. SEM analysis also allowed for obtaining precise information on mineral inclusions and impurities.

3.2 Analytical techniques

Chemical analysis of the total sediment CA13 248 has been performed on two different aliquots: one for the determination of major and trace element concentrations after alkaline fusion, the other one for isotopic analysis following an acid digestion protocol. The two subsamples have been recovered following the quartering and grinding procedure detailed in Bosia et al. (submitted). The mineral fractions, separated following the protocol presented in section 3.1 of the present chapter, were only analyzed for isotopic data after acid digestion and chemical purification. In order to evaluate the compositional heterogeneity of the Himalayan minerals and sediments, duplicates were performed for monazites and for the total bulk sediment.

The mineral composition of the total bank sediment was determined on a random-powered sample by X-ray diffraction spectroscopy (Brüker D5000, $3\text{-}65^\circ$, 2θ scanning angle, $1 \text{ s}\text{-}0.02^\circ$ upwards step, Cu anticathode, wavelength $\lambda \text{ K}\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$, 30 mA 7 current, 40 kV voltage). The Diffrac-EVA software from Brüker was used to estimate the mineralogical composition of the sample (cf. Duplay et al., 2014 for more details).

3.2.1 Digestion procedures

For isotopic analysis, the samples were digested in the screw-sealed BOLA® beakers, following the protocol proposed by Bosia et al. (submitted). The procedure has been slightly modified for the monazite, muscovite and biotite fractions and for the total sediment, with the HF-HNO₃ stage

maintained for 4 weeks, including acids renewal, instead than 8 days. For the more resistant minerals, i.e. zircon, garnet, an additional dissolution step in high pressure Parr® bombs for 48 hours at 220°C was set up after the 8 days procedure in the BOLA® vessels. This additional procedure was also applied to the total sediment, after the 4 weeks digestion in the BOLA® recipients.

In order to test the digestion quality of the extended (4 weeks) BOLA® beakers digestion, one aliquot of each bulk sample (2 replicates) was collected before the second step in the Parr® bombs and measured for major and trace element concentrations. To evaluate the sample digestion quality of the extended procedure in the BOLA® vessels we followed the criterion suggested by Bosia et al. (submitted), which is to compare the U and Th concentrations obtained by acid digestion to the values obtained by alkaline fusion.

3.3 Elemental and isotopic analysis

3.3.1 Major and trace elements analysis

Major and trace element concentrations were determined on 200 mg of a < 100 µm-crushed sample by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) and Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) after lithium metaborate fusion at the LHyGeS. The relative analytical uncertainty, assessed by analysis of rock standards (BE-N, GS-N and AN-G), is better than 3% for major element concentrations and better than 10% for trace element concentrations at 2ESE (Dequincey et al., 2002; Prunier et al., 2015).

3.3.2 Isotopic analysis

U-Th-Ra isotopic analysis (including determination of U, Th and Ra concentrations by isotopic dilution) were made on aliquots of ~100 mg of < 50 µm-crushed sample for the total sediment and for biotite, muscovite and magnetite. For the other mineral fractions, the analyzed quantity varied between a few grains for monazite, less than 0.5 mg for ilmenite, titanite and zircons and several mg for rutile, garnet and quartz.

The crushed samples were spiked before dissolution with a mixed ^{233}U – ^{229}Th tracer and a ^{228}Ra tracer purified from Th. The tracers were regularly calibrated by Thermal Ionization Mass Spectrometry (TIMS) with the AThO rock standard. The sample-spike mixture is then dissolved using the different protocols presented above. After rock dissolution, separation and purification of the U and Th fractions were achieved by using conventional anion exchange chromatography (Dequincey et al., 2002; Granet et al., 2007; Pelt et al., 2008). The Ra fraction, collected during the first step of the U-Th separation procedure, is purified following the protocol developed at

the LHyGeS (e.g. Pelt et al., 2013) adapted from the previous published separation protocols (Chabaux and Allègre, 1994; Chabaux et al., 1994; Ghaleb et al., 2004).

Uranium and thorium concentrations, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio measurements were performed on a Multiple Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) Thermo Finnigan Neptune. The accuracy and precision of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio were controlled by analyzing the HU1 standard solution [$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1$]. For the period of data acquisition (2014-2015), the mean ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)_{HU1} ratio was 0.999 ± 2 (n=57; 2σ), measured on solutions containing 4-70 ppm of U. The data are consistent with previously published values (e.g. Pelt et al., 2013 and references therein). U concentrations were determined using the ^{233}U content of the ^{233}U - ^{229}Th mixed spike. The reproducibility of Th isotopic ratio was assessed by regularly analyzing the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ ratio of the Th reference solution IRMM-036 ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = 3.047 \cdot 10^{-6}$). During this study, the $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ _{IRMM-036} ratio was $3.095 \pm 23 \cdot 10^{-6}$ (n=64; 2σ), for solutions containing 30-100 ppb of Th. Th concentrations were determined by using the ^{229}Th content of the ^{233}U - ^{229}Th mixed spike. The measurements of $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ isotopic ratio were performed on a Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) Thermo-Finnigan Triton and Ra concentrations were determined using the ^{228}Ra content of the spike.

The reproducibility of U and Th concentrations measurements by ID-MC-ICP-MS was checked by replicate analyses of BCR-2 rock standard and samples and is better than 1% (2ESE), while the reproducibility of Ra concentrations was assessed by regularly analyzing an in-house spike solution and is better than 3% (2ESE). U-series data reproducibility (2ESE) strongly depends on the amount of U, Th and Ra concentrations in the sample, which vary importantly among the different mineral fractions. Analyses on rock standards (BCR-2, IRMM-036 and HU1) show that for U and/or Th amounts < 100 ng, e.g. quartz, zircon, ilmenite, titanite, rutile and garnet, the reproducibility can decrease by half for concentrations and isotopic ratios.

For the analysis of the mineral fractions with very low U and Th amounts, several precautions were adopted in order to reduce contamination as much as possible. The effort allowed to obtain total procedure blanks with < 1 pg of U and Th, which is negligible (< 0.6‰) compared to the amounts analyzed in the samples.

4. Results

4.1 Mineralogy

The total bank sediment consists of approximately 50% of quartz, 26% feldspar (respectively 10% of K-feldspar and 16% of Na-feldspar), 16% of mica and less than 5% of calcite, dolomite and clays (cf. Annex 6A.1). The proportions are entirely consistent with the observations of Garzanti et al. (2010; 2011) for Himalayan bank and bedload sediments. The mineral composition was also assessed by fitting the major element composition of the bulk sediment with that of the main Himalayan minerals identified by Garzanti et al. (2010; 2011) and Lupker et al. (2012b), i.e. quartz, biotite, muscovite, K-feldspar, plagioclase, garnet, calcite, dolomite, apatite and clay (cf. Appendix A for calculations and Annexes 6A.2 and 6A.3 for chemical data). Results are consistent with XRD analysis, except for K-feldspar, calcite and dolomite concentrations that are slightly lower but still in the range observed by Garzanti et al. (2010) for the Himalayan sediments.

The proportion of several minor mineral phases controlling the U and Th budgets of the Himalayan sediment were estimated using the trace element concentrations measured on the total sediment (more details in Appendix A). The results are close to the proportions measured by Garzanti et al. (2010) on several bank sediments and include approximately 0.02% of zircon, 0.006% of monazite, 0.25% of Ti-bearing minerals and 0.9% of epidote.

4.2 U-Th-Ra data

The U-Th-Ra concentrations and isotopic data of the separated mineral fractions of the Gandak sediment are presented in Table 6.1. Concentrations are the lowest for quartz, i.e. 0.7 ppm of U, 2.13 ppm of Th and 0.2 fg/g of Ra and the highest for monazite, i.e. ≈ 9100 ppm of U, ≈ 81000 ppm of Th and ≈ 3000 fg/g of Ra (Figure 6.2). Ti-bearing minerals and zircon have also very high U, Th and Ra concentrations. The data for those mineral species are consistent with the concentrations proposed by Garzanti et al. (2010) and Garçon et al. (2014) and confirm that the U and Th budgets of Himalayan sediments are controlled by those minor mineral phases very enriched in U and Th (Bosia et al, submitted). By contrast, the total bulk sediments but also the other separated minerals – i.e. garnet, magnetite, biotite and muscovite - have U and Th concentrations much close to the concentrations classically analyzed in the Continental Upper Crust (Taylor and McLennan, 1995).

Similarly to the U, Th and Ra concentrations, the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios vary also considerably for the different minerals (Figure 6.3), from very low values for monazites (from 0.326 to 0.360) to very high ratios for zircon (respectively 14.595 and 16.328). The remaining mineral species as well as the total bulk sediment are comprised in this range,

with smaller but still important variability of the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios, comprised between 0.670 and 3.138 (Figure 6.3).

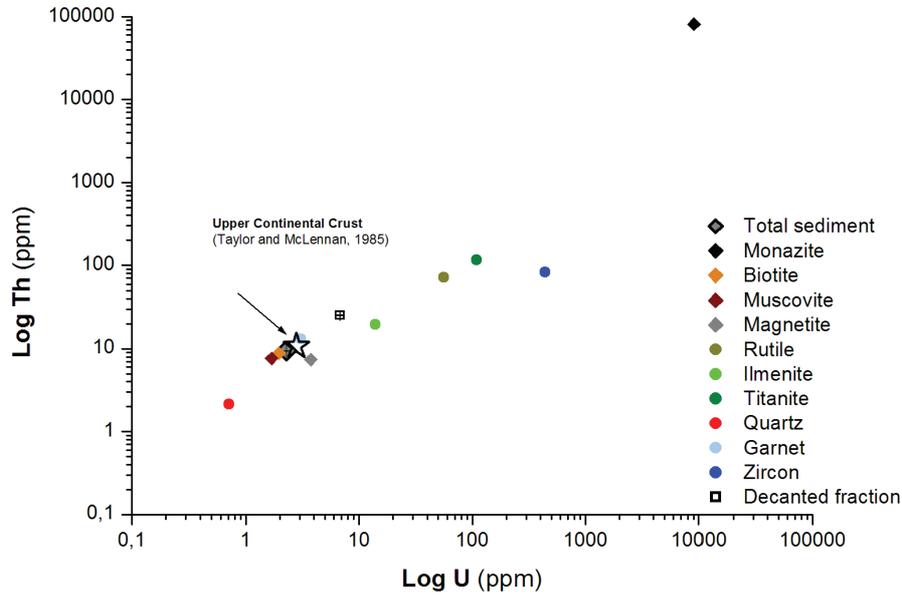


Figure 6.2 Variations on a log-scale of U and Th concentrations (ppm) in the Gandak minerals and the total bank sediment. The white star represent the composition of the Upper Continental Crust (Taylor and McLennan, 1995).

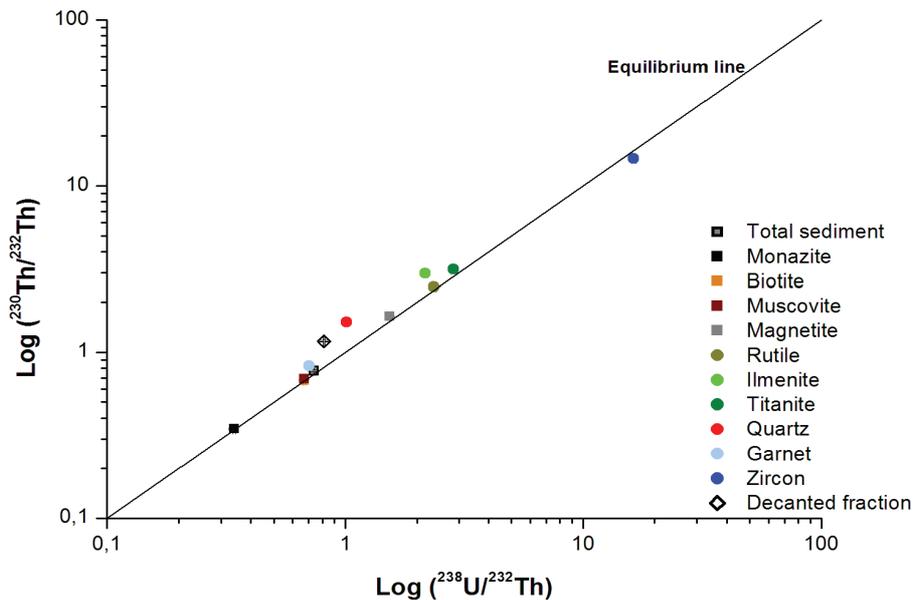


Figure 6.3 The isochron diagram for the Gandak minerals and the total bank sediment. The equilibrium line indicates the values where ^{230}Th activity is equal to ^{238}U activity.

Concerning the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria, two main systematics can be identified on the mineral fractions and the total bank sediment. Biotite, muscovite and monazite, as well as the total sediments, show ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra activity ratios very close to secular equilibrium (Figures 6.4 and 6.5), with the exception of biotite, which presents ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) activity ratios significantly > 1 . On the other hand, rutile, titanite, magnetite, garnet, ilmenite and quartz present $^{230}\text{Th} \gg ^{234}\text{U} \approx ^{226}\text{Ra} > ^{238}\text{U}$ enrichment, with U-Th-Ra activity ratios close to 1 for

titanite, rutile and magnetite and increasing disequilibria for garnet, ilmenite and quartz (Figures 6.4 and 6.5). Zircon clearly differs from all the other minerals and total sediment as it is the only mineral presenting ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratio lower than 1 and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) higher than the equilibrium (Figures 6.4 and 6.5).

The U-Th-Ra isotopic systematics of the different mineral fractions lead to an evident correlation of the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratios (Figure 6.5), with the extreme values carried by zircons and quartz. Only biotite is not part of this correlation trend, due to its high ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) activity ratio.

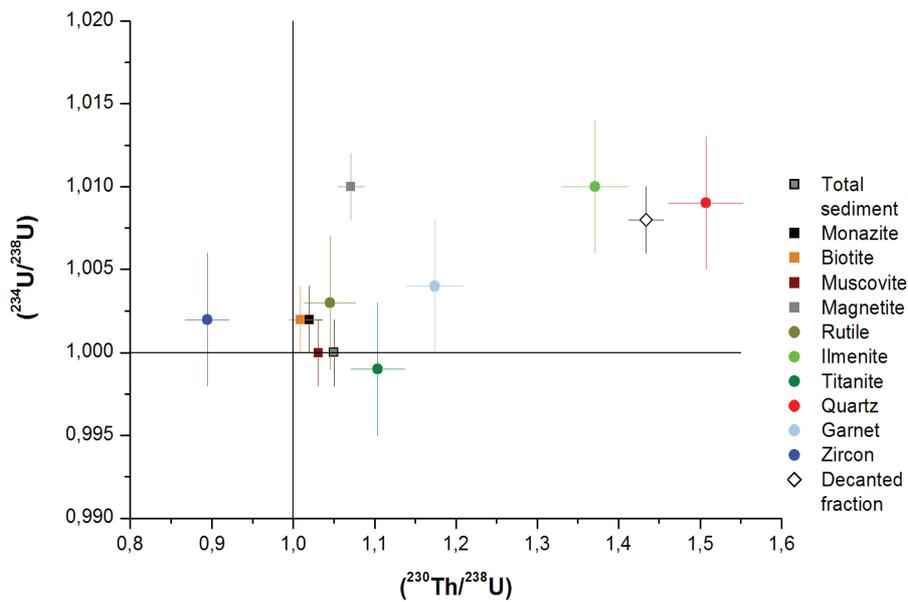


Figure 6.4 Variation of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) and ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratios for the Gandak minerals and the total bank sediment.

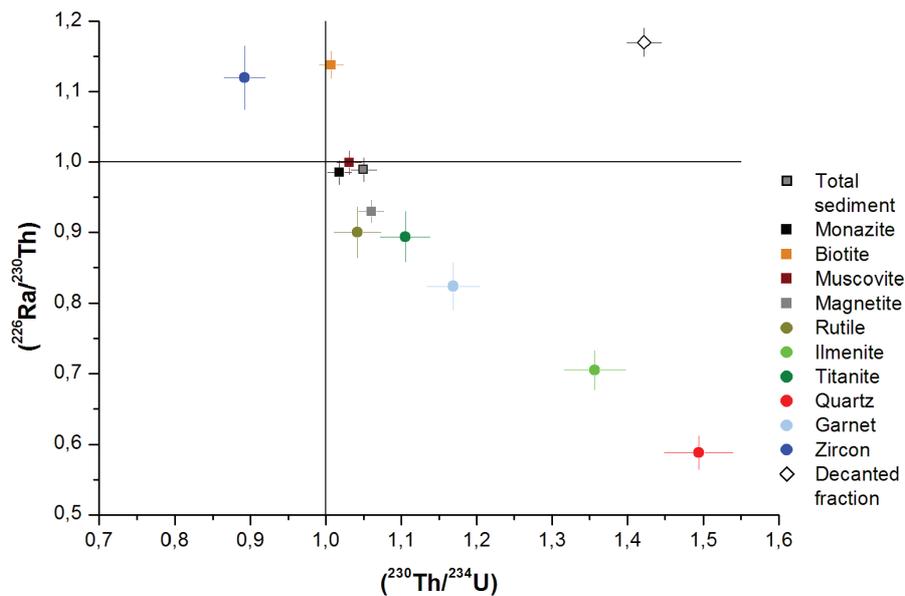


Figure 6.5 Variation of ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) activity ratios for the Gandak minerals and the total bank sediment.

4.3 Reproducibility of U-series data

Getting reproducible U-series data is a challenge in the case of the Himalayan sediments, where resistant mineral phases as zircon and garnet usually contain important concentrations of U and Th (Bosia et al, submitted). A first condition to obtain reproducible U-series data is to achieve a total dissolution of the sediment samples. Bosia et al. (submitted) show that tri-acid HCl-HF-HNO₃ digestion in high pressure BOLA® vessels allows to obtain a complete dissolution of the Himalayan sediments, with only a slight decrease of the U-Th-Ra data reproducibility, compared to the classical procedure in Savillex® beakers. This decrease in reproducibility is probably the result of heterogeneous repartition of U-Th enriched mineral phases in the sediment aliquot used for the analysis. During the present study, several mineral fractions and total sediments were digested following a HF-HNO₃ extended (4 weeks) dissolution procedure in BOLA® vessels (modified from Bosia et al., submitted). In addition, resistant minerals such as zircons and garnets but also the total sediments were submitted to a second HF-HNO₃ high pressure dissolution step in the Parr® bombs, in order to obtain their total dissolution (cf. section 3.2.1 of the present chapter).

Besides the reproducibility, the representativeness of the selected fraction is another major concern, in particular when only a few grams of samples are analyzed. To address those points, duplicates have been analyzed during this study: one for the monazite, the less abundant mineral fraction, with a total sample mass < 0,5 mg, and one for the total sediment.

Controlling samples by SEM analysis after the dissolution procedure showed no traces of resistant minerals, attesting the total digestion of samples with the double BOLA® and Parr® dissolution procedure. The consistency of the U and Th concentrations measured on the total sediment by MC-ICP-MS with those obtained by ICP-MS after an alkaline fusion also confirms the complete digestion of the sediments. In addition, the U and Th concentrations of the total sediments obtained after the double BOLA® and Parr® digestion procedure are also consistent with the values measured on the aliquots collected after the 4 weeks BOLA® digestion protocol (cf. section 3.2.1 of the present chapter), suggesting that an extended digestion procedure in the BOLA® recipients is equally effective to ensure the complete digestion of sedimentary samples (cf. Annex 6A.4).

The analyzed duplicates of monazite and total sediment show consistent U-Th-Ra disequilibria and concentrations, except for U and Ra concentrations and (²³⁰Th/²³²Th) and (²³⁸U/²³²Th) activity ratios, which are less reproducible in particular for the total sediment duplicates. The differences between the U concentrations (8772 and 9429 ppm) and (²³⁰Th/²³²Th) activity ratios (0,326 and 0,354) of the two monazite duplicates are only slightly higher than the external analytical error (Figure 6.6), which might suggest that only a moderate heterogeneity exists within the monazite population of the same grain-size class. Despite the small amount of sample

analyzed for each mineral species, the previous observation on monazite duplicates allows to affirm that the measured mineral fractions are representative of the mineral grains present in the 50-250 μm grain-size class. As several minerals, i.e. garnet, ilmenite, titanite, rutile and zircon, are mainly distributed in the 40-150 and 150-250 μm grain-size fractions of the total sediment, the previous observations suggest that the analyzed fraction could be representative of the entire sediment mineral population.

On the other hand, the total sediment duplicates have respectively 2.29 and 2.78 ppm of U and present a ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratio of 0.777 and 0.921. Both U concentration and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratio significantly exceed their admitted analytical variability, i.e. 1% (Figure 6.6). Given that the comparison of the U and Th concentrations obtained by MC-ICP-MS and by alkaline fusion show consistent results and that no mineral fragments were observed by SEM analysis of the dissolved sediments, we can suppose that the variations observed for U concentrations and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratio among the two duplicates are not a consequence of an incomplete sample dissolution. Moreover, the variability for the total sediment duplicates is significantly larger than that observed for monazites, suggesting that it cannot only be the result of a moderate heterogeneity of the initial sample, but rather the effect of a nugget distribution of the main mineral carrying U and Th in the whole sample, as already proposed by Chauvel et al. (2011) and Bosia et al. (submitted). Actually, several to a few dozen grains of zircon, Ti-bearing minerals or REE-bearing minerals such as xenotime, i.e. minerals with important U and Th concentrations and elevated ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratios, are sufficient to explain the difference in U concentrations and U/Th ratios observed between the two duplicates.

When comparing the U and Th concentrations obtained by alkaline fusion with the data obtained by isotopic dilution, U concentration of the replicate 2 analyzed by MC-ICP-MS is significantly higher than the duplicates measured by alkaline fusion, suggesting a preferential concentration of minor U-carrying minerals in this aliquot (cf. Annex 6A.4). On the contrary, U concentration measured by isotopic dilution in the replicate 1 is consistent with the results obtained by alkaline fusion, suggesting that this replicate is more representative of the global sediment.

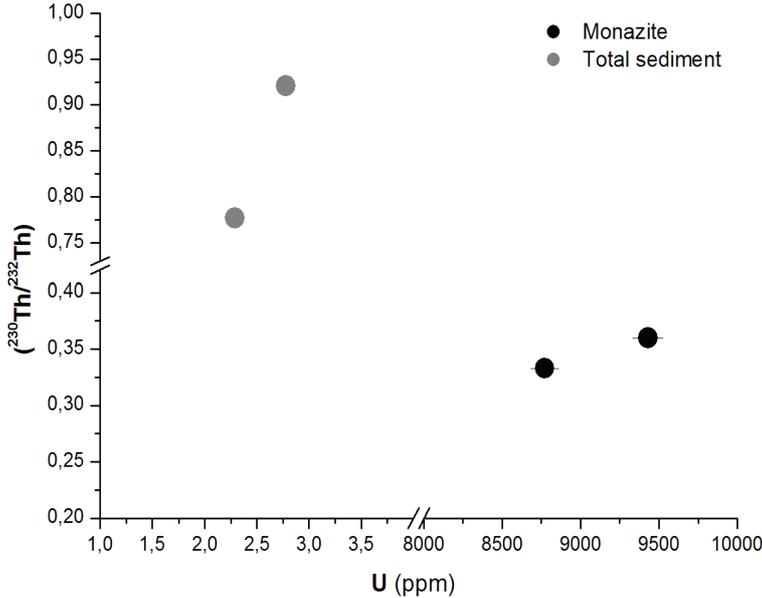


Figure 6.6 Variation of (²³⁰Th/²³²Th) activity ratios with U concentrations (ppm) on replicates of the Gandak total bank sediment and of monazite.

Table 6.1 U-series data for the mineral phases of the bank sediment CA13 248 (Gandak river, Himalaya).

	U	Th	²²⁶ Ra	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁰ Th)	(²³⁰ Th/ ²³² Th)	(²³⁸ U/ ²³² Th)
	ppm	ppm	fg/g					
CA13 248^A - Mean	2.532	9.49	887	1.000	1.050	0.989	0.849	0.810
<i>Replicate 1</i>	2.289	9.43	807	0.999	1.054	0.990	0.777	0.737
<i>Replicate 2</i>	2.775	9.56	968	1.001	1.045	0.988	0.921	0.882
Monazite - Mean	9100	81397	3088776	1.002	1.020	0.985	0.346	0.340
<i>Replicate 1</i>	9429	80950	3194901	1.001	1.017	0.987	0.360	0.354
<i>Replicate 2</i>	8772	81844	2982652	1.003	1.023	0.983	0.333	0.326
Biotite	1.959	8.88	759	1.002	1.009	1.138	0.676	0.670
Muscovite	1.689	7.65	588	1.000	1.031	0.999	0.692	0.671
Magnetite	3.748	7.41	1261	1.010	1.071	0.930	1.644	1.536
Rutile	55.958	71.84	17719	1.003	1.045	0.900	2.464	2.357
Quartz	0.712	2.13	213	1.009	1.507	0.588	1.524	1.011
Ilmenite	14.015	19.54	4558	1.010	1.371	0.705	2.975	2.171
Titanite	109	116.11	36235	0.999	1.104	0.894	3.138	2.843
Garnet	3.066	13.18	998	1.004	1.174	0.824	0.826	0.704
Zircon	442	82.28	149556	1.002	0.894	1.120	14.595	16.328
Clay^B	6.795	25.37	3889	1.008	1.434	1.170	1.167	0.813

A: CA13 248 is a bank sediment sampled in November 2013 at Narayanghat (27.701° N, 84.423° E).

B: The clay fraction corresponds to the decanted fraction presented by Bosia et al. (submitted)

Data are obtained by digestion procedure by BOLA® and Parr® bombs digestion (cf. text for more details). Parenthesis means activity ratios hereafter calculated using the following decay constants: $\lambda_{238} = 1.551 \cdot 10^{-10} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{234} = 2.826 \cdot 10^{-6} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{232} = 4.948 \cdot 10^{-11} \text{ y}^{-1}$, $\lambda_{230} = 9.158 \cdot 10^{-10} \text{ y}^{-1}$ and $\lambda_{226} = 4.335 \cdot 10^{-4} \text{ y}^{-1}$ (cf. Bourdon et al., 2003). Analytical uncertainties (2RESE) are based on external reproducibility of synthetic standard solutions, rock standards and rock samples and are estimated to be < 1% for U, Th concentrations and < 3% for Ra concentrations; 0.2% for (²³⁴U/²³⁸U), < 1% for (²³⁰Th/²³²Th) and (²³⁸U/²³²Th), < 1.5% for (²³⁰Th/²³⁸U), < 2% for (²²⁶Ra/²³⁰Th) for > 100 ng of U and Th (cf. text for more details).

5. Discussion

As previously detailed, the chemical composition and the grain-size distribution of the Himalayan river sediments is strongly influenced by the hydrodynamic conditions occurring during the sediment transport and deposition (Garzanti et al., 2010; 2011; Lupker et al., 2011; 2012b). Bosia et al. (submitted) recently proposed that the grain-size and mineralogical sorting affecting the sediments during their transport along the river alluvial plain impacts not only their U, Th and Ra concentrations, but also the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios, as well as ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria. The authors suggest that ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) variations in the bank and bedload sediments are mainly related to the proportion of minor primary minerals strongly enriched in U and Th, i.e. zircons, REE and Ti-bearing minerals and, in the suspended load, to the content of clay and Fe-oxyhydroxydes. The study also proposes that the secondary mineral phases influence the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria; in particular the ^{230}Th budget seems to be controlled by Fe oxyhydroxydes and the ^{226}Ra budget by clay minerals.

The present data on the separate mineral fractions show important variations of the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios among the different minerals, with extreme values for zircon, monazite and, to a lesser extent, titanite and rutile. Those observations confirm the assumptions proposed by Bosia et al. (submitted) concerning the major control of minor primary minerals such as zircon, REE-bearing minerals and Ti-bearing minerals on the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) ratios of the Himalayan sediments. In addition, the U-series data on the mineral fractions also show ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria variations, in particular for ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) ratios. Among all the analyzed mineral phases, quartz and zircon have the most important disequilibria, significantly greater than the disequilibria classically measured in the Himalayan bank and suspended sediments (Chabaux et al., 2006b; Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012). Such important ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria have already been observed for the clay fraction and have been attributed to secondary enrichment processes such as adsorption from the dissolved load or α -recoil re-arrangement of ejected nuclides Bosia et al. (submitted).

In the light of the previous study, the new U-Th data on the mineral fractions will not only allow to precisely evaluate the role of individual minerals on the U-series isotopic budget of the Himalayan river sediments, but also to discuss in greater detail the mobility of U-Th-Ra during weathering process and the different mechanisms involved in the formation of U-series disequilibria of the Himalayan sediments.

5.1 Mineral control on U-series systematic of the Himalayan sediments

The influence of individual minerals on U-series elemental and isotopic budget of the total sediment is evaluated by assuming the sediment as a mixture of several minerals commonly present in the Himalayan sedimentary load, following the approach proposed by Garçon et al. (2014) for Nd, Hf, Sr and Pb. The isotopic composition and the elemental concentration of the total sediment are calculated using the classical mixing equations, presented here for the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratios and U concentrations:

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{TS} = \sum_{M=1}^n \left[X_M * \frac{U_M}{U_{TS}} * \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_M \right]$$

$$U_{TS} = \sum_{M=1}^n U_M * X_M$$

where TS represents the total sediment, M the different mineral phases, n is the number of minerals involved in the simulation and X the proportion of each mineral species. The mineral proportion X was firstly estimated by combining the results of the XRD analysis on CA13 248 and those issued from the simulation of the chemical composition of the total sediment through the composition of the main Himalayan minerals (more detail are given in section. 4.1 and Appendix A of the present chapter). X was then adjusted in order to fit at best both the U-Th-Ra isotopic and elemental composition of the total sediment, while remaining in a range of proportions close to the initial values and consistent with mineral composition observed for the Himalayan bank sediments (Garzanti et al., 2010, Table 6.2). For the total sediment values, we decided, due to the scarce reproducibility of the U and Ra concentrations as well as the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) and ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) activity ratios of the two replicates, to use the data from replicate 1, appearing more representative of the total sediment sample CA13 248 (cf. section 4.3 of the present chapter).

To evaluate the role of each mineral in the U-series isotopic and elemental budget of the total sediment, we quantitatively determined the contribution of each mineral following the equation presented by Garçon et al. (2014) and written here for the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) budget:

$$\text{Mineral contribution (\%)} = 100 * X_M * \frac{U_M}{U_{TS}} * \frac{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_M}{\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{TS}}$$

The mineral proportions, as well as their contribution to the U and Th concentrations and the U-series isotopic budget are presented in Table 6.2.

Table 6.2 The proportion of the mineral phases and their contribution to the U-series isotopic budget of the total sediments.

	Proportions			Contribution							
	Min	Max	Simulation	U	Th	Ra	(²³⁸ U/ ²³² Th)	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	(²²⁶ Ra/ ²³⁸ U)	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Analyzed mineral fractions											
Quartz	37.4	55.0	48.0	14.9	10.9	12.7	14.9	15.1	14.9	12.7	
Biotite	6.5	9.2	7.8	6.7	7.3	7.3	6.7	6.7	6.4	7.3	
Muscovite	4.3	9.2	6.7	4.9	5.4	4.9	4.9	4.9	4.8	4.9	
Clay ^A	1.1	4.1	2.0	5.9	5.4	9.6	5.9	6.0	8.1	9.6	
Garnet	2.0	2.6	2.3	3.1	3.2	2.8	3.1	3.1	3.4	2.9	
Magnetite	0.10	3.7	1.0	1.6	0.8	1.6	1.6	1.7	1.7	1.6	
Rutile	0.13	0.25	0.15	3.7	1.1	3.3	3.7	3.7	3.6	3.3	
Ilmenite	0.13	0.25	0.20	1.2	0.4	1.1	1.2	1.2	1.6	1.1	
Titanite	0.13	0.25	0.25	11.9	3.1	11.2	11.9	11.9	12.5	11.3	
Zircon	0.02	0.04	0.03	5.8	0.3	5.6	5.8	5.8	4.9	5.6	
Monazite	0.005	0.008	0.0065	25.8	56.1	24.9	25.9	25.9	25.0	24.9	
<i>Total</i>			68.4	85.7	94.0	85.0	85.6	86.0	86.9	85.1	
Assumed mineral fractions^B											
Plagioclase	13.7	17.7	15.0	0.0	0.3		0.0				
K-Feldspar	4.3	13.0	12.0	1.6	1.3		1.6				
Carbonate	2.5	6.5	4.0	1.2	0.1		1.2				
Epidote	0.73	1.1	0.73	7.3	2.3		7.6				
Apatite	0.15	0.25	0.17	1.5	0.3		1.5				
Allanite			0.0010	0.3	1.8		0.3				
Xenotime			0.0004	2.6	0.2		2.7				
<i>Total</i>			31.9	14.5	6.4						

A: The clay fraction corresponds to the decanted fraction presented by Bosia et al. (submitted).

B: The mineral contribution of the assumed mineral fractions is calculated using U and Th concentrations of Garzanti et al. (2010).

The mineral proportions are calculated by combining i) RX analysis , ii) estimations using the chemical composition of the total sediment and of the major Himalayan minerals and iii) the chemical composition of the total sediment (cf. text and Appendix A for more details).

5.1.1 U and Th concentrations and ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) activity ratios

To estimate the contribution of each mineral on the U and Th budget of the total sediment, we initially perform the simulation using 11 mineral phases: 10 isolated and analyzed in the present study (quartz, biotite, muscovite, garnet, magnetite, rutile, ilmenite, titanite, zircon and monazite) and one presented in Bosia et al. (submitted) and corresponding to the clay fraction (Table 6.2). As it was not possible to correctly reproduce the U and Th concentrations of the total sediment with this mineral mixture without exceeding its U-Th-Ra activity ratios, we decided to add to the initial simulation several mineral phases. In particular, we included minerals abundant in the Himalayan sediment (K-feldspar, plagioclase, apatite, carbonate), but also minor species presenting very high U and Th concentrations (epidote, apatite, allanite and xenotime). For those assumed minerals, we used U and Th concentrations proposed by Garzanti et al. (2010), from which we also calculated their U/Th activity ratio. With those additional minerals, the simulation achieves to reproduce the U and Th concentrations of the total sediment composition while respecting the U-series activity ratios (Table 6.2).

The first important observation is that for both U and Th, the relative contribution of the different mineral species varies significantly, i.e. from less than 2 % up to more than 50% (Figures 6.7 and 6.8). Two minerals have a major impact on the U and Th budgets: the weakly abundant monazite, with very high U and Th contents and the quartz, the most abundant mineral in the Himalayan sediments but with lowest U and Th concentrations. Compared to the other elements, Th budget is strongly dominated by the monazite fraction (> 50%) and, among the other minerals, only quartz shows a significant influence (> 10%). For U, the mineral budget is still dominated by the monazite, but to a lesser extent (25%). Quartz, titanite and clay show also a significant impact (> 10%). Furthermore, the U budget is more influenced by the assumed mineral phases than the Th budget, with a major contribution of epidote (Table 6.2). Besides the elemental concentrations, the simulation allows to reproduce the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratio of the total sediment (Table 6.2, Figure 6.9). Similarly to U and Th concentrations, ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratio is strongly controlled by monazite, quartz, titanite (> 10%), but also epidote, biotite, clay and zircon (> 5%, Table 6.2, Figure 6.10). The other minerals have almost no impact on the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) of the total sediment.

Based on mineral data, we thus propose that U and Th concentrations, but also the ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) ratio of the total sediment are mainly influenced by a few minor mineral phases very enriched in U and Th, i.e. monazite, titanite and epidote, but also by major minerals with lower U and Th concentrations, in particular quartz, clay, biotite and muscovite.

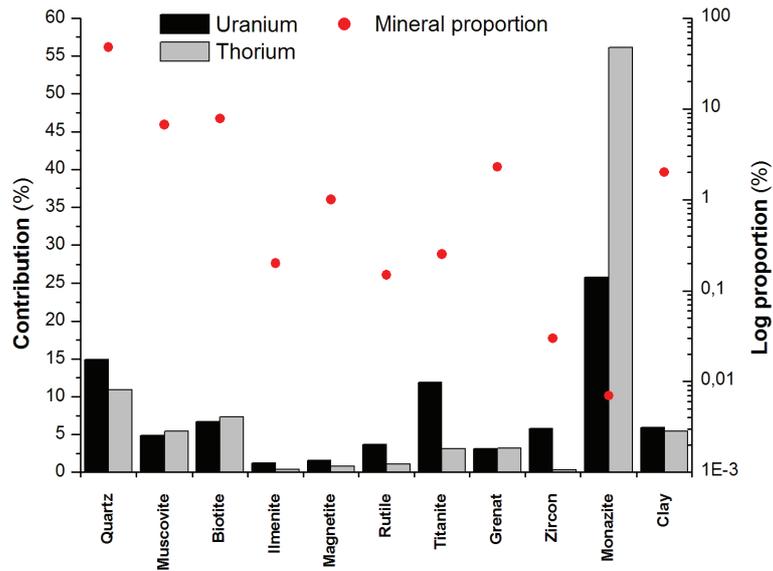


Figure 6.7 The estimated proportion of the mineral phases analyzed in this study and their contribution to the U and Th budgets of the total sediment.

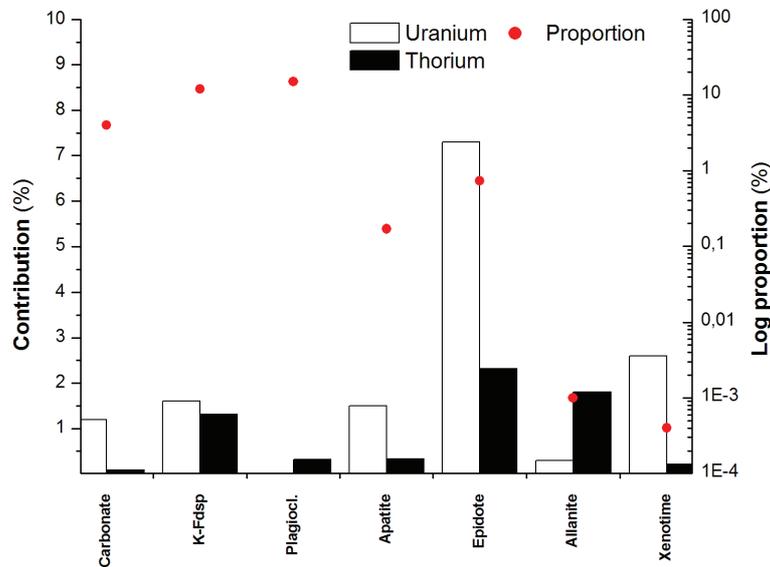


Figure 6.8 The estimated proportion of the assumed mineral phases and their contribution to the U and Th budgets of the total bank sediment.

5.1.2 ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra isotope systematics

For the isotopic simulation, only minerals analyzed during this study were introduced, i.e. quartz, muscovite, biotite, magnetite, zircon, titanite, rutile, ilmenite, garnet and monazite. In addition, the clay fraction measured by Bosia et al. (submitted) was included, because no data exist on the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra isotopic composition of the Himalayan clays. We thus adjust the U concentration, a key parameter of the model equations, by excluding the proportion carried by the assumed mineral phases, i.e. ~15%. The results are presented in Table 6.2 and shown in Figure 6.11.

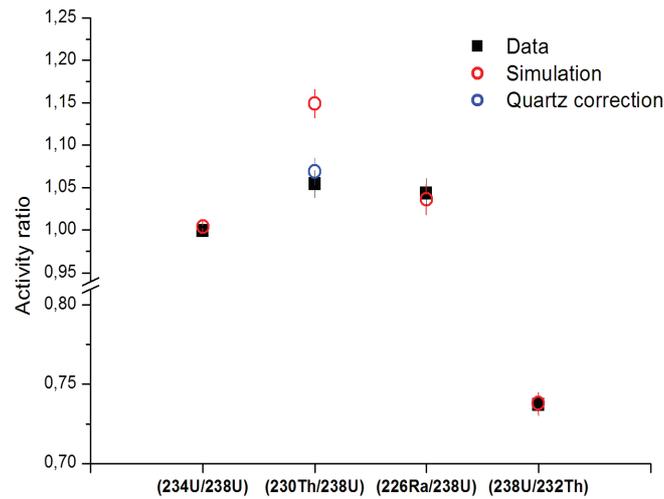


Figure 6.9 The consistency between the U-series isotopic ratio measured on the total bank sediment and those obtained by simulation. For the “quartz correction” simulation, the quartz (²³⁰Th/²³⁸U) activity ratio was adjusted to 1.05.

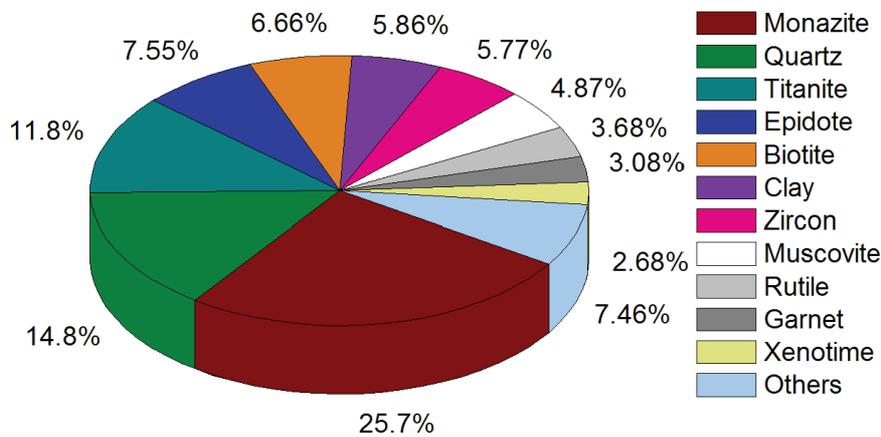


Figure 6.10 The contribution of each mineral phase to the (²³⁸U/²³²Th) activity ratio budget of the total bank sediment.

The retained mineral mixture, whose proportions were determined to fit both U-series concentrations and isotopic data of the total sediment, leads to very consistent (²³⁴U/²³⁸U) and (²²⁶Ra/²³⁸U) ratios compared to the measured data of the total sediment (Figure 6.9), while (²³⁰Th/²³⁸U) is significantly higher. To correctly simulate the (²³⁰Th/²³⁸U) activity ratio of the total sediment, two different solutions exist. The first consists in considering the (²³⁰Th/²³⁸U) activity ratio of the assumed mineral species as approximately 0.2 to 0.5. However, such low disequilibria are not realistic, as never observed for Himalayan sediments (Chabaux et al., 2006b; Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012; Bosia et al., submitted). The second option is to adjust the (²³⁰Th/²³⁸U) activity ratio of the quartz to close to secular equilibrium (1.05, Figure 6.9). This choice, apparently in contrast with the measured data, might simply suggest that quartz grains between 50 and 250 μm, the grain-size interval where the mineral was picked-up, might have higher (²³⁰Th/²³⁸U) than the average quartz fraction of the sediment. Actually, quartz has generally coarser grain-size (Garzanti et al., 2010; Lupker et al., 2012b) in

the Himalayan sediment and thus, for this species, the selected mineral fraction could not be representative of the entire sediment population. For the simulation of the mineral contribution on the U-series isotopic budget (Table 6.2, Figure 6.11), we thus decided to set the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratio of the quartz to 1.05, while it is strongly enriched in ^{230}Th (see section 5.2 of the present chapter).

