



HAL
open science

Apport des isotopes du lithium et des éléments alcalins à la compréhension des processus d'altération chimique et de recyclage sédimentaire

Mathieu Dellinger, Jérôme Gaillardet

► **To cite this version:**

Mathieu Dellinger, Jérôme Gaillardet. Apport des isotopes du lithium et des éléments alcalins à la compréhension des processus d'altération chimique et de recyclage sédimentaire. Sciences de l'environnement. Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP); Université du Québec à Montréal, 2013. Français. NNT: . tel-03092831

HAL Id: tel-03092831

<https://theses.hal.science/tel-03092831>

Submitted on 3 Jan 2021

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.



INSTITUT DE PHYSIQUE DU GLOBE DE PARIS, SORBONNE PARIS CITÉ
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE

THESE

présentée en vue de l'obtention du diplôme de :

**Docteur de l'Institut de Physique du Globe de Paris et de l'université du Québec à
Montréal**
Spécialité : **Géochimie**

par

Mathieu DELLINGER

**Apport des isotopes du lithium et des éléments alcalins
à la compréhension des processus d'altération chimique
et de recyclage sédimentaire**

Soutenue publiquement le 13 novembre 2013 devant le jury composé de :

Jérôme Gaillardet	Institut de Physique du Globe de Paris	Directeur de thèse
Claude Hillaire-Marcel	Université du Québec à Montréal	Directeur de thèse
Aline Dia	Université de Rennes 1	Rapporteur
Bernard Dupré	Université Toulouse III - Paul Sabatier	Rapporteur
Nathalie Vigier	Université Paris VI - Pierre et Marie Curie	Examinatrice
Daniele Pinti	Université du Québec à Montréal	Examineur
Eric Lajeunesse	Institut de Physique du Globe de Paris	Examineur



Remerciements

C'est avec grand plaisir mais aussi avec une once de soulagement que j'en arrive (enfin) à écrire ces quelques lignes de sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu et encouragé durant ces années de thèse.

En premier lieu, je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse Jérôme Gaillardet et Claude Hillaire-Marcel qui m'ont beaucoup apporté et soutenu au cours de cette thèse. Merci à Jérôme de m'avoir transmis sa vision grande échelle et géologique des cycles géochimiques, en plus des très nombreuses discussions (scientifiques ou non) que nous avons eu et qui ont toujours été pour moi une source inépuisable d'apprentissage et d'inspiration. Merci à Claude pour sa disponibilité à toute épreuve et ce malgré la distance. Merci aux membres du jury, Aline Dia, Bernard Dupré, Nathalie Vigier, Daniele Pinti et Eric Lajeunesse d'avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais ensuite remercier particulièrement Damien Calmels, Julien Bouchez et Pascale Louvat qui ont été des mentors pour moi et m'ont énormément aidé grâce aux nombreuses discussions que nous avons eu. Ce travail doit aussi énormément aux différentes collaborations entreprises au cours de cette thèse avec Valier Galy, Robert Hilton, Hugo Chauvet, François Metivier, Julien Moureau, Caroline Gorge, Françoise Capmas, Bassam Ghaleb, André Poirier, Edward Tipper, Christian France-Ianord et Olivier Beysac.

L'environnement de travail très agréable de l'IPGP doit beaucoup au déménagement dans les nouveaux locaux du pavillon cuvier et a fortement bénéficié du regroupement aux mêmes étages des laboratoires de Géochimie - cosmochimie et de géochimie des isotopes stables dont je tiens à remercier tous les membres.

Un grand merci à la team des doctorants géochimistes Antoine Cogez, Clémentine Clergue, Jabrane Labidi, Johanna Noireaux, Olivier Sissmann, Caroline Thaler et Thomas Giunta pour la bonne ambiance qu'ils ont insufflé, les nombreuses discussions scientifiques, les pauses cafés, les soirées agrémentées de débats existentiels, les bobuns (de qualités très inégales), les parties de questions pour un champion et j'en passe. Grâce à vous, il me restera beaucoup de très bons souvenirs de ces années. Une mention spéciale pour ma co-bureau Clémentine et sa bonne humeur (très) contagieuse ainsi que ses encouragements lors des pires moments de la rédaction. Merci aussi aux "Canadiens" du GEOTOP : Pauline, Laura, Laurence (et Dim bien sur), Jenny, JB, Quentin, Eric, Aurélien, Morgane, Sophie qui ont rendu mon séjour à Montréal plus que mémorable.

Merci à tous les étudiants de l'IPGP qui ont contribué à faire régner une très bonne ambiance au sein des laboratoires : Morgane H., Jenifer, Stéphanie, Maylis, Oanez, Soufian, Paul, Clara, David, Julia, Diane, Jensen, Damien, Claire R., Virginia, Matthieu, Pierre, Médéric, Lorraine, Claire G., Sandrine, Sabrina et Morgane B.

Enfin un grand merci à ma famille pour leur soutien sans faille tout au long de ma thèse.

Résumé

Les éléments alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs) sont une famille d'éléments chimiques présents essentiellement dans les roches silicatées, et ayant la particularité de se partager entre les phases solides et dissoutes produites par les processus d'interaction eau-roche. Dans cette thèse, nous avons mesuré les abondances des éléments alcalins et des isotopes du lithium (le plus léger des alcalins) dans les produits d'érosion solides et dissous des grands fleuves Mackenzie et Amazone afin de caractériser les processus d'altération des roches silicatées à l'échelle continentale et documenter la complémentarité chimique entre phase dissoute et particulaire.

L'analyse des sédiments de grands fleuves échantillonnés le long d'une verticale montre une véritable stratification granulométrique et géochimique des rivières. Après l'Amazone et le Ganges, étudiés dans des thèses précédentes, nous confirmons ce résultat pour le fleuve Mackenzie, et calculons les flux géochimique particuliers intégrés sur la profondeur apportés à l'Océan Arctique par ce fleuve.

Dans cette stratification chimique, le comportement contrasté des alcalins et le fractionnement des isotopes du lithium nous permet de montrer que les profils de sédiments résultent du mélange entre des particules fines créées par les processus modernes d'altération et des particules de taille variable mais provenant de roches mères non altérées. Nous estimons, d'une part, que plus de 60% des sédiments transportés par les grands fleuves étudiés correspondent à des particules non altérées et d'autre part, que la majorité des sédiments sont issus de l'érosion et l'altération des roches sédimentaires appauvries en éléments solubles par de précédents cycles d'altération. Les isotopes du lithium et les alcalins tracent donc la nature cannibalistique de l'érosion continentale. De plus, les fractionnements des éléments alcalins dans les produits d'érosion du fleuve Mackenzie permettent de calculer par bilan géochimique que la proportion de sables transportés par le fleuve n'excède pas 20-30% du transport particulaire total.

Pour la phase dissoute, nous nous sommes attachés à l'analyse des rivières du bassin amazonien. Nous montrons que la composition isotopique du Li des rivières du bassin amazonien est très fractionnée (enrichie en ^7Li) par rapport aux roches mères du bassin mais, en parfaite complémentarité avec les sédiments transportés. Une relation simple relie ce fractionnement isotopique dans la phase dissoute à la quantité de lithium incorporé dans les minéraux secondaires faisant de la composition isotopique du lithium dans l'eau un très bon traceur des régimes d'altération.

Enfin, par une méthode originale permettant d'évaluer la composition de la croûte continentale pour les éléments alcalins, nous abordons le problème de l'état stationnaire de l'érosion et de l'altération et montrons que dans le bassin du Mackenzie, ces deux processus ne sont pas loin de l'état stationnaire, contrairement à ce que d'autres études laissaient penser. L'ensemble des résultats de cette thèse montre que les fractionnements des éléments alcalins dans les produits d'érosion solides et dissous sont d'excellents traceurs des régimes d'altération et du recyclage sédimentaire.

Abstract

Alkali elements (Li, Na, K, Rb, Cs) form a group of chemical elements essentially found in silicate minerals and partitioned between dissolved and particulate phases during water-rock interactions. In this thesis, we have investigated alkali element concentrations and Li isotopes (the lighter alkali element) in the erosion and weathering products transported by large rivers (Mackenzie, Amazon, Ganges), in order to constrain erosion processes of silicate rocks at a global scale and explore the complementarity between dissolved and particulate loads.

Large river sediments sampled along depth profiles show that rivers are stratified chemically. After the Amazon and Ganges rivers, previously investigated, we confirm, in this study, this important feature for the Mackenzie river and we calculate depth-integrated particulate geochemical fluxes transported to the Arctic Ocean by this river.

We show in this thesis that, based on alkalis and Li isotopes contrasted behaviours, river-sediments depth-profiles can be interpreted as a mixture between fine surface particles, produced by modern weathering processes and particles, variable in size, derived from non chemically-weathered rocks. We calculate that more than 60% of the sediments transported by those rivers are actually non weathered particles and we find that most of the sediments derive from the erosion and weathering of sedimentary rocks already depleted in soluble elements during the past weathering events that they have experienced during their geological history. Alkali elements therefore trace the cannibalistic nature of erosion and weathering processes. In addition, the fractionation of alkali elements in erosion products of the Mackenzie river allow us to calculate that bedload transport never exceed 20-30% of the total solid load.

In the dissolved load, we have analyzed the Li isotopes in the Amazon river basin. We show that the dissolved Li isotopic composition of the Amazon and its main tributaries is clearly enriched in the heavy isotope (compared to bedrocks) and can well be explained by the reincorporation of initially dissolved Li in contemporaneous secondary solids formed in soils or in floodplains. The Li isotopic composition of the dissolved load is entirely consistent with that of the surface river sediments. Lithium isotope in the dissolved load of the Amazon appear to be a perfect tracer of weathering regimes in the Amazon basin.

Finally, we propose a new method using alkali elements to evaluate the mean chemical composition of the Mackenzie River basin upper continental crust and we come back on the steady state concept of erosion in large river basins. In the Mackenzie, we show that modern erosion processes are in quasi steady state, in contrast to what has been published previously. Overall, the results from this thesis demonstrate that the fractionation of alkali elements and Li isotope in river-borne materials are very interesting proxies of weathering regimes and sedimentary recycling.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Abstract	7
Introduction générale	13
I Techniques analytiques	31
1 Techniques analytiques	33
1.1 Échantillonnage et mesures de terrain	33
1.1.1 Mesure des vitesses du courant par ADCP	33
1.1.2 Protocole d'échantillonnage des sédiments à différentes profondeurs	34
1.2 Analyses élémentaires sur les sédiments	37
1.2.1 Mesures granulométriques	37
1.2.2 Procédure d'attaque des silicates	37
1.2.3 Détermination des concentrations en éléments majeurs et traces .	38
1.3 Mesure des compositions isotopiques du lithium	39
1.3.1 Purification du Lithium	39
1.3.2 Mesure de la composition isotopique du lithium au MC ICP-MS Neptune	49
1.4 Séries de l'uranium et du thorium	61
1.4.1 Protocole de séparation chimique de l'U et du Th	61
1.4.2 Mesures des rapports isotopiques au TIMS	63
II Étude des isotopes du lithium dans les produits de dénudation des grands fleuves	71
2 Présentation du cycle du lithium et des ses isotopes	73
2.1 Généralités sur les fractionnements isotopiques des isotopes stables . . .	73
2.1.1 Notations importantes	73
2.1.2 Fractionnement isotopique	74
2.2 Caractéristiques générales sur le lithium	80
2.3 Le cycle endogène du lithium	80
2.3.1 Le lithium dans le système solaire	81
2.3.2 Manteau et processus mantelliques	82