The above observation calls into question the representativeness of the analyzed fractions. However, the good achievement in reproducing the U-series isotopic budget after modification of the quartz ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) ratio (Figure 6.9) suggests that the isotopic ratios obtained for the other minerals correctly represent the activity ratios of the whole mineral phase population. Moreover, the consistency of the measured U-series isotopic ratios with those obtained by the model indicates that the influence of the assumed mineral species (carbonate, K-feldspar, plagioclase, apatite, epidote, allanite and xénotime) should be little and/or their ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra activity ratios more or less at the equilibrium.

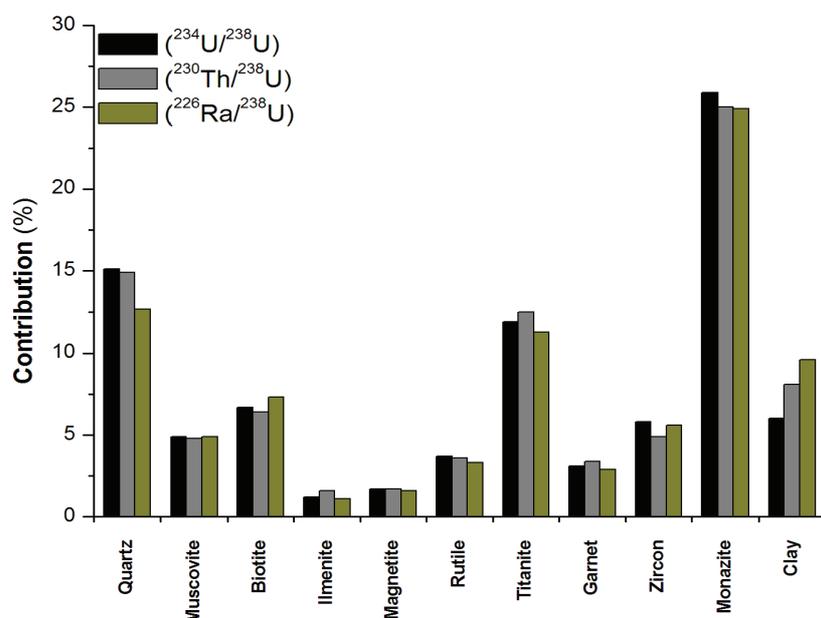


Figure 6.11 The contribution of the mineral phases analyzed in this study to the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) activity ratios budget of the total bank sediment.

The simulation results show that the isotopic budgets of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) are globally controlled by the same mineral species, with a significant influence (> 10%) of monazite, quartz, titanite and, to a lesser extent (> 5%), clay, biotite, muscovite and zircon (Figure 6.11). The clay contribution is significantly higher to the ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) ratio budget (almost 10%) than to that of ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ratio. All the other minerals contribute less than 5% to the ^{238}U -serie nuclide budgets. It is therefore proposed that the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) activity ratios of the Gandak river bank sediments must be explained by their mineralogical composition and in particular by the monazite, titanite, quartz and clay concentrations. The strong influence of minor minerals very enriched in trace elements was

already observed by Garçon et al. (2014), e.g. the isotopic budget of Nd, while the important contribution of quartz contrasts with the conclusion that mineral phases with very low trace element concentrations have no impact on the isotopic ratios of the total sediment (Garçon et al., 2014).

The new data on the mineral fractions allow to better assess the U-series variations observed for the Himalayan sediments, where ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) is generally closer to the equilibrium than ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$), which present higher variability (Chabaux et al., 2006b; Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012; Bosia et al., submitted). Actually, the stronger variability of ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) simply reflects the broader range of isotopic ratio measured in the minerals, while the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity ratio is generally at equilibrium because all mineral fractions are close to 1.

The results on the separated minerals not only confirm the impact of the mineral composition on the U and Th budgets and the ^{238}U - ^{232}Th - ^{230}Th systematic of the river sediments (Bosia et al., submitted), but highlight also the significant impact of the sample mineralogical composition on the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria. Those observations suggest that, to correctly evaluate the transfer time of sediments in the Himalayan alluvial plain, it will be more suitable to focus on the study of separated mineral fractions instead on the total sediment.

5.2 U-Th-Ra mobility during weathering

Monazite and muscovite show ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra activity ratios very close to secular equilibrium. With the exception of ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$), biotite has similar activity ratios, while the other mineral fractions show significant disequilibria (Figures 6.4 and 6.5). Rutile, titanite, magnetite, garnet, ilmenite, quartz and the clay fraction have a $^{230}\text{Th} \gg ^{234}\text{U} \approx ^{226}\text{Ra} > ^{238}\text{U}$ enrichment sequence, which cannot be explained by leaching, commonly causing ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) < 1 and ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) > 1 in the residual material (Chabaux et al., 2003a; 2003b). Similarly, the ^{238}U - ^{230}Th - ^{226}Ra systematics of zircon, i.e. ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) < 1 and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) > 1, are not consistent with the preferential mobility of U and Ra compared to Th during water-rocks interactions.

These observations suggest that weathering generates manifold processes than only leaching, which have all an impact on the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra activity ratios of the mineral in the Himalayan sediments. In the following paragraphs, we first discuss the different mechanisms possibly involved in the radio-nuclides redistribution and then we present a model describing the loss of radionuclides during weathering for the zircon fraction by assuming continuous leaching and alpha-recoil ejection processes.

5.2.1 U-Th-Ra disequilibria in the mineral species

I. The alpha-recoil mechanism

The α -recoil process causes the preferential ejection of the decayed nuclide, e.g. ^{234}U relative to ^{238}U , ^{230}Th relative to ^{234}U and ^{226}Ra relative to ^{230}Th , which could be re-implanted in the surrounding minerals. Such a re-arrangement process was described by Fleischer and Raabe (1978) and has successively been invoked by Carl (1987) to explain excess of ^{234}U and ^{230}Th in weathered sediments.

For a constant mineral density, the ejection rate of each nuclide is proportional to its kinetic energy and the decay constant of the parent nuclide. Assuming the kinetic energy 71.79 keV for ^{234}Th , 82.96 keV for ^{230}Th and 82.13 for ^{226}Ra (Hashimoto et al., 1985) and the decay constant presented in Bourdon et al. (2003), the α -recoil mechanism leads to relative preferential ejection of $^{226}\text{Ra} > ^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$ from the mineral grain. In fact, ^{226}Ra and ^{230}Th have higher recoiled kinetic energy, allowing the nuclide to move further. In addition, the decay constant of ^{230}Th is more important than for ^{234}U , which implies an intensive production of ^{226}Ra compared to ^{230}Th for a given period.

Thus, the alpha recoil mechanism leads, when only considering the ejection process, to residual material enriched in $^{238}\text{U} > ^{234}\text{U} > ^{230}\text{Th} > ^{226}\text{Ra}$ or, when supposing a re-implantation of the ejected nuclides in the surrounding grains, to minerals enriched in $^{226}\text{Ra} > ^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$. Actually, none of those two enrichment sequences is observed for the Himalayan mineral fractions, indicating that alpha-recoil is not the only mechanism driving the U-Th-Ra redistribution among the minerals in the sediment. Only the clay fraction shows a systematic $^{226}\text{Ra} > ^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$ enrichment, possibly corresponding to the sequence issued from the re-implantation of the nuclides ejected from the surrounding grains (Bosia et al., submitted). However, there is no reason to suppose that this fraction was influenced by a different mechanism than all the other minerals.

In the light of the previous observations, a weathering scenario only including leaching and/or alpha-recoil processes cannot explain the U-Th-Ra isotopic variations observed on the mineral phases. We thus propose to consider a more complicated weathering scenario including U, Th and Ra redistribution during weathering.

II. ^{238}U -serie nuclides redistribution during weathering

A U-series nuclides distribution in river sedimentary material was already observed in several studies (Plater et al., 1992; Bernal et al., 2006; Suresh et al., 2014). Plater et al. (1992) and Suresh et al. (2014) proposed to attribute the significant $^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$ enrichment observed for Fe-Mn oxides and oxy-hydroxides as well as for the clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$) to secondary

adsorption processes from aqueous phases (see also Bernal et al., 2006). Bosia et al. (submitted) concluded in a similar way and assigned the ^{230}Th and ^{226}Ra budgets of the Gandak river sediments and of the fine grain-size fraction obtained by decantation (the clay fraction ; cf. section 2 of the present chapter), to the respective influence of Fe-oxyhydroxydes and of secondary phyllosilicate minerals.

Biotite presents ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$) activity ratios higher than secular equilibrium (Table 6.1, Figures 6.4 and 6.5), suggesting a preferential adsorption of ^{226}Ra on this mineral. This observation is consistent with the conclusion of Bosia et al. (submitted), suggesting a particular affinity of Ra for the phyllosilicate minerals, where it is trapped to substitute Ca in the interlayers sheets (Nathwani and Phillips, 1979; Ames et al., 1983b; Hidaka et al., 2007).

Quartz, ilmenite, garnet, titanite, magnetite and rutile however show ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) > 1 and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) < 1, suggesting a preferential gain of ^{230}Th , while only the quartz and ilmenite fractions are affected by slight ^{234}U enrichment, i.e. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) ratio > 1.

For quartz, the important enrichment in ^{230}Th , but also the weak one in ^{234}U (Table 6.1, Figures 6.4 and 6.5), could be related to the abundant Fe-oxide coatings observed by SEM at the surface of the grains. Indeed, given the natural low content of U in the quartz, the Fe-oxide coatings have a strong control on the U and Th concentrations of the mineral (Davis et al., 2004; Jové Colón, 2006) and, by consequence, on its U-series nuclide systematics. Thus, the important ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria of quartz is induced by the preferential ^{230}Th and ^{234}U adsorption on the Fe-oxides coatings, consistent with several previous studies (Plater et al., 1992; Bernal et al., 2006; Suresh et al., 2014; Bosia et al., submitted). Additional works

Ilmenite, garnet, titanite and magnetite do not show important coatings or inclusions of secondary Fe-oxyhydroxydes, suggesting a different ^{230}Th enrichment mechanism. The ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th *in situ* profiles measured by Secondary Electron Mass Spectrometry (SIMS) on monazite and ilmenite grain show a significant ^{230}Th enrichment at the grain surface (cf. chapter 6, part B; Deloule, personal communication). The SIMS results suggest that the ^{230}Th enrichment might occur directly on the mineral surfaces, i.e. at the grain surface but also in the reaction rim, during water-rocks interactions. According to these observations, the adsorption process, and thus the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratio of the minerals, might be the result of the chemical alteration experienced by the grains, which strongly modifies their specific surface and crystalline structure. In addition, the influence of the adsorption process on the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) activity ratio of the minerals also depends on their initial U concentration. To better constrain the impact of such surface adsorption mechanism on the different phases, it would be interesting to examine in other studies the aspect of the minerals surface by a detailed SEM analysis.

Regardless of the mineral species and the enrichment mechanism considered, the stronger Th gain compared to U and, to a lesser extent, Ra, probably results from the lower mobility of this nuclide, which adsorbs rapidly once in aqueous solution.

In opposition to other minerals, zircon is the only one presenting a $^{238}\text{U}=\text{}^{234}\text{U}=\text{}^{226}\text{Ra}>^{230}\text{Th}$ enrichment sequence (Table 6.1, Figures 6.4 and 6.5), pointing to preferential U and Ra enrichment. However, this hypothesis is not realistic as, in the light of its very high U concentrations (> 400 ppm, Table 6.1), the extent of the adsorption processes should be massive to modify the original U-Th-Ra isotopic signature of the mineral. Due to the very resistant nature of this mineral, it may also be argued that the observed ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) disequilibrium is an inheritance from the unaltered native rock. However, this scenario implies a very rapid timescale for rock exhumation, sediment production and transport through the basin, i.e. less than 10 ka, the time ^{226}Ra needs to get in equilibrium with ^{230}Th , which appears somewhat unrealistic. We thus propose to attribute the ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) < 1 and the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) > 1 of zircon to ^{230}Th loss, induced by preferential leaching during water-rocks interactions. This conclusion appears surprising, considered that zircon is a refractory mineral and Th an immobile element. However, Th depletion in secondary domain of zircon crystals was already observed during hydrothermal alteration (Geisler et al., 2007, and references therein). While no precise mechanisms are evoked to explain the observed Th losses, those studies confirm the likely mobility of Th in zircon.

In the light of the above interpretation, the good correlation defined, with the exception of biotite and the clay fraction, by all the minerals in the ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) vs ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) diagram (Figures 6.5), may point to a ^{230}Th redistribution during weathering among these minerals. This observation suggests that nuclides redistribution processes should occur when minerals are physically very close, i.e. in the soil profile and/or in the river sediments. However, further works to better constrain the mechanisms inducing ^{230}Th mobility in the minerals, and particularly in zircon, are needed in order to validate this hypothesis.

Since the preferential mobility of ^{230}Th has never been observed during weathering processes, we developed a model combining nuclides mobility by both α -recoil ejection and preferential leaching, in addition to natural radioactive decay, to better constrain the U-Th-Ra disequilibria in zircons.

5.2.2 Modeling the U-Th-Ra disequilibria of the zircon mineral

I. A model combining α -recoil ejection and preferential leaching effects

The zircon fraction presents $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{226}\text{Ra}$ equilibrium, while ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) and ($^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$) activity ratios disequilibria suggest preferential loss of ^{230}Th . In contrast to the other minerals,

the analyzed zircon minerals show no adsorption processes and, thus, its U-series systematics can be explained by a model of U-Th-Ra losses.

To simulate the weathering timescale and the U-series nuclide leaching coefficients of zircons, we used, in addition to the continuous leaching law classically applied for U nuclides loss during the weathering and transfer processes, similar to those proposed by Granet et al. (2007), an additional term describing the alpha recoil process. The simulation is based on the following equations:

$$\frac{d^{238}\text{U}}{dt} = -\lambda_{238} * ^{238}\text{U} - k_{238} * ^{238}\text{U}$$

$$\frac{d^{234}\text{U}}{dt} = -\lambda_{234} * ^{234}\text{U} - k_{234} * ^{234}\text{U} + \lambda_{238} * ^{238}\text{U} * (1 - f\alpha_{234})$$

$$\frac{d^{230}\text{Th}}{dt} = -\lambda_{230} * ^{230}\text{Th} - k_{230} * ^{230}\text{Th} + \lambda_{234} * ^{234}\text{U} * (1 - f\alpha_{230})$$

$$\frac{d^{226}\text{Ra}}{dt} = -\lambda_{226} * ^{226}\text{Ra} - k_{226} * ^{226}\text{Ra} + \lambda_{230} * ^{230}\text{Th} * (1 - f\alpha_{226})$$

where ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{226}Ra are the nuclide abundances in zircon and λ their respective decay constants (yr^{-1}). k (yr^{-1}) are the leaching coefficients, which corresponds to the nuclide fraction released into water per unit of time (t) and $f\alpha$ is the fraction of ^{234}U , ^{230}Th and ^{226}Ra loss by α -recoil during the parent isotope decays.

The fraction of ^{234}U ejected after recoil was estimated following $f\alpha_{234}$ proposed by DePaolo et al. (2006), while $f\alpha_{230}$ and $f\alpha_{226}$ are calculated with the equations proposed by Neymark (2011):

$$f\alpha_{230} = f\alpha_{234} \frac{(E_{230} * m_{234})}{(E_{234} * m_{230})}$$

$$f\alpha_{226} = f\alpha_{230} \frac{(E_{226} * m_{230})}{(E_{230} * m_{226})}$$

where m corresponds the atomic mass of the nuclides and E to their kinetic energy (J), which is proportional to their respective recoil distance (nm).

This set of differential equations is solved by a Monte-Carlo inversion method computed in MATLAB. The simulation is solved on the basis of reasonable range of values for the leaching coefficient of ^{238}U imposed from the literature i.e. between 10^{-3} and 10^{-9} y^{-1} and supposing k_{234} to be of the same order of magnitude as k_{238} (Vigier et al., 2001; 2005; Dosseto et al., 2006a; 2006b; Vigier et al., 2006; Granet et al., 2007; 2010; Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2012; Ma et al., 2012; Gontier et al., 2015). This constraint, i.e. $k_{234} = k_{238}$, is also consistent with the ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) activity

ratio at the equilibrium in the zircon, a feature that suggests ^{234}U is not preferentially leached during weathering compared to ^{238}U though its mobilization by the recoil mechanism.

As the equation system is underdetermined, different simulations were performed fixing $f\alpha_{234}$ to 0.01 and 0.001. Those proportions correspond to the range of recoil factors suggested by DePaolo et al. (2006) for mineral grains of 10 to 500 μm of diameter.

II. U-series nuclides mobility and weathering timescale

The results of the simulations show a very large range of weathering timescale and leaching coefficients, i.e. $k_{238} \approx 10^{-6}$ to 10^{-3} y^{-1} , $k_{230}/k_{238} \approx 1$ to 1000, $k_{226}/k_{238} \approx 0.01$ to 10 (Figure 6.12). Weathering timescales vary considerably following $f\alpha_{234}$ and range between 1 and 100 ka for $f\alpha_{234} = 0.01$ and reaching 1000 ka for $f\alpha_{234} = 0.001$ (Figure 6.12).

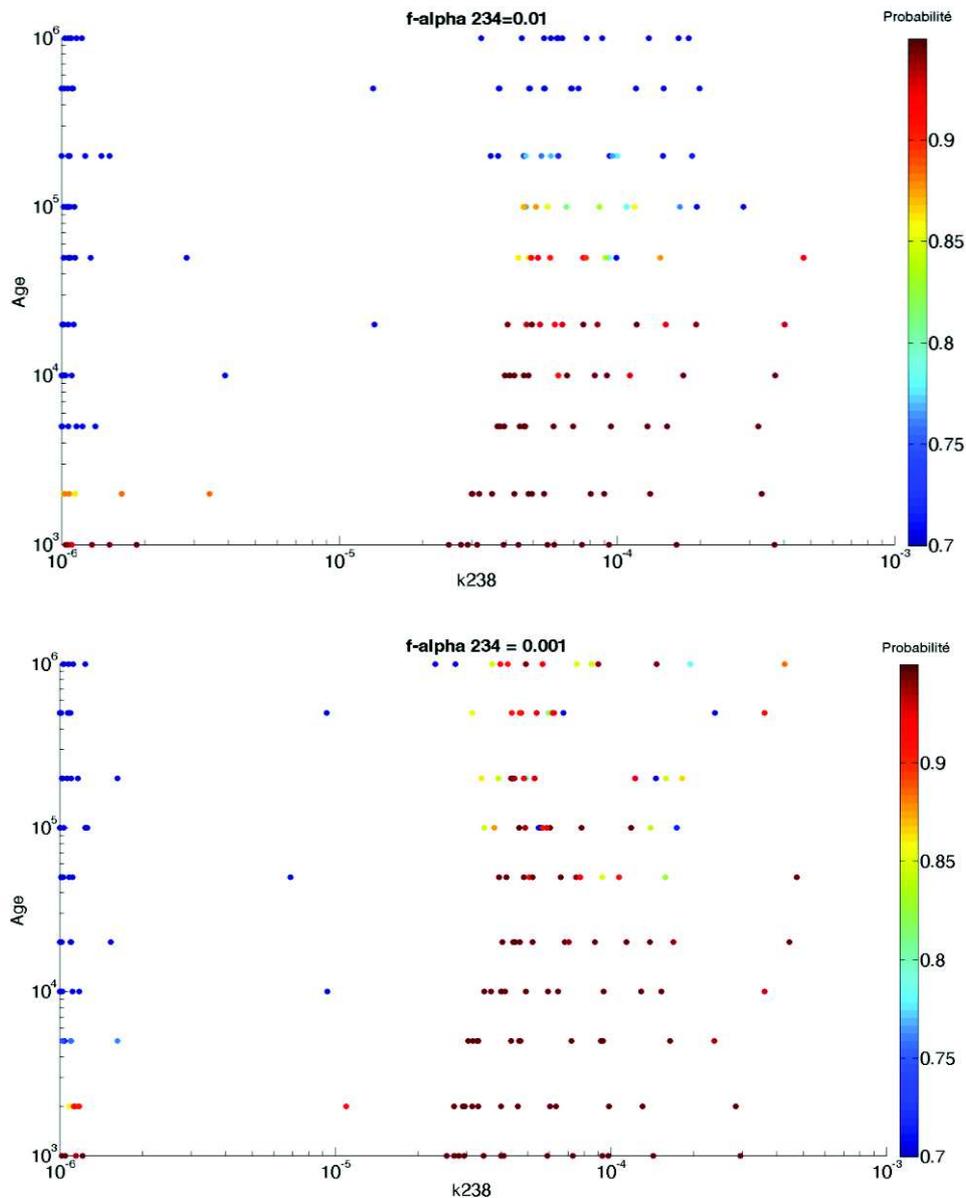


Figure 6.12 Variation of the weathering timescale (age) with the ^{238}U leaching coefficient (k) for different ^{234}U alpha-recoil factors (cf. text for more details on the model).

These results suggest that, for short weathering timescales, the influence of the α factor is not observable, while for longer timescale, the alpha-recoil mechanisms has significant effects on the U-series isotopic systematics. Indeed, a higher alpha recoil loss factor, i.e. 0.01, involves a more rapid loss of the daughter nuclides, leading to stronger U-Th-Ra disequilibria in shorter time. This observation suggests that, even if the alpha recoil mechanism is not the major process driving the ^{238}U -serie nuclides distribution among the mineral species (cf. section 5.1.2 of the present chapter), its contribution on the U-series disequilibria of river material should not be neglected for long-time weathering processes.

Except for this observation, the important range of solutions obtained with the two simulations make it difficult to better understand the leaching intensity and the timescale of zircon weathering. Among the different explored parameters, no additional constraints can be *a priori* defined neither for the leaching coefficients k_{238} and k_{230} nor for the weathering timescale, while the $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = (^{226}\text{Ra}/^{234}\text{U}) = (^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ activity ratios at secular equilibrium of the zircon fraction suggest similar leaching intensities for ^{226}Ra , ^{234}U and ^{238}U (cf. section 5.1.2 of the present chapter). We thus decided to repeat the simulation by keeping $k_{226}=k_{238}$.

The new set of solutions obtained with $k_{226}=k_{238}$ still exhibits a large range of values for the leaching coefficients, but with k_{230} systematically higher than k_{238} and a significant inverse correlation between the two parameters (Figure 6.13). The new simulation leads to very homogeneous and short ages, lower than 2000 years for the whole range of solutions (Figure 6.13). Leaching coefficients and ages are almost identical for $\alpha_{234} = 0.01$ and 0.001, confirming the influence of the alpha-recoil process only for long term weathering timescales.

Such a rapid weathering timescale is consistent with the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra activity ratios measured in the zircon fraction, as a $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio < 1 without significant disequilibria on the $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ ratio, means that the loss of ^{230}Th has to be very recent.

The results of the simulation also confirm that, to obtain $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio < 1 , while $(^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U})$ and $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1$, ^{230}Th should be leached faster than ^{238}U , ^{234}U and ^{226}Ra . In addition, the model highlights that the leaching intensity of ^{230}Th is inversely proportional to the mineral alteration, i.e. k_{238} . Thus, for a slow weathering scenario commonly expected for a resistant mineral such as zircon (i.e. $k_{238} = 10^{-6}$), ^{230}Th has to be leached a hundred times faster than U, which correspond to a feature in strong contrast with the data presented in the literature for the U-series nuclides mobility (Vigier et al., 2001; 2005; Dosseto et al., 2006b; Vigier et al., 2006; Granet et al., 2007; 2010; Ma et al., 2010; Chabaux et al., 2012). On the other hand, slower ^{230}Th leaching coefficients, $k_{230}/k_{238} \approx 1$, correspond to a very rapid unusual alteration rate of zircon.

While it is impossible to obtain a unique solution on the U-series nuclides weathering intensity in the zircon fraction, one key point highlighted by the model is the preferential mobility of ^{230}Th

compared to U and Ra, an observation that questions the commonly accepted feature of Th as an immobile element during weathering. In addition, the model shows very short ages, i.e. less than 2000 years, suggesting that the mineral alteration started very recently.

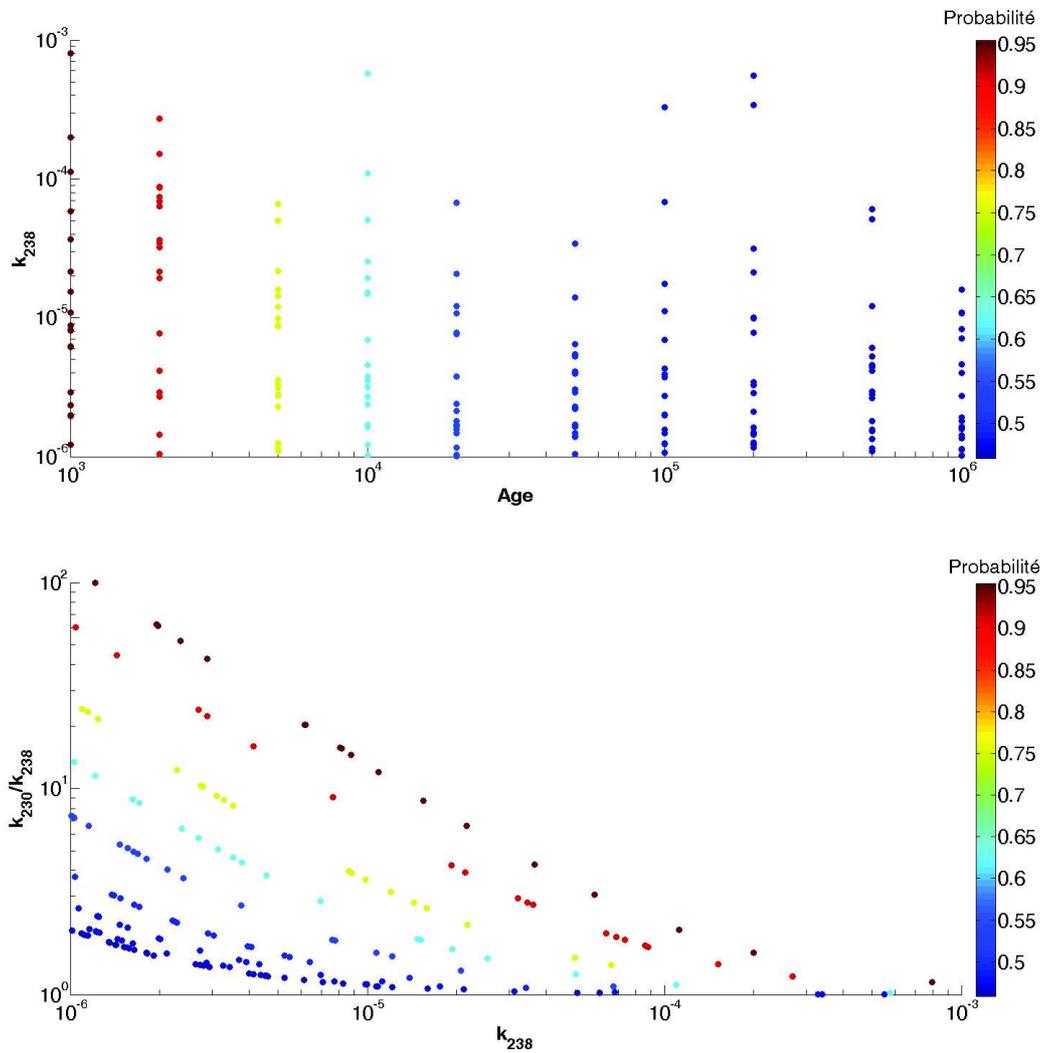


Figure 6.13 Above: variation of the ^{238}U leaching coefficient (k) with the weathering timescale (age). Below: variation of the ^{230}Th leaching coefficient (k) with k_{238} . The simulation correspond to $f\alpha_{234} = 0.001$, but almost identical results were obtained by using $f\alpha_{234} = 0.01$ (cf. text for more detail on the model).

6. Implications and conclusions

The U-Th-Ra data obtained in this study for the mineral fractions of the Gandak sediments involve several conclusions.

Firstly, the dissolution of resistant minerals very enriched in U and Th such as zircon, garnet and/or of sediments containing such mineral phases needs an aggressive digestion protocol in high pressure and temperature steel recipients as the Parr® bombs. The use of BOLA® recipients seems also appropriate for the total dissolution of resistant minerals, but with a longer HF-HNO₃ digestion phase lasting several weeks. However, the complete digestion of river sediments significantly decreases the reproducibility of the U-series isotopic data, due to the nugget effect repartition of those resistant U-Th enriched minerals. Several tests will be necessary in the future to improve the representativeness of the sample aliquots selected for analysis but also to better investigate the dissolution quality of an extended digestion procedure in the BOLA® bombs, i.e. 160°C and 25 bars.

The evaluation of the influence of the mineral phases on the U, Th and Ra concentrations of the total sediment points to the importance of monazite, particularly for the Th content, but also of quartz, titanite, epidote and clay fraction for all the three elements. Similarly, the U-series isotopic signature of the Himalayan sediment is mainly influenced by monazite, quartz and titanite and, to a lesser extent, by zircon, biotite, muscovite and the clay fraction. The major control of a few accessory mineral phases is consistent with the observations outlined by Bosia et al. (submitted), while the contribution of minerals significantly depleted in trace elements but very abundant in the sedimentary material as quartz was commonly neglected by previous studies (Garçon et al., 2014).

The here observed strong impact of the minerals on the ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th-²³²Th isotopic ratios of the bank sediment reduces the relevance of the previous model used in the Himalayan basin to infer the sediment transfer timescale for the alluvial plain (Granet et al., 2007; 2010; Chabaux et al., 2012). However, the preliminary observations of this study also suggest that the initial model could be adapted for predicting the transport timescale of single minerals in large basins, by analyzing the variability of the U-series isotopic composition of separated mineral fractions along the alluvial plain. To this end, coupling the study of minerals with very contrasting behavior to chemical alteration, i.e. zircon, quartz, biotite and clay species, could represent an interesting source of information for the determination of the sediments transfer duration.

Finally, the mineral fraction data highlight the complex weathering scenario that affects the single mineral grain of the Himalayan sediments. Several mineral phases, i.e. magnetite, rutile, titanite, garnet, ilmenite, quartz and the clay fraction, show a preferential ²³⁰Th, and secondary ²³⁴U, enrichment, attributed to the adsorption on the Fe-oxide coatings or directly on the surfaces of the grain. The biotite and the clay fraction show a gain of ²²⁶Ra, due to its substitution

to Ca^{2+} in the phyllosilicate interlayers. On the other hand, ^{230}Th is preferentially mobilized compared to U and Ra from the zircon crystal by leaching during the weathering process. The preferential leaching of ^{230}Th from the zircon crystal can hardly be explained by a change in the environment conditions, such as temperature and pH. Indeed, their variations will affect in a similar way all the U-series nuclides. The redox conditions are the only environmental parameter allowing the decoupling of U and Th mobility. However, the mobility of Th^{4+} , the unique oxidation state of Th, is analogous to that of U^{4+} , the less mobile oxidation state of U, thus precluding a significant influence of redox conditions to enhance Th mobility compared to U. Alternatively, one may suggest that the loss of ^{230}Th can be induced by the instability of the Th atoms in the zircon crystalline lattice, maybe implemented by the structure damages induced by the radioactive decay processes and/or by the weathering process. The mechanisms inducing the distribution and the mobility of the U-series nuclides in the zircon are not understood yet and testing the reliability of the previous hypothesis certainly needs additional works.

The simulation implemented to better constrain U-Th-Ra disequilibria of zircon point to the requirement, for future models on the U-series nuclides mobility in river material during weathering, to take into account not only nuclides losses by preferential leaching and/or by alpha-recoil, but both parameters together. The ages obtained with this model show a very recent alteration process, i.e. less than 2000 years. Such a short weathering timescale suggests that nuclides redistribution among the mineral phases probably occurred either before sediment mobilization, i.e. in the soils profiles, or in the river, during a deposition phase throughout their transport.

Appendix A

The mineral composition of the total sediment was assessed by reproducing its major elements composition from those of the main minerals from the Gandak river (Annexes 6A.2 and 6A.3). SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , MgO , CaO , P_2O_5 , TiO_2 , Na_2O and K_2O concentrations of the total sediment (TS) are deduced with the following equation, written here for SiO_2 :

$$\text{SiO}_{2\text{TS}} = \sum_{M=1}^n \text{SiO}_{2M} * X_M$$

M represents the considered mineral phases, i.e. garnet, quartz, biotite, muscovite, K-feldspar, plagioclase, calcite, dolomite, apatite and clay and X their proportion in the total sediment. X was manually adjusted in order to fit the concentrations of the total sediment and to allow the sum of the mineral proportions to add up at least 98 %.

Epidote concentration was calculated from the garnet proportion, following the linear regression equation presented by bar and bedload sediments from the Ganga river in the study of Garzanti et al. (2010)

Zircon and monazite abundance were assessed using the trace element composition of the total sediment (cf. Annex 6A.2). Zircon proportion was deduced from Zr concentration and monazite proportion from Ce concentration, supposing that monazite control more or less 70 % of the Ce budget in the total sediment, as illustrated by the chemical data presented by Garzanti et al. (2010) on mineral species of Himalayan bedload sands.

Even if it was not possible to estimate separately the proportion of the different Ti-bearing minerals (ilmenite, titanite and rutile) only using TiO_2 concentration, data from Garzanti et al. (2010) show that the sum of the relative proportions of ilmenite, titanite and rutile constitutes more or less 95 % of the total Ti-budget for bedload sands. This supplementary constrain was applied during the simulation, where the retained mineral proportions should fit at the best the U-Th-Ra isotopic and elemental composition of the total sediment but also, for the Ti-bearing minerals, recover the 95 % of the total Ti-budget.

Annexes

Annex 6A.1 The mineral composition of the total bank sediment CA13 248 (Gandak river).

The mineral composition was measured X-ray diffraction spectroscopy (Brüker D5000, 2–30° 2 θ scanning angle).

	Smectite wt %	Clinochlore wt %	Mica wt %	Quartz wt %	K-feldspar wt %	Na-feldspar wt %	Calcite wt %	Dolomite wt %	Total
CA13 248 - 1	1.5	2.1	20.6	41.5	11.8	16.1	3.3	3.0	99.9
CA13 248 - 2	1.3	1.8	16.2	49.9	9.7	15.6	3.8	1.6	99.9

Annex 6A.2 Major and trace element concentrations the total bank sediment CA13 248 (Gandak river).

Major and trace elements concentrations are measured by ICP-AES and ICP-MS after an alkaline digestion procedure at the LHyGEeS (Strasbourg, France). Analytical uncertainties (2ESE) are based on external reproducibility of synthetic solutions, rock standards and rock samples and are estimated to ~3% for major elements, ~10% for trace elements (ICP-MS) and ~1% for U and Th (MC-ICP-MS).

	SiO₂	Al₂O₃	MgO	CaO	Fe₂O₃	MnO	TiO₂	Na₂O	K₂O	P₂O₅		
	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %		
CA13 248 - 1	69.0	9.00	2.07	5.87	2.87	0.0483	0.357	1.45	2.12	0.090		
CA13 248 - 2	69.3	9.05	2.05	5.73	2.84	0.0484	0.360	1.47	2.14	0.083		

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CA13 248 - 1	112	205	19.4	156	8.32	0.6	3.88	4.8	6.10	429	19.9
CA13 248 - 2	111	199	17.6	130	9.30	0.6	3.93	4.6	5.96	403	18.7

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
	ppm											
CA13 248 - 1	27.6	53.2	6.20	22.8	4.36	0.80	3.49	0.563	3.26	0.718	1.90	0.304
CA13 248 - 2	27.4	53.2	6.21	22.6	4.35	0.79	3.41	0.536	3.00	0.636	1.70	0.267

Annex 6A.3 Major element composition of the main Himalayan mineral and their proportion in the total bank sediment CA13 248 (Gandak river).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Loss of ignition	Total	CA13 248 Proportion (%)
	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %		
Grossularite	40.02	22.63				37.35						100.0	0.20
Almandine	33.02	18.68	48.30									100.0	1.00
Garnet^A	36.53	20.47	31.72	2.98	3.59	3.80	0.05	0.66	0.22			100.0	1.10
Quartz	100.00											100.0	48.50
Biotite^B	36.00	19.00	20.00	0.14	9.00		0.09	8.80	3.81		3.50	100.3	7.60
Muscovite^B	46.62	35.63	1.15	0.02	0.50		0.50	10.35	0.64		5.00	100.4	5.00
K-Feldspar	64.76	18.32						16.92				100.4	5.00
Na-Feldspar	68.74	19.44					11.82					100.0	11.80
Ca-Feldspar	43.20	36.65				20.16						100.0	3.40
Calcite						56.03					44.00	100.0	5.70
Dolomite					21.86	30.41							5.50
Clay^C	46.80	21.00	11.70	0.10	4.10	0.50	0.30	2.90	1.00	0.20	12.50	101.10	3.60
Apatite						54.79				41.68	3.52	100.0	0.20

A: Data adapted from Lupker et al. (2009) and Brouand (1989)

B: Data from France-Lanord (1987)

C: Data from Garzanti et al. (2011)

Annex 6A.4 Comparison of U and Th concentrations for the total bank sediment CA13 248 (Gandak river) obtained by alkaline fusion, high pressure Bola® vessels digestion and high pressure Bola® & Parr® vessels digestion.

Details on the protocol for the alkaline fusion are presented in Annex 6A.2.

The protocol for the acid dissolution in high pressure Bola® vessels involves a HF-HNO₃ step at 160°C for 4 week. Concentrations were measured by ICP-MS on an aliquot collected at the end of the digestion procedure and 2ESE is better than 10 %.

The protocol for the acid dissolution in high pressure Bola® and Parr® vessels involves a HF-HNO₃ step at 160°C for 8 days in the Bola® bombs and a second HF-HNO₃ step at 220°C for 48 jours in the Parr® bombs. Concentrations were measured by MC-ICP-MS and 2ESE is better than 1 %.

Additional details on the digestion procedures are presented in the text.

	Analysis	U ppm	Th ppm
CA13 248			
BOLA + Parr vessels digestion procedure			
CA13 248	MC-ICP-MS	2.29	9.43
Replicate	MC-ICP-MS	2.77	9.56
BOLA vessels digestion procedure			
CA13 248	<i>ICP-MS</i>	2.25	10.84
Replicate	<i>ICP-MS</i>	2.98	12.03
Alkaline fusion digestion procedure			
Replicate A	<i>ICP-MS</i>	2.17	8.66
Replicate B	<i>ICP-MS</i>	2.29	9.58

Partie B : étude *in-situ* des radionucléides des séries de l'uranium par l'analyse à sonde ionique des minéraux de zircon et de monazite. Développement analytique et implications initiales.

Dans l'intention d'étudier plus précisément le comportement des nucléides des séries de l'uranium à échelle minérale, des mesures isotopiques U-Th-Ra-Pb ont été effectuées sur plusieurs grains minéraux. Ces analyses, dites aussi mesures *in situ*, ont été réalisées par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) au CRPG de Nancy, en collaboration avec Etienne Deloule. Plusieurs phases de développement analytique ont été nécessaires afin de mettre à point une procédure d'analyse des isotopes radioactifs (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th et ^{232}Th) dans les échantillons de sédiments himalayens. En effet, d'un point de vue analytique, ce travail comporte à la fois l'analyse de radionucléides à très faible quantité comme ^{234}U et ^{230}Th ainsi que la mesure à partir de la surface brute du grain, et non pas d'une section polie. Grâce à cette méthodologie novatrice il a été possible d'observer les déséquilibres U-Th et la redistribution des nucléides à l'interface eau-roche ainsi que leur évolution dans les zircons et les monazites, de la surface vers l'intérieur du grain.

1. Sélection des échantillons

Les minéraux analysés ont été sélectionnés à partir de deux échantillons de sédiments de berge, CA11 306D et CA13 248, collectés en sortie de chaîne dans la partie la plus amont de la plaine alluviale de la Gandak (cf. section 1 du chapitre 3). Les deux avantages majeurs de ces échantillons sont l'importante quantité disponible (respectivement 3 et 7 kg), permettant d'identifier les minéraux mineurs présents en faible quantité, et leur localisation. En effet, l'étude de minéraux provenant du site le plus en amont du bassin constitue un cadre idéal pour élargir par la suite les travaux à l'ensemble de la plaine alluviale.

A partir des deux échantillons de berge sélectionnés, des mesures U-Pb ont été réalisées, afin de caractériser l'âge des minéraux, ainsi que des mesures ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th . Les mesures U-Pb ont été réalisées uniquement lors des premières phases de développement analytique sur les grains de zircons de l'échantillon CA11 306D. Une fois mise au point la procédure de mesure *in situ* des séries de U, deux espèces minérales ont été séparées et analysées à partir du sédiment de berge CA13 248 : les zircons et les monazites. Ces phases ont été choisies en réponse à une volonté scientifique d'étudier des minéraux ayant à la fois un rôle majeur dans le bilan U-Th des sédiments gangétiques mais aussi un comportement très différent face aux processus d'altération. De plus, d'un point de vue analytique, il était impératif de travailler avec des phases particulièrement enrichies en U et Th, afin de pouvoir mesurer les isotopes les moins abondants - ^{230}Th et ^{234}U - avec une précision satisfaisante. Zircon et monazite sont deux espèces minérales qui correspondent à l'ensemble des critères : leur fortes teneurs en uranium et thorium (plusieurs centaines, voire milliers de ppm) en font des phases significatives dans le bilan U et Th des sédiments et rendent possible la mesure des séries isotopiques de U à la sonde ionique. Outre les deux phases minérales sélectionnées, le xénotime était aussi une espèce répondant à l'ensemble des exigences souhaitées ; toutefois, malgré des nombreuses tentatives, nous n'avons jamais réussi à en isoler quelques grains. Parallèlement, une tentative de mesure a été réalisée sur des ilménites, une espèce particulièrement riche en Ra.

2. Méthodes analytiques

2.1 Préparation des échantillons

Les minéraux ont été collectés en suivant le protocole de séparation présenté dans la section 1.1 du chapitre 4. Pour l'analyse, les grains ont été inclus dans un support métallique en indium, un matériel aux propriétés conductrices qui, contrairement à des supports résineux, ne nécessite pas de polissage suite au montage des grains (Figure 6.14). En effet, un des objectifs principaux de l'étude étant de réaliser des profils en profondeur dans les grains, l'utilisation d'un support sans polissage permet de garder intacte leur surface.

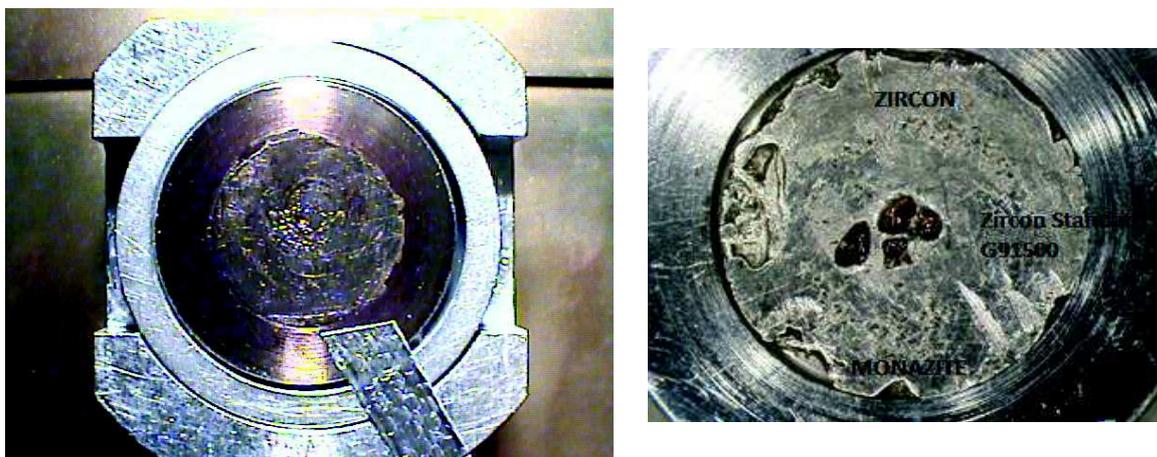


Figure 6.14 Le support en indium avec des grains de zircon, de monazite ainsi que le standard de zircon G91500 inclus.

Les grains ont été observés au microscope binoculaire avant la session de mesure, afin de les repérer correctement sur la bague, et après la session d'analyse, pour déterminer la profondeur du profil mesuré. Pour cela, des images ont d'abord été prises au MEB, afin de caractériser l'orientation et la localisation précise du profil de mesure effectué (Figure 6.15).

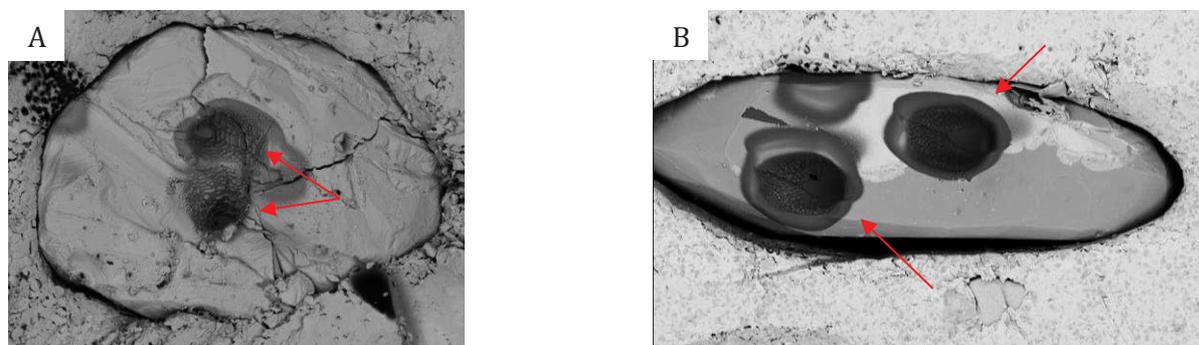


Figure 6.15 Un grain de monazite (A) et de zircon (B) observé au MEB après analyse. Il est possible de reconnaître les spots et les profils des mesures (flèches).

2.2 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire

La technique de spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), appelée aussi sonde ionique, est une méthode d'analyse *in situ* destructive. Les mesures ont été effectuées sur deux appareils présents au CRPG (Nancy) : une sonde CAMECA® IMS 1270, utilisée lors des premières séances de mesure et une sonde CAMECA IMS 1280 HR®, utilisée couramment par la suite.

La SIMS couple le principe d'analyse par spectrométrie de masse à une méthode d'ionisation par flux secondaire. Ainsi, l'échantillon est bombardé sous vide par un faisceau d'ions primaires de césium ou oxygène qui, en détruisant la structure physique, permet d'arracher et d'ioniser les atomes de l'échantillon. Les ions produits – appelés faisceau secondaire – sont ensuite triés et sélectionnés par un système à double focalisation ESA puis mesurés par un ensemble de détecteurs à très haute sensibilité (5 cages de Faraday et multiplicateur d'électrons).

L'utilisation d'une sonde ionique par rapport à d'autres méthodes d'analyses par spectrométrie de masse, offre de nombreux avantages. Le pouvoir de résolution de masse très important (> 40 000 pour l'appareil CAMECA IMS 1280 HR®) permet la détection, au sein du flux de matière ionisé, de molécules aux masses très proches, rendant possible l'analyse sans étapes de purification chimique préalables de l'échantillon. La mesure peut être réalisée sur des minéraux de très petite taille, avec résolution spatiale d'ordre micrométrique. De plus, l'importante sensibilité obtenue grâce à la haute densité du faisceau primaire et à l'optimisation de la transmission, offre une très bonne précision de mesure aussi pour des éléments en trace.

2.3 Analyses isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th et ^{232}Th

Le développement de la méthode analytique pour la mesure des nucléides ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th et ^{232}Th dans des minéraux à la surface non polie, a été optimisé à partir du protocole existant pour les mesures U-Pb sur les zircons (Deloule et al., 2001).

Pour l'ensemble des mesures, les analyses ont été réalisées en mode mono-collection, configuration qui utilise un seul détecteur en faisant varier l'intensité du champ magnétique en fonction de l'élément à mesurer. Le faisceau d'ions primaires d' O_2^+ est accéléré avec une énergie primaire de 13 kV et une intensité comprise entre 25 et 30 nA, en mode focalisé, produisant un spot d'environ 25 μm . Le faisceau d'ions secondaires a été mesuré avec une résolution de masse de 5000 afin d'éliminer les interférences de Hf-Si sur Pb. Le diaphragme de champ a été fixé à 3000 μm et l'optique de transfert à 150. La fente en énergie est ouverte à 50 eV. Chaque analyse consiste en 16 ou 20 cycles d'analyse successifs ; le centrage du faisceau secondaire dans le diaphragme de champ ainsi que la calibration en masse et en énergie ont été vérifiés avant chaque mesure.

Lors des analyses, deux standards ont été utilisés. La calibration initiale de l'appareil est réalisée sur un standard d'uraninite (UO_2) poli, Zambie (544 Ma), présentant des très fortes concentrations en U. Ensuite, une calibration semi-manuelle est effectuée sur les cristaux du zircon G-91500 (1064 Ma), dans des conditions de mesure similaires à celles des échantillons, i.e. grains non polis inclus dans le support en indium et concentrations U et Th proches de celles des échantillons retenus. Les deux standards sont supposés être à l'équilibre, ce qui signifie que les abondances des radio-nuclides de la chaîne de ^{238}U seraient donc les suivantes : $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ppm) = 55.52 ; $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ (ppm) = 16.83 ; $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (ppm) = 0.36.

Lors des premières séances, nous avons mesuré l'ensemble des nucléides des séries de l'uranium (^{238}UO , ^{235}UO , ^{234}UO , ^{230}ThO , ^{232}ThO et ^{226}Ra), les isotopes de Pb (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) et Zr (Zr_2O). L'analyse des isotopes de U et Th a été réalisée sous forme d'oxyde (^{16}O) car leur rendement d'ionisation est meilleur comparé à la forme métallique. Le bruit de fond analytique a aussi été systématiquement analysé, généralement autour de la masse 205. Etant donné la faible précision obtenue avec ce protocole de mesure, en particulier pour les rapports $^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$, nous avons choisi de supprimer la mesure des isotopes de Pb, à l'exception de ^{206}Pb , afin de pouvoir augmenter le temps d'intégration sur les isotopes de U et Th, tout en évitant d'allonger de manière très importante la durée de la mesure. Ainsi, même si la mesure d'un seul isotope de Pb ne permet pas d'estimer l'âge concordante des minéraux mesurés, les variations du rapport U/Pb peuvent aider à identifier les hétérogénéités au sein d'un grain et entre plusieurs échantillons. En parallèle, le comptage des isotopes ^{230}Th et ^{232}Th sous forme métallique a aussi été testé alors que la mesure de Ra, effectuée à la fois sur les standards et les grains d'ilménite, a été abandonnée car les concentrations présentes dans les échantillons étaient trop faibles pour des mesures *in situ*.

L'augmentation des temps de comptage a amélioré considérablement la reproductibilité des mesures, sans pour autant permettre de corriger le rapport isotopique $^{234}\text{UO}/^{238}\text{UO}$ mesuré, qui présentait des valeurs nettement trop élevées, i.e. environ 260 ppm au lieu de 55 ppm d'une roche à l'équilibre (Figure 6.16). Cette imprécision a été attribuée à la présence d'une interférence isobarique entre les oxydes $^{234}\text{U}^{16}\text{O}$ et $^{232}\text{Th}^{18}\text{O}$; le dernier étant nettement plus abondant que ^{234}U . Afin de corriger de cette anomalie, les deux nucléides de l'uranium ont été mesurés sous forme métallique (^{234}U et ^{238}U), ce qui a permis d'obtenir des résultats significativement plus justes, avec un rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ compris entre 60 et 70 ppm (Figure 6.16).

En conclusion, les paramètres et le temps de comptage retenus pour l'analyse des séries radioactives de U dans des grains minéraux à la sonde ionique sont:

- Bruit de fond (masse 205, 4 s) ;
- Les isotopes de U: ^{234}U (20 s), ^{238}U (4 s), ^{238}UO (3 s) et ^{235}UO (4 s) ;
- Les isotopes de Th : ^{232}Th (4 s), ^{230}ThO (20 s), ^{232}ThO (3 s) ;
- Un isotope de Pb: ^{206}Pb (6 s).
- Le signal Zr_2O_2 (2 s) pour des grains de zircons.

L'ensemble des éléments sont mesurés sur compteur d'ions, à l'exception de ^{238}UO et, pour les monazites, ^{232}ThO , qui sont mesurés sur cage de Faraday.

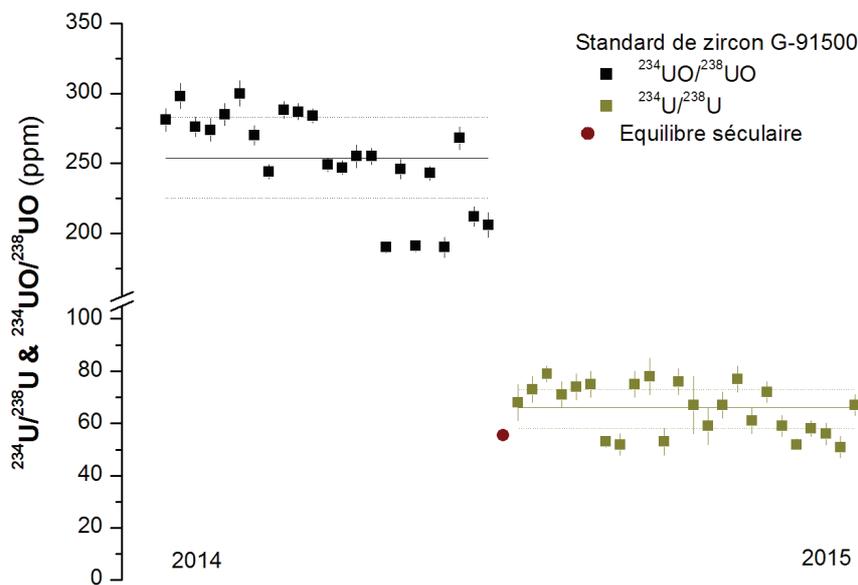


Figure 6.16 Evolution du rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré par SIMS sous forme métallique et sous forme d'oxyde au cours des multiples séances de développement analytique.

2.4 Le traitement des données

2.4.1 Corrections manuelles des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th

Etant donné que, pour les mesures des isotopes de U, Th et Pb, les écarts relatifs de masse sont assez importants, le fractionnement isotopique instrumental est négligeable. Toutefois, pour corriger le biais de masse induit par l'ionisation et l'efficacité de détection du signal entre cage de Faraday et SEM, les rapports $^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ ainsi que $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ dans le cas des zircons, où ^{232}ThO est mesuré sur SEM, ont été corrigés sur la base du rapport naturel $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137.88$, de la manière suivante :

$$\frac{^{230}\text{ThO}}{^{238}\text{UO}}_{EC} = \frac{^{230}\text{ThO}}{^{235}\text{UO}}_{EM} * \frac{^{235}\text{UO}}{^{238}\text{UO}}_{EM} * \left(\frac{^{238}\text{UO}}{^{235}\text{UO}}_{EM} * 137.88 \right)$$

avec EM les rapports mesurés dans l'échantillon et EC le rapport recalculé pour l'échantillon.

Lors de certaines sessions, le bruit de fond (BF) estimé sur le compteur d'ions était visiblement trop élevé, probablement suite à la présence d'une masse parasite. La correction automatique de ce dernier par la machine, induisait ainsi un biais sur le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mesuré. Pour ces mesures, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a été corrigé sur la base du bruit de fond moyen mesuré sur l'ensemble des autres sessions, de la manière suivante :

$$\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}_{EC} = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}_{EM} + \left(\frac{BF_{EM} - \overline{BF}}{^{238}\text{U}_{EM}} \right)$$

2.4.2 Calcul des âges et des concentrations U, Th, Pb

Afin de déterminer les concentrations U, Th et Pb ainsi que l'âge des échantillons, les rapports isotopiques mesurés ont été corrigés en fonction des résultats obtenus sur le standard. Les concentrations en Pb et en Th ainsi que les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ sont calculés sur la base des corrélations Pb/Zr vs UO/U, Pb/ThO vs UO/U et Pb/U vs UO/U observées dans le standard G-91500. Les concentrations en U sont ensuite calculées à partir de celle en Pb. Un exemple de la correction réalisée est présenté ci-dessous pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}_{EC} = \frac{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}_{EM} * \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}_{Std}}{\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}_{STh}}$$

avec EC le rapport isotopique de l'échantillon corrigé, EM celui mesuré sur l'échantillon, Std celui du standard et STh le rapport isotopique théorique attendu pour le standard. Ce dernier est calculé en fonction du signal mesuré sur l'échantillon, de la manière suivante :

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}_{STh} = a * \frac{UO^+}{U^+}_{EM} + b$$

avec a et b les coefficients de la droite de régression linéaire $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = f(UO^+/U^+)$ obtenue à partir des mesures effectuées sur le standard G-91500. L'âge correspondant se calcule ensuite par l'équation suivante :

$$t = \frac{\ln\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}\right)_{EC}}{\lambda_{^{206}\text{Pb}}}$$

2.4.3 Critères de validité des données

Afin d'écartier des données potentiellement fausses ou imprécises, nous avons choisi d'établir des critères de validité et de significativité des mesures. Pour cela, nous avons tenu compte des complications majeures relatives à la mesure *in situ* des séries de U dans les grains minéraux, c'est-à-dire la difficulté à repérer les minéraux dans le support et la mesure de nucléides à très faibles concentrations, comme ^{234}U et ^{230}Th .

Les critères de validité retenus sont :

- Le spot de mesure, observé au MEB après l'analyse, ne doit pas se localiser en dehors du grain ;
- Le bruit de fond mesuré doit être $< 5\%$ de l'intensité mesurée sur ^{234}U , qui correspond généralement à l'isotope avec le plus faible signal ;
- L'intensité des signaux en ^{230}Th et ^{234}U doit être $\geq 1-2$ coups. En effet, au-dessous de cette intensité, il est difficile de distinguer si la variabilité observée dans les déséquilibres au sein du profil est réelle ou issue d'un biais analytique.
- Pour les grains de zircons : la variabilité observée sur le signal en Zr_2O doit être faible. En effet, étant donné la concentration élevée et constante en Zr dans les zircons, des variations anormales de Zr_2O_2 peuvent relever d'éventuelles dérives de la machine.

Les mesures ne satisfaisant pas ces critères n'ont pas été prises en compte lors de l'interprétation, à l'exception de quelques grains présentant une faible intensité des signaux mesurés mais sans que le bruit de fond soit particulièrement élevé.

Au total, parmi les profils réalisés, 5 ont été éliminés pour les grains de monazites, i.e ; 2 localisés hors grain et 3 avec un bruit de fond trop important et 5 pour les grains de zircons, suite à des signaux trop faibles (2), une mauvaise localisation du profil (1) ou un bruit de fond $> 5\%$ (2).

3. Résultats

3.1 Standards et reproductibilité des mesures

Dans la période de mai 2014 à mai 2015, les standards Zambie et G-91500 ont été analysés à plusieurs reprises, par des mesures à surface du grain (15 pour Zambie et 18 pour G-91500), mais aussi avec des mesures le long de profils, de la surface vers le cœur du grain (2 profils sur Zambie et 8 sur G-91500). L'ensemble des données est présenté dans l'Annexe 6B.1.

En premier lieu, on peut observer que les rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th mesurés sur les deux standards sont à plusieurs reprises significativement différents de la valeur attendue pour une roche à l'équilibre séculaire et l'ensemble des résultats montre une dispersion importante autour de la valeur vraie (Figure 6.17). Cela est le cas en particulier pour G-91500, dont la reproductibilité (1σ) est significativement moins bonne que pour Zambie, à la fois pour les mesures de surface et en profil (Tableau 6.3, Figure 6.17). A titre d'exemple, la reproductibilité moyenne sur le rapport isotopique $^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ pour les mesures en profil est de 0.35% pour Zambie et de 5.8% pour G-91500.

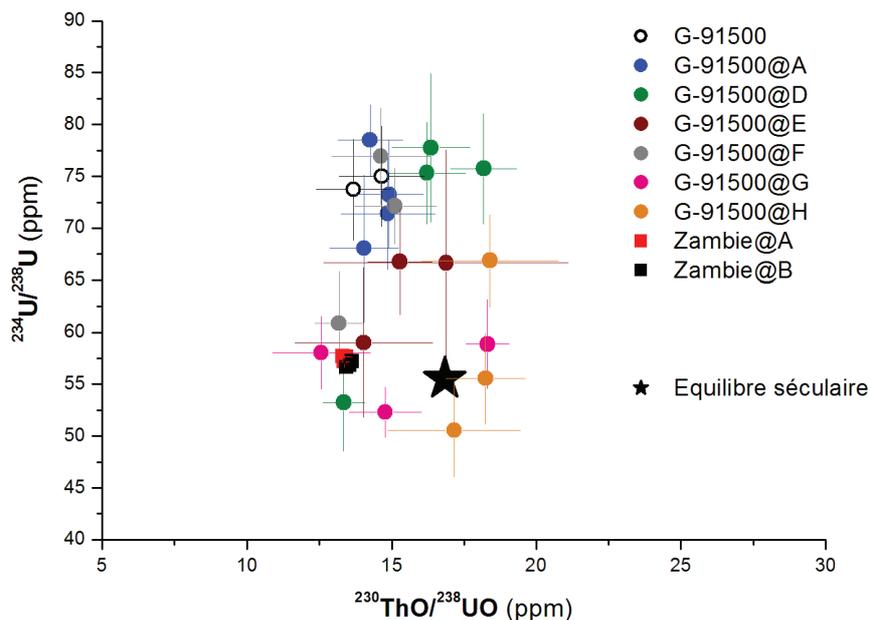


Figure 6.17 Le diagramme $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs $^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ pour les mesures en profil (symboles plein) et en surface (symboles vides) effectuées sur les standards Zambie et G-91500.

La meilleure précision obtenue sur Zambie, non seulement au sein d'une même session de mesure, mais aussi entre plusieurs sessions, indique que la variabilité observée sur le standard G-91500 n'est pas issue de biais instrumentaux (Black et al., 2003; Schoene, 2014), mais serait principalement à attribuer aux teneurs de U des minéraux. En effet, l'uraninite Zambie possède des concentrations en uranium très élevées, permettant d'obtenir des signaux dont l'intensité mesurée dépasse de plusieurs ordres de grandeur celle obtenue pour G-91500. La différence de

matrice ainsi que la diversité des conditions des mesures, réalisées à partir de la surface brute du minéral pour G-91500, peuvent aussi expliquer la différence de reproductibilité entre les deux standards (Black et al., 2003; Fletcher et al., 2010; Schoene, 2014).

Au-delà de la comparaison des deux standards, il est intéressant d'observer que la précision de mesure des différents profils réalisés sur G-91500 est globalement moins bonne que celle obtenue pour les mesures de surface et varie considérablement en fonction du profil observé (Figure 6.17). Cette variabilité illustre certainement l'influence des conditions analytiques et expérimentales entre différentes sessions comme l'état de la surface analysée, l'intensité du faisceau d'ions ou encore la profondeur excavée (Ireland and Williams, 2003; Schoene, 2014). Toutefois, la précision systématiquement inférieure pour les mesures en profil par rapport aux mesures de surface témoigne de la complexité de réaliser plusieurs analyses à la suite pour une même localisation. En effet, lors de mesures en profil sur des grains non polis, il est plus difficile de maîtriser l'angle d'incidence du faisceau, qui peut varier avec la profondeur et ainsi induire une variabilité analytique des rapports U-Th-Pb mesurés. De plus, si le spot de mesure est localisé sur une surface non plane ou en bordure du grain, le flux d'ions secondaires correspond à un mélange de matériel issu de profondeurs légèrement différentes, phénomène qui accentue la variabilité isotopique au cours des mesures en profil. Enfin, les images MEB ont montré la présence au fond des profils de matériel mobilisé depuis les parois au cours de la mesure, ce qui signifie que pendant la mesure, une partie du flux d'ions secondaires pourrait parvenir de matériel mobilisé depuis les horizons supérieurs.

Pour le rapport $^{238}\text{UO}/^{232}\text{ThO}$, la reproductibilité est meilleure pour le standard G-91500 par rapport à Zambie lors des mesures de surface, respectivement 2.1 et 3.6% et globalement équivalente entre les deux standards pour les mesures de profil (Tableau 6.3, Figures 6.18 et 6.19). La moins bonne précision du standard Zambie par rapport à G-91500 est difficile à apprécier, étant donné ses concentrations en U et Th très élevées. Par contre, l'hétérogénéité du matériel de départ, i.e. la distribution des teneurs en uranium et en thorium dans le cristal de Zambie, est une des causes les plus courantes des fractionnements élémentaires observés lors de mesures *in situ* par SIMS (Black et al., 2003; Ireland and Williams, 2003; Schoene, 2014). Cette hypothèse semble d'ailleurs cohérente avec l'observation que la variabilité spatiale des mesures de surface effectuées sur Zambie est nettement plus importante que pour le standard de zircon G-91500.

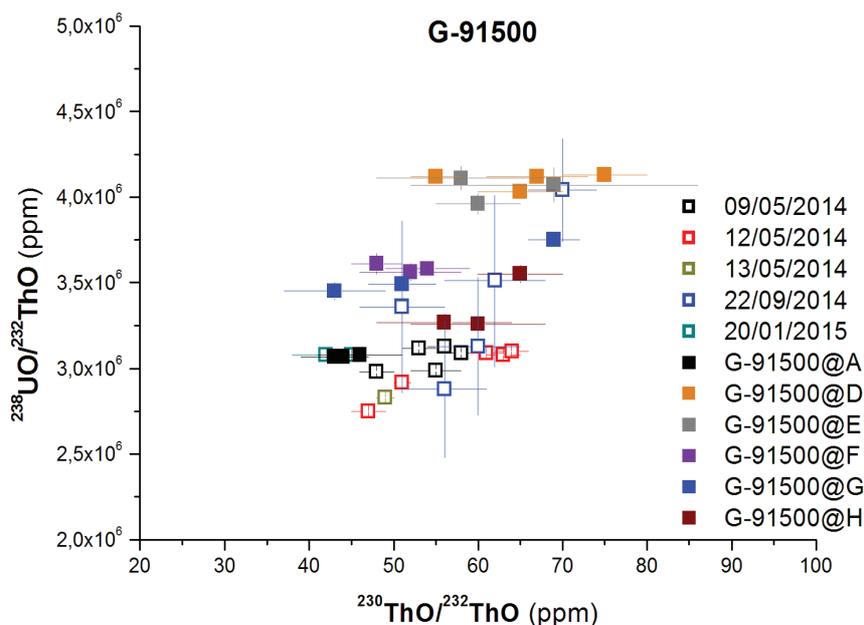


Figure 6.18 Le diagramme isochrone pour les mesures en profil (symboles pleins) et en surface (symboles vides) effectuées sur le standard G-91500.

L'importante dispersion des données ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th dans les standards Zambie et G-91500 oblige à réfléchir à la façon de définir l'erreur analytique associée à chaque mesure. C'est une étape importante pour une interprétation correcte des données et des variations potentielles qu'elles peuvent indiquer.

Tableau 6.3 Reproductibilité (1σ) des rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th pour n mesures sur les standards d'uraninite Zambie et de zircon G-91500.

	$^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		$^{230}\text{ThO}/^{232}\text{ThO}$		$^{238}\text{UO}/^{232}\text{ThO}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$		
	1σ	n	1σ	n	1σ	n	1σ	n	1σ	n	
	%		%		%		%		%		
MESURES TOTALES											
Zambie	1.2	19			8.4	21	3.6	21	9.1	14	
G-91500	2.1	38	2.9	28	2.4	40	2.1	42	7.5	33	
MESURES DE SURFACE											
Zambie	1.7	13			10.8	15	4.5	15	12.5	8	
G-91500	2.6	18	0.9	2	3.2	18	2.2	18	12.2	7	
MESURES EN PROFIL											
Zambie_A	07/04/15	0.3	3	0.3	3	0.2	1	0.5	3	0.1	3
Zambie_B	07/04/15	0.4	3	0.3	3	1.3	1	1.7	3	3.1	3
G-91500_A	20/01/15	1.5	4	3.0	4	1.6	4	0.1	4	0.3	4
G-91500_B	21/01/15			0.9	2	6.8	2				
G-91500_C	08/04/15			4.5	4			0.5	4	4.9	4
G-91500_D	08/04/15	6.2	4	8.2	4	6.3	4	0.5	4	5.4	4
G-91500_E	09/04/15	5.4	3	4.0	3	5.3	3	1.1	3	11.7	3
G-91500_F	10/04/15	4.1	3	6.8	3	3.8	3	0.4	3	9.5	3
G-91500_G	12/04/15	11.0	3	3.7	3	13.7	3	2.6	3	22.3	3
G-91500_H	12/04/15	2.2	3	8.4	3	4.1	3	2.8	3	20.1	3

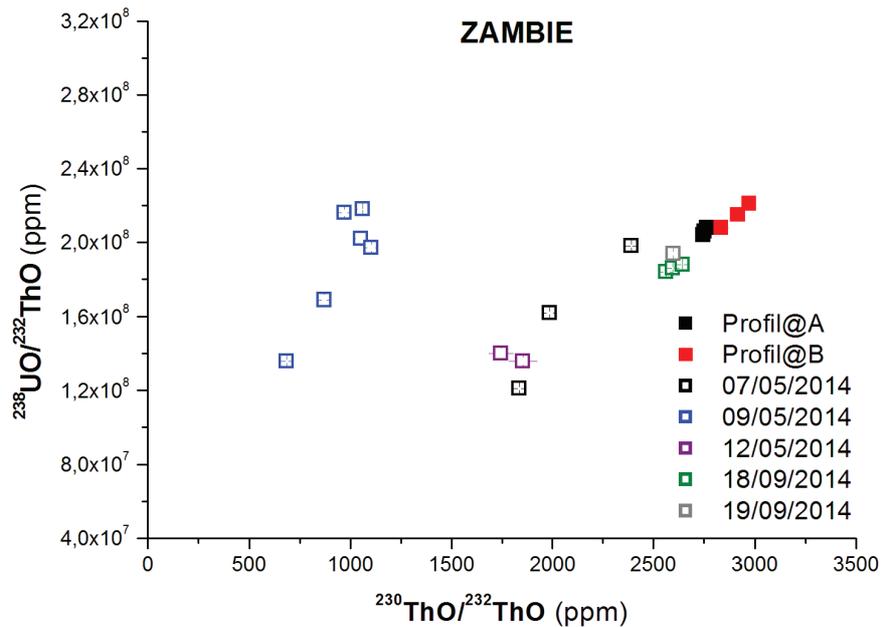


Figure 6.19 Le diagramme isochrone pour les mesures en profil (symboles pleins) et en surface (symboles vides) effectuées sur le standard ZAMBIE.

Afin d'estimer l'erreur analytique de la méthode, nous avons décidé de nous focaliser sur la reproductibilité de G-91500, dont les teneurs en U et Th, ainsi que les conditions de mesure, i.e. surface non polie, sont nettement plus proches de celles des zircons et des monazites de la Gandak (Schoene, 2014). Etant donné que l'ensemble des mesures réalisées sur les échantillons himalayens sont des profils surface-profondeur, la reproductibilité retenue pour G-91500 est celle des mesures en profil. Afin de tenir compte de l'importante variabilité constatée entre les différentes sessions isotopiques, l'erreur analytique de chaque échantillon est donc calculée sur la base de la reproductibilité des mesures du(s) profil(s) effectuées sur le standard G-91500 au cours de la même session de mesure. Ainsi, pour chaque mesure, l'écart-type (1σ) des profils mesurés sur le standard G-91500 en début de session est additionné à l'erreur analytique interne, afin de prendre en compte à la fois la précision analytique de l'appareil et l'hétérogénéité de l'échantillon mesuré. La reproductibilité des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th du standard G-91500 retenue pour chaque session de mesure est récapitulée dans le Tableau 6.4.

Outre le choix de l'erreur analytique, une autre étape importante afin de pouvoir interpréter correctement les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th observées dans les minéraux consiste à normaliser l'ensemble des données aux rapports isotopiques correspondant à l'état initial d'équilibre séculaire. Etant donné que les rapports isotopiques obtenus sur les standards, supposés en équilibre, sont significativement différents de la valeur attendue et montrent une forte variabilité au cours de la mesure, il n'a pas été possible de les exploiter afin de convertir les résultats des échantillons de monazite et zircon en rapports d'activité.

Pour faire cela, nous avons donc choisi de fixer une valeur d'équilibre séculaire propre à chaque grain. En partant de l'hypothèse que la surface des grains correspond à la zone la plus altérée du minéral, il nous a semblé cohérent d'estimer que la mesure la plus au cœur du grain pouvait porter la signature du minéral non altéré en état d'équilibre séculaire. Pour chaque profil, les rapports isotopiques $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ sont ainsi exprimés sous forme de rapports d'activité, i.e. entre () dans le reste du texte, et calculés en les normalisant à la mesure la plus au cœur du grain. De cette manière, il est possible d'évaluer facilement les variations des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th au sein d'un profil ainsi que de comparer les évolutions observées entre différents profils.

Tableau 6.4 Reproductibilité (1σ) des rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th pour les mesures en profil sur le standard de zircon G-91500.

	$^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$		$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$		$^{238}\text{UO}/^{232}\text{ThO}$		$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	
	1σ	n	1σ	n	1σ	n	1σ	n
	%		%		%		%	
20/01/15	1.5	4	3.0	4	0.1	4	0.3	4
08/04/15	6.2	4	8.2	4	0.5	4	5.4	4
09/04/15	5.4	3	4.0	3	1.1	3	11.7	3
10/04/15	4.1	3	6.8	3	0.4	3	9.5	3
12/04/15	6.6	6	6.1	6	2.7	6	21	6

3.2 Zircon

Afin de caractériser l'origine des zircons de la Gandak, il a été décidé d'étudier la répartition des âges des zircons issus du sédiment de berge CA11 306D. Pour cela, les concentrations U, Th, Pb ainsi que les rapports isotopiques U-Pb ont été mesurés dans 25 grains, à la fois avec des analyses de surface et en profil (cf. Annexe 6B.2 pour les données).

Sur l'ensemble des mesures, les concentrations moyennes en U et Th sont respectivement de 820 et 190 ppm, avec des valeurs médianes de 580 et 165 ppm. Les concentrations médianes sont cohérentes avec les résultats obtenus par MC-ICP-MS sur la fraction de zircon (cf. partie A du chapitre 6) et l'écart significatif, i.e. > 30%, entre la concentration moyenne et médiane en uranium illustre la variabilité importante au sein de l'espèce minérale. Sur la base du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, l'âge de la population de zircons analysée couvre une gamme entre 0 et 3000 Ma, avec une répartition en trois sous familles d'origine lithologique distinctes, cohérente avec les résultats de Gehrels et al. (2008, Figure 6.20):

- Des zircons jeunes (< 500 Ma) provenant des leuco-granites du Haut Himalaya et des Séries Sédimentaires Téthysiennes ;
- Des zircons âgés de 500 à 1000 Ma du Haut Himalaya ;
- Des zircons de plus de 1000 Ma du Bas Himalaya.

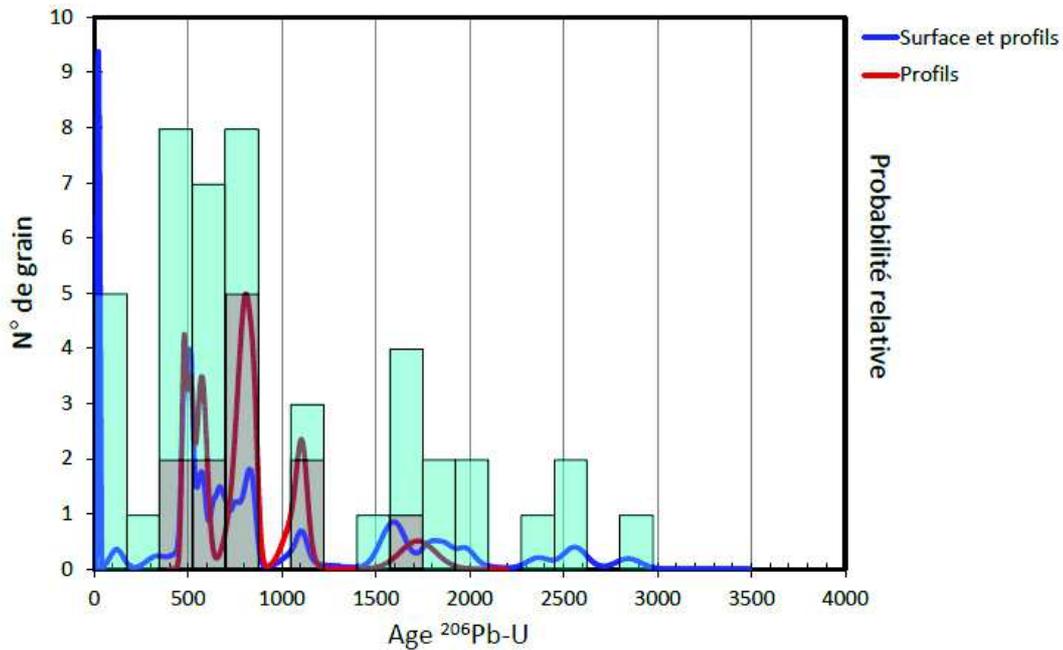


Figure 6.20 Répartition des âges $^{206}\text{Pb-U}$ mesurés dans les zircons de la Gandak. Les histogrammes représentent le nombre de mesures dans l'intervalle d'âge et les courbes la probabilité relative, comprise entre 0 et 1.

Les séries isotopiques de U ont été mesurées dans des profils surface-profondeur pour 18 grains de zircon issus de l'échantillon CA13 248. 6 à 8 mesures ont été réalisées par profil, ce qui correspond à une profondeur totale comprise entre 8 et 35 μm , avec une résolution verticale moyenne de 3 μm par mesure. Pour deux de ces grains, deux profils différents, appelés A et B, ont été réalisés. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 6.5 et l'ensemble des diagrammes dans la Figure 6.21.

Tous les grains analysés ont un rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) qui se situe entre 0.797 et 1.113 et un rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) compris entre 0.885 et 1.173 (Figure 6.21, Tableau 6.5). En moyenne, le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) est à l'équilibre, i.e. 0.994 et alors que ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) est en déséquilibre i.e. 0.976. En effet, uniquement 4% des mesures montrent un déséquilibre significatif en ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), avec, principalement, un rapport d'activité supérieur à 1 entre 3 et 6 μm de profondeur (zircon 8, 22 et 25 - Figure 6.21, Tableau 6.5). Au contraire, presque 20% des mesures affichent un rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) significativement inférieur à 1, surtout dans les premiers 10 μm de profondeur (zircon 2-A, 8, 9-A, 24, G et L - Figure 6.21, Tableau 6.5). Uniquement au sein du zircon L on observe une tendance systématique tout le long du profil, avec une augmentation significative des rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) depuis le cœur vers la surface du grain, accompagné d'un rapport ($^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$) toujours inférieur à l'équilibre.

Même si, au vue de l'erreur attribuée à chaque mesure (cf. section 3.1 du présent chapitre), la majorité des profils présentent des rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th à l'équilibre, on peut tout de même distinguer une variabilité importante du rapport mesuré dans des nombreux profils. En effet, uniquement 6 profils sur 20 montrent des rapports ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) et ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)

constants et proches de l'équilibre, i.e. zircon 2-B, 6, 10, 11, 14 et 21 (Figure 6.21, Tableau 6.5). Parmi les autres grains, le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) présente des valeurs supérieures à l'équilibre à la surface de certains profils, comme par exemple pour le zircon 15. Ce déséquilibre est cohérent avec les variations significatives observées sur les profils 8, 22 et 25, i.e. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1. Au contraire, le rapport ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) est souvent inférieur à 1, en particulier pour 9 profils sur 20, i.e. zircon 2-A, 3, 9-B, 12, 15, 24, 25, G et L (Figure 6.21, Tableau 6.5). De nouveau cette tendance concorde avec la variabilité observée dans de nombreux autres profils, i.e. ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) < 1.

A l'exception des profils 2-A, 9-A, 24, L et C, l'ensemble des grains de zircon analysés affiche des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ très appauvris à la surface du grain, alors que les variations sont moins prononcées dans le reste du profil (Figure 6.21, Tableau 6.5). Si cette tendance affecte la plupart des échantillons, il est important de remarquer que les rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ne varient pas de manière identique au sein d'un profil. En effet, c'est surtout le rapport $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ qui présente la variabilité la plus importante, même si la tendance inverse est aussi présente pour un nombre limité d'échantillons, i.e. les profils 9-B et 10. La forte diminution des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ à la surface des grains peut s'expliquer par l'observation en détail de l'évolution des signaux ^{238}UO , ^{232}ThO et ^{206}Pb au cours des cycles de mesure. En effet, ces derniers présentent un appauvrissement systématique en ^{232}ThO et ^{206}Pb par rapport à ^{238}U à la surface du grain, parfois aussi couplé à un enrichissement en ^{238}U (Figure 6.22). L'évolution des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{238}\text{UO}/^{232}\text{ThO}$ indique ainsi une mobilité préférentielle de Pb et Th, appauvris à la surface des minéraux.

Il est intéressant de remarquer qu'à la fois les rapports d'activité $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ et les rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ des deux profils réalisés sur un même grain, i.e. zircon 2 et 9, ne présentent pas les mêmes caractéristiques. Par exemple, le profil 2-A présente un rapport $^{230}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ inférieur à l'équilibre à la surface du grain, alors que ce n'est pas le cas pour 2-B. De manière similaire, le profil 9-B montre une variation importante des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ entre 3 et 6 μm , qui n'est pas présente dans le profil 9-A (Figure 6.21, Tableau 6.5).

Pour résumer, au sein de la population de zircons, on retrouve à la fois des profils $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$ à l'équilibre et des profils appauvris en ^{230}Th , i.e. ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) < 1, en particulier à la surface du grain. Cette observation concorde avec la valeur mesurée pour la fraction de zircon analysée par MC-ICP-MS, qui est inférieur à 1 (cf. partie A du chapitre 6). Une minorité de grains montrent aussi un enrichissement en ^{234}U à la surface, i.e. ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) > 1.

L'évolution des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ est assez homogène pour l'ensemble des minéraux analysés, et indique une perte préférentielle de Th et de Pb à la surface des grains.

Tableau 6.5 Variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th des profils surface-profondeur dans des grains de zircon et profondeur totale du profil réalisé. Les rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1.

En gris, quelques mesures non retenues.