2.3.3	Croûte continentale	83
2.3.4	Comportement du lithium lors du métamorphisme	86
2.4	Cycle exogène du lithium	89
2.4.1	Processus continentaux	89
2.4.2	Devenir et comportement du lithium dans l'océan	99
2.5	Problématiques de cette thèse relatives aux fractionnements isotopiques du lithium lors de l'altération	103
3	La composition isotopique du lithium des sédiments de grands fleuves et implications sur le cannibalisme sédimentaire	115
4	The fractionation of lithium isotopes in the Amazon River basin during continental weathering and erosion	153
4.1	Introduction	154
4.2	Settings and sampling	156
4.3	Analytical methods	157
4.3.1	Sampling and major, trace elements concentration measurements	157
4.3.2	Li isotopes measurements	159
4.4	Results	159
4.4.1	Major elements in the dissolved load	159
4.4.2	Lithium concentration and isotopes	160
4.4.3	Temporal variation of dissolved $\delta^7\text{Li}$	162
4.4.4	Li isotope in river sediments and bed sands	162
4.5	Discussion	162
4.5.1	Source of dissolved lithium	162
4.5.2	Lithium isotope fractionation during chemical weathering	165
4.5.3	Modelling the Li isotope fractionation during chemical weathering	176
4.5.4	Complementarity between dissolved and particulate lithium	179
4.5.5	Geomorphological interpretations of the Li isotope composition of the dissolved load	183
4.6	Conclusions	189
	Conclusions, analyse critique et implications de la deuxième partie	197
4.7	Résultats principaux de cette première partie	197
4.8	Le paradoxe de l'enrichissement en Li dans les sédiments fins	198
4.9	L'apport de l'étude des rivières ne drainant que des roches ignées	201
4.10	Est il réellement possible de définir une composition isotopique moyenne homogène du pôle shales?	203
III	Dynamique sédimentaire et caractérisation géochimique des produits d'érosion du fleuve Mackenzie	207
5	Présentation du bassin du fleuve Mackenzie	209
5.1	Introduction	209
5.2	Caractéristiques du bassin du fleuve Mackenzie	210
5.2.1	Histoire géodynamique	213
5.2.2	Géologie du bassin	214
5.2.3	Histoire climatique	216

5.2.4	Hydrologie et climat	218
5.2.5	Dynamique sédimentaire	219
5.2.6	L'altération dans le bassin du Mackenzie	224
5.2.7	Les impacts anthropiques	224
6	Détermination des flux géochimiques particuliers intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie	229
6.1	Introduction	229
6.2	Matériels et méthodes	232
6.2.1	Protocole d'échantillonnage	232
6.2.2	Rivières et sites d'échantillonnage	234
6.2.3	Méthodes analytiques	236
6.3	Résultats	236
6.3.1	Vitesses d'écoulement	236
6.3.2	Débits	240
6.3.3	Concentrations en matières en suspension	242
6.3.4	Granulométrie des sédiments	243
6.3.5	Composition chimique des sédiments	246
6.4	Discussion	249
6.4.1	Modélisation des profils de vitesse d'écoulement	249
6.4.2	Modélisation des profils de concentrations de MES en fonction de la profondeur	253
6.4.3	Détermination des flux géochimiques particuliers	268
6.5	Conclusions	269
7	Géochimie des sédiments du bassin du fleuve Mackenzie et implications sur les processus d'altération chimique et de recyclage sédimentaire	277
7.1	Introduction	278
7.2	Caractéristiques du fleuve Mackenzie	279
7.2.1	Hydrologie et dynamique sédimentaire du Mackenzie	279
7.2.2	Géologie et climat	279
7.2.3	Principaux tributaires	280
7.2.4	Échantillonnage et méthodes analytiques	280
7.3	Résultats	281
7.3.1	Concentrations de matières en suspension et granulométrie	281
7.3.2	Variabilité des concentrations chimiques des éléments en fonction de la granulométrie	283
7.3.3	Spectres d'éléments majeurs et traces normalisés à la croûte continentale supérieure moyenne	285
7.4	Discussion	290
7.4.1	Influence du tri granulométrique	290
7.4.2	Influence de la lithologie et mise en évidence de l'hétérogénéité de la croûte du bassin du Mackenzie	299
7.4.3	Influence de l'altération chimique	315
7.5	Conclusions	321

8	Conclusions et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale	327
8.1	Introduction sur le modèle d'érosion à l'état stationnaire et la complémentarité entre phase dissoutes et particulaires	327
8.2	Présentation du modèle général de dénudation à l'état stationnaire . . .	330
8.2.1	Principes de l'état stationnaire	330
8.2.2	Rapports élémentaires	332
8.2.3	Rapports isotopiques	334
8.3	Les nouvelles contraintes	334
8.3.1	La Composition chimique de la croûte continentale de chaque bassin et le recyclage sédimentaire	334
8.3.2	La proportion de matériel fin et grossier dans les sédiments . . .	335
8.3.3	Équation générale avec les nouvelles contraintes	336
8.3.4	Simplification du bilan pour les éléments insolubles	337
8.4	Méthode graphique de détermination de la croûte continentale supérieure moyenne de chaque bassin	337
8.5	Proportion de particules fines et grossières dans les sédiments du Mackenzie	340
8.6	Taux d'érosion calculés par bilan géochimique	341
8.7	Conclusions et perspectives	345
	Conclusions générales	349
A	Tableaux de données	353

Introduction générale

La dynamique des paysages de la surface de la Terre est le fruit des interactions et couplages entre processus tectoniques, sédimentaires et climatiques (Fig. 1). La tectonique provoque la surrection des reliefs, influence la stabilité des pentes et modifie la circulation atmosphérique. En retour la dénudation des continents génère des transferts de matière, participe à la destruction des reliefs et modifie le climat à long terme par le biais des transferts de carbone entre l'atmosphère et la lithosphère. Le climat exerce un contrôle important sur les processus d'érosion et d'altération par l'intermédiaire des précipitations et de la température et ainsi influence l'équilibre des chaînes de montagne et les déformations tectoniques. Tous ces processus agissent à des vitesses et des échelles de temps et d'espace très variables et l'un des enjeux principaux des recherches actuelles en sciences de la Terre est de comprendre l'imbrication et les rétro-contrôles ("feedback" en anglais) entre ces différents processus. La dénudation des continents par les processus d'érosion et d'altération chimique est au coeur de la dynamique d'évolution des paysages terrestres. En particulier, l'épiderme de la Terre que constitue la "Zone Critique" est à l'interface entre les différents réservoirs terrestres (Lithosphère, hydrosphère, biosphère et atmosphère) et constitue ainsi le siège des processus d'altération et d'érosion.

Altération, érosion et cycle du carbone

L'altération chimique des roches terrestres correspond à la réaction de neutralisation des acides que sont principalement les acides carboniques et sulfuriques par les roches de la croûte continentale. Ceci se traduit par la décomposition des minéraux sous l'action de l'eau et des acides, la libération d'ions en solution, la précipitation de minéraux secondaires et la formation des sols. L'altération chimique des roches silicatées est l'un des principaux mécanismes régulateurs du climat aux longues échelles de temps (> 100 000 ans) car elle permet la séquestration du CO₂ émis par les volcans et le métamorphisme dans les roches carbonatées (Fig.2) (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983;

Gaillardet and Galy, 2008). De nombreuses études se sont donc attachées à comprendre quelles sont les influences respectives des paramètres lithologiques, tectoniques, climatiques et biologiques sur le contrôle des flux d'altération chimique (Gaillardet et al., 1999b; West et al., 2005; Brantley et al., 2007).

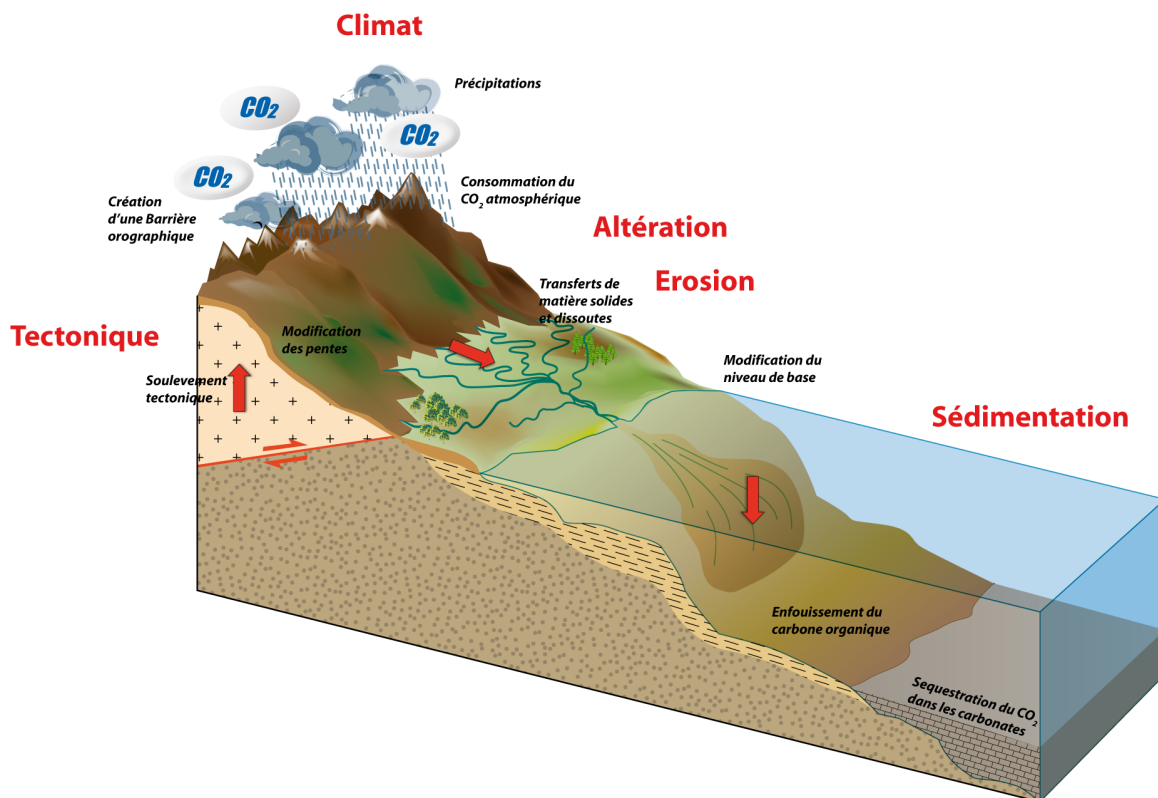


FIGURE 1 – Schéma simplifié représentant les interactions entre tectonique, érosion et climat.

Ceci est d'importance car notamment, deux modèles opposés de couplage entre : (i) altération chimique et climat (Walker et al., 1981) et (ii) altération-tectonique-climat (Raymo and Ruddiman, 1992) ont été proposés afin d'expliquer les variations climatiques de la Terre aux échelles de temps géologiques. Dans le premier modèle dit du "thermostat" proposé par Walker et al. (1981), il y a une auto-régulation de la teneur en CO₂ et de la température sur Terre. En effet, ce modèle propose qu'une augmentation de la température moyenne (éruption volcanique majeure avec libération de CO₂ dans l'atmosphère par exemple) entraîne une augmentation des précipitations. L'accroissement conjugué de la température et des précipitations se traduit par une augmentation

significative de l'altération chimique et donc une diminution de la teneur en CO_2 de l'atmosphère qui aboutit finalement à une diminution de la température globale. Dans le second modèle, Raymo and Ruddiman (1992) proposent que ce soit l'érosion physique et donc la tectonique qui contrôlent au premier ordre les vitesses d'altération chimique. En effet, l'érosion physique met continuellement à affleurement de la roche "fraîche" et maintient ainsi des vitesses d'altération élevées. De fait, la formation d'une orogénèse majeure se traduit par une augmentation de l'altération chimique et donc une diminution de la teneur en CO_2 et de la température globale. Ces deux modèles sont actuellement très débattus dans la communauté scientifique, le second possédant l'inconvénient de ne pas proposer un mécanisme régulateur de la teneur en CO_2 de l'atmosphère.