Echantillon et date	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	1σ	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	1σ	$^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	Profondeur mesure μm
20/01/2015									
Z_G@1	0.991	0.050	0.914	0.035	3.29E-02	3E-03	3.46E-02	4E-03	34
Z_G@2	0.996	0.061	0.850	0.036	1.50E-01	5E-03	1.13E-01	2E-03	
Z_G@3	1.034	0.064	0.797	0.034	1.96E-01	3E-03	1.10E-01	9E-04	
Z_G@4	1.054	0.058	0.973	0.126	2.73E-01	8E-03	1.15E-01	1E-03	
Z_G@5	1.063	0.060	1.009	0.130	3.80E-01	6E-03	1.40E-01	9E-04	
Z_G@6	1.040	0.061	0.962	0.127	4.53E-01	4E-03	1.55E-01	1E-03	
Z_G@7	1.000	0.054	1.000	0.130	4.62E-01	2E-03	1.46E-01	2E-03	
20/01/2015									
Z_L@1	0.885	0.061	0.798	0.040	2.12E-02	2E-03	5.56E-02	7E-04	28
Z_L@2	0.904	0.061	0.829	0.033	6.00E-02	2E-03	6.51E-02	4E-04	
Z_L@3	0.949	0.068	0.836	0.034	1.20E-01	5E-03	6.47E-02	4E-04	
Z_L@4	0.973	0.072	0.856	0.131	2.54E-01	6E-03	7.18E-02	6E-04	
Z_L@5	1.006	0.080	1.026	0.158	3.61E-01	9E-03	7.75E-02	8E-04	
Z_L@6	0.951	0.074	0.847	0.126	4.33E-01	1E-03	8.21E-02	6E-04	
Z_L@7	1.008	0.086	0.933	0.151	4.40E-01	2E-03	7.93E-02	6E-04	
Z_L@8	1.000	0.098	1.000	0.148	4.62E-01	3E-03	7.45E-02	8E-04	
23/01/2015									
Z_C@1	0.942	0.067	1.072	0.037	2.16E-02	8E-04	5.54E-02	4E-04	24
Z_C@2	1.061	0.085	0.999	0.043	3.27E-02	8E-04	5.71E-02	5E-04	
Z_C@3	1.023	0.063	1.113	0.050	3.85E-02	3E-04	5.85E-02	5E-04	
Z_C@4	1.106	0.069	1.019	0.034	4.67E-02	8E-04	6.02E-02	4E-04	
Z_C@5	1.040	0.078	0.973	0.044	6.79E-02	3E-03	5.94E-02	4E-04	
Z_C@6	1.000	0.055	1.000	0.054	1.34E-01	4E-03	5.78E-02	3E-04	
07/04/2015									
Z_2A@1	0.962	0.091	0.936	0.064	8.52E-03	3E-04	4.94E-03	3E-04	15
Z_2A@2	0.958	0.092	0.891	0.059	9.52E-03	3E-04	5.48E-03	3E-04	
Z_2A@3	0.958	0.103	0.931	0.067	6.01E-02	7E-03	1.90E-02	1E-03	
Z_2A@4	0.949	0.097	0.970	0.064	2.13E-01	1E-02	2.99E-02	2E-03	
Z_2A@5	0.995	0.104	1.003	0.078	3.20E-01	5E-03	2.82E-02	1E-03	
Z_2A@6	1.000	0.106	1.000	0.082	3.52E-01	3E-03	2.73E-02	1E-03	
08/04/2015									
Z_2B@1	0.966	0.096	1.011	0.071	7.67E-03	2E-04	1.65E-02	9E-04	16
Z_2B@2	0.977	0.094	1.015	0.066	1.84E-02	3E-03	4.08E-02	2E-03	
Z_2B@3	0.987	0.100	1.041	0.071	2.77E-02	1E-03	4.25E-02	2E-03	
Z_2B@4	0.974	0.097	1.007	0.069	2.46E-02	6E-04	4.04E-02	2E-03	
Z_2B@5	0.965	0.098	0.975	0.069	2.78E-02	3E-04	3.83E-02	2E-03	
Z_2B@6	1.000	0.107	1.000	0.068	2.60E-02	4E-04	3.86E-02	2E-03	
08/04/2015									
Z_3@1	0.928	0.099	0.954	0.072	4.94E-03	4E-04	9.77E-03	5E-04	16
Z_3@2	0.932	0.101	1.008	0.068	1.85E-02	4E-04	6.14E-02	3E-03	
Z_3@3	0.963	0.109	0.990	0.074	2.28E-02	3E-04	9.45E-02	5E-03	
Z_3@4	1.000	0.122	1.000	0.071	2.18E-02	2E-04	1.04E-01	5E-03	
Z_3@5					<i>Bruit de fond très important (> 20% du signal en ^{234}U)</i>				
11/04/2015									
Z_6@1	0.966	0.092	0.962	0.053	1.21E-02	2E-03	1.13E-02	1E-03	12
Z_6@2	0.985	0.087	0.950	0.054	3.61E-02	4E-03	2.08E-02	2E-03	
Z_6@3	1.015	0.093	0.965	0.051	1.08E-01	1E-02	5.82E-02	6E-03	
Z_6@4	1.024	0.091	0.999	0.055	2.70E-01	1E-02	6.84E-02	6E-03	
Z_6@5	1.025	0.091	0.981	0.055	2.31E-01	7E-03	7.48E-02	7E-03	
Z_6@6	1.000	0.089	1.000	0.053	1.89E-01	3E-03	7.53E-02	7E-03	
11/04/2015									
Z_8@1	1.045	0.087	0.941	0.051	4.65E-02	2E-02	6.86E-03	7E-04	16
Z_8@2	1.113	0.090	1.000	0.050	1.15E+00	1E-01	4.52E-02	4E-03	
Z_8@3	1.046	0.087	1.008	0.054	1.75E+00	2E-02	6.51E-02	6E-03	
Z_8@4	0.996	0.085	0.945	0.053	1.62E+00	2E-02	6.12E-02	6E-03	

Partie B : étude *in situ* des minéraux de zircon et de monazite

Echantillon et date	(²³⁴ U/ ²³⁸ U)	1σ	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U)	1σ	²³² ThO/ ²³⁸ UO	1σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	1σ	Profondeur mesure μm
Z_8@5	1.041	0.110	0.977	0.060	1.22E+00	2E-02	5.15E-02	5E-03	
Z_8@6	1.000	0.084	1.000	0.063	1.10E+00	1E-02	4.32E-02	4E-03	
11/04/2015									
Z_9A@1	0.923	0.081	0.975	0.049	2.38E-01	2E-02	7.64E-02	7E-03	30
Z_9A@2	0.909	0.096	0.958	0.059	2.79E-01	4E-03	7.65E-02	7E-03	
Z_9A@3	0.966	0.104	0.912	0.053	3.22E-01	5E-03	7.75E-02	7E-03	
Z_9A@4	0.939	0.110	0.997	0.068	3.60E-01	4E-03	7.27E-02	7E-03	
Z_9A@5	1.026	0.109	0.946	0.064	3.90E-01	4E-03	6.64E-02	6E-03	
Z_9A@6	1.000	0.104	1.000	0.070	4.03E-01	5E-03	6.08E-02	6E-03	
11/04/2015									
Z_9B@1	0.937	0.101	0.931	0.065	1.47E-01	2E-02	7.55E-02	7E-03	32
Z_9B@2	0.970	0.201	1.074	0.189	4.18E-02	1E-02	3.29E-02	4E-03	
Z_9B@3	0.947	0.101	0.925	0.084	1.57E-01	2E-02	8.28E-02	8E-03	
Z_9B@4	0.915	0.095	0.915	0.055	3.43E-01	1E-02	7.88E-02	7E-03	
Z_9B@5	0.954	0.097	0.907	0.070	4.28E-01	5E-03	7.70E-02	7E-03	
Z_9B@6	0.898	0.112	0.864	0.060	4.61E-01	8E-03	7.38E-02	7E-03	
Z_9B@7	0.885	0.099	1.032	0.064	4.93E-01	5E-03	6.87E-02	7E-03	
Z_9B@8	1.000	0.124	1.000	0.078	4.50E-01	7E-03	6.40E-02	6E-03	
12/04/2015									
Z_10@1	0.994	0.080	1.057	0.081	1.04E-01	1E-02	3.74E-02	8E-03	10
Z_10@2	0.963	0.097	0.975	0.093	1.82E-01	1E-02	9.26E-02	2E-02	
Z_10@3	1.117	0.125	1.018	0.098	3.32E-01	2E-02	1.14E-01	2E-02	
Z_10@4	1.039	0.113	0.992	0.109	5.07E-01	2E-02	1.23E-01	3E-02	
Z_10@5	0.957	0.095	1.038	0.094	6.29E-01	3E-02	1.30E-01	3E-02	
Z_10@6	1.000	0.102	1.000	0.099	6.91E-01	3E-02	1.28E-01	3E-02	
12/04/2015									
Z_11@1	1.032	0.093	1.048	0.080	6.52E-02	9E-03	4.66E-02	1E-02	
Z_11@2	1.050	0.090	0.958	0.077	1.32E-01	5E-03	1.02E-01	2E-02	
Z_11@3	1.015	0.083	1.039	0.074	1.55E-01	6E-03	1.18E-01	3E-02	
Z_11@4	1.028	0.078	1.007	0.071	1.73E-01	7E-03	1.33E-01	3E-02	
Z_11@5	0.990	0.079	1.016	0.072	1.91E-01	6E-03	1.32E-01	3E-02	
Z_11@6	1.000	0.079	1.000	0.074	1.99E-01	6E-03	1.26E-01	3E-02	
12/04/2015									
Z_12@1	0.967	0.135	1.062	0.119	3.42E-01	4E-02	1.45E-01	3E-02	
Z_12@2	0.925	0.103	0.905	0.101	5.03E-01	2E-02	1.67E-01	4E-02	
Z_12@3	0.953	0.123	0.992	0.097	5.27E-01	2E-02	1.67E-01	4E-02	
Z_12@4	0.980	0.103	0.938	0.092	5.61E-01	2E-02	1.66E-01	4E-02	
Z_12@5	0.991	0.104	0.902	0.106	5.71E-01	2E-02	1.67E-01	4E-02	
Z_12@6	1.000	0.112	1.000	0.095	5.73E-01	2E-02	1.69E-01	4E-02	
12/04/2015									
Z_13@1	0.943	0.121	1.098	0.102	1.37E-02	2E-03	1.19E-02	3E-03	
Z_13@2	0.921	0.118	1.025	0.123	8.07E-02	8E-03	3.76E-02	8E-03	
Z_13@3	0.936	0.125	0.916	0.101	1.10E-01	4E-03	5.24E-02	1E-02	
Z_13@4	0.988	0.132	0.980	0.095	1.21E-01	5E-03	5.95E-02	1E-02	
Z_13@5	1.000	0.131	1.000	0.106	1.34E-01	5E-03	6.64E-02	1E-02	
Z_13@6									
					<i>Bruit de fond important (~10% du signal en ²³⁴U)</i>				
12/04/2015									
Z_14@1	0.968	0.085	0.961	0.091	7.50E-02	1E-02	1.96E-02	4E-03	
Z_14@2	0.979	0.093	1.002	0.090	2.78E-01	2E-02	7.70E-02	2E-02	
Z_14@3	0.937	0.103	1.009	0.095	3.75E-01	1E-02	1.03E-01	2E-02	
Z_14@4	0.989	0.090	0.953	0.088	4.06E-01	1E-02	1.08E-01	2E-02	
Z_14@5	0.926	0.093	0.976	0.084	4.23E-01	1E-02	1.09E-01	2E-02	
Z_14@6	1.000	0.084	1.000	0.093	4.36E-01	2E-02	1.10E-01	2E-02	
12/04/2015									
Z_15@1	1.171	0.196	1.018	0.156	3.08E-02	1E-02	1.52E-02	3E-03	
Z_15@2	0.923	0.119	0.943	0.104	3.13E-01	2E-02	1.29E-01	3E-02	
Z_15@3	0.941	0.103	0.942	0.104	3.34E-01	1E-02	1.41E-01	3E-02	
Z_15@4	0.974	0.105	0.965	0.110	3.45E-01	1E-02	1.45E-01	3E-02	
Z_15@5	0.960	0.106	0.955	0.113	3.65E-01	1E-02	1.45E-01	3E-02	
Z_15@6	1.000	0.107	1.000	0.111	3.95E-01	1E-02	1.43E-01	3E-02	

Echantillon et date	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	1σ	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	1σ	$^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	Profondeur mesure μm
08/04/2015									
Z_21@1	0.974	0.112	1.002	0.089	9.48E-02	3E-02	1.41E-02	8E-04	16
Z_21@2	1.026	0.113	1.003	0.075	3.81E-01	2E-02	5.59E-02	3E-03	
Z_21@3	0.988	0.115	1.028	0.084	5.70E-01	1E-02	6.53E-02	3E-03	
Z_21@4	1.000	0.132	1.000	0.071	6.22E-01	9E-03	5.40E-02	3E-03	
Z_21@5	<i>Variation importante du signal Zr₂O (> 50% par rapport aux mesures précédentes)</i>								
09/04/2015									
Z_22@1	<i>Signaux très faibles (^{230}Th et $^{234}\text{U} < 0.4$ cps)</i>				5.32E-03	6E-04	3.04E-04	4E-05	14
Z_22@2	1.173	0.112	1.082	0.183	6.66E-01	1E-01	6.39E-02	8E-03	
Z_22@3	1.031	0.069	1.079	0.073	6.55E-01	2E-02	7.40E-02	9E-03	
Z_22@4	1.076	0.076	0.963	0.079	6.23E-01	2E-02	5.79E-02	7E-03	
Z_22@5	1.143	0.073	1.067	0.078	6.73E-01	1E-02	5.04E-02	6E-03	
Z_22@6	1.000	0.083	1.000	0.118	7.08E-01	2E-02	4.73E-02	6E-03	
09/04/2015									
Z_24@1	0.940	0.064	0.895	0.063	4.14E-02	9E-03	8.56E-02	1E-02	8
Z_24@2	1.054	0.078	0.854	0.073	1.47E-01	9E-03	1.35E-01	2E-02	
Z_24@3	1.004	0.077	0.928	0.071	3.23E-01	2E-02	1.05E-01	1E-02	
Z_24@4	1.000	0.077	1.000	0.074	3.41E-01	7E-03	8.57E-02	1E-02	
09/04/2015									
Z_25@1	<i>Signaux très faibles (^{230}Th et $^{234}\text{U} < 0.4$ cps)</i>				1.79E-01	2E-02	3.49E-02	4E-03	15
Z_25@2	1.129	0.075	0.931	0.071	2.63E-01	8E-03	6.33E-02	7E-03	
Z_25@3	1.051	0.071	0.927	0.068	2.60E-01	5E-03	7.62E-02	9E-03	
Z_25@4	1.047	0.072	1.023	0.075	2.55E-01	4E-03	6.52E-02	8E-03	
Z_25@5	1.042	0.069	1.018	0.065	2.55E-01	4E-03	5.65E-02	7E-03	
Z_25@6	1.000	0.063	1.000	0.069	2.52E-01	4E-03	5.03E-02	6E-03	

Figure 6.21 (page suivante)

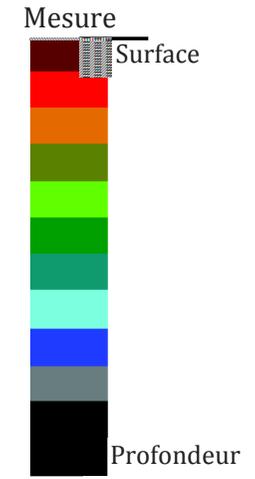
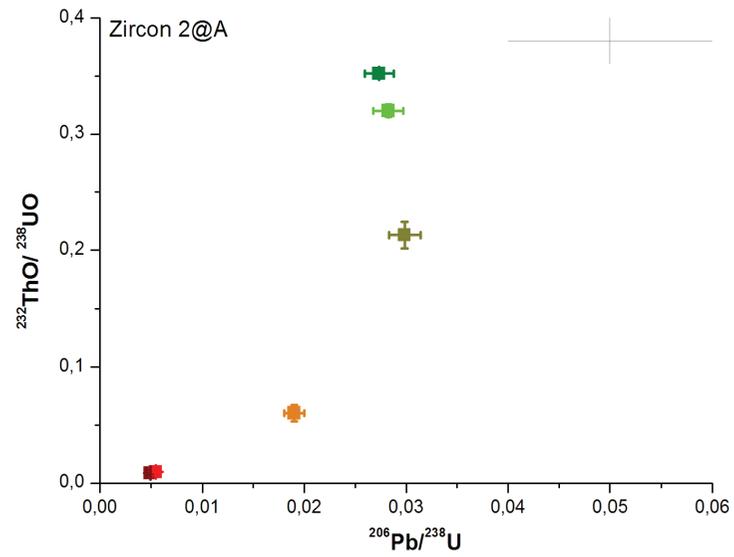
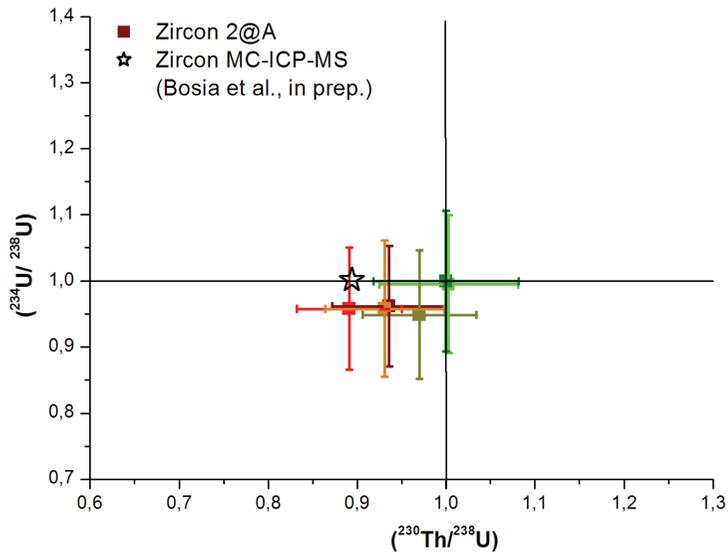
Deux diagrammes sont présentés pour chaque profil de zircon.

Le diagramme $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$: les rapports d'activité ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1. La fraction de zircon mesurée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6) est représentée.

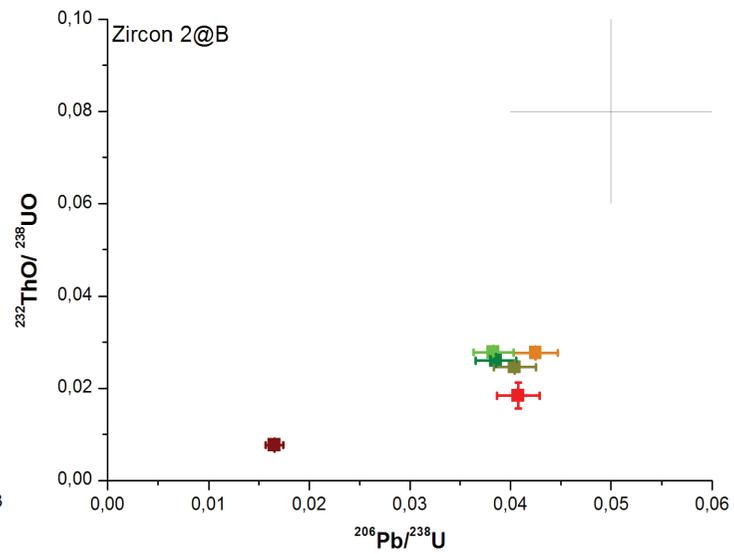
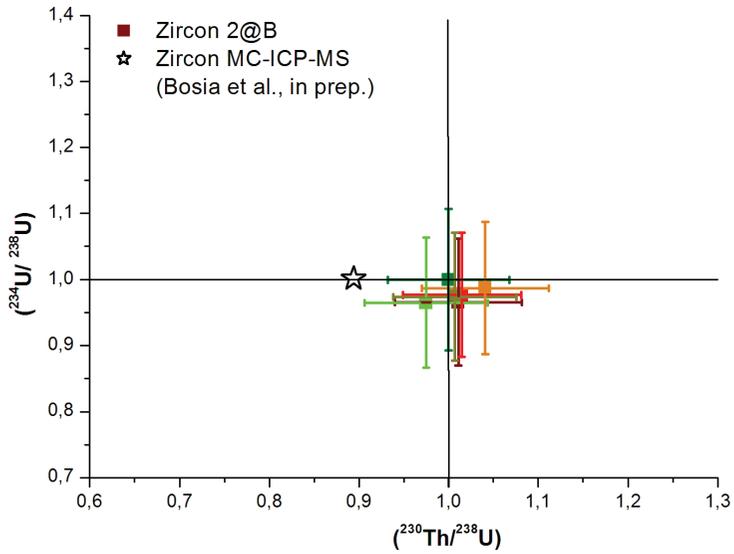
Le diagramme $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$: afin de faciliter la comparaison des profils, une unité de mesure constante est reportée par une croix (en gris) sur tous les diagrammes.

Les mesures en gris dans le Tableau 6.5 ne sont pas représentées.

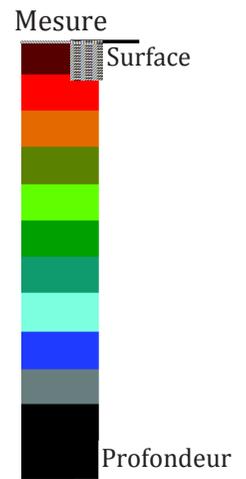
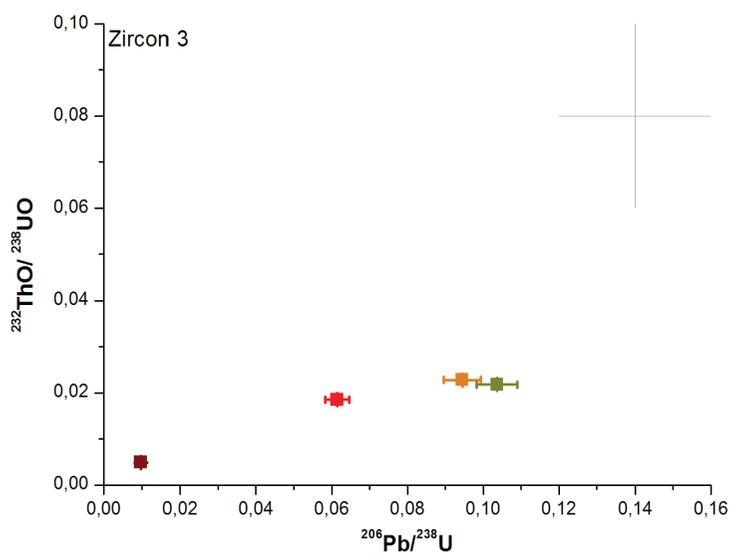
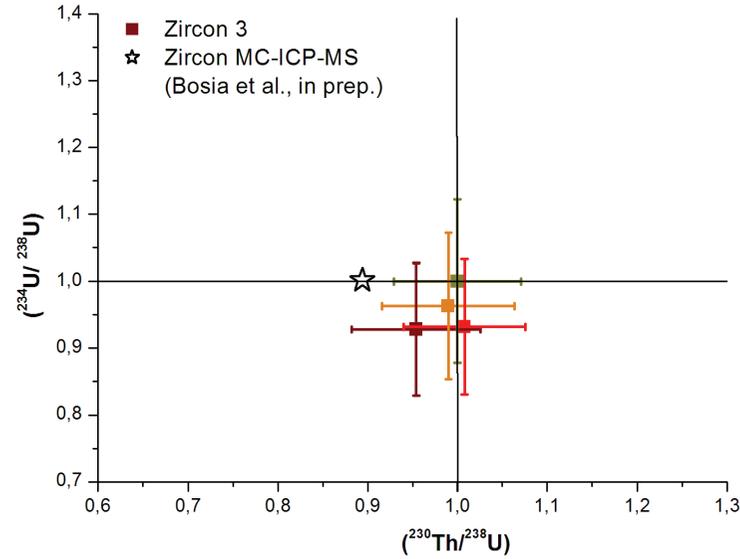
Zircon 2 - Profil A



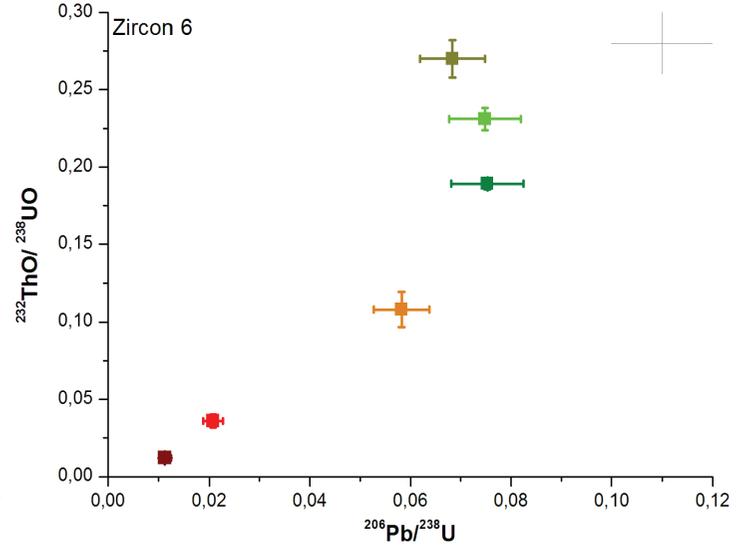
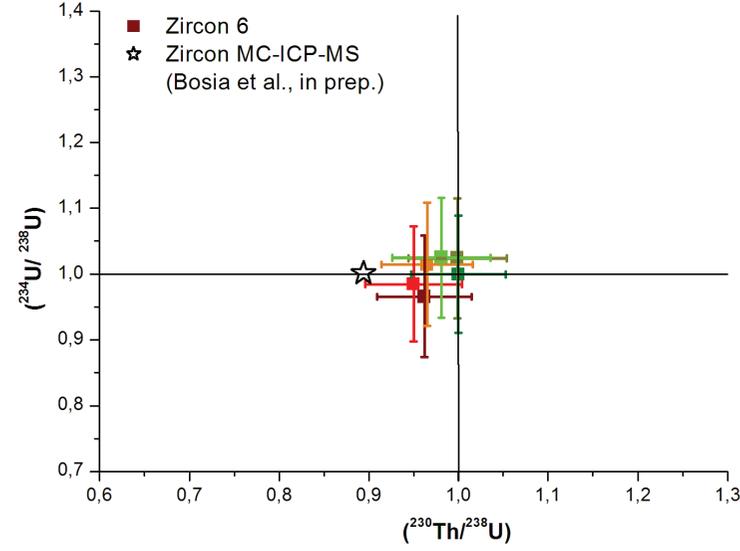
Zircon 2 - Profil B



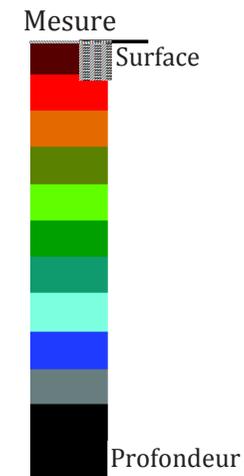
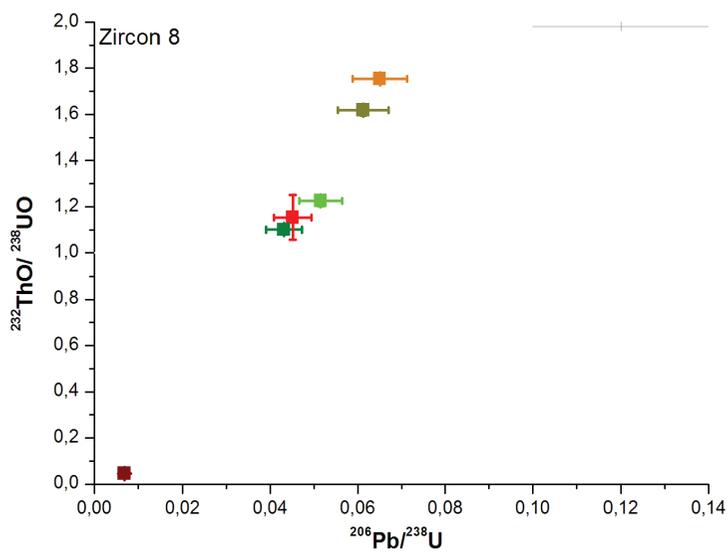
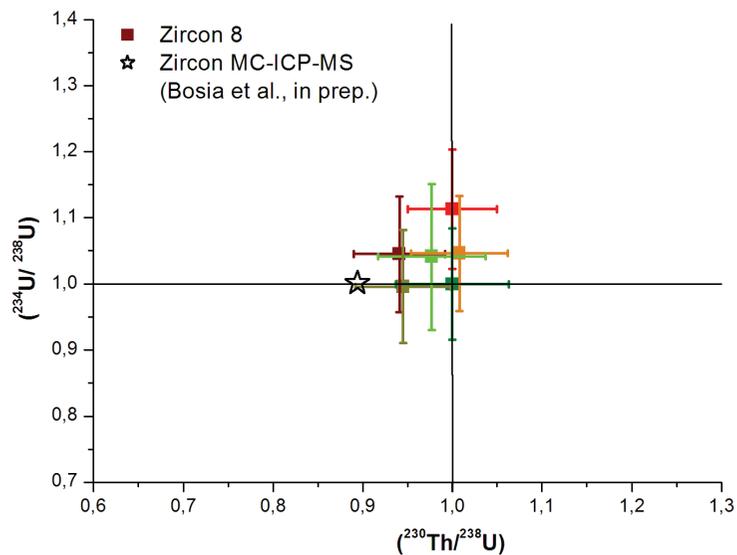
Zircon 3



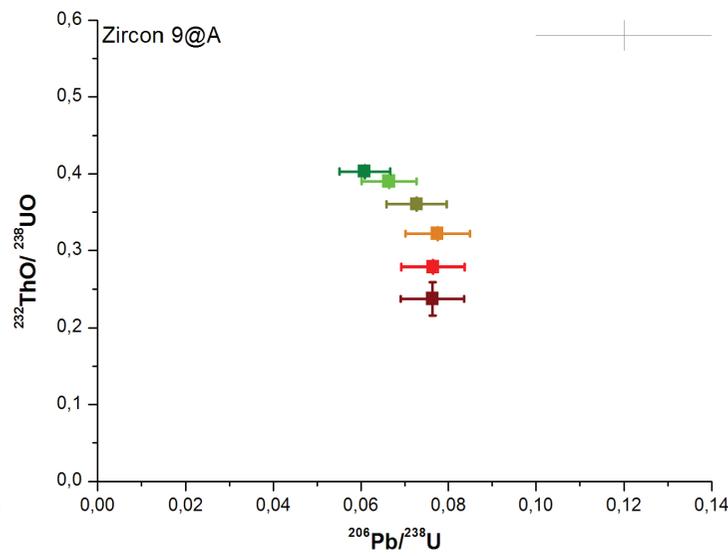
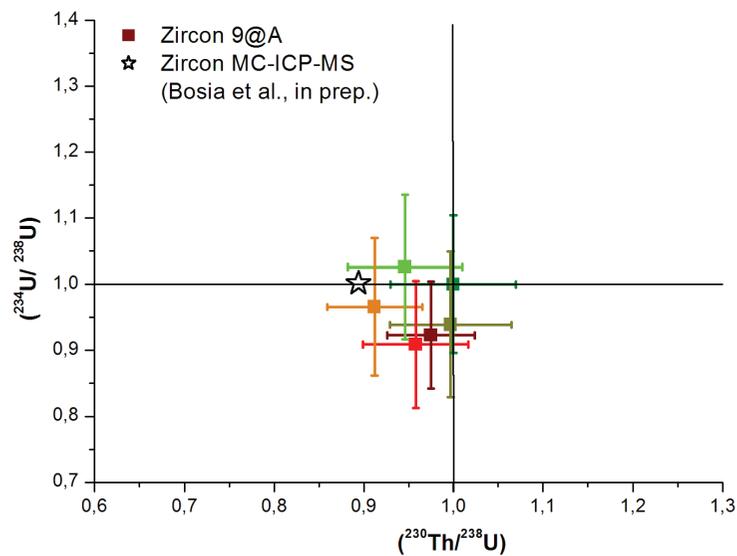
Zircon 6



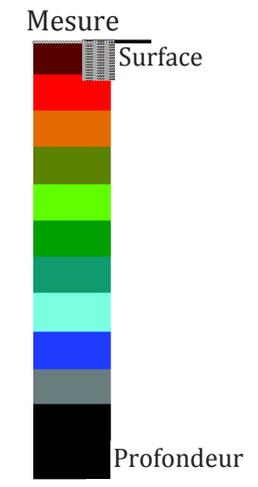
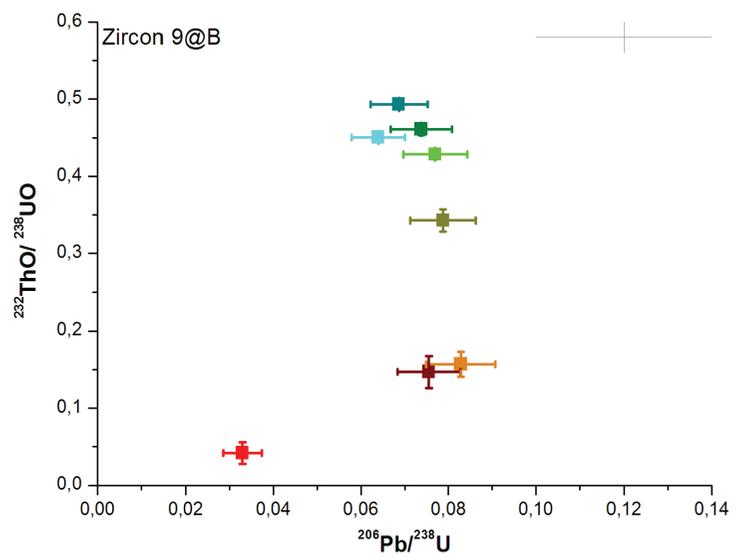
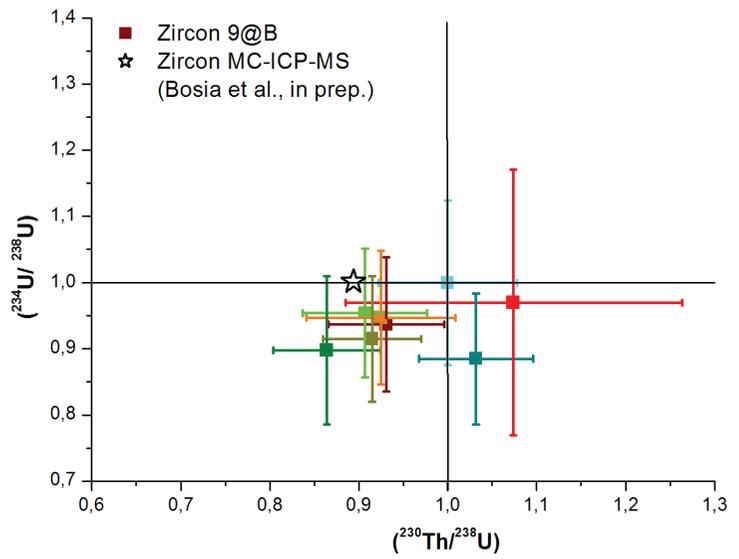
Zircon 8



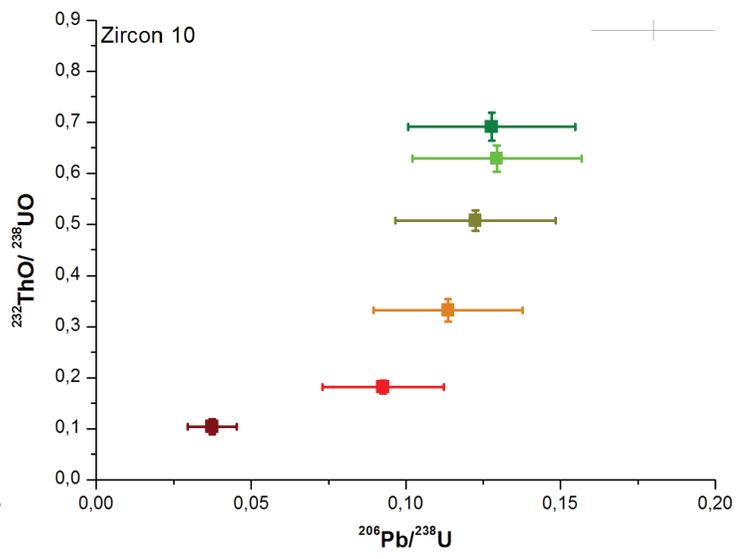
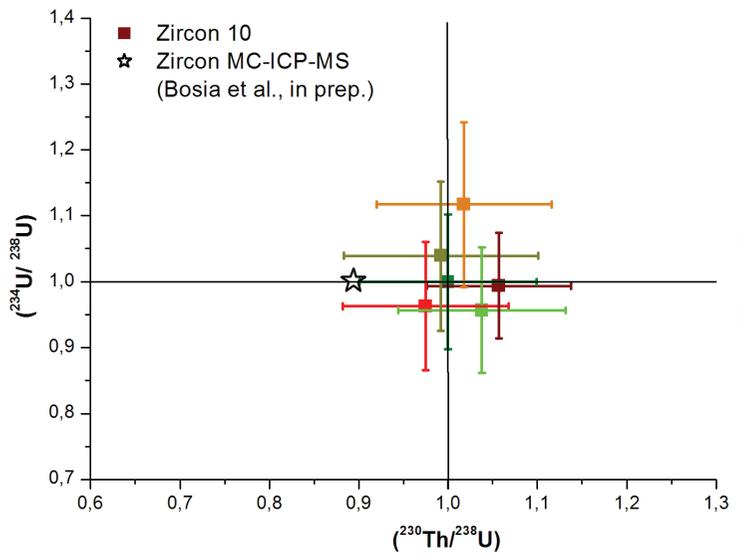
Zircon 9-A



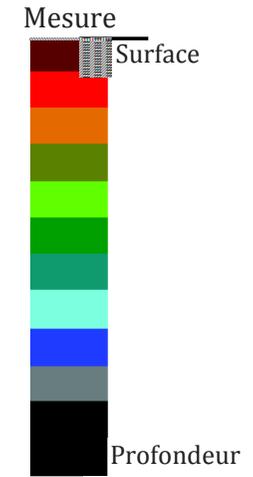
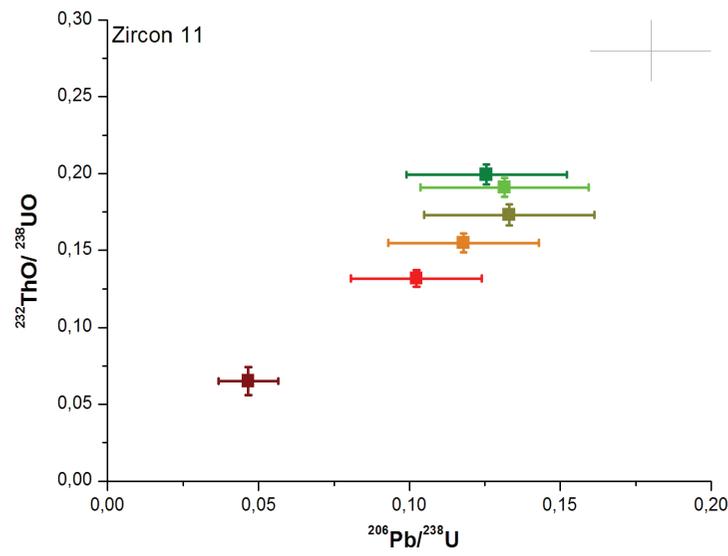
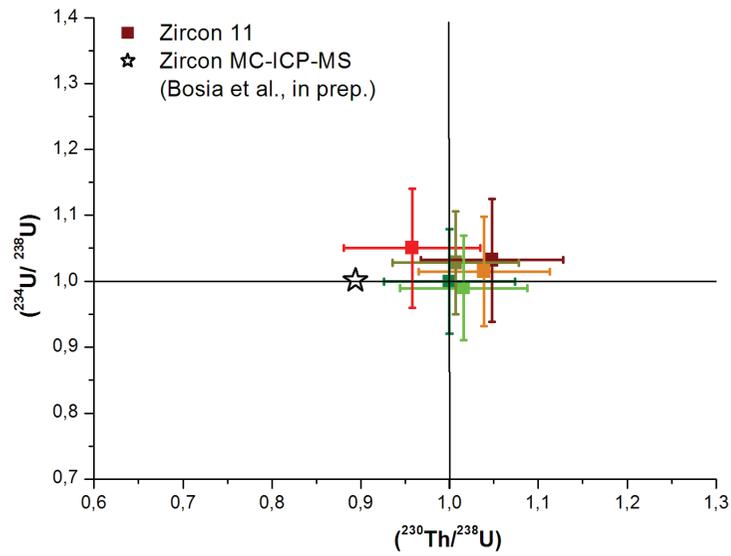
Zircon 9-B



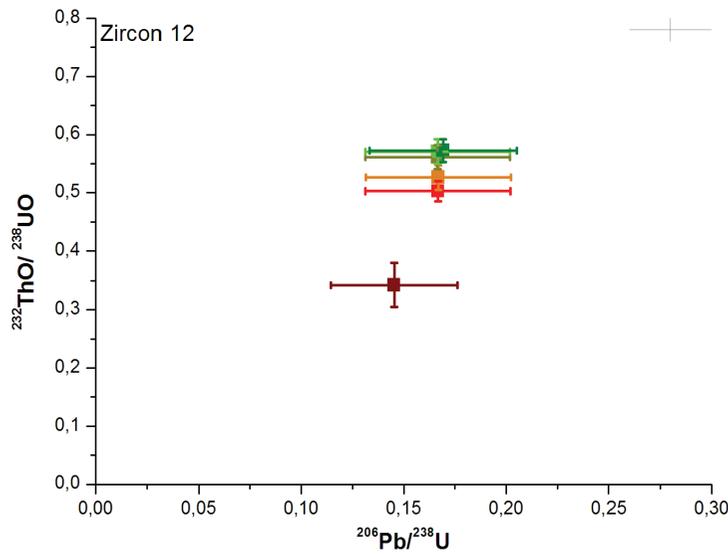
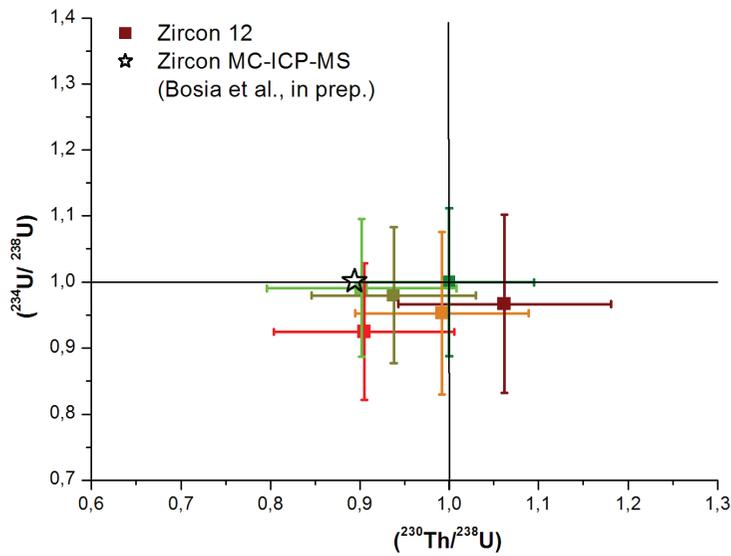
Zircon 10



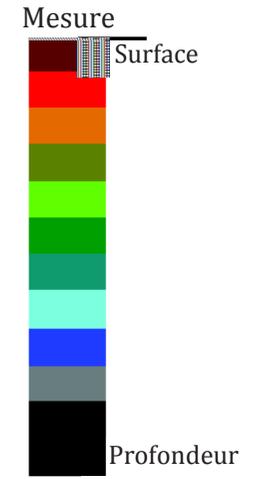
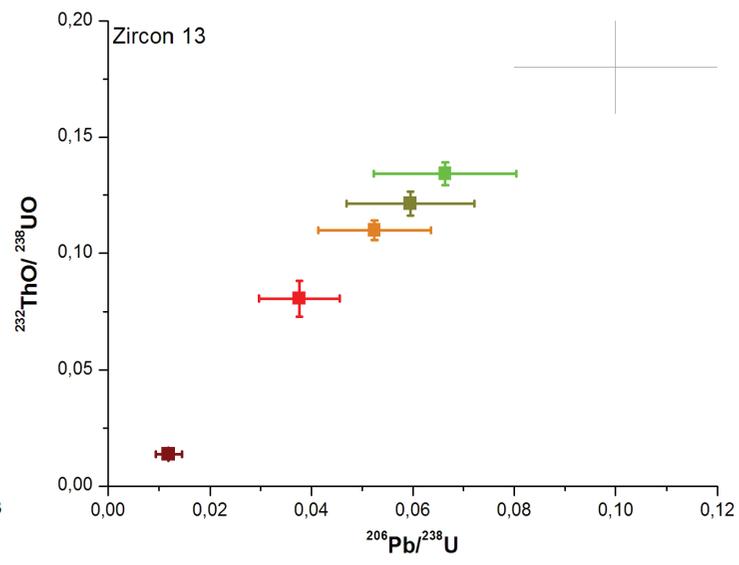
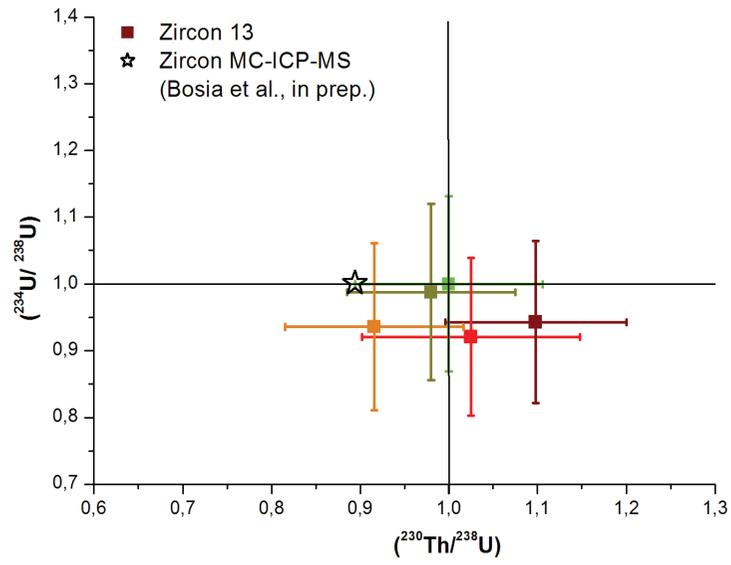
Zircon 11



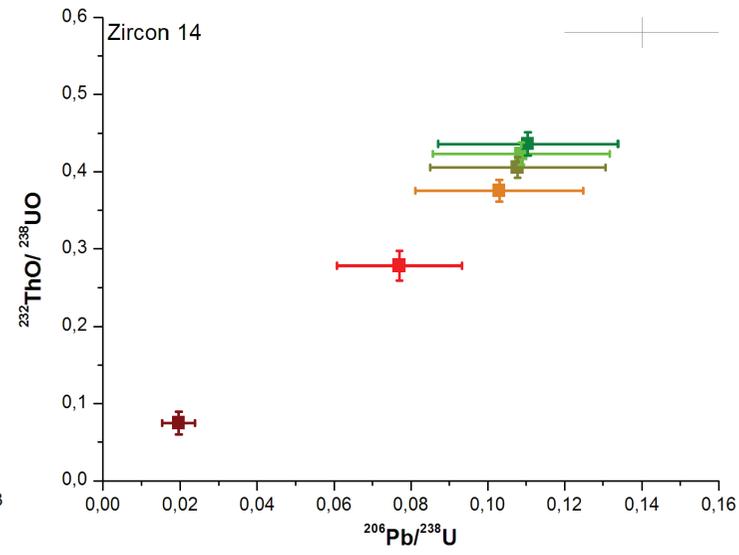
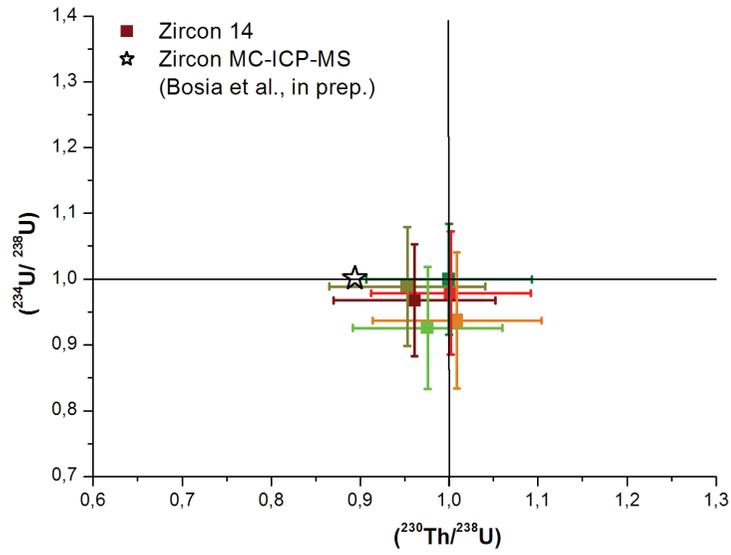
Zircon 12



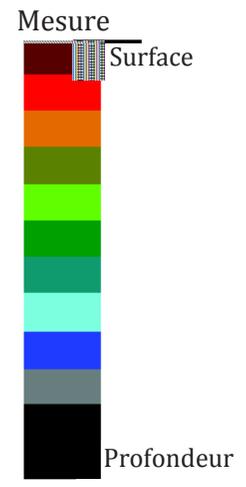
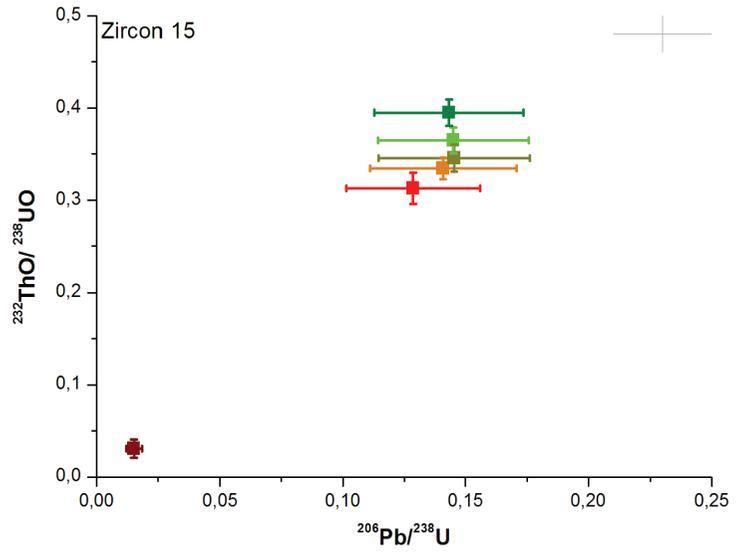
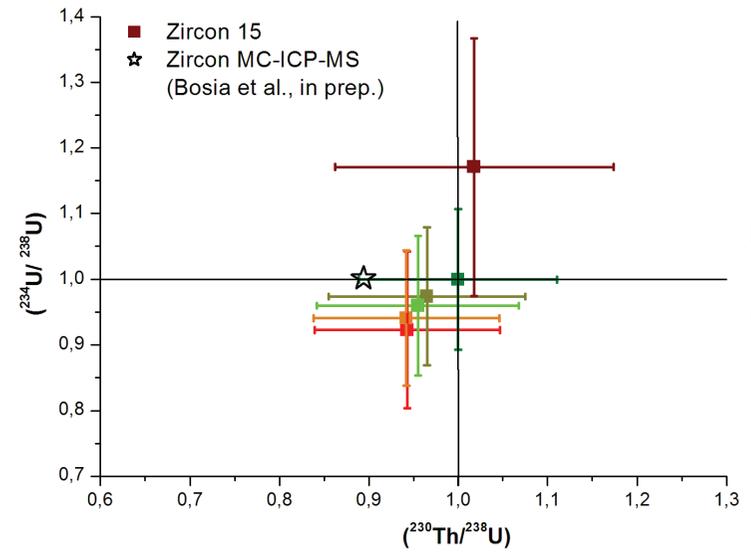
Zircon 13



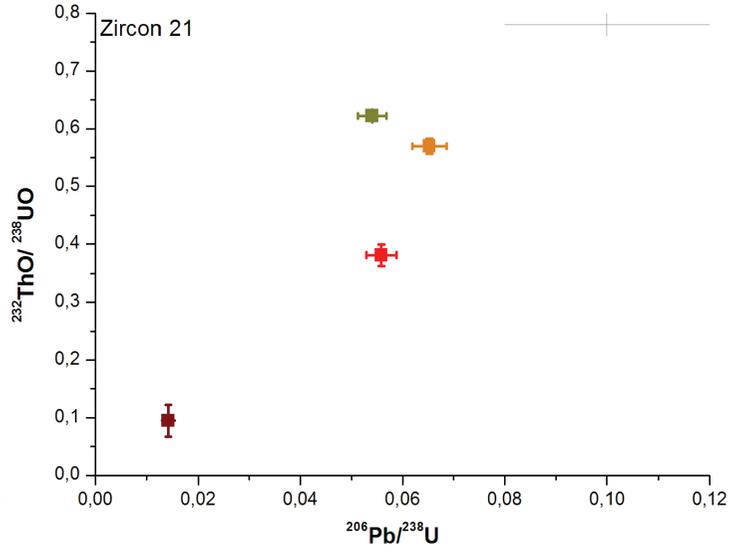
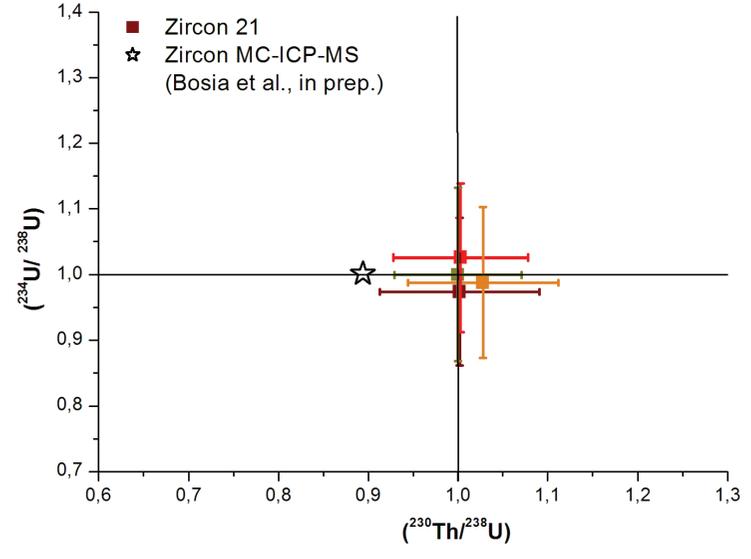
Zircon 14



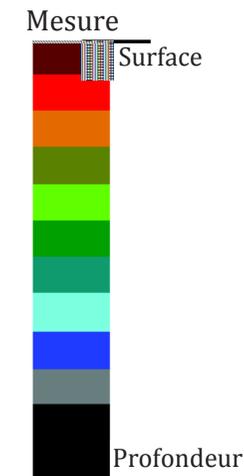
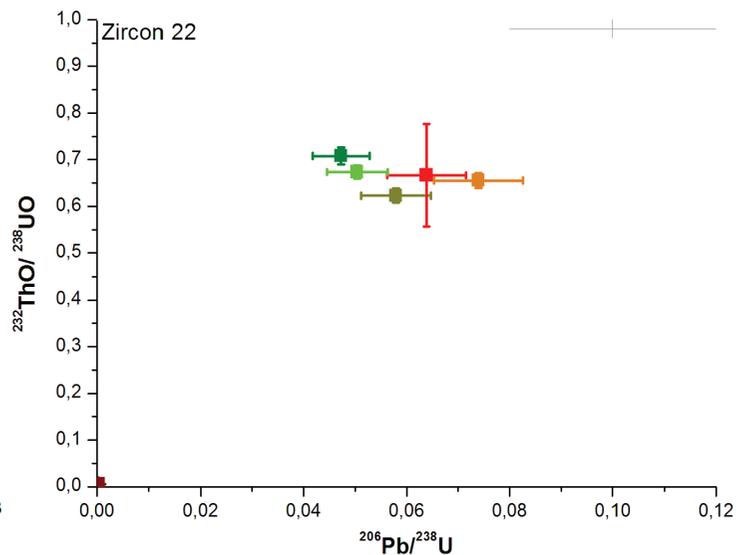
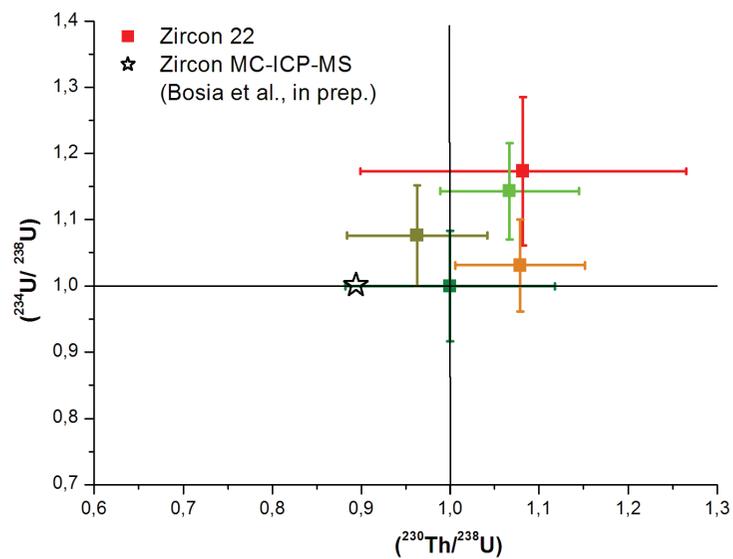
Zircon 15



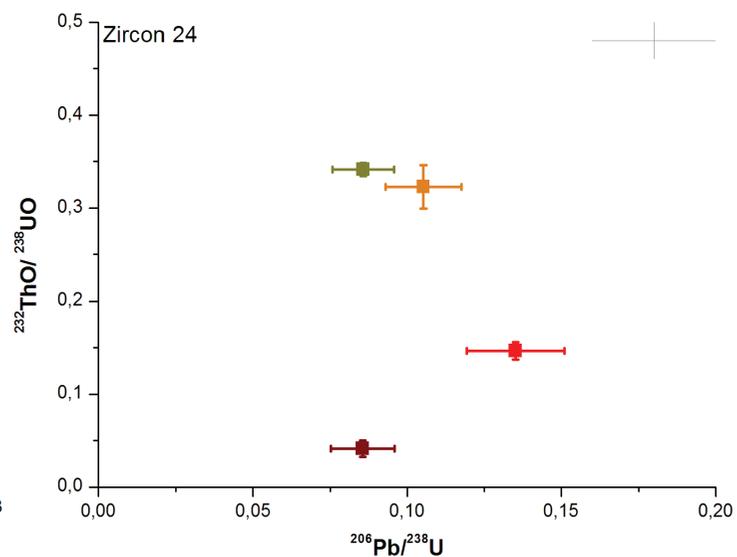
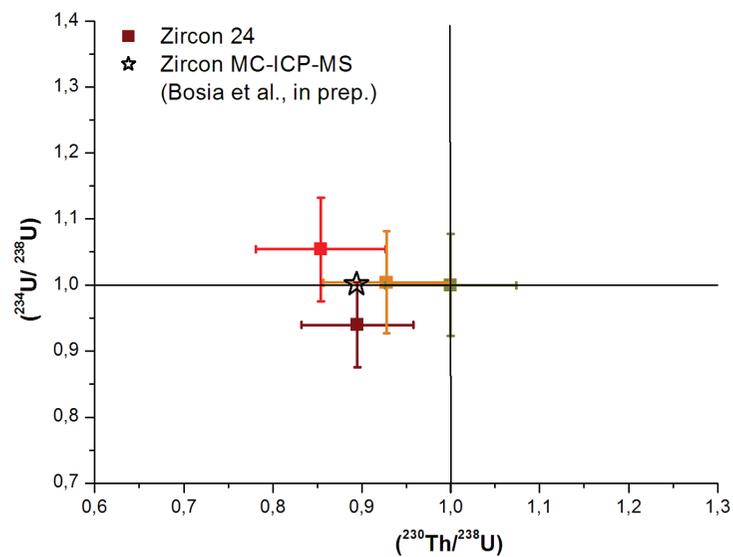
Zircon 21



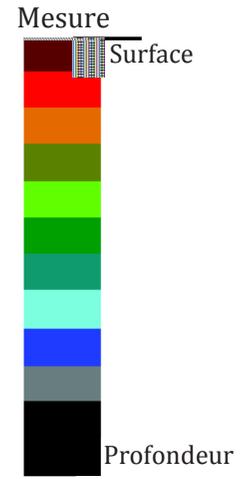
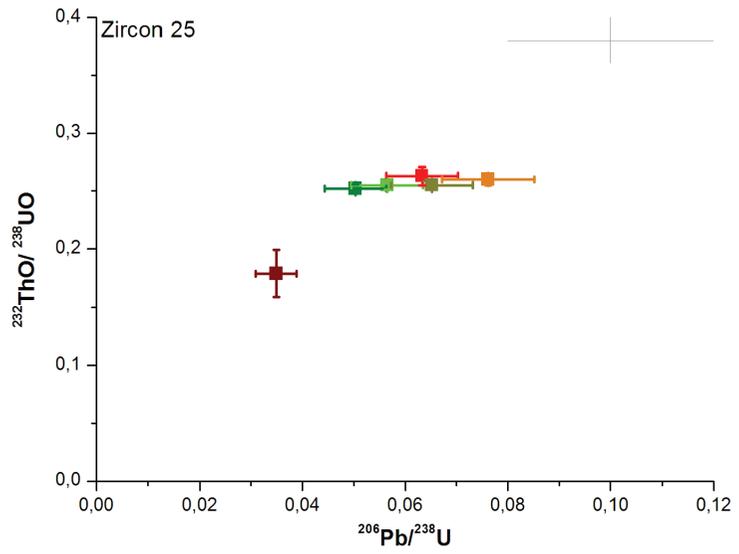
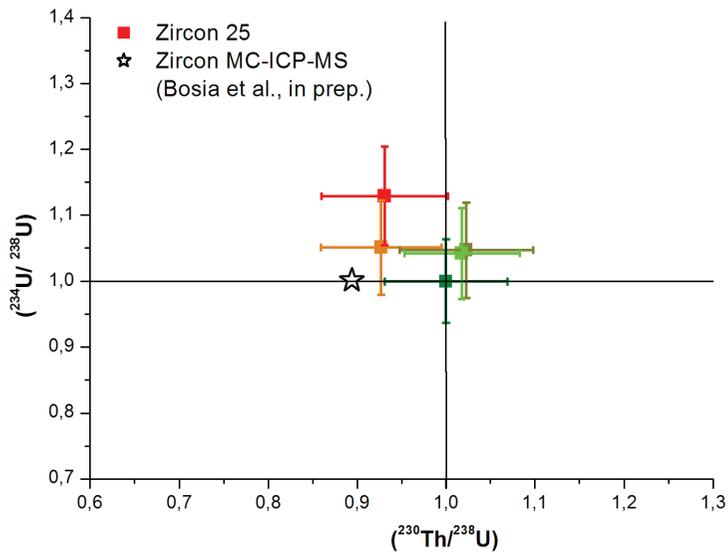
Zircon 22



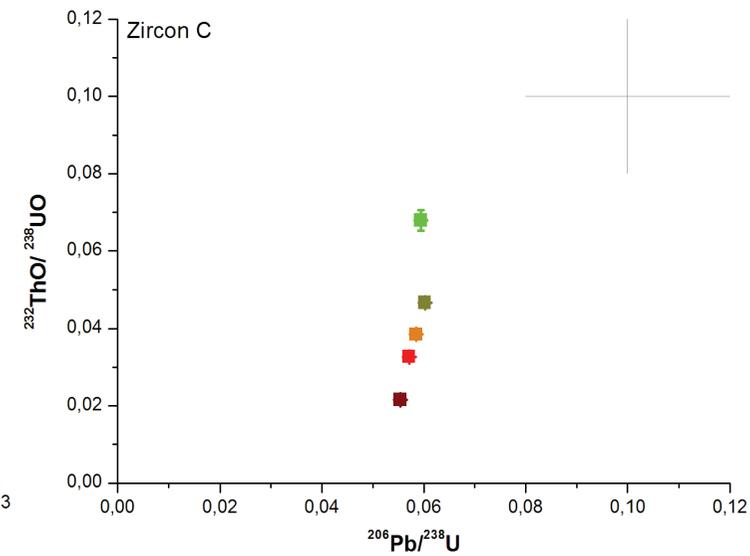
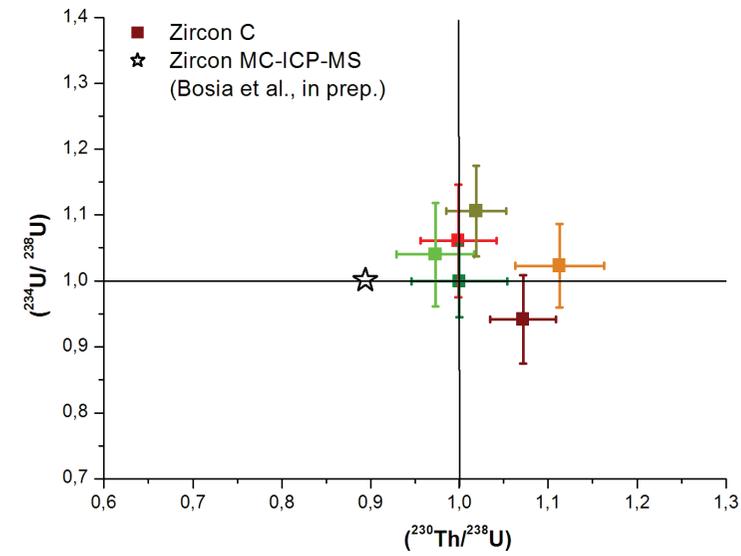
Zircon 24



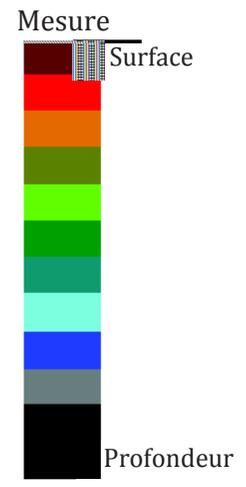
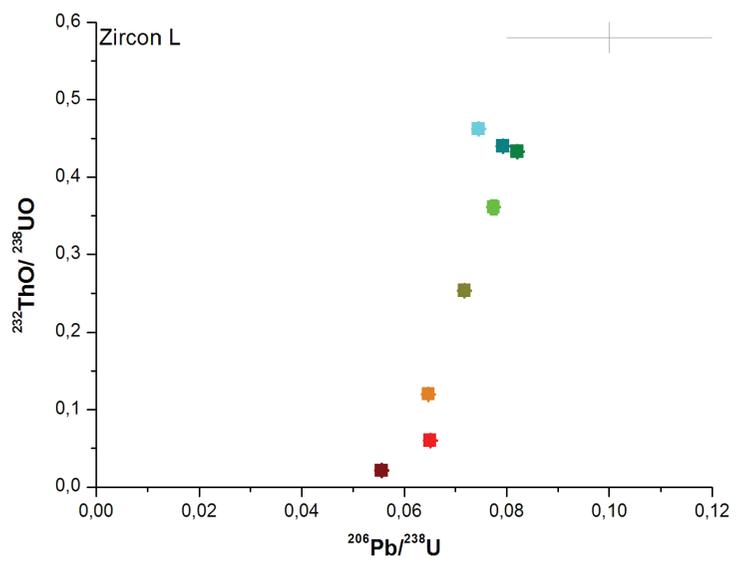
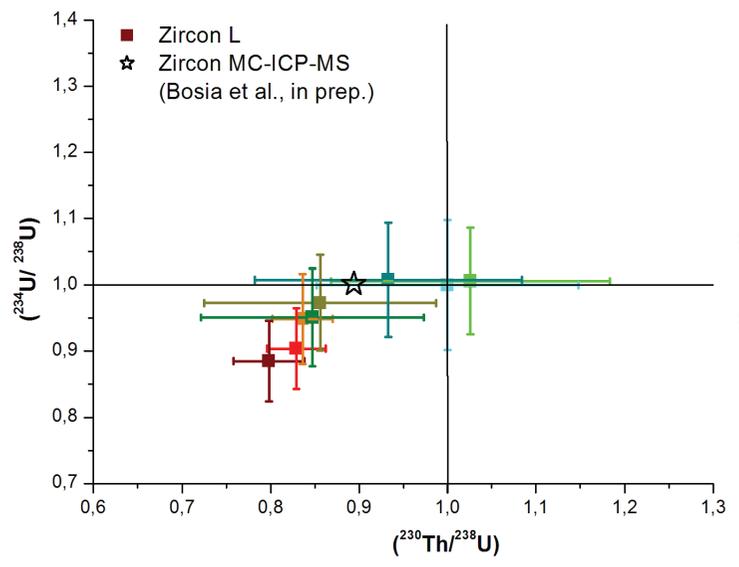
Zircon 25



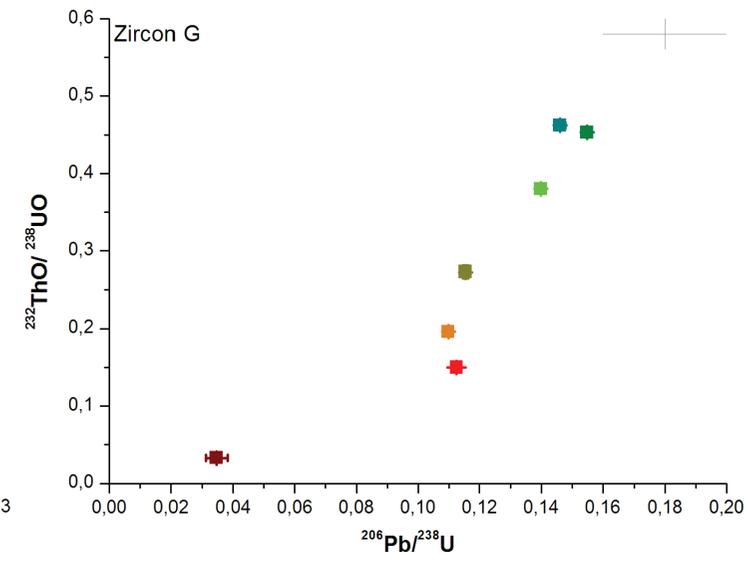
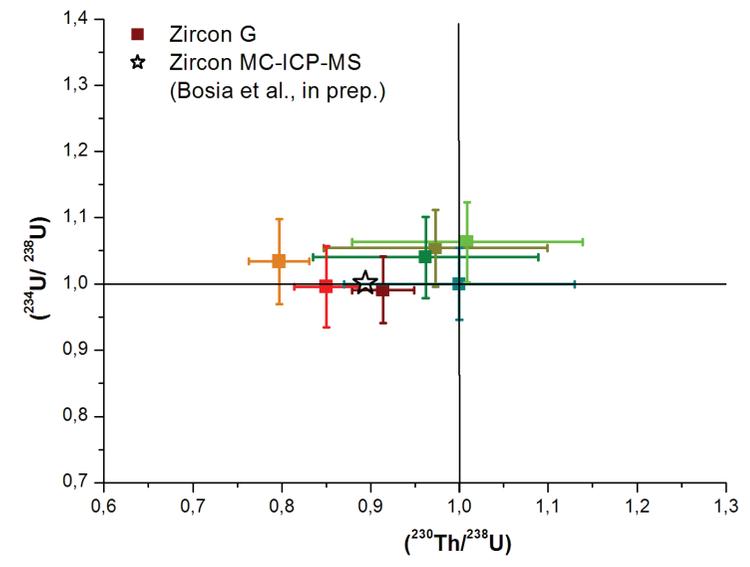
Zircon C



Zircon L



Zircon G



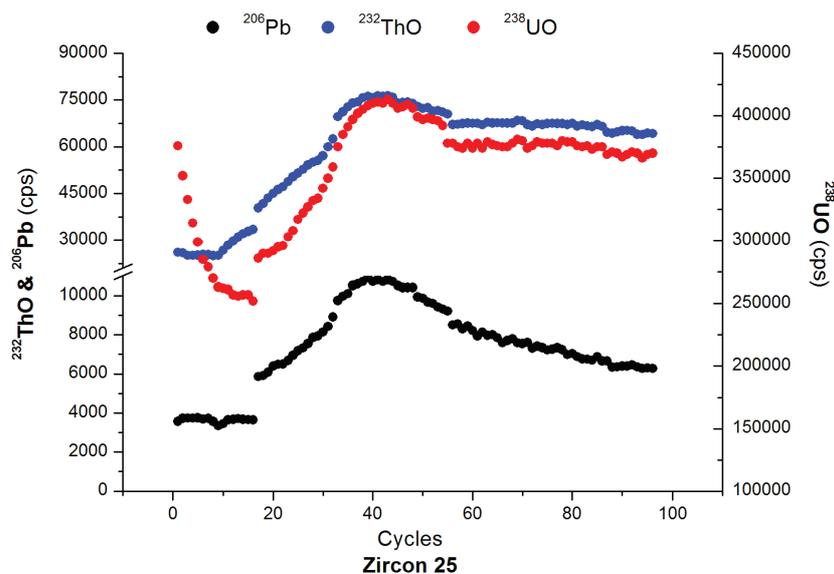


Figure 6.22 Evolution des signaux en coups par seconde au cours de 96 cycles de mesure dans le profil du zircon 25. La surface du grain présente des signaux en ^{232}ThO et ^{206}Pb plus faibles ainsi qu'un enrichissement en ^{238}UO .

3.3 Monazite

Au sein de la population de monazite isolée depuis l'échantillon CA13 248, 9 grains ont été mesurés pour les séries isotopiques de l'uranium et pour deux de ces grains, deux profils différents, i.e. A et B, ont été réalisés. Chaque profil comporte 5 à 10 mesures, pour une profondeur totale comprise entre 18 et 34 μm et une résolution verticale moyenne de 4 μm par mesure. Les résultats de ces analyses sont présentés dans le Tableau 6.6 et l'ensemble des diagrammes dans la Figure 6.23.

Pour les différents profils, les rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th sont compris entre 0.893 et 1.356 pour ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et entre 0.896 et 2.295 pour ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$). Sur la base des variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th observées, il est possible de regrouper les profils analysés en trois classes distinctes. Un premier groupe de 6 profils, i.e. M 1-A, M 1-B, M 3, M 5 et M 11, montre des rapports isotopiques constants et à l'équilibre pour l'ensemble des mesures (Figure 6.23, Tableau 6.6). Un deuxième groupe de 3 grains, i.e. M 2, M 7 et M 8, présente des rapports ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) significativement au-dessus de l'équilibre entre 0 et 4 μm de profondeur, alors que 3 autres profils, i.e. M 12, M 14-A et M 14-B, affichent la même tendance non seulement pour le rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) mais aussi pour le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) (Figure 6.23, Tableau 6.6). En complément à ce constat, l'observation des signaux bruts sur l'ensemble des cycles de mesure de ces profils montre un enrichissement très significatif en ^{230}Th à la surface, en particulier entre 0 et 0.5 μm , ainsi que, de manière moins prononcée, sur les premiers 4 à 8 μm de profondeur (Figure 6.24). Au-delà de 8 μm , les rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th sont systématiquement à l'équilibre et recoupent la valeur obtenue sur la fraction de monazite analysée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6).

La majorité des grains présente des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ constants, en particulier pour $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, ou, dans le cas du rapport $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$, qui varient de manière régulière et systématique au cours des profils (Figure 6.23, Tableau 6.6). Quelques grains font exception, comme le profil M 8, qui affiche un rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ très élevé à la surface (0-2 μm) et entre 6 et 8 μm de profondeur (Figure 6.23, Tableau 6.6), dû à un enrichissement en Pb visible par l'augmentation du signal en ^{206}Pb à ces profondeurs. De même, pour les profils M 5, 7 et 8, on observe une augmentation significative du rapport $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ à la surface, i.e. entre 0 et 4 μm sans pour autant observer un enrichissement significatif similaire à celui de ^{230}Th (Figure 6.23, Tableau 6.6). Ainsi, des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ élevés à la surface du grain seraient à attribuer à une perte plus importante de U que de Th et non pas à un mécanisme d'enrichissement. Contrairement aux autres grains, les profils réalisés sur le grain 1, i.e. M 1-A et M 1-B, montrent des variations importantes des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ au sein du profil, avec en particulier une diminution significative des rapports entre 0 et 8 μm pour le profil B (Figure 6.23, Tableau 6.6). De manière analogue aux observations faites sur les zircons, cette variabilité est à attribuer à un signal en ^{232}Th et ^{206}Pb plus appauvri à la surface du grain par rapport à ^{238}U . Cela est le cas aussi pour le profil 14-A, qui présente lui-aussi un rapport $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ plus faible à la surface du grain.

Il est intéressant de remarquer que, si les variations des rapports d'activité ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th pour les profils réalisés sur un même grain sont très similaires, cela n'est pas le cas pour les rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Figure 6.23, Tableau 6.6). En effet, à la fois pour la monazite 1 et 14, un des profils est affecté par un appauvrissement marqué en ^{232}Th , voir ^{206}Pb pour le profil 1-B, qu'on n'observe pas pour l'autre.

Pour résumer, les grains de monazite montrent des profils ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th à l'équilibre, à l'exception de la surface du grain qui présente un enrichissement préférentiel en ^{230}Th ainsi que, occasionnellement, en ^{234}U .

Les rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ne montrent pas de tendance systématique au sein des différents profils, et des phénomènes de perte à la fois pour U, Th et Pb sont visibles à la surface des grains.

Tableau 6.6 Variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th des profils surface-profondeur dans des grains de monazite et profondeur totale du profil réalisé. Les rapports d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) et ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1.

Echantillon et date	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	1σ	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	1σ	$^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	Profondeur mesure μm
20/01/2015									
M 1-A@1	0.897	0.022	0.999	0.008	4.13	0.04	0.123	0.017	20
M 1-A@2	0.914	0.018	0.987	0.009	4.58	0.02	0.277	0.021	
M 1-A@3	0.930	0.018	1.002	0.007	4.77	0.02	0.371	0.022	
M 1-A@4	0.921	0.019	1.005	0.009	5.61	0.07	0.412	0.022	
M 1-A@5	0.915	0.029	1.006	0.011	6.31	0.02	0.447	0.025	
M 1-A@6	0.958	0.025	1.012	0.010	6.51	0.02	0.475	0.026	
M 1-A@7	0.937	0.026	0.997	0.009	7.09	0.06	0.405	0.030	
M 1-A@8	0.955	0.028	1.015	0.012	7.73	0.05	0.328	0.020	
M 1-A@9	0.969	0.031	1.002	0.014	8.17	0.02	0.309	0.018	
M 1-A@10	1.000	0.033	1.000	0.017	8.27	0.01	0.289	0.017	
09/04/2015									
M 1-B@1	0.987	0.019	1.035	0.006	3.51	0.05	0.013	0.001	18
M 1-B@2	0.990	0.007	1.013	0.007	4.42	0.15	0.058	0.006	
M 1-B@3	0.982	0.012	1.009	0.009	6.92	0.28	0.152	0.014	
M 1-B@4	0.964	0.014	1.022	0.007	8.49	0.14	0.165	0.016	
M 1-B@5	1.000	0.016	1.000	0.006	8.13	0.13	0.173	0.016	
10/04/2015									
M 2@1	1.058	0.029	1.123	0.032	11.64	0.07	0.021	0.004	20
M 2@2	0.957	0.020	0.991	0.018	11.50	0.07	0.021	0.004	
M 2@3	1.044	0.026	0.998	0.014	11.32	0.06	0.021	0.004	
M 2@4	1.064	0.019	0.983	0.019	10.58	0.10	0.019	0.004	
M 2@5	1.037	0.026	0.992	0.022	10.15	0.06	0.017	0.004	
M 2@6	1.000	0.038	1.000	0.020	10.11	0.05	0.017	0.004	
11/04/2015									
M 3@1	0.966	0.022	1.017	0.011	3.89	0.12	0.013	0.002	26
M 3@2	0.945	0.019	0.981	0.009	3.32	0.06	0.017	0.002	
M 3@3	0.990	0.018	0.971	0.011	3.79	0.08	0.018	0.002	
M 3@4	0.959	0.030	0.954	0.011	4.41	0.10	0.019	0.002	
M 3@5	0.960	0.020	1.003	0.017	4.96	0.08	0.020	0.002	
M 3@6	1.000	0.039	1.000	0.011	5.33	0.08	0.021	0.002	
11/04/2015									
M 5@1	0.969	0.056	1.068	0.021	8.66	0.13	0.013	0.001	22
M 5@2	0.908	0.040	1.014	0.014	8.19	0.05	0.013	0.001	
M 5@3	0.939	0.024	0.993	0.012	8.13	0.04	0.013	0.001	
M 5@4	0.957	0.030	0.956	0.016	8.18	0.06	0.014	0.001	
M 5@5	0.991	0.060	1.005	0.015	8.26	0.05	0.014	0.001	
M 5@6	1.000	0.086	1.000	0.024	8.27	0.04	0.014	0.001	
10/04/2015									
M 7@1	0.945	0.026	1.579	0.136	5.12	0.22	0.018	0.002	26
M 7@2	0.960	0.022	1.077	0.023	4.11	0.04	0.016	0.002	
M 7@3	0.910	0.023	1.013	0.016	3.65	0.07	0.018	0.002	
M 7@4	0.952	0.020	1.036	0.010	3.35	0.02	0.019	0.002	
M 7@5	0.950	0.022	1.041	0.020	3.47	0.02	0.019	0.002	
M 7@6	1.000	0.035	1.000	0.018	3.60	0.05	0.020	0.002	
24/01/2015									
M 8@1	1.034	0.071	1.489	0.070	8.03	0.19	0.073	0.008	34
M 8@2	0.923	0.063	1.245	0.027	6.89	0.03	0.024	0.003	
M 8@3	1.038	0.028	1.086	0.024	6.50	0.03	0.019	0.002	
M 8@4	1.042	0.029	1.113	0.026	6.49	0.02	0.065	0.001	
M 8@5	0.992	0.022	0.962	0.017	6.31	0.01	0.026	0.001	
M 8@6	1.056	0.040	0.938	0.015	6.63	0.05	0.024	0.001	
M 8@7	0.988	0.030	1.023	0.013	6.93	0.01	0.025	0.000	
M 8@8	1.079	0.033	1.023	0.018	7.09	0.02	0.026	0.000	
M 8@9	1.044	0.028	1.041	0.018	7.24	0.01	0.026	0.000	
M 8@10	1.000	0.041	1.000	0.016	7.36	0.01	0.026	0.000	

Echantillon et date	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	1σ	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	1σ	$^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	Profondeur mesure μm
24/01/2015									
M 11@1	0.940	0.051	0.896	0.018	11.04	0.02	0.021	0.000	30
M 11@2	0.899	0.023	0.951	0.018	10.92	0.02	0.021	0.000	
M 11@3	0.893	0.032	0.972	0.015	10.83	0.02	0.020	0.000	
M 11@4	0.914	0.047	0.903	0.024	10.81	0.02	0.020	0.000	
M 11@5	0.955	0.035	0.940	0.028	10.75	0.02	0.020	0.000	
M 11@6	0.925	0.057	0.937	0.028	10.94	0.01	0.021	0.000	
M 11@7	0.899	0.046	0.955	0.019	11.19	0.02	0.018	0.000	
M 11@8	0.899	0.060	0.963	0.031	11.35	0.02	0.023	0.000	
M 11@9	0.944	0.051	0.944	0.028	11.11	0.02	0.022	0.000	
M 11@10	0.918	0.058	0.953	0.026	11.34	0.02	0.022	0.000	
M 11@11	0.921	0.050	0.993	0.029	11.45	0.02	0.019	0.000	
M 11@12	1.000	0.056	1.000	0.027	11.58	0.02	0.020	0.000	
11/04/2015									
M 12@1	1.128	0.049	1.758	0.161	22.00	0.15	0.015	0.001	30
M 12@2	1.356	0.069	1.162	0.023	22.03	0.15	0.015	0.001	
M 12@3	1.147	0.101	1.021	0.022	22.18	0.14	0.015	0.001	
M 12@4	1.048	0.047	1.008	0.020	22.08	0.16	0.015	0.001	
M 12@5	0.967	0.054	0.975	0.016	22.24	0.15	0.015	0.001	
M 12@6	1.000	0.035	1.000	0.022	22.35	0.13	0.014	0.001	
20/01/2015									
M 14-A@1	1.164	0.035	2.295	0.117	10.04	0.10	0.035	0.000	30
M 14-A@2	1.010	0.040	1.366	0.034	10.69	0.03	0.033	0.000	
M 14-A@3	1.035	0.041	1.198	0.018	11.11	0.04	0.032	0.000	
M 14-A@4	1.111	0.033	1.069	0.024	11.17	0.03	0.034	0.000	
M 14-A@5	1.053	0.045	1.016	0.022	11.04	0.02	0.035	0.000	
M 14-A@6	1.039	0.046	1.018	0.013	11.07	0.03	0.035	0.000	
M 14-A@7	1.190	0.058	1.058	0.018	11.09	0.02	0.036	0.000	
M 14-A@8	1.030	0.055	0.968	0.021	11.04	0.02	0.036	0.000	
M 14-A@9	1.000	0.034	1.000	0.015	10.94	0.02	0.037	0.000	
10/04/2015									
M 14-B@1	1.206	0.061	1.414	0.061	10.22	0.09	0.019	0.002	24
M 14-B@2	1.048	0.039	1.078	0.013	10.29	0.06	0.017	0.002	
M 14-B@3	1.099	0.016	1.040	0.019	10.49	0.07	0.016	0.002	
M 14-B@4	1.039	0.017	0.943	0.011	10.66	0.06	0.016	0.002	
M 14-B@5	0.989	0.020	0.982	0.010	10.92	0.06	0.016	0.002	
M 14-B@6	1.000	0.027	1.000	0.014	10.93	0.06	0.016	0.001	

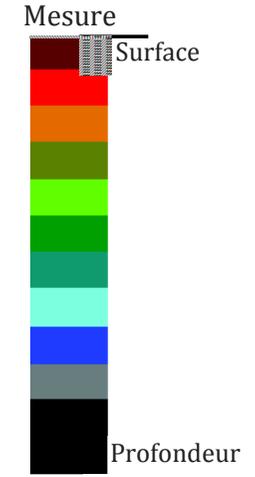
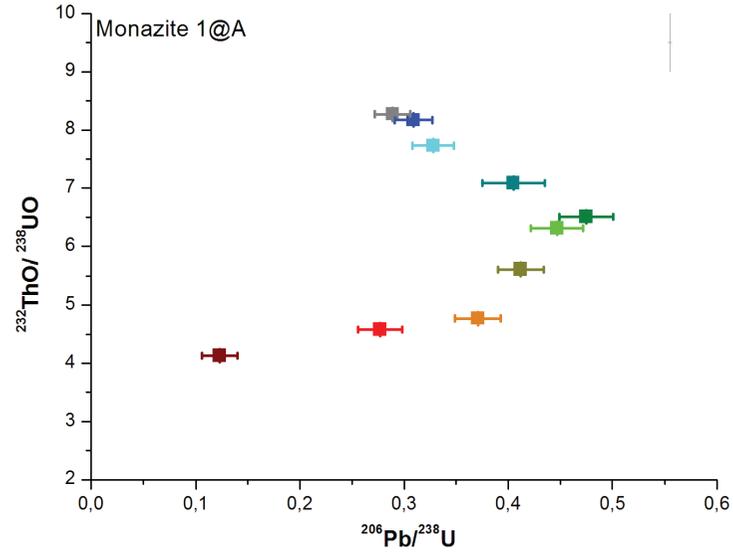
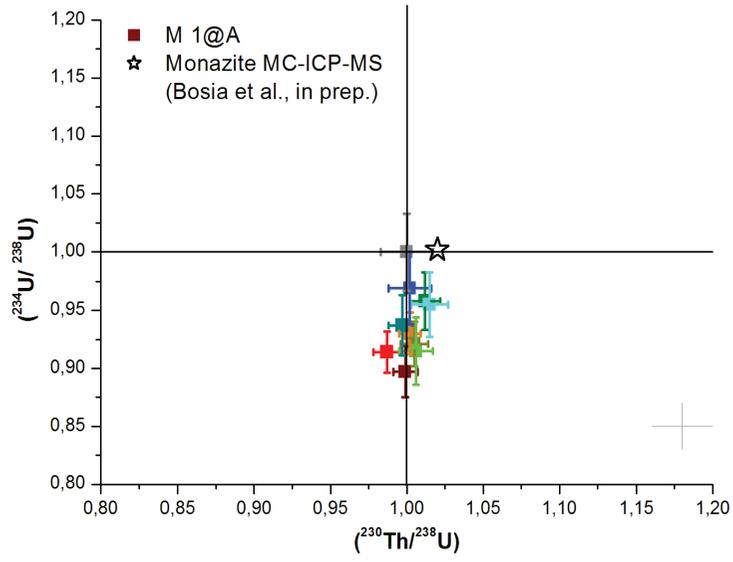
Figure 6.23 (page suivante)

Deux diagrammes sont présentés pour chaque profil de monazite. Afin de faciliter la comparaison des profils, une unité de mesure constante est reportée par une croix (en gris) sur tous les diagrammes.