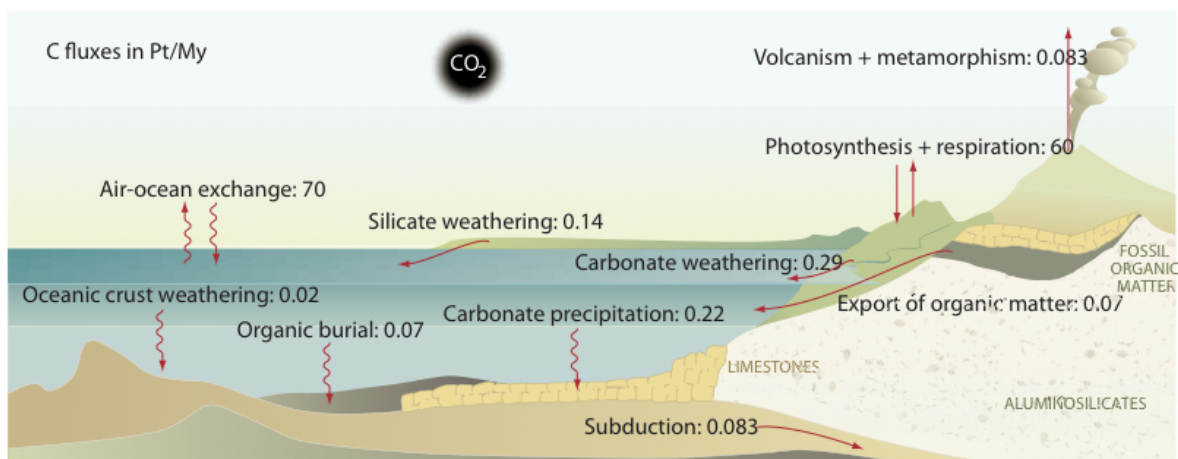


FIGURE 2 – Schéma représentant le cycle du carbone à la surface de la Terre. D'après Gaillardet and Galy (2008)

Le recyclage sédimentaire et la nature de croûte continentale

Parmi les paramètres contrôlant l'altération chimique, la lithologie joue un rôle de premier ordre puisque parmi les roches silicatées, les roches mafiques (basaltes, andésites etc...) s'altèrent plus vite que les roches felsiques et les roches sédimentaires (Martin and Meybeck, 1979; Bluth and Kump, 1994). Ainsi, bien que les basaltes ne représentent qu'une faible proportion des roches affleurantes à la surface de la Terre,

l'altération des basaltes contribue à environ 30% du flux total de CO₂ consommé par l'altération des silicates (Gaillardet et al., 1999b; Dessert et al., 2003). Inversement, les roches sédimentaires silicatées que sont les shales sont appauvris en certains éléments solubles car elles ont déjà subies un ou plusieurs cycles sédimentaires au cours de leur histoire géologique (Garrels and Mackenzie, 1971; Condie, 1993). De fait, elles sont moins aptes à s'altérer et à consommer du CO₂ atmosphérique. Plusieurs études (Veizer and Jansen, 1979; Goldstein et al., 1984; Veizer and Jansen, 1985; McLennan, 1988) ont suggéré, à partir de la composition isotopique du Nd dans les shales (Fig. 2.6) ou de la composition chimique en élément majeurs des sédiments de fleuves (Gaillardet et al., 1999a) qu'une majorité des sédiments produits par le cycle sédimentaire post-archéen est issue du recyclage des roches sédimentaires de la croûte continentale (produits extraits antérieurement du manteau) et non de roches ignées nouvellement extraites du manteau. Cela a amené Veizer and Jansen (1979) à proposer que le cycle sédimentaire soit "**cannibalistique**", ce qui signifie que les sédiments se forment majoritairement à partir d'anciens sédiments. Le degré de cannibalisme du cycle sédimentaire post-archéen est estimé à partir des isotope du Nd à 65 et 90% (Veizer and Jansen, 1979, 1985; Cox and Lowe, 1995). Les roches sédimentaires sont particulièrement abondantes dans les chaînes de montagne, là où les taux d'érosion sont les plus forts. Une conséquence de ce "recyclage" des roches sédimentaires (Veizer and Jansen, 1979) est que la croûte continentale devrait être de moins en moins capable de consommer du CO₂ par l'altération au cours du temps, ce qui aurait des conséquences importantes sur le cycle climatique. Ainsi, l'établissement de bilan d'altération actuel et passé nécessite de discriminer l'appauvrissement en élément soluble provenant du recyclage des roches sédimentaires et celui résultant des processus d'altération contemporains. Inversement, seules quelques études (Rudnick and Fountain, 1995; Lee et al., 2008; Liu and Rudnick, 2011) se sont attachées à essayer de déterminer le rôle de l'altération chimique sur l'évolution de la composition chimique de la croûte continentale supérieure (UCC). Le couplage entre altération chimique et composition de la croûte continentale est donc encore très mal connu et constitue le cœur de cette thèse.

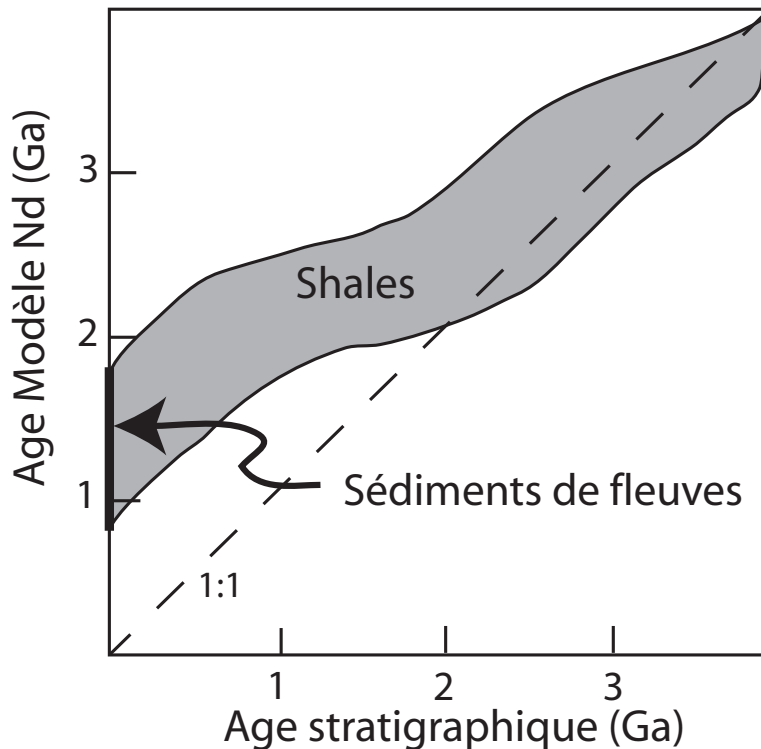


FIGURE 3 – Figure représentant l'âge modèle néodyme en fonction de l'âge stratigraphique des shales. Modifié d'après Goldstein et al. (1984), Dia et al. (1990a,b) et Veizer and Mackenzie (2003). En deçà de 2 milliards d'années, l'âge stratigraphique est systématiquement plus jeune que l'âge Nd. Une interprétation possible est que cet écart reflète la nature cannibalistique de l'érosion, c'est à dire le fait que les sédiments récents se forment à partir d'anciens sédiments et non de roches nouvellement extraites du manteau.

L'approche globale à partir de l'étude des grands fleuves

Les flux de dénudation peuvent être caractérisés et quantifiés à des échelles spatiales et temporelles très variables. A l'échelle du minéral, du block de roche (claste), du profil de sol ou bien du bassin versant (Navarre-Sitchler and Brantley, 2007) (Fig. 4). Les différents réservoirs impliqués dans les processus d'altération ont des temps de résidences très différents. L'imbrication de ces échelles de temps et d'espace constitue une variable fondamentale de l'étude des processus d'altération et d'érosion (Brantley et al., 2007). Dans cette thèse, nous avons choisi pour objet d'étude les fleuves et les rivières car ces derniers recueillent l'ensemble des produits solides et dissous de la dénudation des continents et donc intègrent les processus d'altération et d'érosion sur des surfaces importantes. Ce pouvoir intégrateur est d'autant plus important que les systèmes fluviaux

étudiés sont grands. L'étude des grands systèmes fluviaux a donc l'avantage d'intégrer la variabilité des processus d'altération et d'érosion à une échelle continentale et donc de s'affranchir des hétérogénéités locales. Ceci permet de dégager des lois d'altération globales et de déterminer les principaux paramètres qui les contrôlent (Dupré et al., 2003). Par rapport aux petits bassins versant, les grands systèmes fluviaux possèdent d'autres spécificités qui sont (i) que leur croûte continentale est très hétérogène du point de vue lithologique par rapport à celle des petits bassins, (ii) que la distribution des sédiments dans la tranche d'eau des grands bassins fluviaux n'est pas homogène (Bouchez et al., 2011b; Lupker et al., 2011) et donc les flux particulaires et dissous ainsi que leur composition granulométrique et chimique sont très variables latéralement et verticalement par rapports aux petites rivières, et (iii) que la variabilité temporelle des flux dissous et particulaires est tamponnée et donc moins importante que dans les petits bassins. Les points (i) et (ii) font apparaître les difficultés liées à l'étude des processus de dénudation dans les grands bassins par rapport aux petits. Toutefois, la prise en compte de ces hétérogénéités spatiales et lithologiques peut être utilisée comme un avantage pour faire ressortir les tendances de mélanges entre différents composants transportés par les grands fleuves et ainsi mieux les caractériser (Bouchez, 2009). C'est dans cette optique que nous aborderons les problématiques de transport sédimentaire et d'altération dans la suite de ce manuscrit.

La phase particulaire des grands fleuves et l'échantillonnage à différentes profondeurs

Les processus d'altération à l'échelle continentale peuvent être étudiés à partir des phases dissoutes ou particulaires (ou les deux) transportées par les grands fleuves. La grande majorité des études se sont focalisées sur la phase dissoute des fleuves plutôt que la phase particulaire pour quantifier les flux d'altération moderne (intégrant sur une échelle de temps inférieure à 100 ans) à partir des concentrations en éléments majeurs, traces et isotopes du strontium notamment (Martin and Meybeck, 1979; Gaillardet et al., 1999b; Galy and France-Lanord, 1999; Huh et al., 1998). Pourtant, l'étude de la phase particulaire possède plusieurs avantages par rapport à la phase dissoute :

- Alors que le temps de résidence de la phase dissoute dans les bassins versant est de l'ordre de 10^{-1} à 10 ans, les temps de résidence de la phase particulaire (temps passé dans le regolith + transport) dans les bassins versants sont plutôt de l'ordre de 10^2 - 10^5 ans (Mathieu et al., 1995; Von Blanckenburg, 2005; Navarre-Sitchler and Brantley,

2007; Dosseto et al., 2008). Ils intègrent donc les processus d'altération sur une échelle de temps plus longue que la phase dissoute et sont de fait moins sensibles aux variations de courte longueur d'onde et aux perturbations anthropiques récentes.

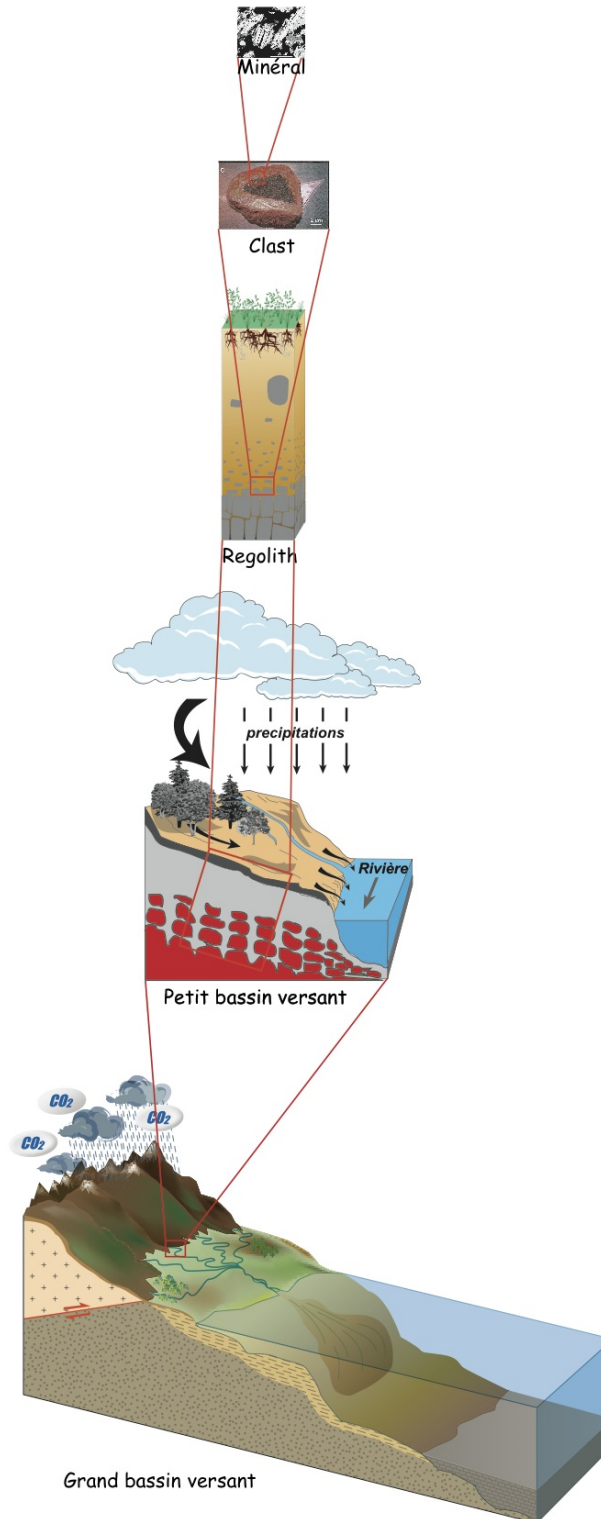


FIGURE 4 – Les différentes échelles d'étude des processus d'altération et d'érosion.

- La phase dissoute des rivières résulte de la contribution de différentes sources que sont les précipitations, l'altération des évaporites, des carbonates et des silicates. Pour estimer les flux d'altération correspondant uniquement à la phase silicatée, il faut donc soustraire la contribution des autres sources et cette correction peut être sujette à des incertitudes importantes. La phase particulaire est constituée majoritairement de silicates avec une faible proportion de carbonate et de matière organique. Sa composition chimique reflète donc avant tout celle des silicates et l'utilisation d'attaques ménagées permet en outre de retirer les phases non silicatées lorsque elles sont abondantes.

- Les roches sédimentaires constituent les principales et les plus longues archives (couvrant toute l'histoire de la Terre) dont nous disposons pour reconstruire les conditions physico-chimiques des environnements anciens. De fait, la composition chimique des roches sédimentaires silicatées ou des dépôts lacustres qui se forment à partir des sédiments apportés par les fleuves peuvent être utilisées pour reconstruire les conditions d'altération passées à l'échelle régionale à condition de savoir déchiffrer le signal géochimique porté par les sédiments. A l'inverse, la composition de la phase dissoute des rivières ne peut être enregistrée que dans les dépôts carbonatés (ou évaporitiques) des caves ou de l'océan mais ces enregistrements sont beaucoup plus discontinus, rares et influencés par les conditions locales de précipitation des carbonates.

Toutefois, jusqu'à il y a quelques années, la phase particulaire des grands fleuves n'a été étudiée que dans quelques rares travaux qui se sont focalisés uniquement sur les matières en suspension (MES) de surface (Martin and Meybeck, 1979; Gaillardet et al., 1995, 1999a; Canfield, 1997; Viers et al., 2009). Plusieurs difficultés majeures ont en effet jusque alors fortement limité l'étude des processus d'altération à partir de la phase particulaire des grands fleuve :

- D'une part, les sédiments sont plus difficiles à échantillonner et à analyser chimiquement que la phase dissoute. En effet, la procédure de filtration, récupération des sédiments, attaque acide et mesure des concentrations chimiques est beaucoup plus longue à mettre en oeuvre et nécessite plus de matériel que l'analyse des concentrations chimiques dans la phase dissoute. De plus, la variabilité latérale, verticale et temporelle des flux sédimentaires est beaucoup plus importante que pour la phase dissoute ce qui implique des procédures d'échantillonnage plus complexes et exhaustive que pour la phase dissoute. Le tri granulométrique pendant le transport peut complètement obscurcir le signal d'altération (Bouchez et al., 2011a; Lupker et al., 2012).

- D'autre part, pour quantifier les flux d'altération à partir de la phase particulaire il faut impérativement connaître la composition de la roche de départ (avant altération)

ainsi que le taux d'érosion. Ces deux données ne sont généralement pas bien contraintes ou mal estimées, notamment la composition de la roche mère dans le cas des grands bassins versant à lithologie mixte. En outre, l'utilisation des particules repose souvent sur une hypothèse d'état stationnaire de l'érosion physique et chimique.

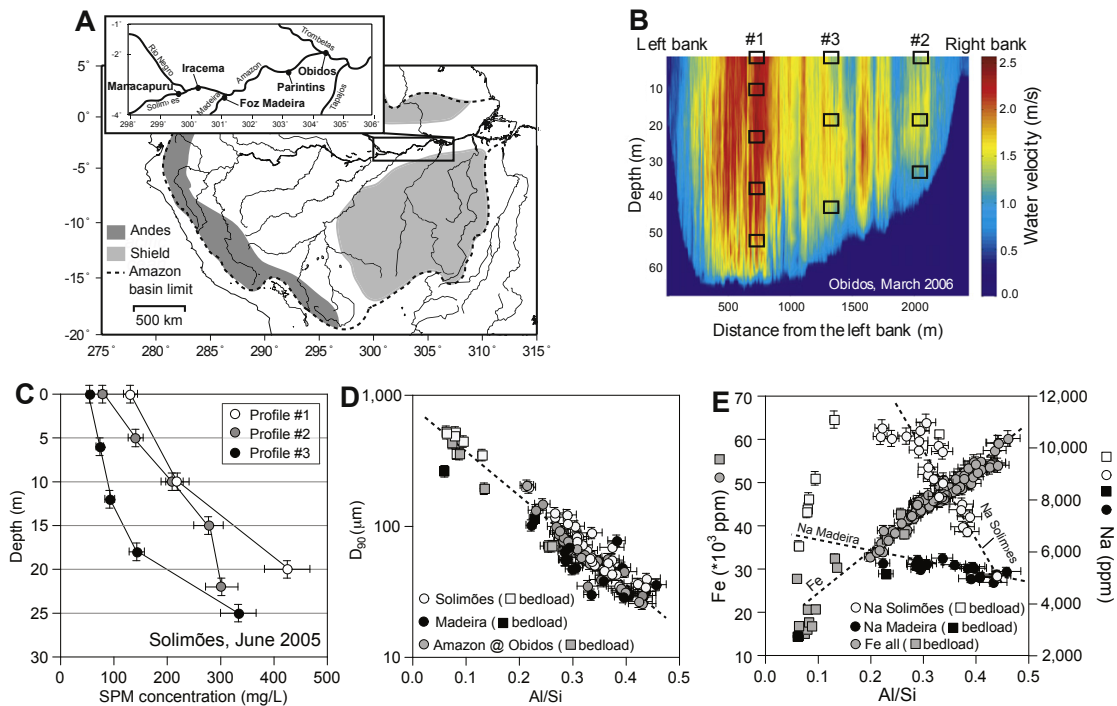


FIGURE 5 – Figure tirée de l'étude de Bouchez et al. (2011b) montrant la répartition hétérogène des sédiments le long de la profondeur du fleuve Amazone.

Une partie de ces difficultés a pu être résolue récemment grâce à la réalisation d'un échantillonnage à différentes profondeurs des sédiments des fleuves Amazone et Gange-Brahmapoutre par les équipes Géochimie-cosmochimie de l'IPGP (Paris) et du CRPG (Nancy). Cet échantillonnage a mis en évidence l'existence d'une très forte variabilité verticale des concentrations, de la granulométrie et des compositions minéralogiques et géochimiques des matières en suspension transportées par les grands fleuves (Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2011a). La prise en compte de ces hétérogénéités verticales et latérales des matières en suspension a permis d'avancer considérablement notre compréhension des grands systèmes fluviaux et des paramètres contrôlant la composition chimique de la phase particulaire des sédiments de fleuve. Parmi les résultats majeurs,

il a ainsi été montré que la composition chimique des sédiments des grands fleuves est contrôlée par l'action combinée des processus de tri granulométrique, d'altération et recyclage sédimentaire (Bouchez et al., 2011a), qu'une partie importante de l'altération des roches se produit dans les plaines d'inondations et non dans les sols (Lupker et al., 2012; Bouchez et al., 2012), que l'oxydation du carbone organique pendant le transport des sédiments peut dans certains contextes libérer une quantité significative de CO₂ dans l'atmosphère (Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2010) ou encore que la graphitisation du carbone organique lors du métamorphisme limite l'oxydation de ce carbone lors du cycle sédimentaire (Galy et al., 2008).

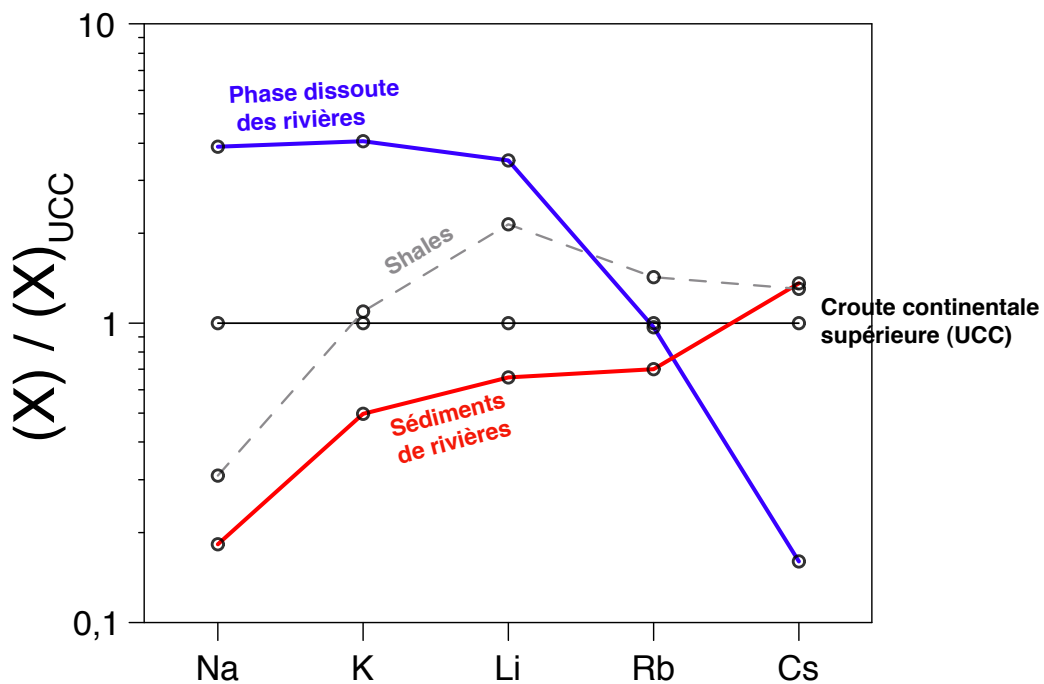


FIGURE 6 – Répartition des éléments alcalins dans les produits de dénudation de la rivière moyenne mondiale, dans la croûte continentale supérieure (UCC) et dans les roches sédimentaires fines (shales) moyen. Les concentrations sont normalisées aux concentrations dans la croûte continentale supérieure telle que définie par Taylor and McLennan (1985). Pour la rivière moyenne mondiale, les concentrations chimiques sont issues de Gaillardet et al. (1999b, 2003) et Viers et al. (2009). Les données de shales correspondent aux concentrations moyenne du PAAS ("Post Archean Australian Shale") de Taylor and McLennan (1985).