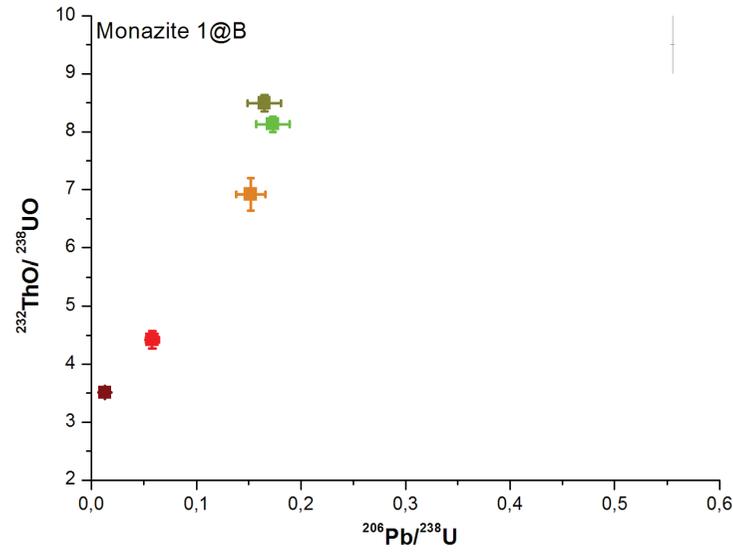
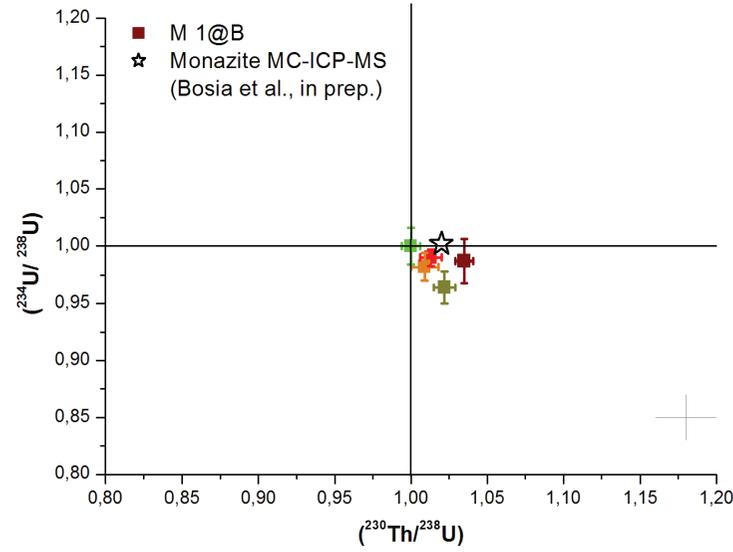
Le diagramme $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$: les rapports d'activité ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1. La fraction de monazite mesurée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6) est représentée.

Le diagramme $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$.

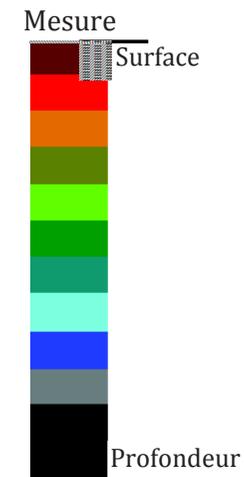
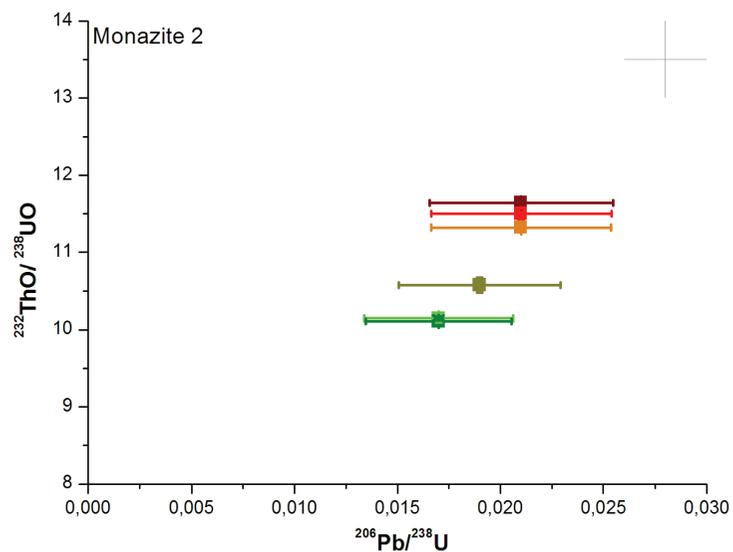
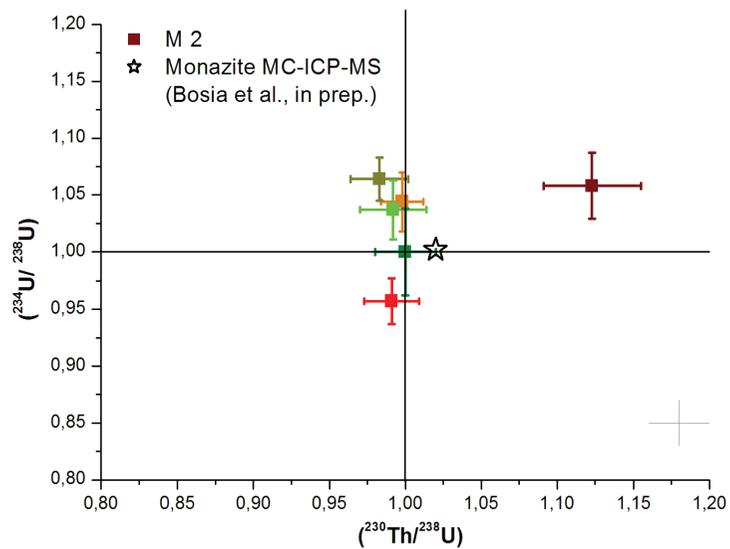
Monazite 1 - Profil A



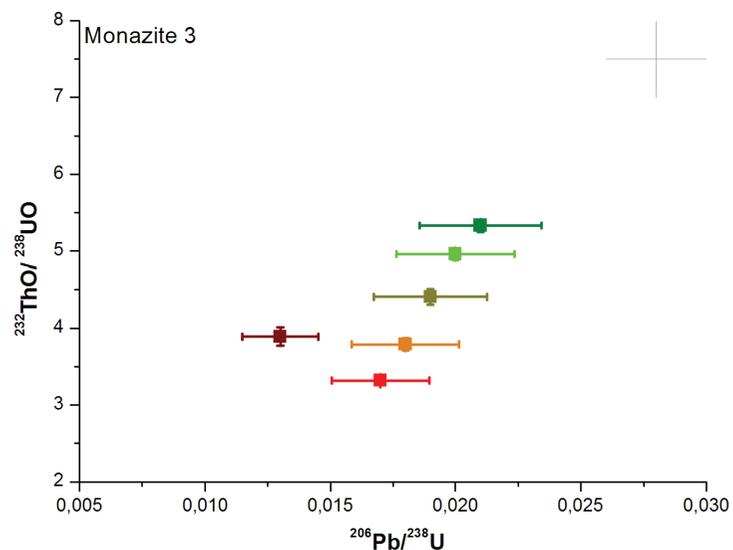
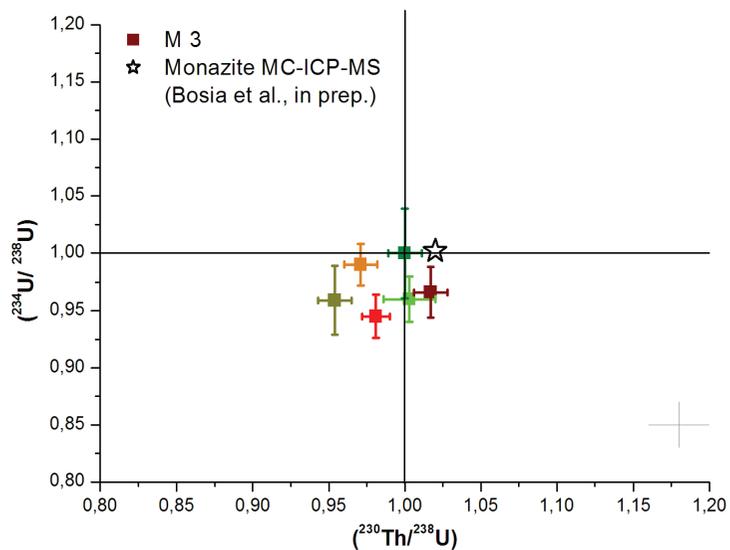
Monazite 1 - Profil B



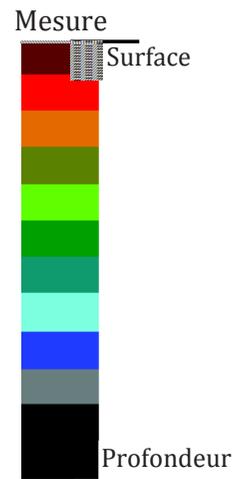
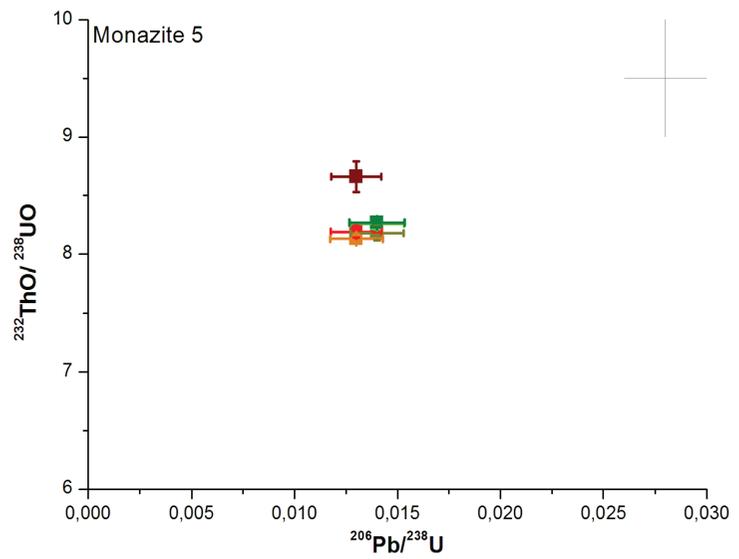
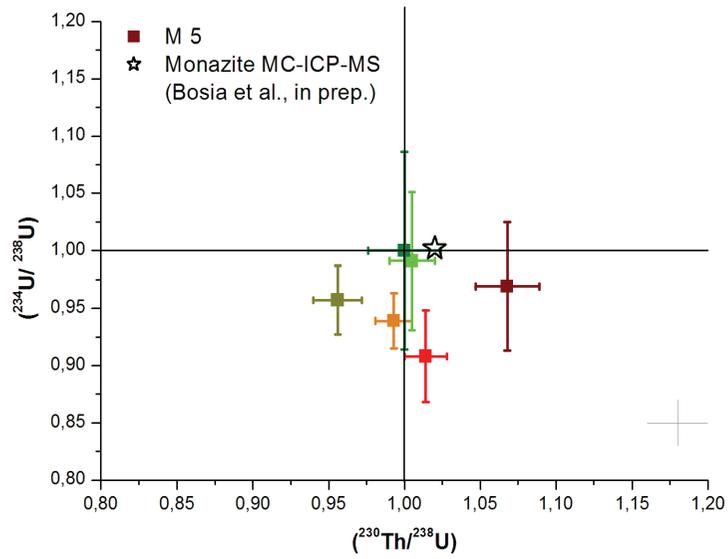
Monazite 2



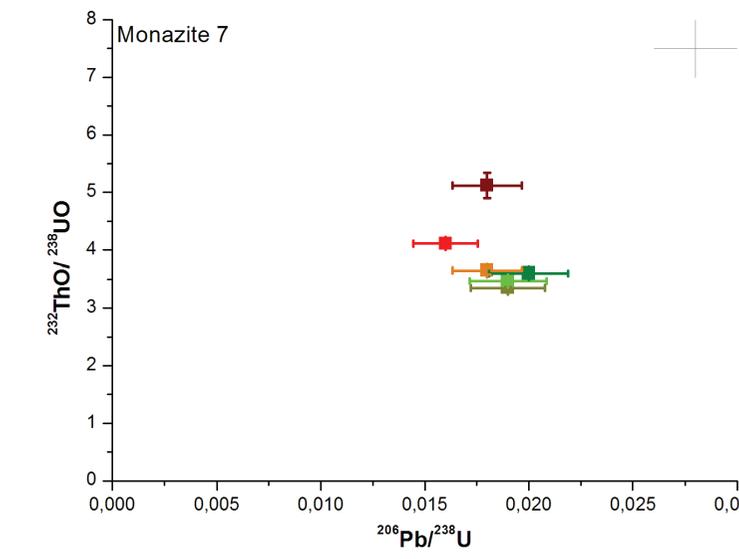
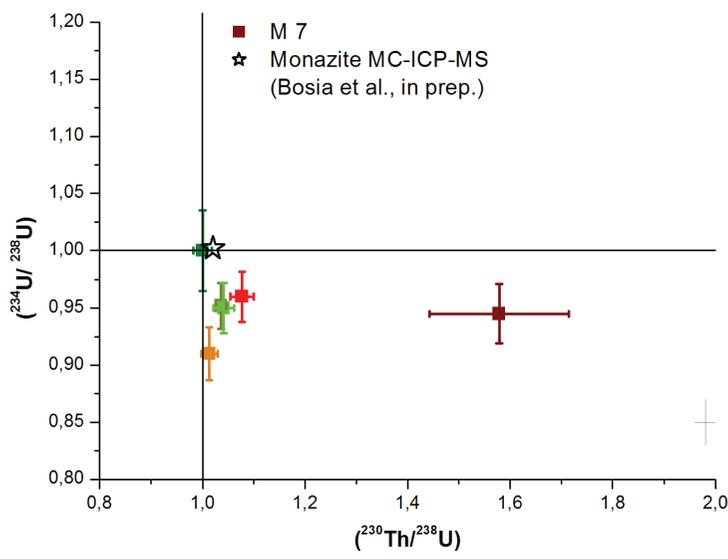
Monazite 3



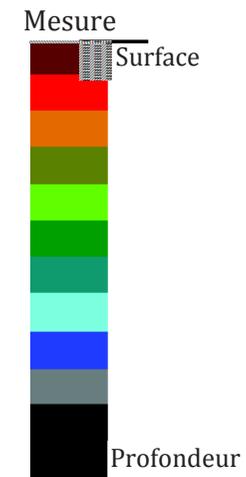
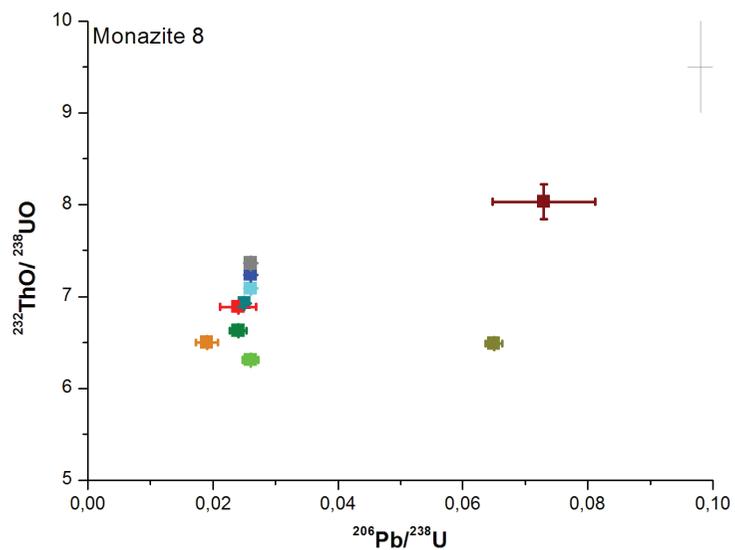
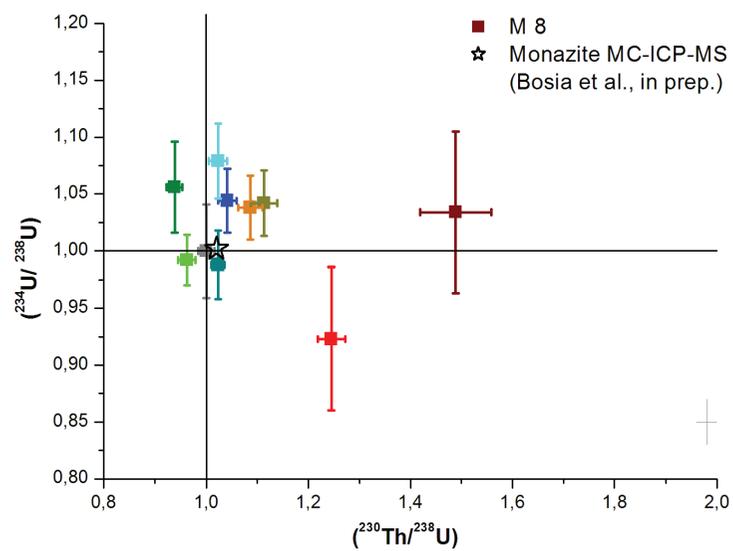
Monazite 5



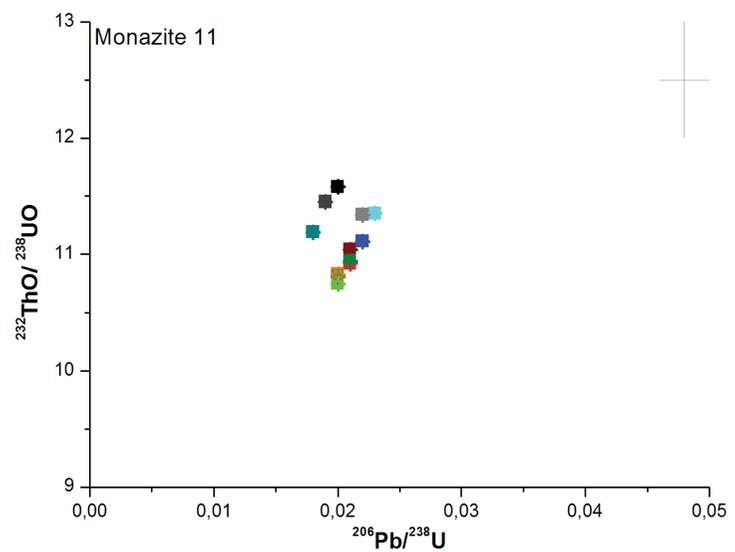
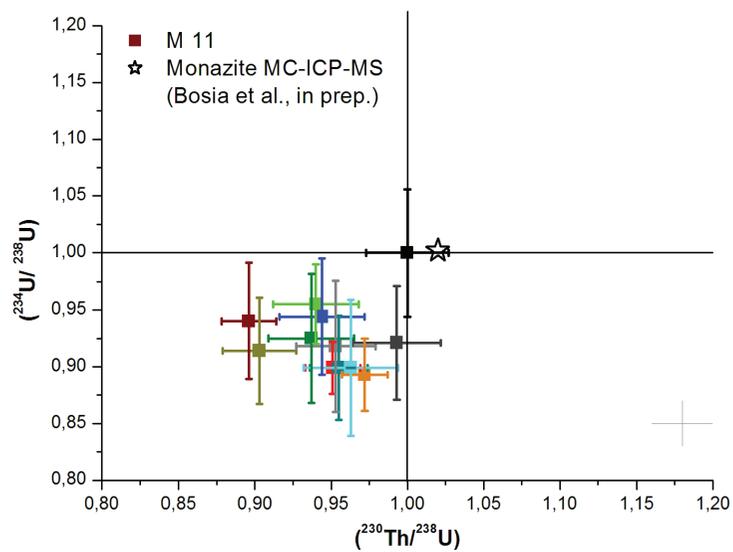
Monazite 7



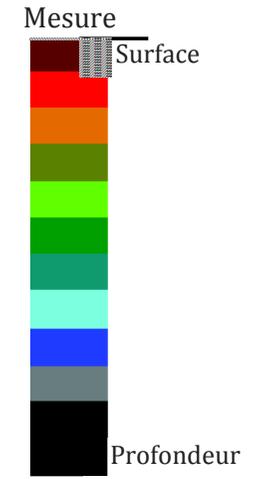
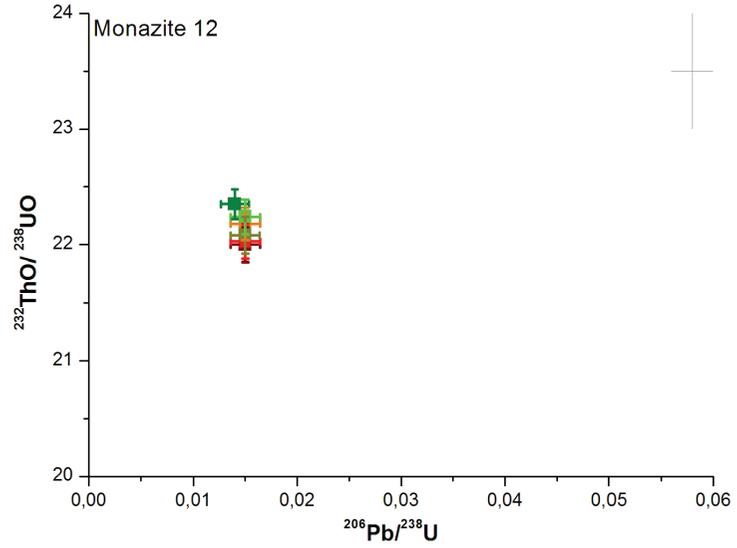
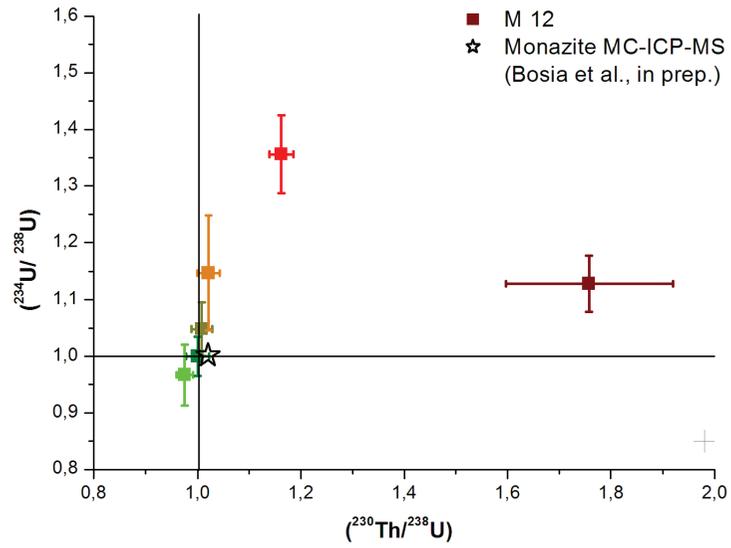
Monazite 8



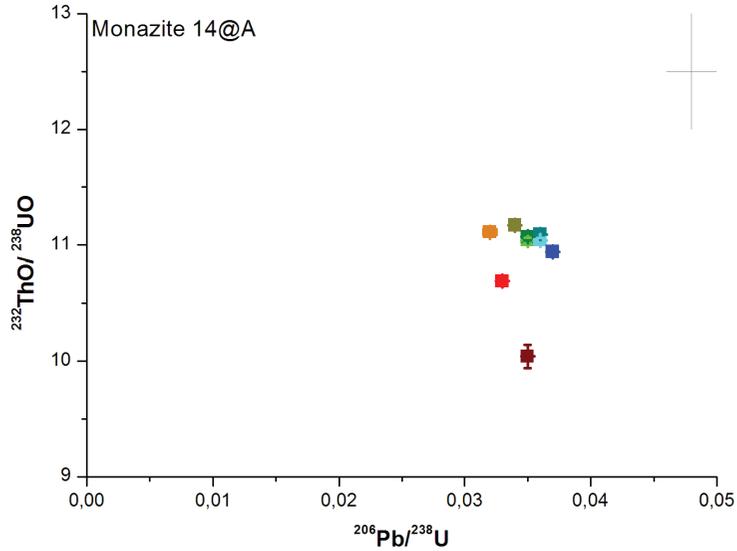
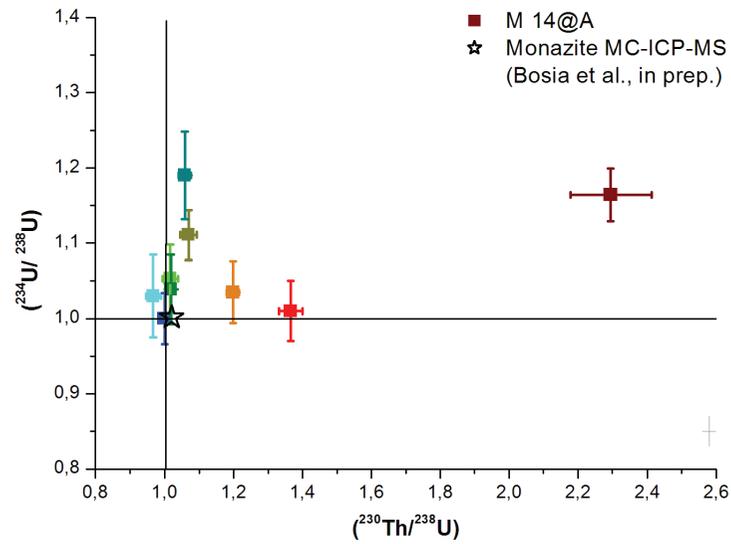
Monazite 11



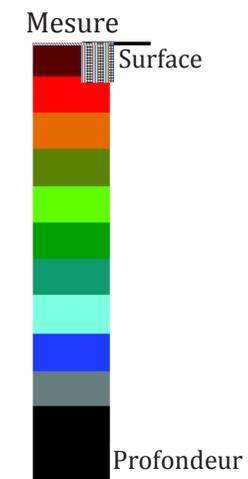
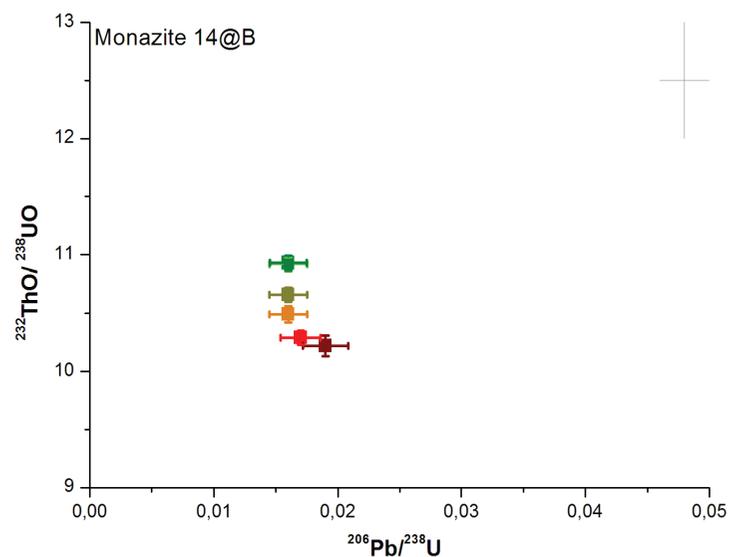
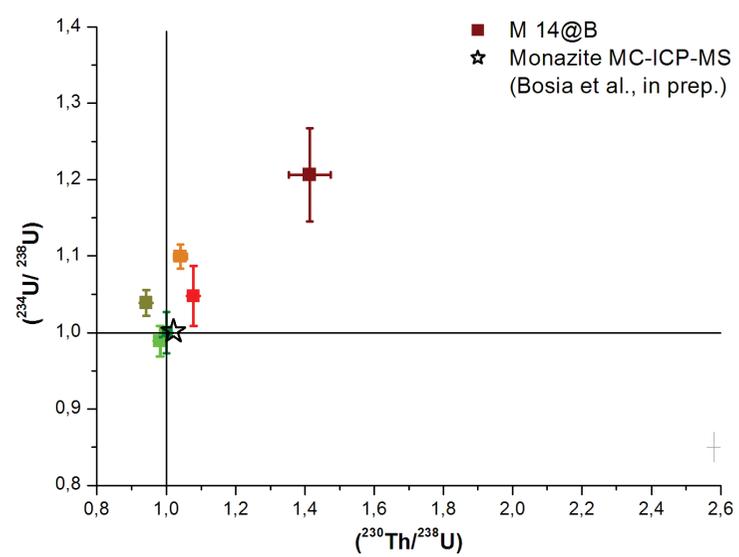
Monazite 12



Monazite 14-A



Monazite 14-B



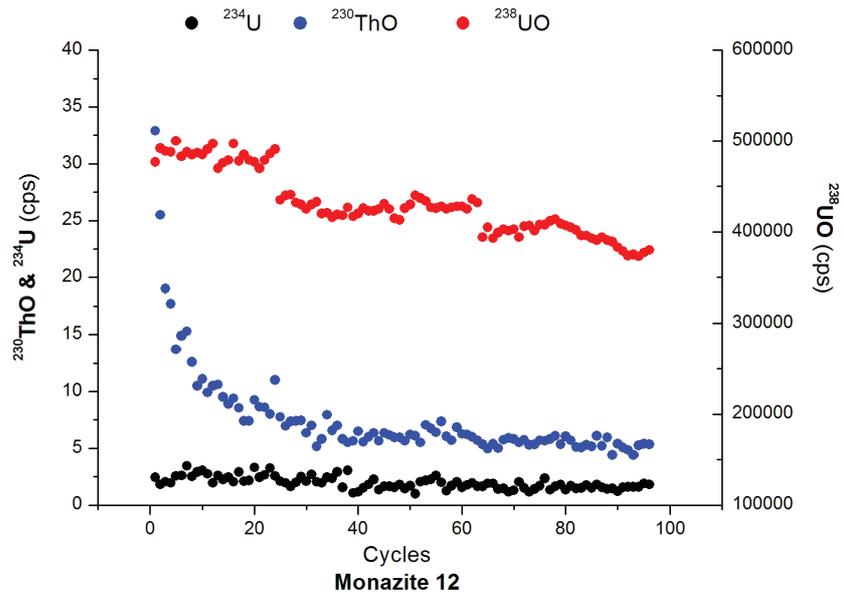


Figure 6.24 Evolution des signaux en coups par seconde au cours de 96 cycles de mesure dans le profil de la monazite 12. La surface du grain présente un enrichissement en ^{230}ThO .

4. Discussion

4.1 Les variations U-Th-Pb

L'évolution des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ dans les zircons affiche deux tendances différentes : un appauvrissement très marqué en Th et Pb entre 0 et 8 μm , suivi soit par des variations faibles mais significatives soit par la stabilisation des rapports isotopiques dans le reste du profil (Tableau 6.5, Figure 6.21). Dans les profils de monazite, on n'observe pas d'appauvrissement systématique en Th et Pb à la surface des grains. Pour cette phase, les rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ sont au contraire stables ou varient, à l'exception de quelques mesures, de manière constante et systématique, comme observé pour les profils de zircon au-delà des premiers 4-8 μm (Tableau 6.6, Figure 6.23). Cette variabilité constante des rapports $^{232}\text{ThO}/^{238}\text{UO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ au sein des minéraux est le résultat du processus de fractionnement qui se produit entre le minéral et le liquide durant la cristallisation ; les variations U/Th et Pb/Th dans le profil sont donc le reflet des zonations de croissance du grain (Speer, 1980).

Au contraire, l'appauvrissement important en Th et Pb qui a lieu à la surface des grains de zircon est une caractéristique moins commune, qui suggère la présence d'un processus complémentaire. En effet, il est reconnu que, sous certaines circonstances, les zircons peuvent être altérés par des solutions, ce qui conduit à la formation de zones chimiquement distinctes par rapport aux zones de croissance primaires. D'après la littérature, c'est principalement l'altération par des fluides hydrothermaux qui donne lieu aux fractionnements U-Th-Pb observés dans les zircons (Pidgeon, 1992; Vavra et al., 1999; Corfu et al., 2003; Harley et al., 2007; Soman et al., 2010). Deux processus sont généralement évoqués pour expliquer la formation de ces zones d'altération (Geisler et al., 2007) : un mécanisme de diffusion-réaction et un mécanisme couplé de dissolution-précipitation. Le premier processus conduit à la perte de Pb par diffusion (Lee et al., 1997) et peut être accentué suivant l'état d'endommagement du réseau cristallin par les effets de la décroissance radioactive, ou encore par la présence de microfractures ou de défauts dans la structure (Sinha et al., 1992; Lee et al., 1997; Geisler et al., 2001). Toutefois, aucune observation n'existe dans les différentes études quant à une perte de Th par ce mécanisme, car en effet son coefficient de diffusion volumique est plus faible que pour Pb. Le mécanisme couplé de dissolution-précipitation consiste dans la dissolution du minéral primaire accompagné en parallèle par la nucléation et la croissance (reprécipitation) d'un nouveau zircon. Lors de ce processus, plusieurs études montrent que les teneurs en éléments en trace, et en particulier en Th, diminuent considérablement dans le minéral néoformé (Vavra et al., 1996; Schaltegger et al., 1999; Vavra et al., 1999; Geisler et al., 2001; 2002; Xie et al., 2005; Geisler et al., 2007). Carson et al. (2002) observent des résultats très similaires à ceux de la présente étude

lors de l'analyse en profil par sonde ionique des zircons du Complexe Napier (Antarctique), i.e. un appauvrissement en Pb et Th très marqué entre 0 et 0.5 μm , mais ne proposent aucune explication à ce processus.

Si on considère le mécanisme de dissolution-précipitation, une hypothèse pour expliquer l'appauvrissement en Th et Pb serait que ces deux éléments ne seraient pas réincorporés dans le minéral néoformé, au contraire de U, au moins partiellement retenu. Ce processus de fractionnement pourrait être lié aux propriétés structurales du réseau cristallin des zircons. En effet, un des paramètres majeurs contrôlant l'incorporation d'éléments en trace dans les matrices minérales est le mécanisme de substitution par site, qui opère en fonction du rayon ionique des éléments considérés : les substitutions qui minimisent les effets de déformation du réseau sont privilégiées. Dans le cas des zircons, qui présentent une structure de coordination 8, le zirconium Zr^{4+} possède un rayon ionique de 0.084 nm, alors que celui-ci est de 0.1 nm pour U^{4+} , 0.105 nm pour Th^{4+} et 0.129 nm pour Pb^{2+} (Shannon, 1976). C'est donc U qui peut être accommodé avec le plus de facilité au sein de l'édifice cristallin du zircon reprécipité (Speer, 1980; Harley and Kelly, 2007). Si le mécanisme de substitution dans le réseau cristallin semble cohérent avec l'appauvrissement important en Th et Pb dans la zone altérée du minéral, la perte plus importante de Th par rapport à Pb reste à éclaircir. En effet, sur la base du processus de substitution, Th devrait être mieux retenu que Pb, alors que dans les profils mesurés on observe le contraire. Cette observation pourrait suggérer les effets combinés des plusieurs mécanismes d'altération, c'est-à-dire la mobilité par le processus de diffusion, qui entraîne la perte de Pb ; celle liée au processus de dissolution-précipitation, qui donne lieu à la perte de Th ainsi qu'une perte de ^{230}Th due au phénomène de recul-alpha. Ce dernier processus, qui affecte uniquement Th et non pas Pb, pourrait expliquer la perte plus importante de thorium observée dans les zircons.

La perte préférentielle de Th et Pb à la surface du grain est observée aussi pour deux profils de monazite, i.e. 1-A et 1-B (Tableau 6.6, Figure 6.23), un minéral où, via des mécanismes de substitution des REE^{3+} avec Th^{4+} et U^{4+} (Brouand, 1989; Podor, 1994), Th est préférentiellement enrichi par rapport à U et Pb (Podor, 1994; Poitrasson et al., 1996). Cette observation suggère que d'autres conditions outre la structure cristalline des grains peuvent expliquer la mobilité de Th et Pb dans les minéraux.

De plus, au-delà des mécanismes d'altération en profondeur, il faudrait aussi envisager d'autres mécanismes, relatifs aux conditions extérieures et aux propriétés du fluide, pouvant expliquer la mobilité de U, Th et Pb. Ainsi, parmi les conditions externes qui favorisent la mobilité de Th, retenu immobile dans son unique état de valence 4+, on peut citer la présence de fluides, généralement hydrothermaux, riches en F^- (Rubin et al., 1993; Hazen et al., 2009) ou en ligands organiques et argiles, deux phases favorisant l'adsorption de Th. Leroy and Turpin (1988)

observent aussi une diminution des concentrations en Th dans des monazites altérées par des solutions réductrices riches en CO_2^- . Par conséquent, l'appauvrissement en Th à la surface des minéraux pourrait s'être produit lors de l'altération par des fluides réducteurs, riches en fluorures et/ou en argiles et matière organique mais pauvres en chlorures et carbonates, deux espèces qui complexent U^{4+} en favorisant sa mise en solution.

Les observations précédentes montrent que la mobilisation de Th et de Pb pendant l'altération des minéraux est probablement contrôlée par différents mécanismes, liés à la fois à la structure cristalline du minéral mais aussi aux propriétés du fluide. De plus, l'importante variabilité des rapports $^{238}\text{UO}/^{232}\text{ThO}$ et $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ observée entre les profils A et B d'un même grain, i.e. monazite 1 et zircon 9 (Tableaux 6.5 et 6.6, Figures 6.21 et 6.23), suggère que son intensité varie aussi en fonction des caractéristiques texturales et de surface du minéral.

Il est difficile à ce stade de discriminer entre l'existence de un ou plusieurs mécanismes d'altération, issus soit de processus d'altération de surface, donc récents, soit de processus d'altération hydrothermale plus anciens, ou encore d'évaluer l'influence combinée des deux processus. Toutefois, il est intéressant de remarquer que tous les minéraux marqués par l'appauvrissement en Th et Pb à la surface des grains, sont aussi caractérisés par un rapport Pb/U élevé (Tableaux 6.5 et 6.6, Figures 6.21 et 6.23). En terme d'âge $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, cela équivaut à des minéraux de 250 à presque 2000 Ma. Au contraire, les grains de monazite, à l'exception du profil 14-A, qui ne montrent pas de perte de Th et de Pb à la surface, ont des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ faibles, correspondant à minéraux de moins de 150 Ma. Ce constat suggère que la perte de Th et Pb pourrait s'être produite il y a environ 200 Ma, probablement lors d'une phase d'altération hydrothermale. Si cette hypothèse semble cohérente avec les conclusions de plusieurs études (Vavra et al., 1996; Schaltegger et al., 1999; Vavra et al., 1999; Geisler et al., 2001; Carson et al., 2002; Xie et al., 2005; Geisler et al., 2007), elle nécessite toutefois d'être validée par une datation U-Pb concordante.

4.2 Les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th dans les zircons

Parmi l'ensemble des grains analysés, uniquement le zircon L montre des variations significatives le long du profil, qui indiquent une perte de ^{234}U et ^{230}Th depuis le cœur vers la surface du grain (cf. Tableau 6.5 et Figure 6.21). De plus, le rapport $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})$ systématiquement inférieur à l'équilibre indique que l'appauvrissement est plus important pour ^{230}Th par rapport à ^{234}U . Deux processus sont couramment évoqués pour expliquer la mobilité des radionucléides pendant l'altération des minéraux : les pertes par lessivage et l'éjection par recul- α (Chabaux et al., 2003b; DePaolo et al., 2006; Chabaux et al., 2008 et les références qu'y figurent). La tendance observée pour le zircon L semble particulièrement cohérente avec les effets de perte par recul-alpha. Ce mécanisme conduit en effet à l'éjection de ^{234}U et ^{230}Th lors de

leur formation par décroissance radioactive, en proportion plus importante pour ^{230}Th , qui présente une distance de recul et un taux de production plus élevé par rapport à ^{234}U (cf. partie A du chapitre 6). En effet, la perte de ^{230}Th est visible jusqu'à 15-20 μm de profondeur, alors que le rapport ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) est à l'équilibre dans cette zone du grain. Toutefois, contrairement à ^{230}Th , aucun autre profil ne montre une perte significative de ^{234}U , ce qui suggère que la mobilité de ^{230}Th pourrait aussi être contrôlée par d'autres processus comme le lessivage, tel que proposé lors de l'étude des fractions minérales séparées (cf. partie A du chapitre 6) et dans le présent travail pour expliquer la mobilité de ^{232}Th .

Si le profil effectué dans le zircon L montre une tendance claire, cela n'est pas le cas de l'ensemble des grains mesurés. Au contraire, au sein de la population de zircons, on retrouve soit des profils ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th à l'équilibre, soit des profils uniquement appauvris en ^{230}Th , en particulier à la surface du grain (Tableau 6.5 et Figure 6.21). Cette distribution est cohérente avec la valeur mesurée pour la fraction de zircon analysée par MC-ICP-MS, qui présente un rapport d'activité ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) à l'équilibre, i.e. 1.002, alors que ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) est inférieur à < 1 , précisément 0.894 (cf. partie A du chapitre 6). Par contre, la comparaison de l'ensemble des profils effectués par sonde ionique avec le résultat obtenu sur la fraction de zircon totale montre une différence significative des rapports ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$), car le déséquilibre moyen mesuré par SIMS est moins important que celui mesuré par MC-ICP-MS, i.e. 0.976 (Figure 6.25). Cette valeur moyenne surestime certainement le rapport ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) des minéraux totaux mesurés par SIMS, car la contribution relative au déséquilibre du grain total est plus importante pour les couches de surface que pour le cœur du grain. Cependant, même avec une moyenne pondérée en fonction de la masse volumique le rapport ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) des mesures en profil est significativement supérieur à celui mesuré par MC-ICP-MS. En effet, les résultats *in situ* qui présentent un rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) inférieur à celui obtenu pour la fraction de zircon totale (Figure 6.25) sont peu nombreux.