Les éléments alcalins dans le cycle sédimentaire

Parmi les familles d'éléments du tableau périodique, les éléments alcalins sont de très bons traceurs des processus d'altération et du recyclage sédimentaire comme nous

allons le voir par la suite. Les éléments alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium et césium) ne contiennent qu'un seul électron dans leur couche de valence et font partie de la première colonne du tableau périodique. La perte de cet électron leur confère une charge positive (+1) et une faible électronégativité. Leur rayon ionique est plus grand que celui des autres éléments situés sur une même ligne du tableau périodique. De part ces propriétés, dans la nature ils forment essentiellement des liaisons ioniques. Les alcalins sont donc des "gros" ions ayant une faible charge ce qui leur confèrent un comportement géochimique particulier.

Les éléments sodium et potassium sont des éléments majeurs tandis que lithium, rubidium et césium sont des éléments traces. Ils ont dans l'ensemble un comportement incompatible dans les processus magmatiques et donc restent préférentiellement dans le liquide magmatique lors de la cristallisation fractionnée. De plus, ils ont un faible potentiel ionique (rapport entre la charge et le rayon ionique de l'élément) et sont donc relativement solubles dans les liquides aqueux. Ces éléments sont donc significativement fractionnés par les processus d'interaction eaux-roches (Fig. 6), notamment entre les phases dissoutes et particulaires ce qui les rend très intéressants pour effectuer des calculs de bilan de masse. Le sodium est le plus soluble des alcalins suivi du potassium et du lithium (Fig. 6) et ces éléments sont tous les trois enrichis dans la phase dissoute des rivières par rapport à la composition moyenne de la croûte continentale supérieure (dont la composition chimique moyenne est équivalente à celle d'une granodiorite). A l'inverse, ces éléments sont appauvris dans les sédiments de rivières qui sont le réservoir complémentaire de la phase dissoute. D'un autre côté, le césium est fortement appauvris dans la phase dissoute et enrichi dans les sédiments de rivières. Il a donc un comportement opposé aux éléments solubles décrits précédemment. Enfin, le Rb apparaît peu fractionné entre la croûte supérieure et les phases dissoute et particulaire. Du point de vue lithologique, les shales sont enrichis en Li, Rb et Cs et appauvris en sodium par rapport à la croûte continentale supérieure. Ils sont donc fractionnés entre les différents réservoirs de la croûte et peuvent donc être utilisés pour tracer le recyclage des roches sédimentaires par l'érosion. De ce diagramme il apparaît ainsi que le lithium et le sodium présentent des abondances distinctes entre tous les différents réservoirs (croûte continentale, shales, phase dissoute et particulaire). Ces deux éléments sont donc très utiles pour quantifier les proportions de ces différents réservoirs. Or parmi les éléments alcalins ayant plusieurs isotopes stables, seuls ceux du lithium (^6Li et ^7Li) sont couramment mesurés. En effet, les études sur les isotopes du lithium en sciences de la Terre se sont multipliées depuis l'avènement des spectromètres de masse multi-collection à

source plasma à la fin des années 1990. En outre, il a été montré par certaines de ces études que les isotopes du Li sont significativement fractionnés lors des processus d'altération et que le lithium semble être un bon traceur en particulier de l'altération des silicates.

Problématiques et méthodologie suivie

Dans le but d'apporter de nouvelles contraintes sur les liens entre altération chimique, érosion et recyclage sédimentaire nous proposons d'étudier le fractionnement des éléments alcalins et des isotopes du Li dans les produits de dénudation de grands systèmes fluviaux. Cette thèse comporte ainsi deux volets principaux que sont (i) l'étude des isotopes du Li dans les produits d'érosion dissous et particulière des fleuves Mackenzie, Amazone et Gange-Brahmapoutre et (ii) l'étude détaillée de la dynamique sédimentaire et de la composition chimique des sédiments du fleuve Mackenzie avec l'accent mis sur les éléments alcalins. Après une brève **introduction générale**, seront présentés dans **la première partie** les techniques analytiques utilisées au cours de cette thèse. Puis, la seconde partie sera consacrée à l'étude des isotopes du lithium dans les grands fleuves :

Deuxième partie : étude des isotopes du Li dans les produits de dénudation des grands fleuves

Cette seconde partie est composée de trois chapitres et une synthèse des principaux résultats. Le **chapitre 2** de cette thèse présentera les caractéristiques générales et l'état actuel des connaissances du cycle géologique du lithium et de ses isotopes.

Le **chapitre 3** (rédigé en anglais sous forme d'article) abordera la question du cannibalisme sédimentaire à travers l'étude des compositions isotopiques du Li dans les profils de sédiments de 3 grands systèmes fluviaux de contextes climatiques et géomorphologiques différents : les fleuves Amazone, Mackenzie et Gange-Brahmapoutre. Nous essaierons de répondre aux questions suivantes : Quelle est l'étendue et la nature des fractionnements isotopiques du Li dans les sédiments de fleuve ? Y a-t-il une influence de la granulométrie ? Les isotopes du Li dans les sédiments sont-ils un traceur du recyclage sédimentaire et/ou de l'altération chimique ?

Le **chapitre 4** (rédigé en anglais) sera consacré à l'étude de la composition isotopique du Li dans la phase dissoute du fleuve Amazone. Bien que l'ensemble des études récentes soulignent l'influence de l'altération des silicates sur la composition isotopique

du Li de la phase dissoute des rivières, il reste à définir quel est le paramètre de contrôle principal des fractionnements isotopiques du Li (régime d'altération, intensité ou flux d'altération?). Nous proposons donc de nous intéresser aux rivières amazoniennes qui définissent un large panel de régime d'altération différents. Ceci afin d'apporter des réponses aux questions suivantes : que trace la composition isotopique du Li de la phase dissoute des rivières Amazoniennes? Quels sont les paramètres qui contrôlent la composition isotopique du Li et quel est le lien avec le régime d'altération? Enfin, nous clôturerons cette seconde partie en synthétisant les conclusions des deux chapitres précédents. La troisième partie de cette thèse est consacré à l'étude des produits d'érosion du fleuve Mackenzie située à l'ouest du Canada :

Troisième partie : étude de la dynamique sédimentaire et de la composition chimique des sédiments du fleuve Mackenzie

Cette troisième partie est composée de quatre chapitres. Le but est d'étendre au fleuve Mackenzie la systématique d'étude des produits solides d'érosion sur l'ensemble de leur spectre granulométrique commencée avec les fleuve Amazone et Gange. Ce bassin versant est situé en contexte de climat Arctique à sub-arctique et sa lithologie est dominée par les roches sédimentaires. Il s'agit donc potentiellement d'un laboratoire d'étude idéal du recyclage sédimentaire. Nous chercherons à déterminer si, dans un contexte très différent des fleuves Amazone et le Gange, l'on retrouve ou non dans le fleuve Mackenzie la même hétérogénéité des flux sédimentaires, compositions chimiques et granulométriques. Le **chapitre 5** présentera succinctement les caractéristiques principales du fleuve Mackenzie tandis que dans le chapitre **chapitre 6**, nous appliquerons les méthodes développées sur les fleuves Amazone et Gange pour caractériser la dynamique sédimentaire du Mackenzie et déterminer des flux géochimiques particulière à l'océan arctique. Enfin les **chapitres 7 et 8** sont consacrés à l'étude du comportement des éléments chimiques et notamment des éléments alcalins dans le cycle sédimentaire continental dans le but d'effectuer des bilans géochimiques pour déterminer les flux d'érosion, le degré de recyclage sédimentaire, la composition chimique moyenne de la croûte continentale drainée par les grands fleuves ou encore la proportion de sédiments transportés sous forme de charge de fond.

Bibliographie

- Berner, R., Lasaga, A., Garrels, R., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci* 283 (7), 641–683.
- Bluth, G., Kump, L., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (10), 2341–2359.
- Bouchez, J., 2009. Relations entre dynamique sédimentaire et altération dans les grands fleuves : exemple de l'Amazone. Ph.D. thesis, Université Paris Diderot - Institut de Physique du Globe de Paris.
- Bouchez, J., Beyssac, O., Galy, V., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Moreira-Turcq, P., 2010. Oxidation of petrogenic organic carbon in the Amazon floodplain as a source of atmospheric CO₂. *Geology* 38 (3), 255–258.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011a. Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12 (3), Q03008.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S., 2012. Floodplains of large rivers : Weathering reactors or simple silos ? *Chemical Geology*.
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., 2011b. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth ? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 6955–6970.
- Brantley, S., Goldhaber, M., Ragnarsdottir, K., 2007. Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements* 3 (5), 307.
- Canfield, D., 1997. The geochemistry of river particulates from the continental USA : Major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (16), 3349–3365.
- Condie, K., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust : contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104 (1-4), 1–37.
- Cox, R., Lowe, D. R., 1995. A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediment and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *Journal of Sedimentary Research* 65 (1).
- Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L., Allegre, C., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202 (3-4), 257–273.
- Dia, A., Allegre, C. J., Erlank, A. J., 1990a. The development of continental crust through geological time : the South African case. *Earth and planetary science letters* 98 (1), 74–89.

- Dia, A., Dupré, B., Gariépy, C., Allègre, C., 1990b. Sm-nd and trace-element characterization of shales from the Abitibi Belt, Labrador Trough, and Appalachian Belt : consequences for crustal evolution through time. *Canadian Journal of Earth Sciences* 27 (6), 758–766.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Turner, S. P., 2008. Uranium-series isotopes in river materials : Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters* 265 (1), 1–17.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérès, Y., Viers, J., François, L., Millot, R., Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience* 335 (16), 1141–1160.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et cosmochimica acta* 59 (17), 3469–3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1999a. Geochemistry of large river suspended sediments : Silicate weathering or recycling tracer ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (23-24), 4037–4051.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999b. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1-4), 3–30.
- Gaillardet, J., Galy, A., 2008. Himalaya-Carbon Sink or Source ? *Science* 320 (5884), 1727.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry* 5, 225–272.
- 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, V., Beyssac, O., France-Lanord, C., Eglinton, T., 2008. Recycling of graphite during Himalayan erosion : A geological stabilization of carbon in the crust. *Science* 322 (5903), 943–945.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450 (7168), 407–410.
- Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. Vol. 577. Norton New York.
- Goldstein, S., O'nions, R., Hamilton, P., 1984. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* 70 (2), 221–236.
- Huh, Y., Tsoi, M., Zaitsev, A., Edmond, J., 1998. The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia : I. tributaries of the Lena river draining the sedimentary platform of the Siberian Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (10), 1657–1676.

- Lee, C., Morton, D., Little, M., Kistler, R., Horodyskyj, U., Leeman, W., Agranier, A., 2008. Regulating continent growth and composition by chemical weathering. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (13), 4981.
- Liu, X., Rudnick, R., 2011. Constraints on continental crustal mass loss via chemical weathering using lithium and its isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (52), 20873–20880.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lave, J., Gaillardet, J., Gajurel, A. P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S. K., Sinha, R., 2012. Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 410–432.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métivier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B., Mugnier, J., 2011. A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments : Application to the Ganga basin. *Journal of Geophysical Research* 116 (F4), F04012.
- Martin, J., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* 7 (3), 173–206.
- 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), 703–714.
- McLennan, S. M., 1988. Recycling of the continental crust. *Pure and applied geophysics* 128 (3-4), 683–724.
- Navarre-Sitchler, A., Brantley, S., 2007. Basalt weathering across scales. *Earth and Planetary Science Letters* 261 (1), 321–334.
- Raymo, M., Ruddiman, W., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359 (6391), 117–122.
- Rudnick, R., Fountain, D., 1995. Nature and composition of the continental crust : a lower crustal perspective. *Reviews Of Geophysics* 33, 267–267.
- Taylor, S., McLennan, S., 1985. *The continental crust : its composition and evolution*.
- Veizer, J., Jansen, S., 1979. Basement and sedimentary recycling and continental evolution. *The Journal of Geology*, 341–370.
- Veizer, J., Jansen, S. L., 1985. Basement and sedimentary recycling-2 : Time dimension to global tectonics. *The Journal of Geology*, 625–643.
- Veizer, J., Mackenzie, F., 2003. *Evolution of sedimentary rocks. Treatise on geochemistry* 7, 369–407.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *Science of the Total environment* 407 (2), 853–868.

- 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), 462–479.
- Walker, J., Hays, P., Kasting, J., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of the Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* 86 (C10), 9776–9782.
- West, A., Galy, A., Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235 (1-2), 211–228.

Première partie
Techniques analytiques

Chapitre 1

Techniques analytiques

Dans ce chapitre sont décrits le protocole d'échantillonnage du fleuve Mackenzie et les différentes méthodes analytiques avec leurs incertitudes utilisées au cours de cette thèse.

1.1 Échantillonnage et mesures de terrain

Trois missions d'échantillonnage du fleuve Mackenzie et de ses affluents ont été effectuées en 2009, 2010 et 2011. Elles complètent deux missions plus anciennes (1996 et 1999). Ces trois missions ont été réalisées à trois périodes hydrologiques distinctes correspondant aux périodes de bas, moyen et haut débits (voir chapitre 6). Ci dessous sont décrits le protocole de prélèvement des échantillons et les mesures de différents paramètres effectuées sur le terrain. Le protocole de prélèvement des échantillons des fleuves Amazone et Gange-Brahmapoutre sur lesquels ont été mesurées les compositions isotopiques du Li sont décrits dans Dosseto et al. (2006a,b) et Bouchez (2009) et Lupker et al. (2011).

1.1.1 Mesure des vitesses du courant par ADCP

L'ADCP ("Acoustic Doppler Current Profiler") ou profileur acoustique de vitesse à effet Doppler est l'appareil de mesure utilisé ici pour déterminer les vitesses de l'eau dans une section de rivière. Le principe est le suivant : l'ADCP émet des ondes sonores (de fréquence allant de 300 à 1200 KHz) vers le fond de la rivière. Une partie de ces ondes est réfléchiée avec une fréquence légèrement différente par les particules en suspensions (supposées se déplacer à la même vitesse que l'écoulement) de la rivière. Le décalage en fréquence entre l'onde incidente et l'onde réfléchiée est fonction de la fréquence d'émission et de la vitesse radiale de la source (effet Doppler). Pour mesurer les

trois composantes de la vitesse des particules, les ADCP sont constitués d'un système de 4 transducteurs distribués de façon orthogonale avec un angle de 20° (Fig. 1.1). Les données de vitesses d'écoulement sont ensuite extraites et traitées avec les logiciels WinRiver II (Teledyne RD Instruments) et Python.

1.1.2 Protocole d'échantillonnage des sédiments à différentes profondeurs

La méthode d'échantillonnage des sédiments à différentes profondeurs que nous avons utilisé pour échantillonner le fleuve Mackenzie a été très largement décrite dans les thèses de J. Bouchez (2009) et V. Galy (2007). Grâce aux données ADCP, il est possible de bien caractériser la morphologie du chenal de rivière (notamment la profondeur) et d'identifier les zones les plus turbides afin de choisir le meilleur site d'échantillonnage. Le préleveur utilisé correspond à un tube refermé par deux bouchons en forme de clapet sur les cotés pour assurer l'étanchéité du préleveur lorsque celui-ci est remonté vers la surface. L'échantillonneur est accroché par un fil à un treuil fixé sur la coque du bateau et lesté d'un saumon d'environ 25 kg pour faciliter son immersion. Lors des missions de 2009 et 2010, nous avons utilisé un échantillonneur de 7 litres (de François Metivier, du laboratoire de dynamique des fluides géologiques, IPGP), alors que lors de la mission de 2011, nous avons utilisé un échantillonneur de 5 litres (de Christian France-Lanord, de l'équipe de géochimie du CRPG).

Au début de l'échantillonnage, le bateau se dispose à une centaine de mètres en amont du site de prélèvement, puis le moteur est coupé et le bateau dérive vers le site d'échantillonnage. Le préleveur est alors plongé à la profondeur voulue (Fig. 1.2.A.) puis refermé (à l'aide d'une pompe à vide ou d'un messenger) et remonté à la surface. Le contenant du préleveur est alors déversé dans un sac Cubibox de 10 litres en polyéthylène (Interpack) par l'intermédiaire d'un entonnoir (Fig. 1.2.B.). On s'assure alors de bien récupérer tous les sédiments qui pourraient être éventuellement collés sur les parois du préleveur ou de l'entonnoir en utilisant une pissette d'eau de la rivière. Après cela, le moteur du bateau est remis en marche et ce dernier retourne au point de prélèvement pour effectuer le prélèvement à une autre profondeur. Les sables de fond sont collectés au même endroit en draguant le fond de la rivière avec un sceau en métal. Des sédiments de berges ont aussi été collectés lorsque cela fut possible.

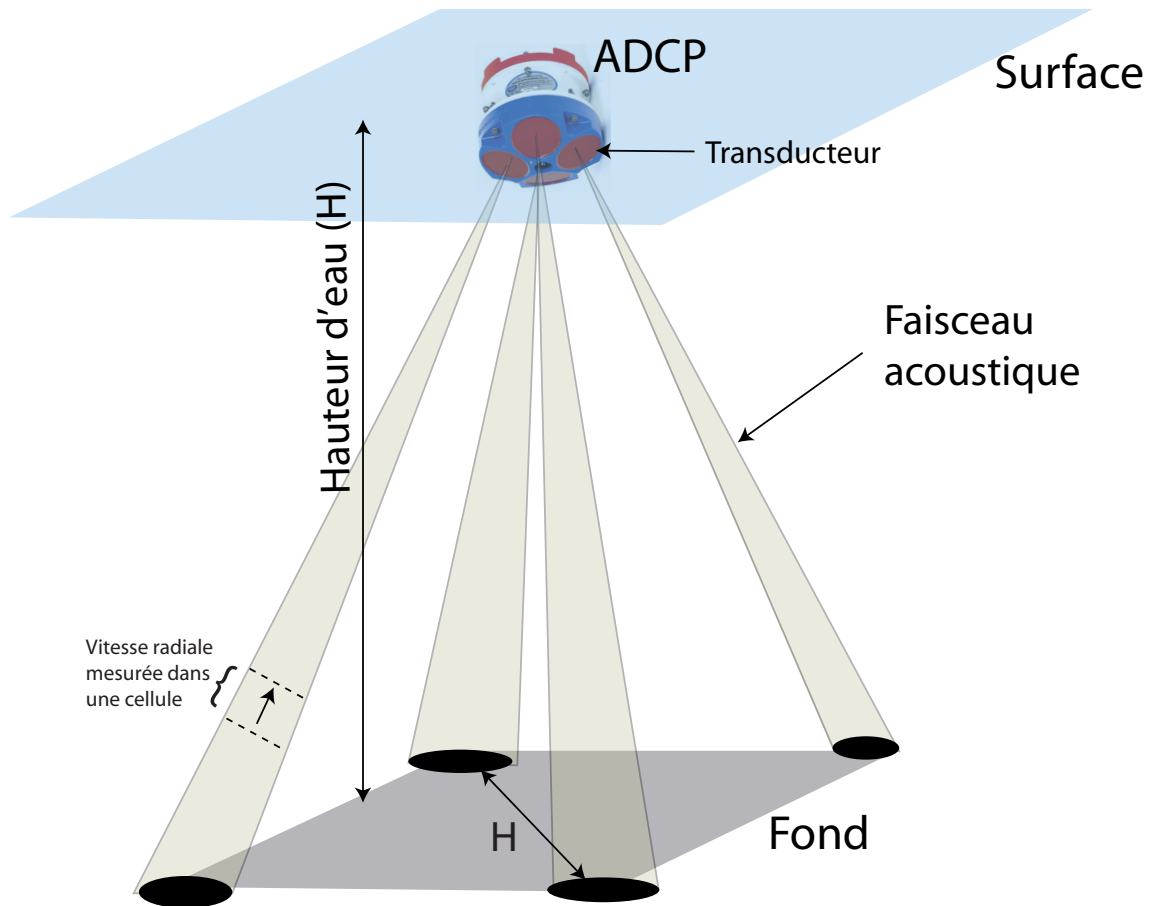


FIGURE 1.1 – Schéma de mesure des vitesses d'écoulement par l'ADCP.

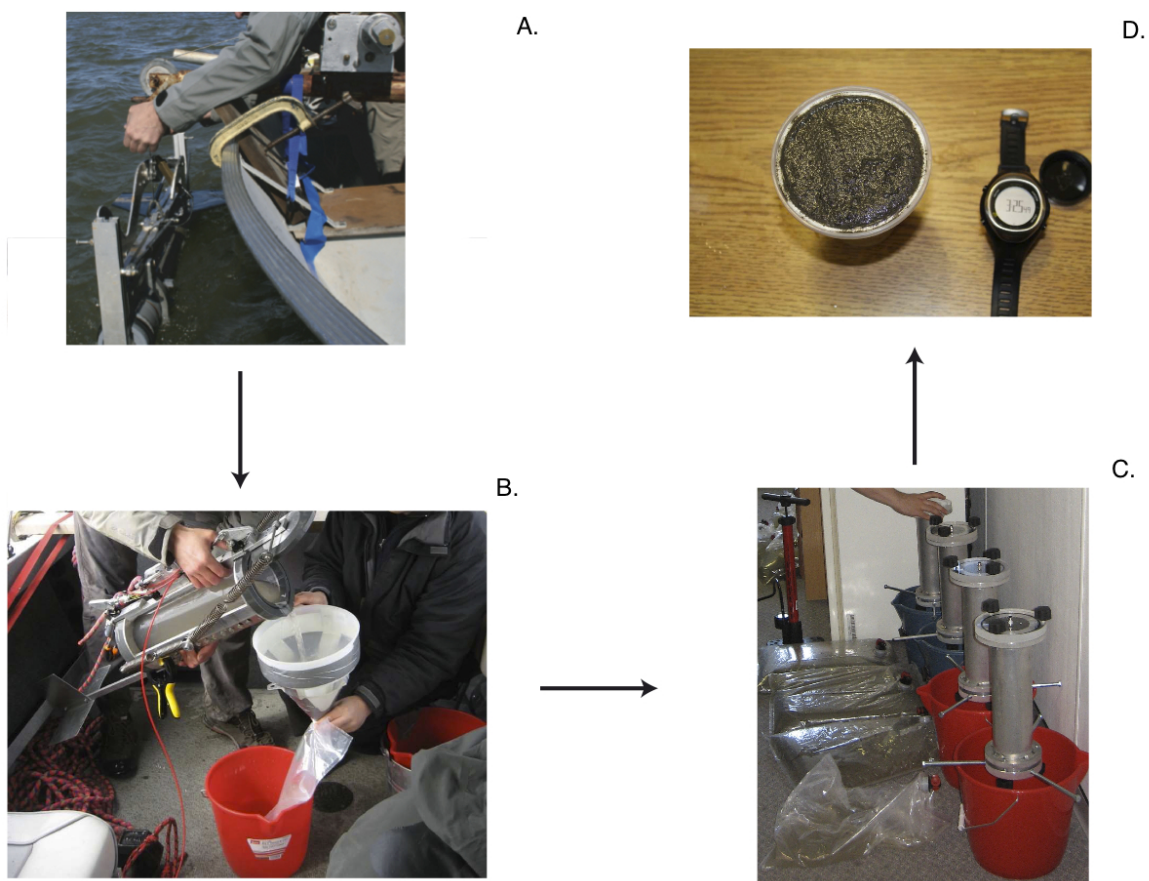


FIGURE 1.2 – Illustration du protocole d'échantillonnage et de filtration des échantillons. A. Mise à l'eau de l'échantillonneur. B. Transfert de l'échantillon du préleveur vers le sac Cubibox en polyéthylène. C. Unités de filtration utilisées pour filtrer les échantillon. D. Filtre obtenu après filtration des échantillons.