Cette observation suggère que le fond du profil, que nous avons *a priori* supposé à l'équilibre afin de normaliser le reste des mesures ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , ne se trouve en réalité pas en état d'équilibre séculaire. Même si on ne peut pas affirmer que le minéral soit totalement en déséquilibre, le fait que cela soit le cas pour les mesures de fin de profil, i.e. à 15-25 μm de profondeur, suggère qu'une fraction volumique considérable des grains se trouve dans un état de déséquilibre ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) < 1 . Afin de retrouver, avec les données obtenues par sonde ionique, le rapport d'activité ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) mesuré sur la fraction totale de zircon, il serait nécessaire d'attribuer au rapport ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) de la dernière mesure des profils une valeur d'environ 0.95, qui correspond en effet à un état de déséquilibre significatif.

L'observation précédente, qui affirme que ce n'est pas uniquement la surface, mais une fraction importante du minéral à être en déséquilibre, semble toutefois surprenante pour un minéral comme le zircon, réputé très résistant à l'altération.

A partir de cette considération, deux réflexions majeures peuvent être formulées. D'une part, si on suppose que la précision analytique estimée pour les données ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th est en réalité trop optimiste, on pourrait s'interroger quant à la représentativité des variations observées.

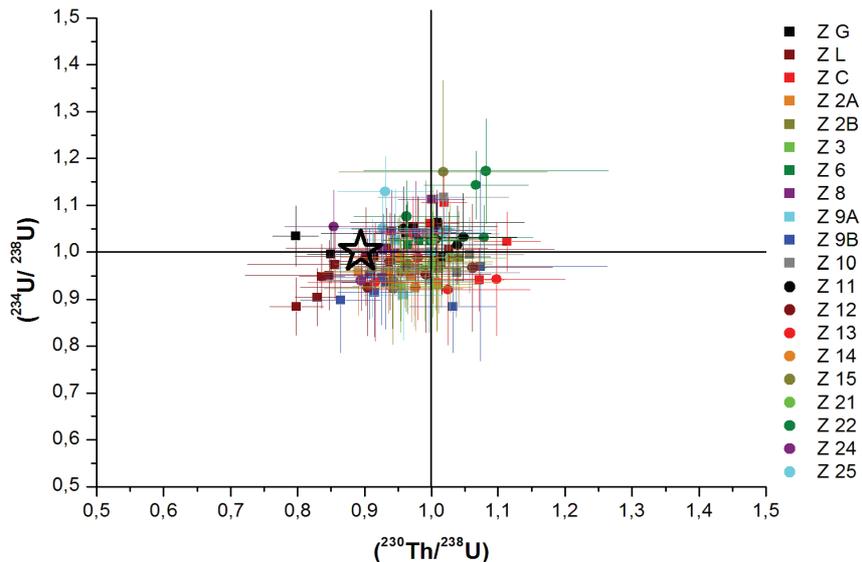


Figure 6.25 Diagramme $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ pour l'ensemble des profils réalisés par SIMS sur les zircons. Les rapports d'activité ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1. L'étoile correspond à la fraction de zircon mesurée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6).

Cette réflexion, qui semble cohérente avec le fait qu'uniquement un de 20 profils mesurés montre une évolution systématique des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th de la surface vers la profondeur, implique la prise en compte d'une erreur plus importante sur les rapports d'activité U-Th. A ce stade, il ne serait donc plus possible de distinguer des variations significatives au sein de la population de minéraux mesurés. D'autre part, la perte de ^{230}Th observée dans les profils de zircon est confirmée par les analyses MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6), pour lesquelles on dispose d'une très bonne précision analytique, i.e. < 1%. Cette observation suggère la pertinence des variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th observées par SIMS et, par conséquent, l'existence d'un mécanisme provoquant la perte significative de ^{230}Th dans les grains de zircon. La mobilisation préférentielle de ^{230}Th pourrait être liée au lessivage des parties les plus métamictisées à l'intérieur des minéraux via le réseau de fractures (cf. partie A du chapitre 6). Toutefois, la mobilité de ^{230}Th est un phénomène encore très mal compris, qui nécessitera dans le futur d'être abordé par des études détaillées.

4.3 Les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th dans les monazites

L'enrichissement en ^{230}Th observé à la surface des monazites, en particulier entre 0 et 0.5 μm (Tableau 6.6, Figures 6.23 et 6.24), mais aussi de manière moins significative jusqu'à 8 μm confirme les rapports $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$ observés sur plusieurs fractions minérales, i.e. ilménite, grenat, titanite et magnétite (cf. partie A du chapitre 6). Etant donné qu'on n'observe pas de corrélation entre les variations en ^{230}Th et ^{232}Th , il est légitime de suggérer qu'il ne s'agit pas d'un simple processus de substitution dans le réseau cristallin à la surface des minéraux. D'autres processus peuvent être envisagés pour expliquer le gain de ^{230}Th , comme la réimplantation des nucléides éjectés par les grains adjacents ou l'adsorption de ^{230}Th à partir d'un fluide. La première hypothèse semble *a priori* en contradiction avec les données observées sur les fractions minérales, où les minéraux qui présentent un rapport $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}) > 1$, montrent une séquence d'enrichissement non compatible avec un phénomène de recul-alpha, i.e. $^{230}\text{Th} > ^{226}\text{Ra} > ^{234}\text{U}$ (cf. partie A du chapitre 6). Un processus d'adsorption préférentielle de ^{230}Th à partir d'un fluide pourrait avoir lieu directement à la surface du minéral et expliquer ainsi le fort enrichissement observé dans les premiers 0.5 μm . Au-delà de la surface, le fluide pourrait pénétrer la zone altérée du grain via le réseau de micro-fractures et/ou de traces de fission et enrichir en ^{230}Th les surfaces minérales des couches inférieures avec lesquelles il entre en contact. L'enrichissement préférentiel en ^{230}Th pourrait être une conséquence de la mobilité réduite de Th, qui aurait ainsi tendance à se fixer rapidement sur les surfaces disponibles, contrairement à U, un élément bien plus soluble. Si ce processus semble cohérent avec les observations des déséquilibres U-Th-Ra effectuées jusqu'à présent sur des minéraux (cf. section 3 du présent chapitre et partie A du chapitre 6), il ne s'agit à ce stade que d'une simple hypothèse.

Le rapport $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$ entre 0 et 8 μm mesuré dans certains grains, sans que cette tendance soit accompagnée d'un gain significatif en ^{234}U suggère un lessivage préférentiel de ^{238}U dans les couches de surface. Toutefois, cette explication reste pour l'instant difficile à valider.

Au-delà de la surface, le reste des profils présentent des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th à l'équilibre, ce qui apparaît cohérent avec les résultats obtenus sur deux fractions de monazites par MC-ICP-MS, qui montrent des rapports $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ et $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ à l'équilibre (Tableau 6.6, Figures 6.23 et 6.26). En effet, vues les concentrations très importantes en U et Th des monazites, respectivement autour de 9000 et 80000 ppm, l'enrichissement en ^{230}Th et ^{234}U à la surface des grains n'a aucune influence sur la systématique ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th du minéral total.

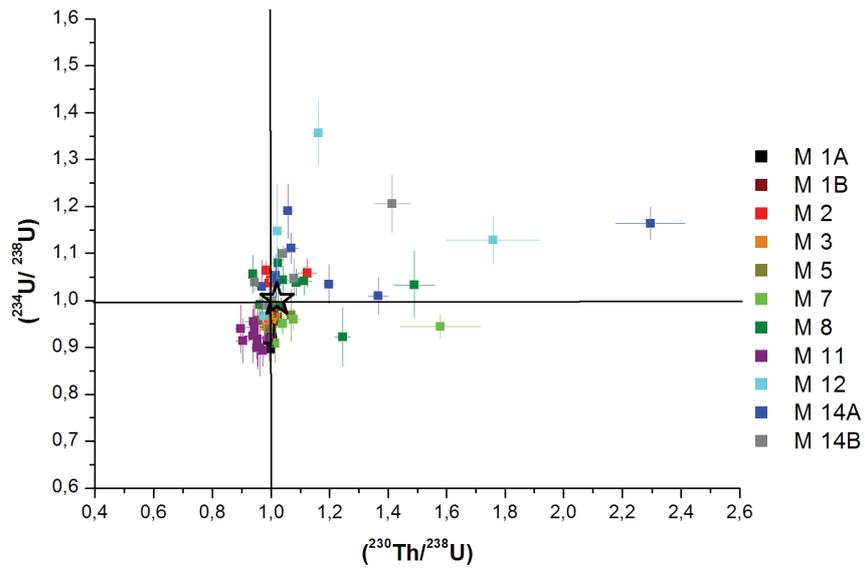


Figure 6.26 Diagramme $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ vs $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ pour l'ensemble des profils réalisés par SIMS sur les monazites. Les rapports d'activité ont été obtenus en normalisant l'ensemble du profil à la mesure la plus au cœur du grain, supposé en état d'équilibre séculaire, i.e. 1. L'étoile correspond à la fraction de monazite mesurée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6).

5. Conclusions

L'étude *in situ* des séries de l'uranium dans des minéraux de zircon et de monazite par la mesure de profils surface-profondeur, réalisée par spectrométrie de masse à ionisation secondaire en collaboration avec le CRPG de Nancy, a en premier lieu consisté dans un travail de développement analytique. Il a ainsi été mis en place un protocole permettant de mesurer pour la première fois les rapports isotopiques ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{206}Pb et ^{232}Th dans les grains minéraux à partir de la surface brute du minéral. Plusieurs mesures sur des standards d'uraninite et de zircon ont permis de valider la justesse et la précision de la méthode, qui varie en fonction du standard choisi, des conditions de mesure et des rapports isotopiques observés. La reproductibilité des mesures sur les échantillons a été estimée en additionnant l'erreur analytique interne à l'écart-type (1σ) des mesures en profil réalisées sur le standard de zircon en début de session. Afin d'exprimer les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th sous forme de rapport d'activité, et de pouvoir ainsi comparer différents profils, chaque mesure a été normalisée au rapport obtenu au cœur du profil, supposé non altéré et donc en état d'équilibre séculaire.

A partir des résultats de ce travail, il est possible de mettre en avant plusieurs conclusions majeures.

En premier lieu, les mesures ^{238}U - ^{206}Pb - ^{232}Th ont montré un appauvrissement significatif en Th et, en moindre partie, en Pb à la surface des grains de zircon ainsi que pour un grain de monazite. Si la présence de zones appauvries en Th et Pb à la surface de zircons apparaît déjà dans des travaux antérieurs, cette étude est une des premières à mettre en évidence ce phénomène de manière systématique sur l'ensemble d'une population de zircon analysée. Peu d'informations existent dans la littérature à propos de la perte de Th dans les zircons, qu'on propose d'expliquer soit par i) un phénomène d'altération ancien issu d'un mécanisme de dissolution-précipitation lors du contact entre les minéraux et des fluides hydrothermaux, potentiellement couplé à un appauvrissement en Pb par diffusion, soit par ii) un phénomène d'altération plus récent, lors de l'interaction des fluides aux composantes physico-chimiques favorables à la mobilité de Th. En parallèle, on observe une importante variabilité entre deux profils effectués sur un même grain, qui n'est à ce stade reste difficile à expliquer.

Les variations des rapports ^{238}U - ^{232}Th - ^{206}Pb dans les minéraux de zircon et de monazite soulèvent plusieurs points encore mal compris, en particulier concernant les mécanismes qui conduisent à la mobilité préférentielle de Th et Pb par rapport à U. Afin de répondre à ces interrogations, il serait intéressant de mieux caractériser la zone altérée des minéraux par des analyses plus approfondies. En premier lieu, une datation concordante de la couche de surface, ainsi que de l'ensemble du minéral, pourrait permettre de dater plus précisément la période de la perturbation. Ensuite, l'observation des caractéristiques texturales, telles que la porosité ou la

présence d'inclusions, par des techniques d'imagerie, ainsi que de la composition chimique, i.e. teneurs en éléments majeurs (Ca, Ba, Al, Fe, Mn) et traces (Y, REE), par des analyses *in situ* supplémentaires (MET, FIB, EDX), pourrait permettre de mieux comprendre les caractéristiques du fluide et le processus d'interaction avec les minéraux (Geisler et al., 2007).

Les variations des rapports d'activité ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th au sein des profils de zircon montrent l'existence d'un profil d'altération dans le minéral, caractérisé par un appauvrissement $^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$. Ce fractionnement pourrait être le résultat de la mobilité des radionucléides par recul-alpha ainsi que par un processus de lessivage et confirme la mobilité de ^{230}Th dans les grains de zircon mesurée par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6). Si la comparaison avec les données ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th obtenues par MC-ICP-MS semble indiquer qu'une fraction volumique importante des grains de zircon a subi des pertes en ^{230}Th , la précision analytique des mesures ne permet pas, dans la plupart des profils, de contraindre de manière précise les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th au sein du minéral. Ainsi, il apparaît pour le moment prématuré de déterminer, à partir de l'évolution des rapports U-Th observés, la fraction de minéral altérée. Pour cela, il est d'abord nécessaire d'évaluer correctement la précision analytique de la méthode.

Les variations ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th observées dans les profils de monazites semblent indiquer un phénomène d'enrichissement en ^{230}Th depuis un fluide directement sur les surfaces minérales, mais cela n'est à ce stade qu'une hypothèse préliminaire. Au contraire, aucun enrichissement préférentiel à la surface des minéraux n'est observé pour ^{234}U , ce qui suggère l'existence possible de deux mécanismes distincts pour expliquer les rapports $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ et $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) > 1$. Au-delà des premiers micromètres, les profils ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th des monazites sont à l'équilibre, ce qui est cohérent avec les données obtenues par MC-ICP-MS (cf. partie A du chapitre 6).

Afin d'améliorer les conditions de mesure et donc la précision analytique obtenue pour l'analyse des séries isotopiques de l'uranium, on pourrait i) sélectionner uniquement les échantillons avec des teneurs en U et Th importants et ii) réaliser des profils à partir du centre du grain vers l'extérieur. Cette technique permettrait de mesurer la variabilité ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th au sein d'un grain, y compris à sa surface, avec la très bonne résolution verticale de l'approche par SIMS, mais à partir d'une surface polie, condition analytique plus favorable par rapport à la mesure sur des surfaces minérales brutes.

Autrement, une approche similaire pourrait être entreprise non pas par spectrométrie de masse à ionisation secondaire, mais par MC-ICP-MS couplée à l'ablation laser, une méthode qui semble prometteuse pour les mesures *in situ* des séries radioactives de l'uranium (Bernal et al., 2005; 2006; 2014).

Annexes

Annexe 6B.1

Données ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th et ^{206}Pb , à la fois en intensité des signaux bruts (en coups par seconde) et de rapports isotopiques (en ppm) pour les standards Zambie et G-91500 mesurés à la surface des grains et sur des profils. En gris, des données non retenues car présentant des signaux aberrants.

Date	Name	^{230}ThO	^{232}ThO	^{234}UO	^{234}U	^{238}UO	^{238}U	^{206}Pb	$^{230}\text{ThO} / ^{238}\text{UO}$	IE	$^{234}\text{UO} / ^{238}\text{UO}$	IE	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$	IE	$^{230}\text{ThO} / ^{232}\text{ThO}$	IE	$^{238}\text{UO} / ^{232}\text{ThO}$	IE	$^{206}\text{Pb} / ^{238}\text{U}$	IE
									ppm		ppm		ppm		ppm		ppm			
ZAMBIE - MESURES DE SURFACE																				
07/05/2014	1	401	216262	1601		2.6E+07	5.5E+05	1.9E+07	15.1	0.2	60.5	0.3		1835	9	1.21E+08	1E+06			
07/05/2014	2	596	297380	2991		4.9E+07	2.9E+06	7.7E+06	12.3	0.1	61.5	0.3		1987	17	1.62E+08	1E+06	2.66	0.20	
07/05/2014	3	616	255633	3126		5.1E+07	3.3E+06	6.7E+06	12.1	0.1	61.1	0.5		2390	6	1.98E+08	1E+06	2.11	0.33	
09/05/2014	4	312	289175	3909		6.4E+07	3.9E+06	9.4E+06			61.0	0.2		1061	26	2.18E+08	5E+05	2.55	0.35	
09/05/2014	5	252	258003	3473		5.6E+07	3.5E+06	8.2E+06			61.4	0.2		970	15	2.16E+08	2E+06	2.47	0.32	
09/05/2014	6	320	297819	3757		6.1E+07	3.8E+06	8.8E+06			61.5	0.3		1053	28	2.02E+08	4E+06	2.45	0.35	
09/05/2014	7	339	306856	3774		6.1E+07	3.8E+06	8.7E+06			61.6	0.2		1103	22	1.97E+08	2E+06	2.40	0.33	
09/05/2014	8	333	380873	4075		6.5E+07	4.0E+06	9.5E+06			62.5	0.2		870	13	1.69E+08	3E+06	2.51	0.32	
09/05/2014	9	586	829442	7476		1.2E+08	5.3E+06	2.5E+07			63.7	0.2		685	8	1.36E+08	1E+06	5.21	0.53	
12/05/2014	10	3730	2178116	18848		3.0E+08			12.5	0.4	62.8	0.3		1746	59	1.40E+08	3E+06			
12/05/2014	11	4774	2613660	21422		3.5E+08			13.6	0.5	61.3	0.1		1854	69	1.36E+08	2E+06			
18/09/2014	12	906	348942	3997		6.5E+07			14.0	0.1	61.8	0.1		2564	16	1.84E+08	1E+06			
18/09/2014	13	896	340119	3968		6.4E+07			14.0	0.0	62.1	0.1		2596	7	1.86E+08	7E+05			
18/09/2014	14	906	339240	4009		6.5E+07			14.1	0.0	62.0	0.1		2644	9	1.88E+08	2E+05			
19/09/2014	15	762	332832	3441	176	5.7E+07	3.2E+06		13.4	0.0	60.3	0.2		2598	27	1.94E+08	1E+06			
22/09/2014	16	801	74992	3233	126	5.9E+07	2.3E+06		13.5	0.0	54.5	0.0								
22/09/2014	17	710	65666	2880	152	5.2E+07	2.7E+06		13.5	0.1	54.9	0.1								

Partie B : étude *in situ* des minéraux de zircon et de monazite

		²³⁰ ThO	²³² ThO	²³⁴ UO	²³⁴ U	²³⁸ UO	²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	²³⁰ ThO / ²³⁸ UO	IE	²³⁴ UO / ²³⁸ UO	IE	²³⁴ U / ²³⁸ U	IE	²³⁰ ThO / ²³² ThO	IE	²³⁸ UO / ²³² ThO	IE	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	IE
22/09/2014	18	731	67485	2924	151	5.3E+07	2.7E+06		13.7	0.1	54.8	0.1								
22/09/2014	19	743	68256	2998	148	5.5E+07	2.7E+06		13.6	0.1	54.8	0.1								
ZAMBIE - MESURES EN PROFIL																				
07/04/2015	A@1	1425	499364		390	1.1E+08	6.6E+06	2.6E+07	13.3	0.0			57.7	0.2	2765	21	2.08E+08	9E+05	3.89	0.02
07/04/2015	A@2	1360	483377		359	1.0E+08	6.2E+06	2.4E+07	13.4	0.0			57.2	0.2	2754	3	2.06E+08	1E+05	3.89	0.02
07/04/2015	A@3	1334	474963		348	9.9E+07	5.9E+06	2.3E+07	13.4	0.1			57.6	0.5	2746	7	2.04E+08	3E+05	3.88	0.02
07/04/2015	B@1	955	331316		227	7.0E+07	3.9E+06	2.0E+07	13.6	0.1			57.2	0.3	2836	19	2.08E+08	8E+05	5.28	0.01
07/04/2015	B@2	932	313179		230	6.8E+07	3.9E+06	2.0E+07	13.6	0.1			56.8	0.2	2917	17	2.15E+08	8E+05	5.07	0.04
07/04/2015	B@3	909	299593		233	6.7E+07	3.9E+06	1.9E+07	13.4	0.1			56.6	0.4	2971	10	2.21E+08	5E+05	4.74	0.03
G-91500 - MESURES DE SURFACE																				
09/05/2014	1	2.77	40187	32		1.3E+05	2.5E+04	5.0E+03	17.9	0.7	244	5			56	2	3.13E+06	5E+03	0.198	0.003
09/05/2014	2	2.58	36645	33		1.1E+05	2.5E+04	4.7E+03	18.5	0.6	288	6			58	2	3.09E+06	9E+03	0.178	0.011
09/05/2014	3	2.02	32106	29		9.5E+04	2.3E+04	3.4E+03	18.3	0.9	287	6			55	3	2.99E+06	9E+03	0.138	0.009
09/05/2014	4	2.35	38930	34		1.2E+05	2.7E+04	3.7E+03	16.0	0.8	284	5			48	2	2.98E+06	1E+04	0.126	0.009
09/05/2014	5	3.16	46461	37		1.4E+05	2.9E+04	5.9E+03	17.3	0.4	249	5			53	2	3.12E+06	1E+04	0.198	0.011
12/05/2014	6	1.12	23099	16		6.3E+04			17.1	0.8	247	5			47	2	2.75E+06	2E+03		
12/05/2014	7	3.41	52123	42		1.6E+05			20.3	0.8	255	8			63	2	3.08E+06	5E+03		
12/05/2014	8	3.38	52883	42		1.6E+05			19.9	0.6	255	6			61	2	3.09E+06	5E+03		
12/05/2014	9	2.83	44621	26		1.4E+05			20.6	0.6	190	4			64	2	3.10E+06	4E+03		
12/05/2014	10	2.40	45318	34		1.3E+05			17.5	0.4	246	7			51	1	2.92E+06	2E+04		
13/05/2014	11	1.48	30596	17		8.6E+04			17.3	0.5	191	4			49	1	2.83E+06	3E+03		
22/09/2014	12	0.51	8518	7	1.31	6.3E+04	4.3E+04		19.3	1.7	243	5			60	5	3.13E+06	4E+05		
22/09/2014	13	0.54	7706	6	1.12	6.2E+04	4.4E+04		17.3	1.0	190	7			70	4	4.04E+06	3E+05		
22/09/2014	14	0.37	6712	5	0.66	5.6E+04	4.2E+04		19.5	1.7	268	8			56	5	2.88E+06	4E+05		
22/09/2014	15	0.37	6007	4	0.84	5.7E+04	4.3E+04		17.8	1.7	212	7			62	6	3.51E+06	5E+05		
22/09/2014	16	0.19	3508	2	0.27	4.6E+04	4.1E+04		15.1	1.5	206	9			51	5	3.36E+06	5E+05		
20/01/2015	17	0.45	9636		0.53	3.0E+04	6.6E+03	1.9E+03	13.7	1.3			73.7	4.9	42	4	3.08E+06	8E+03	0.294	0.004
20/01/2015	18	0.47	9781		0.48	3.0E+04	6.7E+03	1.9E+03	14.7	1.5			75.0	4.9	45	5	3.08E+06	4E+03	0.284	0.004

Partie B : étude *in situ* des minéraux de zircon et de monazite

		²³⁰ ThO	²³² ThO	²³⁴ UO	²³⁴ U	²³⁸ UO	²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	²³⁰ ThO / ²³⁸ UO	IE	²³⁴ UO / ²³⁸ UO	IE	²³⁴ U / ²³⁸ U	IE	²³⁰ ThO / ²³² ThO	IE	²³⁸ UO / ²³² ThO	IE	²⁰⁶ Pb / ²³⁸ U	IE
G-91500 – MESURES EN PROFIL																				
20/01/2015	A@1	0.50	10078		0.53	3.1E+04	6.9E+03	2.0E+03	14.0	1.2			68.1	7.1	43	4	3.07E+06	5E+03	0.289	0.005
20/01/2015	A@2	0.45	9138		0.44	2.8E+04	6.3E+03	1.8E+03	14.9	1.2			73.2	5.2	46	4	3.08E+06	6E+03	0.288	0.005
20/01/2015	A@3	0.44	9325		0.49	2.9E+04	6.4E+03	1.9E+03	14.3	1.1			78.5	3.4	44	3	3.07E+06	5E+03	0.291	0.005
20/01/2015	A@4	0.41	8966		0.44	2.8E+04	6.2E+03	1.8E+03	14.9	1.6			71.4	5.4	46	5	3.08E+06	5E+03	0.292	0.005
21/01/2015	B@1	0.57	8036		0.91	7.1E+04	1.6E+04	4.6E+03					53.3	2.2	68	2			0.281	0.005
21/01/2015	B@2	0.43	6896		0.69	5.3E+04	1.2E+04	3.4E+03					52.3	3.6	59	2			0.280	0.003
08/04/2015	C@1	22	6151		18.16	2.5E+04	6.6E+03	1.5E+03					51.6				4.05E+06	1E+04	0.222	0.002
08/04/2015	C@2	13	7654		11.76	3.1E+04	8.1E+03	1.7E+03					61.8				4.10E+06	4E+03	0.212	0.002
08/04/2015	C@3	10	8746		10.63	3.6E+04	9.1E+03	1.7E+03					51.2				4.10E+06	1E+04	0.184	0.001
08/04/2015	C@4	4	8291		4.6	3.4E+04	8.4E+03	1.5E+03					56.0				4.15E+06	6E+03	0.184	0.000
08/04/2015	D@1	0.54	7495		0.61	3.0E+04	7.6E+03	1.8E+03	16.2	1.3			75.3	4.9	65	5	4.03E+06	1E+04	0.232	0.002
08/04/2015	D@2	0.73	9692		0.88	4.0E+04	9.6E+03	2.1E+03	16.4	1.3			77.8	7.2	67	6	4.12E+06	8E+03	0.218	0.002
08/04/2015	D@3	0.80	10319		0.78	4.2E+04	1.0E+04	2.0E+03	13.3	0.7			53.2	4.7	55	3	4.12E+06	7E+03	0.193	0.001
08/04/2015	D@4	0.99	9839		0.95	4.1E+04	9.5E+03	1.8E+03	18.2	1.1			75.8	5.3	75	5	4.13E+06	7E+03	0.183	0.001
09/04/2015	E@1	0.52	4581		0.59	1.4E+05	5.1E+03	9.8E+02	16.9	4.2			66.7	10.9	69	17	4.07E+06	1E+05	0.195	0.007
09/04/2015	E@2	0.50	5344		0.56	1.5E+05	6.0E+03	9.5E+02	14.0	2.4			59.0	7.2	58	10	4.11E+06	7E+04	0.158	0.002
09/04/2015	E@3	0.41	5673		0.50	1.5E+05	6.5E+03	8.4E+02	15.3	1.1			66.8	5.0	60	5	3.96E+06	6E+04	0.130	0.001
10/04/2015	F@1	0.46	8116		0.56	1.6E+05	7.2E+03	1.3E+05	14.6	1.7			76.9	4.6	52	6	3.56E+06	5E+04	0.240	0.002
10/04/2015	F@2	0.51	9740		0.58	1.6E+05	8.7E+03	1.3E+05	13.2	0.8			60.9	4.9	48	3	3.61E+06	6E+04	0.208	0.003
10/04/2015	F@3	0.59	10870		0.76	1.7E+05	9.9E+03	1.3E+05	15.1	1.4			72.1	3.6	54	5	3.58E+06	3E+04	0.172	0.002
12/04/2015	G@1	0.49	7309		0.59	2.7E+04	1.0E+04	8.5E+02	18.3	0.7			58.9	4.3	69	3	3.75E+06	4E+04	0.084	0.003
12/04/2015	G@2	0.40	6594		0.59	2.3E+04	1.0E+04	5.6E+02	14.8	1.3			52.3	2.4	51	4	3.49E+06	5E+04	0.055	0.002
12/04/2015	G@3	0.26	5179		0.49	1.8E+04	8.5E+03	3.3E+02	12.6	1.7			58.0	3.5	43	6	3.45E+06	5E+04	0.039	0.001
12/04/2015	H@1	0.28	4136		0.37	1.4E+04	6.2E+03	4.0E+02	18.2	1.4			55.6	4.4	65	5	3.55E+06	5E+04	0.064	0.002
12/04/2015	H@2	0.31	4494		0.44	1.5E+04	7.5E+03	3.5E+02	17.2	2.3			50.6	4.5	56	8	3.27E+06	5E+04	0.046	0.001
12/04/2015	H@3	0.19	3169		0.37	1.1E+04	5.8E+03	1.8E+02	18.4	2.4			66.9	4.4	60	8	3.26E+06	4E+04	0.031	0.001

Annexe 6B.2

Répartition des concentrations U, Th, Pb et des âges U-Pb dans 25 grains de zircons.

	Pb	U	Th	Age ²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	Erreur	Age ²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	Erreur	Age ²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Erreur
	ppm	ppm	ppm	Ma		Ma		Ma	
Zr-1	49	689	55	513	16	500	13	438	12
Zr-2	28	283	145	702	17	701	13	697	17
Zr-3	30	440	51	485	12	492	10	522	11
Zr-4	89	188	146	2844	66	2411	26	2063	6
Zr-5a	232	550	197	2573	63	2454	28	2358	6
Zr-5b	221	532	167	2548	60	2455	26	2379	5
Zr-6	169	558	294	1947	125	1853	71	1748	75
Zr-7	228	1366	218	1143	165	2129	181	3289	223
Zr-8a	259	1121	152	1536	53	1674	32	1851	12
Zr-8b	231	962	165	1586	51	1695	30	1831	4
Zr-9	58	234	59	1627	46	1679	26	1744	6
Zr-10	41	509	24	579	18	579	14	580	8
Zr-11	272	715	116	2365	62	2607	29	2800	3
Zr-12a	55	580	127	669	17	704	14	814	10
Zr-12b	60	684	165	631	16	669	13	798	10
Zr-13	29	464	146	457	44	516	40	788	32
Zr-14a	241	1005	217	1588	55	1712	32	1868	3
Zr-14b	279	1018	193	1787	41	1823	22	1863	3
Zr-15a	35	463	310	541	21	612	18	885	6
Zr-15b	5	1308	9	31	2	31	2	11	81
Zr-15c	5	1292	9	28	1	27	1	0	0
Zr-16a	5	290	26	119	35	122	35	181	180
Zr-16b	1	474	27	21	1	14	8	0	51
Zr-16c	1	325	13	24	1	9	2	0	0
Zr-16d	12	265	48	333	54	497	64	1345	27
Zr-17a	195	632	76	1977	45	1928	23	1877	3
Zr-17b	221	764	75	1868	42	1872	22	1877	2
Zr-18	33	280	182	834	20	870	15	962	11
Zr-19	179	2528	1642	510	12	502	10	468	4
Zr-20a	202	3109	232	470	12	470	10	472	3
Zr-20b	220	3134	322	506	13	502	11	484	5
Zr-21a	88	954	233	661	22	661	17	660	13
Zr-21b	97	926	276	743	21	740	16	733	6
Zr-22a	36	550	60	479	12	474	10	452	4
Zr-22b	128	1799	245	512	15	507	12	482	6
Zr-22c	111	971	184	802	35	723	24	486	9
Zr-23a	45	409	220	780	30	789	22	815	8
Zr-23b	38	330	202	815	23	819	17	829	9
Zr-23c	38	316	226	852	20	846	15	832	12
Zr-24a	66	831	128	570	27	582	22	628	22
Zr-24b	73	909	254	576	27	606	23	719	13
Zr-24c	131	816	219	1107	28	983	17	717	10
Zr-25a	53	506	159	745	47	758	37	797	39
Zr-25b	75	490	217	1063	56	1036	37	979	17
Zr-25c	98	372	264	1724	94	1437	47	1034	8

Chapitre 6

Conclusions



La compréhension des mécanismes d'altération des sédiments au cours de leur transport dans les bassins alluviaux est une démarche complexe, qui nécessite la prise en compte de paramètres à forte hétérogénéité, comme la composition du matériel sédimentaire ainsi que son évolution dans le bassin. Cette thèse s'est proposée d'aborder l'étude de l'altération chimique dans le bassin himalayen par l'analyse des séries isotopiques de l'uranium, depuis des échantillons de sédiments totaux jusqu'à des mesures *in situ* dans des grains minéraux, en passant par l'analyse de quelques sous-fractions granulométriques et de plusieurs populations minérales. La prise en compte de différentes échelles d'analyse a permis de progresser dans la compréhension des mécanismes de fractionnement des séries isotopiques de l'uranium lors de l'altération des sédiments. En effet, ces processus étaient très peu contraints jusqu'à présent.

L'analyse des séries radioactives de l'uranium est l'un des outils les plus appropriés pour étudier le temps d'altération et de transfert des sédiments dans les bassins alluviaux. L'approche développée en contexte himalayen a conduit à l'estimation de temps de transfert qui ont, par la suite, été remis en question par les résultats obtenus avec d'autres approches géochimiques. Cette discordance a mis en avant la nécessité d'étudier plus en détail les déséquilibres et les fractionnements U-Th-Ra des sédiments des rivières himalayennes afin d'évaluer correctement l'origine des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th et ^{232}Th observés.

Analyse des séries isotopiques de l'uranium dans les sédiments et les minéraux

L'analyse des séries isotopiques de l'uranium dans les sédiments et les minéraux de rivière a demandé en premier lieu l'amélioration du protocole analytique existant, afin d'obtenir une dissolution complète des sédiments, y compris des phases minérales les plus résistantes. En effet, les sédiments himalayens sont enrichis en minéraux mineurs difficiles à dissoudre, dont les importantes concentrations en U et Th ont une influence significative dans le bilan ^{238}U - ^{232}Th du sédiment total. Parmi ces phases, on retrouve en particulier les zircons, les grenats ou encore des minéraux porteurs de titane. Le protocole de dissolution mis au point au cours de cette thèse, qui comporte l'utilisation de récipients étanches à haute pression et température (250°C, 125 bars), a démontré son efficacité sur des fractions de minéraux très résistants comme les zircons et les grenats. La dissolution dans des récipients étanches mais à température et pression inférieures (160°C, 25 bars) semble aussi efficace, mais nécessite une phase de digestion plus longue, pouvant durer jusqu'à 4 semaines.

Les premiers résultats obtenus sur les sédiments de rivière semblent indiquer une diminution de la reproductibilité des concentrations U, Th, Ra ainsi que des rapports $^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$ lors de la dissolution totale de l'échantillon. Cet effet, attribué à la répartition hétérogène des phases minérales résistantes au sein du sédiment, invoque la nécessité de valider le nouveau protocole

de dissolution par des tests supplémentaires. En particulier, des efforts doivent être menés afin d'obtenir des échantillons représentatifs du sédiment initial, soit par une augmentation de la finesse de broyage de l'échantillon, qui conduirait à une meilleure homogénéisation de l'échantillon de départ, soit par la mise en solution d'une quantité plus importante d'échantillon, afin d'augmenter la représentativité de l'aliquote prélevée. Ces deux options impliquent des contraintes, à la fois temporelles et budgétaires, dont il faudra tenir compte afin de trouver le compromis le plus convenable.

Les variations des séries isotopiques de l'uranium dans les sédiments himalayens

La mise en place d'un protocole analytique adapté a permis de réaliser une étude détaillée des séries radioactives de l'uranium, dans les sédiments de berge, de fond et en suspension, prélevés le long de la Gandak, un des principaux affluents du Gange. Les résultats de cette étude, présentés dans le chapitre 5, ont montré que la variabilité des rapports ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) observée pour les sédiments de la Gandak est contrôlée par la composition minéralogique et granulométrique des sédiments, plutôt que par l'intensité et la durée de leur altération. C'est en particulier la présence de phases mineures très concentrées en U et Th, comme les zircons, les minéraux porteurs de REE et de Ti, et la variation de leur répartition amont-aval dans le sédiment qui seraient à l'origine des variations ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th observées pour les sédiments grossiers le long de la plaine alluviale. En effet, ces minéraux aux rapports U/Th très contrastés sont enrichis dans des phases granulométriques différentes, dont les concentrations dans le sédiment total varient au cours du transport, sous l'effet du tri opéré par la ségrégation hydraulique. Quant aux sédiments fins, la variabilité ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th observée semble plutôt contrôlée par la teneur en argiles et en oxyhydroxides de fer. Si les déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra montrent des variations moins importantes que les rapports ($^{238}\text{U}/^{232}\text{Th}$) et ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), les résultats semblent indiquer aussi une influence significative des phases minérales secondaires, et en particulier les oxyhydroxides de Fe pour le budget ^{230}Th et les silicates argileux pour celui de ^{226}Ra .

A l'issue de ces observations, il n'est donc plus possible d'interpréter les variations des rapports ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th observées dans les sédiments le long de la plaine de la Gandak uniquement sur la base des processus d'altération et de décroissance radioactive, tel que proposé par l'approche précédente. Ce constat rend donc impossible l'estimation du temps de transfert des sédiments himalayens sur la base du suivi amont-aval des variations de leurs déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th , et remet donc en cause les constantes de temps définies par les travaux antérieurs.

Les résultats précédents, qui mettent en avant le rôle des phases mineures riches en U et Th sur la signature U-Th-Ra des sédiments himalayens, nous ont conduits à nous intéresser plus en détail aux rapports isotopiques U-Th et aux valeurs des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra des principales phases minérales des sédiments himalayens. En effet, aucune étude existe quant aux signatures isotopiques U-Th-Ra des minéraux, alors que cela semble être une information importante pour mieux comprendre la systématique des séries isotopiques de U dans les sédiments et au cours de leur altération. Ce travail a été mené à double échelle : d'une part l'étude des fractions minérales séparées d'un sédiment et d'autre celui de minéraux individuels de zircon et de monazite, deux phases riches en U et/ou Th.

La variabilité des séries isotopiques de l'uranium au cours de l'altération : contribution de l'étude de minéraux séparés

Au cours de la deuxième partie de la thèse, plusieurs phases minérales pures, séparées à partir d'un échantillon de berge de la Gandak collecté en sortie de chaîne, ont été analysées. Les résultats de l'étude, développés dans la première partie du chapitre 6, confirment l'influence de minéraux mineurs, comme la monazite et les minéraux de titane, dans les budgets U, Th et Ra ainsi que dans la systématique isotopique ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra des sédiments himalayens. Ces résultats montrent néanmoins, qu'outre ces minéraux très riches en U et Th, le quartz peut, lui aussi, avoir un impact significatif sur le bilan isotopique U-Th-Ra du sédiment. En effet, même s'il s'agit d'une espèce pauvre en éléments en trace, son abondance en fait un minéral non négligeable dans la signature isotopique du sédiment total.

Les premiers résultats obtenus pour les minéraux montrent que différentes espèces sont marquées par un enrichissement important en ^{230}Th ainsi que, en moindre mesure, en ^{234}U et ^{226}Ra . Les mécanismes qui conduisent au gain de radionucléides semblent varier en fonction du minéral et de l'élément considéré : de l'adsorption de ^{230}Th sur les revêtements d'oxydes de fer dans les grains de quartz à celle de ^{226}Ra dans les espaces inter-foliaires des silicates argileux. A l'inverse, le zircon est la seule espèce à être affectée par une perte significative de ^{230}Th , qui apparaît lessivé de manière plus importante que U et Ra dans ce minéral. Ce processus semble se produire au cours d'une période d'altération très récente, au maximum quelques milliers d'années.

Si les mécanismes de perte et de gain des radionucléides dans les minéraux ne sont à ce stade pas tout à fait compris, les résultats de cette étude semblent suggérer l'existence de processus d'échange de radionucléides entre les différentes phases minérales. Ces derniers pourraient se produire soit en amont de la mobilisation des sédiments dans les rivières soit pendant une phase de dépôt au cours de leur transfert.

L'étude des phases minérales séparées montre donc la complexité des processus impliqués dans la systématique U-Th-Ra des sédiments pendant leur altération et leur transfert. De nombreuses questions se posent à propos des mécanismes de mobilisation des radioéléments, en particulier à propos de la forte mobilité de Th - classiquement considéré comme élément immobile - dans le zircon, un minéral connu comme étant résistant à l'altération. A l'issue de cette étude, il serait intéressant de ré-analyser ces minéraux après un traitement par lessivage séquentiel des phases secondaires. Cette approche permettrait d'obtenir distinctement la signature isotopique du minéral primaire et celles du matériel adsorbé, des oxydes de Fe et de la phase argileuse. Les données obtenues sur les minéraux primaires purs pourraient ainsi contribuer à évaluer la mobilité des radionucléides induite par les processus de lessivage et de recul-alpha, une information importante afin d'étudier leur état d'altération. Au même temps, l'analyse des phases résiduelles obtenues par ce traitement permettrait d'éclaircir les mécanismes d'enrichissement des radionucléides dans les minéraux et les phases secondaires associées.

En parallèle, il serait intéressant de poursuivre cette étude plus en aval dans la plaine alluviale de la Gandak, afin d'observer l'évolution des signatures isotopiques des minéraux au cours de leur transport. Cette approche pourrait être appliquée en combinant l'analyse de minéraux résistants, comme le zircon, à celle de phases plus sensibles à l'altération, comme les argiles et les biotites. Les trois espèces présentent en effet des déséquilibres U-Th-Ra importants. Si les résultats montrent des tendances amont-aval significatives, cette approche pourrait permettre d'appliquer le modèle initialement conçu pour les sédiments totaux aux phases minérales séparées, afin de déterminer leur temps de transport dans le bassin alluvial himalayen.

Une approche à l'échelle micrométrique : l'analyse des séries isotopiques de l'uranium *in situ* sur des minéraux

Parallèlement à l'étude précédente et afin de mieux caractériser les mécanismes qui occasionnent les fractionnements et les déséquilibres U-Th-Ra dans les minéraux au cours de l'altération, une approche a été menée à échelle microscopique. Celle-ci a comporté la mesure de profils *in situ* surface-profondeur dans de grains de zircon et de monazite par spectrométrie de masse à ionisation secondaire. Cette étude, présentée dans la deuxième partie du chapitre 6, a nécessité un important travail de développement analytique, afin de mettre en place un protocole adapté à la mesure des séries de l'uranium, et en particulier des nucléides les moins abondants ^{234}U et ^{230}Th , à partir de la surface brute des minéraux. La méthode a pu être validée par la mesure de plusieurs standards, qui a aussi permis d'apprécier la variabilité de la précision analytique en fonction de paramètres comme l'état de surface ou encore les concentrations en U et Th des minéraux.