Les échantillons sont filtrés le soir-même dans des unités de filtration pressurisées de 1,5 L (Fig. 1.2.C.) dont l'intérieur est entièrement recouvert d'une couche de téflon. Les filtres utilisés sont des filtres de 90 mm de diamètre en polysulfone et dont l'ouverture des pores est égal à $0,22 \mu\text{m}$. Le premier litre et demi de filtration est utilisé pour laver le filtre et les bouteilles de prélèvement des échantillons. Lorsque tout le volume de l'échantillon est filtré, en s'assurant bien d'avoir récupéré tous les sédiments, le filtre est retiré et les sédiments sont décollés en grattant le filtre et en utilisant une pissette d'eau filtré de la rivière. Le tout est finalement transféré dans des bouteilles en verre de 125 mL en boro-silicate. Les échantillons d'eau sont collectés dans des bouteille en polypropylène préalablement lavées au laboratoire (en acide nitrique) et rincées trois fois avec l'eau filtrée de la rivière. Au retour au laboratoire, les bouteilles contenant les sédiments sont séchées soit dans une étuve à 40°C , soit dans un lyophilisateur. Enfin,

les sédiments (séchés) sont finement broyés dans un mortier en agate et transférés dans des piluliers où ils sont stockés. Les différentes sources de possible de contamination et les blanc de procédures sont décrits et disponibles dans la thèse de J. Bouchez (2009).

1.2 Analyses élémentaires sur les sédiments

1.2.1 Mesures granulométriques

La taille des sédiments du Mackenzie a été mesurée par granulométrie laser. Les analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Environnement et minéralurgie (LEM) avec un granulomètre laser Sympatec pour les échantillons de 2009 et au laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris avec un granulomètre laser Beckman Coulter LS 13 320 MW pour les échantillons de 2010 et 2011. Brièvement, environ 30 à 50 mg de sédiments sont introduits dans une cuve remplie d'eau et sont dispersés à l'aide d'ultrasons pendant 60 secondes. L'échantillon est ensuite éclairé par un faisceau laser pendant environ 1 minute. L'intensité de la lumière diffusée par les particules permet de remonter au spectre granulométrique des sédiments car l'angle de diffraction de la lumière du laser est fonction de la taille des particules (il est d'autant plus grand que la particule est petite). La justesse est vérifiée au début de la journée d'analyse avec un standard certifié et la reproductibilité sur les mesures est inférieure à 10%.

1.2.2 Procédure d'attaque des silicates

Pour dissoudre les silicates, on ajoute un certain volume d'un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et d'acide nitrique (HNO₃). Afin de déterminer la quantité d'acide à ajouter selon le type et la masse d'échantillon attaqué, intéressons nous à l'exemple de l'Eq. (1.1) où un silicate de calcium réagit avec de l'acide fluorhydrique :



Les produits de la réaction (1.1) montrent que 6 moles d'HF neutralisent 1 mole de silice, tandis que 2 moles d'HF neutralisent 1 mole de Ca²⁺. Il faut donc 8 moles d'HF pour neutraliser 1 mole de CaSiO₃. Il est indispensable qu'il y ait autant de milliéquivalents (meq) d'HF qu'il y a de milliéquivalents de cations dans la roche, excepté pour le silicium où il faut 6 moles d'HF puisque l'espèce formée lors de l'attaque est H₂SiF₆.

Ainsi, 1 gramme de sédiments du fleuve Mackenzie équivaut à environ 75 meq d'HF. Pour un acide HF de concentration molaire 27 N et une masse de sédiment de 100 mg, il faut ainsi introduire au minimum 0,28 mL d'HF. Pour être en excès, on ajoute en fait 1 mL d'HF. L'acide nitrique quand à lui permet de dissocier en partie les ions fluorures. Les solutions d'attaques HF-HNO₃ sont faites à chaud pendant une durée allant de 1 à 4 jours à des températures allant de 130 à 150°C puis évaporées à 100°C. Les résidus sont ensuite repris avec 1 mL d'HCl 6N et chauffés à 100°C pendant plusieurs heures afin de dissocier les fluorures. Cette opération est parfois répétée plusieurs fois si il reste des résidus blancs de fluorures dans les solutions d'attaque. Les solutions d'HCl concentré sont ensuite diluées avec de l'eau milliQ afin de dissoudre le reste des fluorures non solubles en HCl concentré. Les solutions d'attaque finales (10 mL) sont stockées dans des tubes Falcon en HCl de concentration 0,6N (concentration pas trop importante pour ne pas attaquer les parois des tubes).

Certains échantillons contenant beaucoup de matière organique ne sont pas bien dissous par l'attaque HF-HNO₃ et présentent des résidus importants de couleur noirâtre. Plusieurs procédures différentes ont été testées afin d'oxyder complètement cette matière organique résiduelle :

- Chauffage des résidus d'attaque en HNO₃ 16 N concentré pendant plusieurs jours à 150°C
- Chauffage au four à 600°C pendant environ 10h dans des creusets en platine ou en quartz avant l'attaque en HF-HNO₃
- Reprise des résidus d'attaque HF-HNO₃ en acide perchlorique (HClO₄) et évaporation en système fermé (evapoclean) à 150°C pendant plusieurs heures

Pour certains échantillons, notamment ceux contenant une proportion importante de matière organique très réfractaire comme du graphite, l'attaque en HNO₃ 16 N et le chauffage au four à 600°C n'ont pas permis d'oxyder complètement la matière organique de l'échantillon. A l'inverse, l'attaque en acide perchlorique s'est avérée être la plus efficace pour détruire toute la matière organique et correspond donc au protocole qui a été adopté.

1.2.3 Détermination des concentrations en éléments majeurs et traces

La très grande majorité des concentrations en éléments majeurs et traces a été mesurée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, Vandoeuvre-lès-Nancy). Le protocole d'attaque correspond à une fusion alcaline au LiBO₂. Les concentrations en

éléments majeurs, lithium et bore ont été mesurées par ICP-OES et les concentrations en éléments traces par ICP-MS selon le protocole décrit dans Carignan et al. (2001). Les incertitudes sur la mesure des éléments majeurs et traces sont indiquées sur le site internet du SARM (<http://helium.crpq.cnrs-nancy.fr/SARM>).

Les concentrations chimiques des échantillons pour lesquels nous disposons de très peu de matériel (< 50 mg) ont été mesurées à l'IPGP. Les éléments majeurs + le lithium (excepté le Si) ont été mesurés par ICP-OES au laboratoire de Géochimie des eaux de l'IPGP. Nous avons utilisé le même protocole d'attaque HF-HNO₃ que pour les mesures isotopiques. La calibration (externe), la justesse et la précision des analyses ont été déterminées à partir de standards de roches certifiés (SRM, "Standard Reference Materials"). Les standards utilisés couvrent une large gamme de roches différentes, il s'agit des standards GSN (granite), BHVO-2 (basalte), JB-2 (basalte) et LKSD-2 (sédiment de lac). Le protocole comprend la mesure d'un standard de roche (GSN) tous les 10 échantillons pour corriger de la dérive du signal au cours du temps, et de standards intercalés pour vérifier la justesse des mesures. La précision est estimée comme étant deux fois la valeur de l'écart-type sur la moyenne des standards de roches mesurés et correspond à $\pm 8\%$ (pour les éléments majeurs et le lithium).

1.3 Mesure des compositions isotopiques du lithium

Une mesure suffisamment précise de la composition isotopique du Li au spectromètre de masse requiert au préalable une séparation du Li de la matrice de l'échantillon. Dans cette partie, nous détaillons donc d'abord la procédure de purification chimique du Li par chromatographie ionique adoptée durant cette thèse puis le protocole de mesure au spectromètre de masse à multi-collection.

1.3.1 Purification du Lithium

Concepts généraux sur les résines échangeuses d'ions

L'échange ionique à partir de résines spécifiques est utilisé classiquement en chimie analytique pour séparer un élément donné du reste de la matrice de l'échantillon. L'échange ionique correspond à l'échange d'ions de même charge entre une solution et une phase stationnaire que l'on appelle une résine. Cette dernière est constituée de groupements de polymères qui portent une charge électrique neutralisée par la charge

des contre-ions. Les polymères des résines sont des macromolécules qui, en général, forment des réseaux tri-dimensionnels (réticulés) possédant à leur surface des groupements à caractère acide ou basique. Par exemple, pour l'échange cationique, un groupement anionique associé à un cation échangeable est greffé à la macromolécule.

Pour la séparation du lithium des autres éléments, on utilise la résine Biorad AG50-X12 (Analytical Grade). Elle comprend un groupement fonctionnel sulfonate ($R-SO_3^-$) associé à un squelette de copolymères styrène - divinylbenzène. Le terme "X12" signifie 12% de réticulation. Un taux de réticulation faible correspond à une structure plus perméable aux grosses molécules qu'un taux de réticulation élevé, mieux adapté à la séparation des ions.

Principe théorique de la séparation

Un échantillon liquide est introduit en milieu acide dans une colonne remplie d'une certaine quantité de résine AG50-X12. En prenant l'exemple du lithium, on peut représenter la réaction d'échange ionique du lithium avec les protons H^+ entre la résine et la solution par l'équation (1.2) :



Où les indices "sol" et "res" désignent respectivement la solution et la résine. Soit K la constante d'équilibre de la réaction (1.2) :

$$K_{Li^+} = \frac{[Li^+]_{res}[H^+]_{sol}}{[Li^+]_{sol}[H^+]_{res}} \quad (1.3)$$

Avec K_d le coefficient de partage ionique du lithium entre la résine et l'éluant, que l'on définit par :

$$K_{d_{Li^+}} = \frac{[Li^+]_{res}}{[Li^+]_{sol}} \quad (1.4)$$

En prenant comme volume initial, le volume d'introduction de l'échantillon, la formule qui définit la position du pic d'éluion est d'après Trémillon and Charlot (1965) :

$$V_{\text{elution}} = V_{\text{interstitiel}} + M \times K_{d_{\text{Li}}} \quad (1.5)$$

Avec M la masse de résine sèche en grammes, V_{elution} le volume d'élution et $V_{\text{interstitiel}}$ le volume interstitiel (ici 35% du volume de la résine) (Trémillon and Charlot, 1965). Le volume d'élution est le volume d'éluant introduit dans la colonne correspondant au maximum du pic d'élution du Li. L'équation (1.5) montre que le volume d'élution dépend de deux paramètres qui sont : (i) la valeur du coefficient de partage du Li sur cette résine, qui dépend entre autre de la concentration en acide de l'éluant (en changeant le molarité de l'éluant on peut modifier le K_d des éléments et ainsi mieux les séparer), (ii) la masse de résine sèche introduite dans la colonne. Le choix de la quantité de résine à introduire dans la colonne dépend de la capacité de rétention des ions de cette résine et de la nature des échantillons dont on veut extraire le lithium. Ces aspects sont discutés plus en détail dans la section suivante.