Les résultats préliminaires obtenus au cours de cette étude, mettent en évidence un appauvrissement significatif et systématique en Th et, en moindre mesure, en Pb à la surface des grains de zircon et, plus occasionnellement, pour les monazites. Ce processus indique une phase d'altération de ces minéraux, dont l'origine reste toutefois difficile à caractériser. L'analyse des rapports d'activité ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th au sein des profils de zircon semble indiquer l'existence d'un profil d'altération dans le minéral, caractérisé par un appauvrissement $^{230}\text{Th} > ^{234}\text{U} > ^{238}\text{U}$, avec des pertes significatives en ^{230}Th dans une épaisseur importante du minéral. Ces observations suggèrent qu'une fraction volumique considérable du zircon serait affectée par un processus de mobilisation de ^{230}Th . Cette hypothèse ouvre un débat à propos de la mobilité des éléments au sein de ce minéral. Au contraire, les grains de monazites sont marqués par un enrichissement en ^{230}Th , très significatif à la surface du grain mais visible aussi jusqu'à plusieurs micromètres de profondeur. Cet enrichissement confirme l'existence d'un processus secondaire d'enrichissement en ^{230}Th sur les minéraux, déjà observé au cours de l'étude précédente sur plusieurs fractions minérales. Parmi les hypothèses préliminaires formulées pour expliquer cette tendance, on pourrait proposer l'adsorption de ^{230}Th sur les surfaces minérales lors de l'interaction avec un fluide.

La perte en Th et Pb observée à la surface des grains de zircon et, en moindre mesure, de monazite, est un processus généralement peu discuté dans la littérature. En effet, en géochronologie, les analyses U-Th-Pb dans les minéraux sont effectuées en prenant soin de retirer des grains les zones susceptibles d'avoir subi des phénomènes d'altération. Même si la perte massive de Th n'est pas toujours bien caractérisée dans le cadre des travaux de datation, cette étude suggère qu'elle mérite d'être mieux comprise. En effet, bien que cette perte puisse paraître surprenante pour un élément aussi peu mobile que le Th, celle-ci se produit de manière systématique dans les zircons. Une manière simple pour comprendre la mobilité des radionucléides observée à la surface des grains consisterait à mieux caractériser cette zone des minéraux. Par exemple, l'étude des caractéristiques texturales par des techniques d'imagerie pourrait fournir des informations sur l'histoire complexe des minéraux ainsi que sur l'état du réseau cristallin. En parallèle, le suivi de la composition chimique par des analyses *in situ* supplémentaires permettrait de mettre en avant des mécanismes de substitution dans le réseau cristallin ou encore la présence d'inclusions. Enfin, il serait intéressant de déterminer l'âge de la couche de surface, ainsi que de l'ensemble du minéral, afin d'essayer de dater plus précisément la période de la perturbation.

Les résultats obtenus pour les déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th confirment la mobilité de ^{230}Th dans les zircons, déjà observée lors de l'étude précédente, et ouvrent ainsi le débat concernant l'ampleur de l'altération de ce minéral. Toutefois, avant de formuler des considérations plus

approfondies à ce sujet, il serait judicieux de confirmer les variations $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ observées après avoir mieux évalué la précision analytique de la méthode.

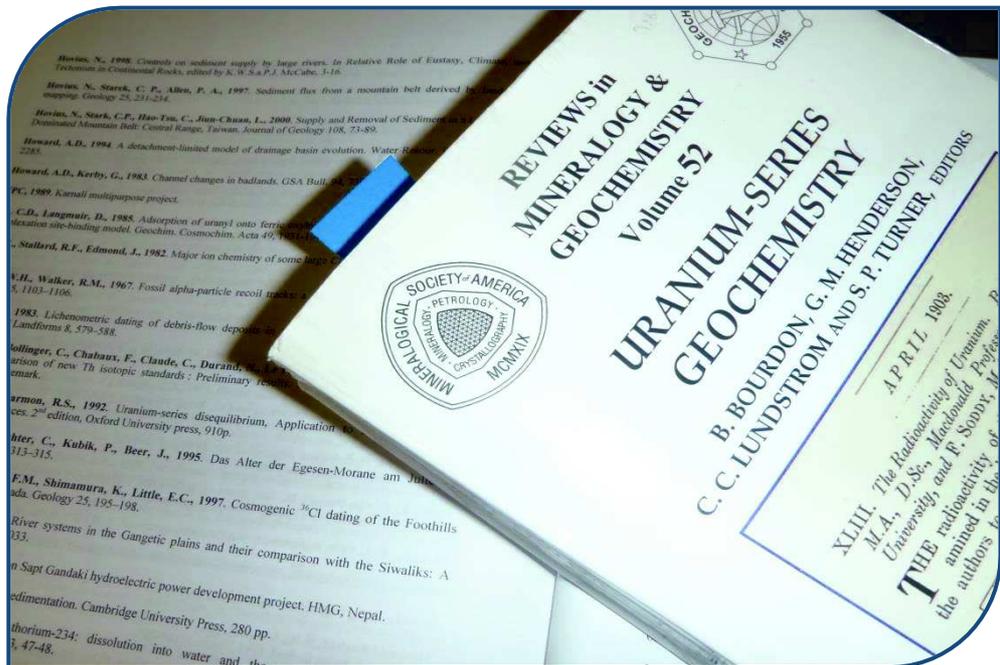
Cette dernière pourrait, éventuellement, être améliorée en modifiant légèrement les conditions de mesure. Ainsi, en plus de choisir des échantillons avec des teneurs en U et Th importantes, les mesures en profil pourraient être effectuées à partir d'une surface polie au cœur du grain vers l'extérieur. Cette technique permettrait de mesurer la variabilité ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th dans des profils au sein d'un grain, tout en travaillant à partir d'une surface plane et homogène, une condition analytique plus favorable par rapport à la mesure sur des surfaces minérales brutes.

Afin de mieux comprendre la mobilité de ^{230}Th , en particulier en fonction de l'état de métamictisation de la structure cristalline des minéraux, il serait intéressant d'entreprendre des expériences de lessivage de grains de zircons d'âges très différents. On pourrait ainsi coupler à l'approche *in situ* dans les minéraux, l'étude des lixiviats par des techniques de spectrométrie de masse.

Si la précision analytique atteinte par les mesures *in situ* à la sonde ionique permet de valider la mobilité de ^{230}Th et de ^{234}U dans les grains de zircon, cette approche, réalisée à notre connaissance pour la première fois au cours de ce travail, pourrait conduire à un nouveau domaine dans l'application des radionucléides de la série de l'U pour l'étude des sédiments et des sols.

Chapitre 7

Références



Références

- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983a. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I Uranium. *Clays & Clay Minerals*, 31(5): 321-334.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983b. Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite, and phlogopite. *Clays and Clay Minerals*, 31(5): 343-351.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., 1983c. Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium. *Clays & Clay Minerals*, 31(5): 335-342.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F., 1983d. Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology*, 40(1-2): 135-148.
- Andermann, C., Bonnet, S., Gloaguen, R., 2011. Evaluation of precipitation data sets along the Himalayan front. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12.
- Andermann, C., Bonnet, S., Crave, A., Davy, P., Longuevergne, L., Gloaguen, R., 2012a. Sediment transfer and the hydrological cycle of Himalayan rivers in Nepal. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11-12): 627-635.
- Andermann, C., Longuevergne, L., Bonnet, S., Crave, A., Davy, P., Gloaguen, R., 2012b. Impact of transient groundwater storage on the discharge of Himalayan rivers. *Nature Geoscience*, 5(2): 127-132.
- Anders, A.M., Roe, G.H., Hallet, B., Montgomery, D.R., Finnegan, N.J., Putkonen, J., 2006. Spatial patterns of precipitation and topography in the Himalaya, Special Paper of the Geological Society of America, pp. 39-53.
- Andersen, M.B., Erel, Y., Bourdon, B., 2009. Experimental evidence for ^{234}U - ^{238}U fractionation during granite weathering with implications for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14): 4124-4141.
- Andersson, P.S., Porcelli, D., Wasserburg, G.J., Ingri, J., 1998. Particle Transport of ^{234}U - ^{238}U in the Kalix River and in the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 385-392.
- Barillon, R., Özgümüş, A., Chambaudet, A., 2005. Direct recoil radon emanation from crystalline phases. Influence of moisture content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2735-2744.
- Bartoli, F., Burtin, G., Herbillon, A.J., 1991. Disaggregation and clay dispersion of Oxisols: Na resin, a recommended methodology. *Geoderma*, 49(3-4): 301-317.
- Bednar, A.J., Medina, V.F., Ulmer-Scholle, D.S., Frey, B.A., Johnson, B.L., Brostoff, W.N., Larson, S.L., 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*, 70(2): 237-247.
- Bernal, J.P., Eggins, S.M., 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. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(11): 1240-1249.
- Bernal, J.P., Eggins, S.M., McCulloch, M.T., Grün, R., Eggleton, R.A., 2006. Dating of chemical weathering processes by in situ measurement of U-series disequilibria in supergene Fe-oxides/hydroxides using LA-MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 235(1-2): 76-94.
- Bernal, J.P., Solari, L.A., Gómez-Tuena, A., Ortega-Obregón, C., Mori, L., Vega-González, M., Espinosa-Arbeláez, D.G., 2014. In-situ $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of Quaternary zircons using LA-MCICPMS. *Quaternary Geochronology*, 23: 46-55.

Références

- Berner, R.A., 2003. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition. *Nature*, 426(6964): 323-326.
- Black, L.P., Kamo, S.L., Williams, I.S., Mundil, R., Davis, D.W., Korsch, R.J., Foudoulis, C., 2003. The application of SHRIMP to Phanerozoic geochronology; a critical appraisal of four zircon standards. *Chemical Geology*, 200(1-2): 171-188.
- Blaes, E., Chabaux, F., Pelt, E., Dosseto, A., Buss, H., White, A., Brantley, S., 2009. U-series constraints for the rate of bedrock-saprolite transformation in the Rio Icacos watershed, Puerto Rico. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73.
- Blaes, E., 2013. Détermination des constantes de temps des processus d'altération et de transfert sédimentaire par les nucléides des séries de l'U: étude d'un bassin versant de Porto Rico et du système himalayen., Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- Blanco, P., Tomé, F.V., Lozano, J.C., 2004. Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study. *Applied Radiation and Isotopes*, 61(2-3): 345-350.
- Blanco, P., Tomé, F.V., Lozano, J.C., 2005. Fractionation of natural radionuclides in soils from a uranium mineralized area in the south-west of Spain. *Journal of Environmental Radioactivity*, 79(3): 315-330.
- Bookhagen, B., Thiede, R.C., Strecker, M.R., 2005a. Late Quaternary intensified monsoon phases control landscape evolution in the northwest Himalaya. *Geology*, 33(2): 149-152.
- Bookhagen, B., Thiede, R.C., Strecker, M.R., 2005b. Abnormal monsoon years and their control on erosion and sediment flux in the high, arid northwest Himalaya. *Earth and Planetary Science Letters*, 231(1-2): 131-146.
- Bookhagen, B., Burbank, D.W., 2010. Toward a complete Himalayan hydrological budget: Spatiotemporal distribution of snowmelt and rainfall and their impact on river discharge. *Journal of Geophysical Research F: Earth Surface*, 115(3).
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011. Grain size control of river suspended sediment geochemistry: clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 12.
- Bourdon, B., 2003. Méthodes de datation radiométrique. Techniques de l'ingénieur Méthodes nucléaires d'analyse, base documentaire : TIB389DUO(ref. article : p2570).
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., 2003. Introduction to U-series Geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1): 1-21.
- Brantley, S.L., White, A.F., 2009. Approaches to Modeling Weathered Regolith. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1): 435-484.
- Brouand, M., 1989. Pétrogenèse des migmatites de la Dalle du Tibet., Université Henri Poincaré, Nancy, France.
- Brown, E.T., Edmond, J.M., Raisbeck, G.M., Yiou, F., Kurz, M.D., Brook, E.J., 1991. Examination of surface exposure ages of Antarctic moraines using in situ produced ^{10}Be and ^{26}Al . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8): 2269-2283.
- Brown, E.T., Stallard, R.F., Larsen, M.C., Raisbeck, G.M., Yiou, F., 1995. Denudation rates determined from the accumulation of in situ-produced ^{10}Be in the luquillo experimental forest, Puerto Rico. *Earth and Planetary Science Letters*, 129: 193-202.

Références

- Campos, B., Aguilar-Carrillo, J., Algarra, M., Gonçalves, M.A., Rodríguez-Castellón, E., Esteves da Silva, J.C.G., Bobos, I., 2013. Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Applied Clay Science*, 85: 53-63.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: A study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25(2-3): 187-198.
- Carl, C., 1987. Investigations of U series disequilibria as a means to study the transport mechanism of Uranium in sandstone during weathering. *Uranium* 3: 285-305.
- Carson, C.J., Ague, J.J., Grove, M., Coath, C.D., Harrison, T.M., 2002. U-Pb isotopic behaviour of zircon during upper-amphibolite facies fluid infiltration in the Napier Complex, east Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 199(3-4): 287-310.
- Castelltort, S., Van Den Driessche, J., 2003. How plausible are high-frequency sediment supply-driven cycles in the stratigraphic record? *Sedimentary Geology*, 157(1-2): 3-13.
- Catlos, E.J., Dubey, C.S., Harrison, T.M., Edwards, M.A., 2004. Late Miocene movement within the Himalayan Main Central Thrust shear zone, Sikkim, north-east India. *Journal of Metamorphic Geology*, 22(3): 207-226.
- Chabaux, F., Allègre, C.J., 1994. $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ / ^{226}Ra disequilibria in volcanics: A new insight into melting conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 126: 61-74.
- Chabaux, F., Othman, D.B., Birck, J.L., 1994. A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chemical Geology*, 114(3-4): 191-197.
- Chabaux, F., Riotte, J., Clauer, N., France-Lanord, C., 2001. Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: Implications for present and past U budgets of the Ganges-Brahmaputra system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(19): 3201-3217.
- Chabaux, F., Dequincey, O., Lévêque, 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). *Traçage et datation des mobilités récentes au sein des profils d'altération par l'étude comparée des éléments en trace et des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th : exemple de la toposéquence latéritique de Kaya (Burkina-Faso)*, 335(16): 1219-1231.
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O., 2003b. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52.
- Chabaux, F., Granet, M., France-Lanord, C., Stille, P., 2006a. U-series in Himalayan rivers: Timescale of sedimentary transfer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement).
- Chabaux, F., Granet, M., Pelt, E., France-Lanord, C., Galy, V., 2006b. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria and timescale of sedimentary transfers in rivers: Clues from the Gangetic plain rivers. , *Geochemistry of the Earth's Surface (GES-7) 7th Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface*, pp. 373-375.
- Chabaux, F., Bourdon, B., Riotte, J., 2008. U-series geochemistry in weathering profiles, river waters and lakes. *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*, 13: 49-104.

Références

- 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. *Applied Geochemistry*, 26(SUPPL.): S20-S23.
- Chabaux, F., Blaes, E., Granet, M., Di Chiara Roupert, R., Stille, P., 2012. Determination of transfer time for sediments in alluvial plains using ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibria: The case of the Ganges river system. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11-12): 688-703.
- 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). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100: 73-95.
- Chakrapani, G.J., Saini, R.K., 2009. Temporal and spatial variations in water discharge and sediment load in the Alaknanda and Bhagirathi Rivers in Himalaya, India. *Journal of Asian Earth Sciences*, 35(6): 545-553.
- Chauvel, C., Bureau, S., Poggi, C., 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35(1): 125-143.
- Corfu, F., Hancher, J.M., Hoskin, P.W.O., Kinny, P., 2003. Atlas of Zircon Textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 469-500.
- Cornell, R.M., 1993. Adsorption of cesium on minerals: A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, 171(2): 483-500.
- Davis, J.A., Meece, D.E., Kohler, M., Curtis, G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18): 3621-3641.
- Davy, P., Lague, D., 2009. Fluvial erosion/transport equation of landscape evolution models revisited. *Journal of Geophysical Research B: Solid Earth*, 114(3).
- Dearlove, J.P.L.G.L.M.I.J.K.B.D., Zeh, P., 1991. A study of groundwater-colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems. *Radiochimica Acta*, 52/53: 83-89.
- DeCelles, P.G., Gehrels, G.E., Quade, J., Ojha, T.P., 1998. Eocene-early Miocene foreland basin development and the history of Himalayan thrusting, western and central Nepal. *Tectonics*, 17(5): 741-765.
- Deloule, E., Alexandrov, P., Cheilletz, A., Laumonier, B., Barbey, P., 2001. In-situ U-Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: the Canigou orthogneisses. *International Journal of Earth Sciences*, 91(3): 398-405.
- DePaolo, D.J., Maher, K., Christensen, J.N., McManus, J., 2006. Sediment transport time measured with U-series isotopes: Results from ODP North Atlantic drift site 984. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2): 394-410.
- DePaolo, D.J., Lee, V.E., Christensen, J.N., Maher, K., 2012. Uranium comminution ages: Sediment transport and deposition time scales. *Comptes Rendus Geoscience*, 344(11-12): 678-687.
- 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.

- Comptes Rendus de l'Académie de Sciences - Série IIa: Sciences de la Terre et des Planètes, 328(10): 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 ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th disequilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7): 1197-1210.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J.C., Paquet, H., Clauer, N., Larque, P., 2006. Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: Inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European Journal of Soil Science*, 57(6): 816-830.
- Dèzes, P., 1999. Tectonic and Metamorphic Evolution of the Central Himalayan Domain in Southeast Zaskar (Kashmir, India), Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C.J., Filizola, N., 2006a. Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 71-89.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Maurice-Bourgoin, L., Allegre, C.J., 2006b. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes: Time constraints from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(3-4): 759-771.
- Dosseto, A., Turner, S., Douglas, G., 2006c. Uranium-series isotopes in colloids and suspended sediments: Timescale for sediment production and transport in the Murray–Darling River system. *Earth and Planetary Science Letters*, 246(3-4): 418-431.
- Dosseto, A., Turner, S.P., 2006. The timescale of soil and saprolite production inferred from uranium-series isotopes: Case study in temperate Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1).
- Dosseto, A., Bourdon, B., Turner, S.P., 2008a. Uranium-series isotopes in river materials: Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters*, 265(1-2): 1-17.
- Dosseto, A., Turner, S.P., Chappell, J., 2008b. The evolution of weathering profiles through time: New insights from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4): 359-371.
- Dosseto, A., Hesse, P.P., Maher, K., Fryirs, K., Turner, S., 2010. Climatic and vegetation control on sediment dynamics during the last glacial cycle. *Geology*, 38(5): 395-398.
- Dosseto, A., Buss, H.L., Suresh, P.O., 2012. Rapid regolith formation over volcanic bedrock and implications for landscape evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 337: 47-55.
- Duplay, J., Semhi, K., Errais, E., Imfeld, G., Babcsanyi, I., Perrone, T., 2014. Copper, zinc, lead and cadmium bioavailability and retention in vineyard soils (Rouffach, France): The impact of cultural practices. *Geoderma*, 230–231: 318-328.
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., Allègre, C.J., 1996. Major and trace elements of river-borne material: The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8): 1301-1321.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézet, P., Vervier, P., Braun, J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160(1-2): 63-80.
- Fleischer, R.L., Raabe, O.G., 1978. Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium-series disequilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(7): 973-978.

Références

- Fleischer, R.L., 1982. Alpha-recoil damage and solution effects in minerals: uranium isotopic disequilibrium and radon release. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(11): 2191-2201.
- Fleischer, R.L., 1983. Theory of alpha recoil effects on radon release and isotopic disequilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(4): 779-784.
- Fleischer, R.L., 1988. Alpha-recoil damage: Relation to isotopic disequilibrium and leaching of radionuclides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1459-1466.
- Fletcher, I.R., McNaughton, N.J., Davis, W.J., Rasmussen, B., 2010. Matrix effects and calibration limitations in ion probe U–Pb and Th–Pb dating of monazite. *Chemical Geology*, 270(1–4): 31-44.
- France-Lanord, C., Derry, L., Michard, A., 1993. Evolution of the Himalaya since Miocene time: isotopic and sedimentological evidence from the Bengal Fan. Geological Society, London, Special Publications, 74(1): 603-621.
- France-Lanord, C., Evans, M., Hurtrez, J.-E., Riotte, J., 2003. Annual dissolved fluxes from Central Nepal rivers: budget of chemical erosion in the Himalayas. *Comptes Rendus Geoscience*, 335(16): 1131-1140.
- Gadgil, S., 2003. The Indian monsoon and its variability, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pp. 429-467.
- Galy, A., France-Lanord, C., 1999. Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*, 159(1-4): 31-60.
- Galy, A., France-Lanord, C., Derry, L.A., 1999. The strontium isotopic budget of Himalayan Rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(13-14): 1905-1925.
- Galy, A., France-Lanord, C., 2001. Higher erosion rates in the Himalaya: Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology*, 29(1): 23-26.
- Galy, V., Bouchez, J., France-Lanord, C., 2007. Determination of Total Organic Carbon Content and $\delta^{13}\text{C}$ in Carbonate-Rich Detrital Sediments. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(3): 199-207.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., Garzanti, E., 2014. Which minerals control the Nd-Hf-Sr-Pb isotopic compositions of river sediments? *Chemical Geology*, 364: 42-55.
- Garzanti, E., Andò, S., Vezzoli, G., 2009. Grain-size dependence of sediment composition and environmental bias in provenance studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(3–4): 422-432.
- Garzanti, E., Andò, S., France-Lanord, C., Vezzoli, G., Censi, P., Galy, V., Najman, Y., 2010. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 1. Bedload sand (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters*, 299(3-4): 368-381.
- Garzanti, E., Andó, S., France-Lanord, C., Censi, P., Vignola, P., Galy, V., Lupker, M., 2011. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters*, 302(1-2): 107-120.

Références

- Gehrels, G.E., Valencia, V.A., Ruiz, J., 2008. Enhanced precision, accuracy, efficiency and spatial resolution of U-Pb ages by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 9(3).
- Geisler, T., Ulonska, M., Schleicher, H., Pidgeon, R., van Bronswijk, W., 2001. Leaching and differential recrystallization of metamict zircon under experimental hydrothermal conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(1): 53-65.
- Geisler, T., Pidgeon, R.T., van Bronswijk, W., Kurtz, R., 2002. Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. *Chemical Geology*, 191(1): 141-154.
- Geisler, T., Schaltegger, U., Tomaschek, F., 2007. Re-equilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts. *Elements*, 3(1): 43-50.
- Ghaleb, B., Pons-Branchu, E., Deschamps, P., 2004. Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(7): 906-910.
- Gontier, A., Rihs, S., Chabaux, F., Lemarchand, D., Pelt, E., Turpault, M.-P., 2015. Lack of bedrock grain size influence on the soil production rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 146-164.
- Govindaraju, K., Mevelle, G., 1987. Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2(6): 615-621.
- Granet, M., 2007. Constantes de temps des processus d'érosion et d'altération dans le système himalayen: Approche géochimique élémentaire et isotopique par les séries de l'Uranium., Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- 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 and Planetary Science Letters*, 261(3-4): 389-406.
- Granet, M., Chabaux, F., Stille, P., Dosseto, A., France-Lanord, C., 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10): 2851-2865.
- Guillot, S., Garzanti, E., Baratoux, D., Marquer, D., Mahéo, G., De Sigoyer, J., 2003. Reconstructing the total shortening history of the NW Himalaya. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(7).
- Guillot, S., Mahéo, G., de Sigoyer, J., Hattori, K.H., Pêcher, A., 2008. Tethyan and Indian subduction viewed from the Himalayan high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks. *Tectonophysics*, 451(1-4): 225-241.
- Gy, P.M., 1992. Sampling of heterogeneous and dynamic material systems, theories of heterogeneity, sampling and homogenizing. Elsevier., Amsterdam., 653 pp.
- Handley, H.K., Turner, S., Afonso, J.C., Dosseto, A., Cohen, T., 2013a. Sediment residence times constrained by uranium-series isotopes: A critical appraisal of the comminution approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103: 245-262.

Références

- Handley, H.K., Turner, S.P., Dosseto, A., Haberlah, D., Afonso, J.C., 2013b. Considerations for U-series dating of sediments: Insights from the Flinders Ranges, South Australia. *Chemical Geology*, 340: 40-48.
- Hannah, D.M., Kansakar, S.R., Gerrard, A.J., Rees, G., 2005. Flow regimes of Himalayan rivers of Nepal: nature and spatial patterns. *Journal of Hydrology*, 308(1-4): 18-32.
- Harley, S.L., Kelly, N.M., 2007. Zircon Tiny but Timely. *Elements*, 3(1): 13-18.
- Harley, S.L., Kelly, N.M., Möller, A., 2007. Zircon Behaviour and the Thermal Histories of Mountain Chains. *Elements*, 3(1): 25-30.
- Hashimoto, T., Aoyagi, Y., Kudo, H., Sotobayashi, T., 1985. Range calculation of alpha-recoil atoms in some minerals using LSS-theory. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 90(2): 415-438.
- Hazen, R.M., Ewing, R.C., Sverjensky, D.A., 2009. Evolution of uranium and thorium minerals. *American Mineralogist*, 94: 1293-1311.
- Hidaka, H., Horie, K., Gauthier-Lafaye, F., 2007. Transport and selective uptake of radium into natural clay minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 264(1-2): 167-176.
- Hodges, K.V., 2000. Tectonics of the Himalaya and Southern Tibet from two perspectives. *Bulletin of the Geological Society of America*, 112(3): 324-350.
- Hsi, C.-K.D., Langmuir, D., 1985. Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9): 1931-1941.
- Iaffaldano, G., Bunge, H.-P., Dixon, T.H., 2006. Feedback between mountain belt growth and plate convergence. *Geology*, 34(10): 893-896.
- Ireland, T.R., Williams, I.S., 2003. Considerations in Zircon Geochronology by SIMS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 53(1): 215-241.
- Jain, A.K., 2014. When did India-Asia collide and make the Himalaya? *Current Science*, 106(2).
- Jové Colón, C.F., 2006. A combined analytical study to characterize uranium soil and sediment contamination the case of the Naturita UMTRA site and the role of grain coatings. In: . (Editor). *Division of Systems Analysis and Regulatory Effectiveness, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC* .
- 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 and Planetary Science Letters*, 374: 24-35.
- Koornneef, J.M., Stracke, A., Aciego, S., Reubi, O., Bourdon, B., 2010. A new method for U-Th-Pa-Ra separation and accurate measurement of ^{234}U - ^{230}Th - ^{231}Pa - ^{226}Ra disequilibria in volcanic rocks by MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 277(1-2): 30-41.
- Lahd Geagea, M., 2007. Caractérisation chimique et isotopique des aérosols organiques/inorganiques et détermination de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'environnement en milieu urbain, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Lahd Geagea, M., Stille, P., Millet, M., Perrone, T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment*, 373(1): 404-419.

- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(6, Part 1): 547-569.
- Langmuir, D., Herman, J.S., 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11): 1753-1766.
- Lavé, J., Avouac, J.P., 2000. Active folding of fluvial terraces across the Siwaliks Hills, Himalayas of central Nepal. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B3): 5735-5770.
- Le Fort, P., 1975. Himalayas: the collided range. Present knowledge of the continental arc. *American Journal of Science*, 275-A: 1-44.
- Lee, J.K.W., Williams, I.S., Ellis, D.J., 1997. Pb, U and Th diffusion in natural zircon. *Nature*, 390(6656): 159-162.
- Lee, M.H., Yoon, Y.Y., Clark, S.B., Glover, S.E., 2004. Distribution and geochemical association of actinides in a contaminated soil as a function of grain size. *Radiochimica Acta*, 92(9-11): 671-675.
- Lee, V.E., DePaolo, D.J., Christensen, J.N., 2010. Uranium-series comminution ages of continental sediments: Case study of a Pleistocene alluvial fan. *Earth and Planetary Science Letters*, 296(3-4): 244-254.
- Leroy, J.L., Turpin, L., 1988. REE, Th and U behaviour during hydrothermal and supergene processes in a granitic environment. *Chemical Geology*, 68(3-4): 239-251.
- Liébault, F., Bellot, H., Chapuis, M., Klotz, S., Deschâtres, M., 2012. Bedload tracing in a high-sediment-load mountain stream. *Earth Surface Processes and Landforms*, 37(4): 385-399.
- Luais, B., Le Carlier de Veslud, C., Géraud, Y., Gauthier-Lafaye, F., 2009. Comparative behavior of Sr, Nd and Hf isotopic systems during fluid-related deformation at middle crust levels. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(10): 2961-2977.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métivier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B., Mugnier, J.-L., 2011. A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments: Application to the Ganga basin. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 116(F4): F04012.
- Lupker, M., Blard, P.-H., Lavé, J., France-Lanord, C., Leanni, L., Puchol, N., Charreau, J., Bourlès, D., 2012a. ¹⁰Be-derived Himalayan denudation rates and sediment budgets in the Ganga basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 333-334: 146-156.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lavé, J., Gaillardet, J., Gajurel, A.P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S.K., Sinha, R., 2012b. Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84(0): 410-432.
- 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 and Planetary Science Letters*, 297(1-2): 211-225.
- Ma, L., Chabaux, F., Pelt, E., Granet, M., Sak, P.B., Gaillardet, J., Lebedeva, M., Brantley, S.L., 2012. The effect of curvature on weathering rind formation: Evidence from Uranium-series isotopes in basaltic andesite weathering clasts in Guadeloupe. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 80: 92-107.

Références

- Maher, K., Steefel, C.I., DePaolo, D.J., Viani, B.E., 2006. The mineral dissolution rate conundrum: Insights from reactive transport modeling of U isotopes and pore fluid chemistry in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 337-363.
- Martin, A.N., Dosseto, A., Kinsley, L.P.J., 2015. Evaluating the removal of non-detrital matter from soils and sediment using uranium isotopes. *Chemical Geology*, 396: 124-133.
- Martinez-Aguirre, A., Perianez, R., 1999. Distribution of natural radionuclides in sequentially extracted fractions of sediments from a marsh area in Southwest Spain: U isotopes. *Journal of Environmental Radioactivity*, 45(1): 67-80.
- Mathieu, D., Bernat, M., 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 and Planetary Science Letters*, 136(3-4): 703-714.
- Métivier, F., 1999. Diffusivelike buffering and saturation of large rivers. *Physical Review E*, 60(5): 5827-5832.
- Métivier, F., Gaudemer, Y., 1999. Stability of the output fluxes of large rivers in South and East Asia during the last 2 million years: implications on floodplain processes. *Basin Research*, 11: 293-303.
- Métivier, F., Gaudemer, Y., Tapponnier, P., Klein, M., 1999. Mass accumulation rates in Asia during the Cenozoic. *Geophysical Journal International*, 137(2): 280-318.
- Molnar, P., England, P., 1990. Late Cenozoic uplift of mountain ranges and global climate change: chicken or egg? *Nature*, 346(6279): 29-34.
- Molnar, P., Boos, W.R., Battisti, D.S., 2010. Orographic controls on climate and paleoclimate of asia: Thermal and mechanical roles for the tibetan plateau, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, pp. 77-102.
- Moreira-Nordemann, L.M., 1980. Use of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(1): 103-108.
- Morin, G., 2015. L'érosion et l'altération et leur évolution depuis le tardi-Pléistocène: analyse des processus d'érosion à partir des sédiments de rivière actuels et passés au Népal central., Université de Lorraine, Nancy, France.
- Nathwani, J.S., Phillips, C.R., 1979. Adsorption of ^{226}Ra by soils in the presence of Ca^{2+} ions. Specific adsorption (II). *Chemosphere*, 8(5): 293-299.
- Neymark, L.A., 2011. Potential effects of alpha-recoil on uranium-series dating of calcrete. *Chemical Geology*, 282(3-4): 98-112.
- Paola, C., Heller, P.L., Angevine, C.L., 1992. The large-scale dynamics of grain-size variation in alluvial basins, 1: Theory. *Basin Research*, 4: 73-90.
- Parrish, R.R., Hodges, K.V., 1996. Isotopic constraints on the age and provenance of the Lesser and Greater Himalayan sequences, Nepalese Himalaya. *Bulletin of the Geological Society of America*, 108(7): 904-911.
- Patriat, P., Achache, J., 1984. India-Eurasia collision chronology has implications for crustal shortening and driving mechanism of plates. *Nature*, 311(5987): 615-621.

Références

- Pelegrina, J.M.A., Martínez-Aguirre, A., 2001. Natural radioactivity in groundwaters around a fertilizer factory complex in South of Spain. *Applied Radiation and Isotopes*, 55(3): 419-423.
- 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., Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- 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 and Planetary Science Letters*, 276(1-2): 98-105.
- Pelt, E., Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Gérard, M., Guntzer, F., 2013. Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chemical Geology*, 341: 147-157.
- Pett-Ridge, J.C., Monastera, V.M., Derry, L.A., Chadwick, O.A., 2007. Importance of atmospheric inputs and Fe-oxides in controlling soil uranium budgets and behavior along a Hawaiian chronosequence. *Chemical Geology*, 244(3-4): 691-707.
- Pidgeon, R.T., 1992. Recrystallisation of oscillatory zoned zircon: some geochronological and petrological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110(4): 463-472.
- Pierret, M.C., Chabaux, F., Leroy, S.A.G., Causse, C., 2012. A record of Late Quaternary continental weathering in the sediment of the Caspian Sea: Evidence from U-Th, Sr isotopes, trace element and palynological data. *Quaternary Science Reviews*, 51: 40-55.
- Plater, A.J., Ivanovich, M., Dugdale, R.E., 1992. Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Applied Geochemistry*, 7(2): 101-110.
- Plater, A.J., Ivanovich, M., Dugdale, R.E., 1995. ^{226}Ra contents and $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ activity ratios of the Fenland rivers and The Wash, eastern England: spatial and seasonal trends. *Chemical Geology*, 119(1-4): 275-292.
- Podor, R., 1994. Synthèse et caractérisation des monazites uraniennes et thurifères, Université Henry Poincaré, Nancy.
- Poitrasson, F., Chenery, S., Bland, D.J., 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 145(1-4): 79-96.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Wasserburg, G.J., Ingri, J., Baskaran, M., 1997. The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(19): 4095-4113.
- Porcelli, D., Andersson, P.S., Baskaran, M., Wasserburg, G.J., 2001. Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic shield watershed and the Baltic sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15): 2439-2459.
- Porcelli, D.e.S.P.W., 2003. The behaviour of U- and Th series nuclides in groundwater and the tracing of groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52: 317-361.
- Prunier, J., Chabaux, F., Stille, P., Gangloff, S., Pierret, M.C., Viville, D., Aubert, A., 2015. Geochemical and isotopic (Sr, U) monitoring of soil solutions from the Strengbach catchment (Vosges mountains, France): Evidence for recent weathering evolution. *Chemical Geology*, 417: 289-305.

Références

- Rahaman, W., Singh, S.K., Sinha, R., Tandon, S.K., 2009. Climate control on erosion distribution over the Himalaya during the past ~ 100 ka. *Geology*, 37(6): 559-562.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 359(6391): 117-122.
- Réveillon, S., Hureau-Mazaudier, D., 2009. Improvements in digestion protocols for trace element and isotope determinations in stream and lake sediment reference materials (JSd-1, JSd-2, JSd-3, Jlk-1 and LKSD-1). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(3): 397-413.
- Reynolds, B.C., Wasserburg, G.J., Baskaran, M., 2003. The transport of U- and Th-series nuclides in sandy confined aquifers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11): 1955-1972.
- Rihs, S., Condomines, M., Sigmarsson, O., 2000. U, Ra and Ba incorporation during precipitation of hydrothermal carbonates: implications for ²²⁶Ra-Ba dating of impure travertines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(4): 661-671.
- Rihs, S., Condomines, M., 2002. An improved method for Ra isotope (²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²²⁴Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO₂-rich thermal waters from the French Massif Central. *Chemical Geology*, 182(2-4): 409-421.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7707-7724.
- Riotte, J., Chabaux, F., 1999. (²³⁴U/²³⁸U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1263-1275.
- Riotte, J., Chabaux, F., Benedetti, M., Dia, A., Gérard, M., Boulègue, J., Etamé, J., 2003. Uranium colloidal transport and origin of the ²³⁴U- ²³⁸U fractionation in surface waters: New insights from Mount Cameroon. *Chemical Geology*, 202(3-4): 365-381.
- Robinson, D.M., DeCelles, P.G., Patchett, P.J., Garzione, C.N., 2001. The kinematic evolution of the Nepalese Himalaya interpreted from Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 192(4): 507-521.
- Rosholt, J.N., Doe, B.R., Tatsumoto, M., 1966. Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. *Bulletin of the Geological Society of America*, 77(9): 987-1004.
- Rosholt, J.N., 1983. Isotopic Composition of Uranium and Thorium in Crystalline Rocks. *Journal of Geophysical Research*, 88(B9): 7315-7330.
- Rubin, J.N., Henry, C.D., Price, J.G., 1993. The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, 110(1-3): 29-47.
- Salehikhoo, F., Li, L., Brantley, S.L., 2013. Magnesite dissolution rates at different spatial scales: The role of mineral spatial distribution and flow velocity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 108: 91-106.
- Schaltegger, U., Fanning, C.M., Günther, D., Maurin, J.C., Schulmann, K., Gebauer, D., 1999. Growth, annealing and recrystallization of zircon and preservation of monazite in high-grade metamorphism: conventional and in-situ U-Pb isotope, cathodoluminescence and microchemical evidence. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(2-3): 186-201.

Références

- Schoene, B., 2014. 4.10 - U–Th–Pb Geochronology A2 - Turekian, Heinrich D. HollandKarl K, Treatise on Geochemistry (Second Edition). Elsevier, Oxford, pp. 341-378.
- Scott, R.D., MacKenzie, A.B., Alexander, W.R., 1992. The interpretation of ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{226}Ra disequilibria produced by rock-water interactions. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1-3): 323-343.
- Shannon, R., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751-767.
- Shrestha, M.L., 2000. Interannual variation of summer monsoon rainfall over Nepal and its relation to Southern Oscillation Index. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 75(1-2): 21-28.
- 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. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(1): 65-91.
- Singh, M., Singh, I.B., Müller, G., 2007. Sediment characteristics and transportation dynamics of the Ganga River. *Geomorphology*, 86(1–2): 144-175.
- Singh, S.K., Rai, S.K., Krishnaswami, S., 2008. Sr and Nd isotopes in river sediments from the Ganga Basin: Sediment provenance and spatial variability in physical erosion. *Journal of Geophysical Research*, 113(F3).
- Sinha, A.K., Wayne, D.M., Hewitt, D.A., 1992. The hydrothermal stability of zircon: Preliminary experimental and isotopic studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(9): 3551-3560.
- Soman, A., Geisler, T., Tomaschek, F., Grange, M., Berndt, J., 2010. Alteration of crystalline zircon solid solutions: a case study on zircon from an alkaline pegmatite from Zomba–Malosa, Malawi. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(6): 909-930.
- Speer, J.A., 1980. Zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 5: 67-112.
- Staunton, S., Dumat, C., Zsolnay, A., 2002. Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 58(2–3): 163-173.
- Suresh, P.O., Dosseto, A., Hesse, P.P., Handley, H.K., 2013. Soil formation rates determined from Uranium-series isotope disequilibria in soil profiles from the southeastern Australian highlands. *Earth and Planetary Science Letters*, 379(0): 26-37.
- Suresh, P.O., Dosseto, A., Handley, H.K., Hesse, P.P., 2014. Assessment of a sequential phase extraction procedure for uranium-series isotope analysis of soils and sediments. *Applied Radiation and Isotopes*, 83, Part A(0): 47-55.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33: 241-265.
- Van Hoang, L., Clift, P.D., Mark, D., Zheng, H., Tan, M.T., 2010. Ar–Ar muscovite dating as a constraint on sediment provenance and erosion processes in the Red and Yangtze River systems, SE Asia. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(3–4): 379-389.
- Vavra, G., Gebauer, D., Schmid, R., Compston, W., 1996. Multiple zircon growth and recrystallization during polyphase Late Carboniferous to Triassic metamorphism in granulites of the Ivrea Zone (Southern Alps): an ion microprobe (SHRIMP) study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 122(4): 337-358.

Références

- Vavra, G., Schmid, R., Gebauer, D., 1999. Internal morphology, habit and U-Th-Pb microanalysis of amphibolite-to-granulite facies zircons: geochronology of the Ivrea Zone (Southern Alps). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(4): 380-404.
- Velbel, M.A., Price, J.R., 2007. Solute geochemical mass-balances and mineral weathering rates in small watersheds: Methodology, recent advances, and future directions. *Applied Geochemistry*, 22(8): 1682-1700.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., Braun, J.-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140(3-4): 181-206.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, J.C., 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(549-563).
- Vigier, N., Bourdon, B., Lewin, E., Dupré, B., Turner, S., Chakrapani, G.J., van Calsteren, P., Allègre, C.J., 2005. Mobility of U-series nuclides during basalt weathering: An example from the Deccan Traps (India). *Chemical Geology*, 219(1-4): 69-91.
- Vigier, N., Burton, K.W., Gislason, S.R., Rogers, N.W., Duchene, S., Thomas, L., Hodge, E., Schaefer, B., 2006. The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters*, 249(3-4): 258-273.
- Von Blanckenburg, F., 2005. The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(3-4): 462-479.
- Von Blanckenburg, F., 2006. The control mechanisms of erosion and weathering at basin scale from cosmogenic nuclides in river sediment. *Earth and Planetary Science Letters*, 242: 224-239.
- Wang, Q., Zhang, P.-Z., Freymueller, J.T., Bilham, R., Larson, K.M., Lai, X.a., You, X., Niu, Z., Wu, J., Li, Y., Liu, J., Yang, Z., Chen, Q., 2001. Present-Day Crustal Deformation in China Constrained by Global Positioning System Measurements. *Science*, 294(5542): 574-577.
- White, A.F., Blum, A.E., Schulz, M.S., Bullen, T.D., Harden, J.W., Peterson, M.L., 1996. Chemical weathering rates of a soils 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.
- Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Maurice, L., Guyot, J.L., Kubik, P.W., 2011. Recycling of Amazon floodplain sediment quantified by cosmogenic ²⁶Al and ¹⁰Be. *Geology*, 39: 467-470.
- Wulf, H., Bookhagen, B., Scherler, D., 2010. Seasonal precipitation gradients and their impact on fluvial sediment flux in the Northwest Himalaya. *Geomorphology*, 118(1-2): 13-21.
- Xie, L., Wang, R., Chen, X., Qiu, J., Wang, D., 2005. Th-rich zircon from peralkali A-type granite: Mineralogical features and petrological implications. *Chinese Science Bulletin*, 50(8): 809-817.
- Zielinski, R.A., Otton, J.K., Wanty, R.B., Pierson, C.T., 1987. The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, northeastern Washington State, U.S.A. *Chemical Geology*, 62(3-4): 263-289.

Références

Zielinski, R.A., Simmons, K.R., Orem, W.H., 2000. Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to identify fertilizer-derived uranium in the Florida Everglades. *Applied Geochemistry*, 15(3): 369-383.