Capacité de la résine AG50-X12 par rapport à la rétention du Lithium

La capacité d'une résine cationique représente le nombre de groupements fonctionnels (exprimés en milli-equivalents) pouvant fixer les cations. Ici il s'agit du nombre de groupements de type SO_3^- . La capacité de la résine AG50X-12 est de 2,1 meq/mL (Bio-rad : AG 50W Instruction manual). La procédure de séparation du Li adoptée durant cette thèse est adaptée de celle de James and Palmer (2000). Sont répertoriés dans le tableau (1.1) les caractéristiques de la colonne et la quantité de résine utilisée (Fig. 1.3). Le volume de résine choisi est le même que celui de la méthode de James and Palmer (2000) et correspond à 2,7 mL, soit un total de 5,67 meq de capacité. En général, il ne faut pas que la charge en solution introduite dans la colonne dépasse 10% de la capacité totale de la résine car au delà de ce pourcentage, le volume d'élution et la largeur des pics sont modifiés (Trémillon and Charlot, 1965). De fait, la charge totale (en meq/mL) introduite lors d'une élution doit être ici inférieure à 0,57 meq. Ce choix de 2,7 mL de résine représente un bon compromis entre (i) une capacité suffisamment grande pour pouvoir séparer une quantité suffisante de Li des échantillons qui sont peu concentrés en Li mais dont la matrice est chargée en cations (comme les basaltes) (ii) un volume de résine suffisamment faible pour limiter la durée de la procédure et la quantité d'éluant utilisé (et donc in fine les blancs d'analyse).

Hauteur colonne	
Diamètre colonne	0,32 cm
Résine	BioRad - AG50X12
Volume résine	2,7 mL
Capacité résine	2,1 meq/mL
Masse résine sèche	1,18 g
Densité résine	0.44
Volume interstitiel	35% du volume total

TABLE 1.1 – Caractéristiques de la colonne et de la résine utilisés pour la chimie de purification du lithium

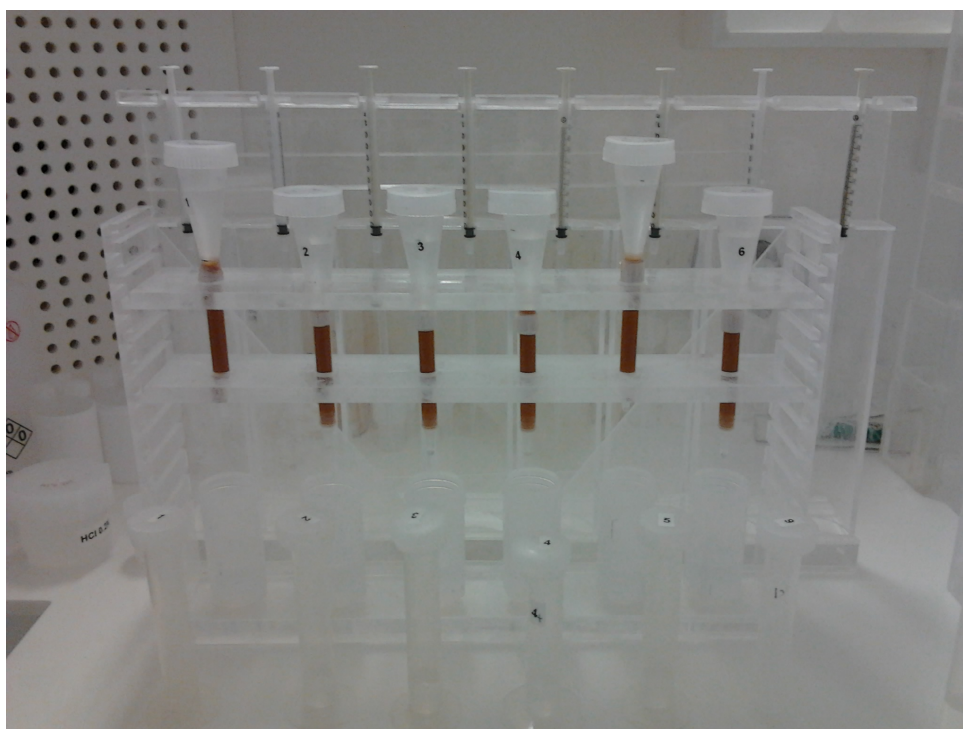


FIGURE 1.3 – Colonnes chromatographiques utilisées pour la séparation du Li

Une météorite, un basalte et un shale contiennent respectivement environ 19, 17 et 13 meq de cations par gramme de roche. Les eaux naturelles en contiennent beaucoup moins, par exemple le fleuve Huallaga qui draine une proportion importante d'évaporites contient 3 meq par litre d'eau et l'Amazone contient moins de 0,5 meq/L. Si l'on attaque une masse d'environ 100 mg de basalte (par exemple le standard JB-2) que l'on dilue dans 10 mL d'acide chlorhydrique 0,6N, on obtient une solution ayant une concentration en cation de l'ordre de 0,8 meq/mL. La concentration en Li dans le standard JB-2 est de 8 ppm, donc dans la solution d'attaque de 10 mL, la concentration est de 80 ppb. Ainsi, en prélevant 0,3 mL de solution d'attaque que l'on dilue avec de l'eau milliQ dans 1 mL, on obtient 24 ng de Li (la quantité optimale pour une analyse à

Étapes	Réactif	Concentration	Volume (mL)
Lavage de la colonne	HCl	6 N	10
Lavage-de la colonne	H ₂ O		10
Lavage-de la colonne	HCl	6 N	10
Lavage-de la colonne	H ₂ O		10
Conditionnement	HCl	0,2 N	5
Introduction échantillon	HCl (<0.2N) + charge Ech.	< 0,57 meq/L	1
Rinçage à l'eau	H ₂ O		1.5
Début élution	HCl	0,2 N	1
Début élution	HCl	0,2 N	1
Début élution	HCl	0,2 N	7
Début élution	HCl	0,2 N	7
Elution du lithium	HCl	0,2 N	6
Elution du lithium	HCl	0,2 N	6
Elution du lithium	HCl	0,2 N	6
Elution du lithium	HCl	0,2 N	6

TABLE 1.2 – Protocole de séparation du Li par chromatographie sur résine échangeuse d'ions.

l'ICP-MS est de 20 ng) avec une charge de 0,24 meq/mL, qui représente donc moins de 5% de la capacité de la colonne.

Procédure d'élution et de purification chimique du Li

Un récapitulatif complet de la procédure d'élution du Li est disponible dans la Table (1.2). L'éluant utilisé est de l'acide chlorhydrique à normalité 0,2 N (James and Palmer, 2000), ce qui donne un coefficient de partage du Li ($K_{d, Li}$) vis à vis de la résine AG50-X12 de 23,3. Le volume de résine est de 2,7 mL ce qui correspond à une masse de résine sèche de 1,18 grammes. Avec un volume interstitiel équivalent à 35% du volume de la résine, on peut calculer à partir de l'Eq. (1.5) que le volume d'élution est égal à 28,6 mL. Ce résultat est confirmé expérimentalement comme on peut le voir sur la Fig. (1.4)

Il est très important d'obtenir un rendement de 100% du Li récupéré lors de la séparation. En effet, il a été montré par les études de Taylor and Urey (1938) et Jeffcoate et al. (2007) que les isotopes du Li sont très fractionnés lors de l'élution sur le même genre de résine (Fig. 1.5). L'isotope ⁷Li est élué le premier puis l'isotope ⁶Li en second. De fait, les premières fractions de Li qui sortent de la colonne ont une composition isotopique élevée, jusqu'à 60‰ d'après Jeffcoate et al. (2007) et les dernières fractions sont très enrichies en ⁶Li. Si la fin du pic d'élution est à -40‰, alors en ne récupérant pas le dernier millilitre d'élution, le δ^7Li d'un standard à 0‰ est fractionné de 0,4‰. Si la dernière fraction est à -100‰ alors en ne récupérant pas le dernier 0,5 mL, l'échantillon

est fractionné de 0,5‰. Il est donc primordial d'avoir un rendement supérieur à 99,5% lors de la purification du Li.

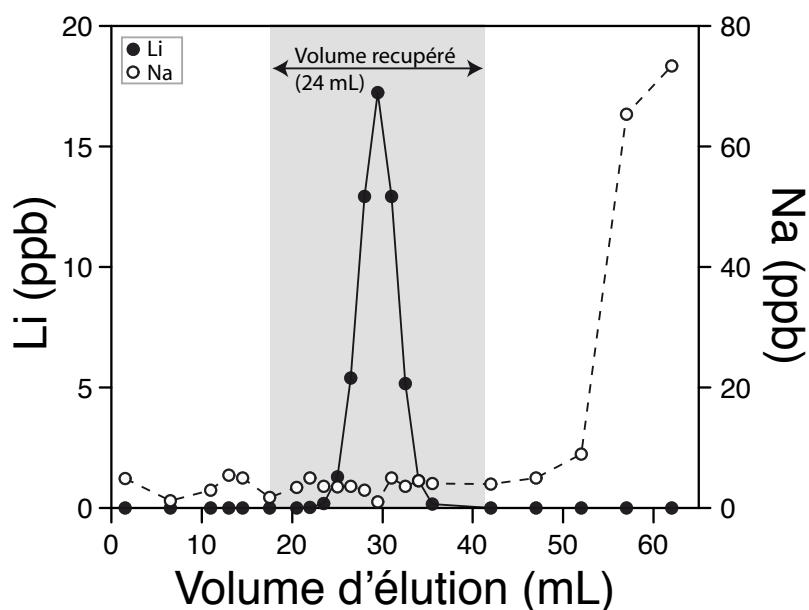


FIGURE 1.4 – Exemple de pic d'élution du lithium et du sodium pour un éluant HCl de concentration 0,2N. Le volume récupéré contenant le Li va de 17 à 41 mL afin de récupérer 100% du Li élué tout en récupérant le minimum de sodium possible

Ici nous décrivons brièvement les différentes étapes de la procédure d'extraction du Li (Table 1.2). Avant l'introduction de l'échantillon, il est nécessaire de nettoyer la résine afin qu'elle ne contienne plus aucun cation. Cette opération est réalisée la veille de l'élution en introduisant successivement 10 mL d'acide chlorhydrique concentré (6N) puis 10 mL d'eau milliQ, et en répétant une deuxième fois cette opération. Ensuite, une étape de "conditionnement" est nécessaire pour mettre la résine dans le même milieu que celui de l'éluant, à savoir en HCl 0,2 N. L'échantillon est alors introduit dans la colonne avec un volume de 1 mL ou plus si nécessaire. Une étape de rinçage avec 1,5 mL d'eau milliQ suit l'introduction de l'échantillon et permet de laver les bords internes du réservoir au dessus de la colonne afin d'entraîner vers la résine les gouttes d'échantillons qui seraient resté accrochées aux parois du réservoir de la colonne. En effet, une introduction de l'échantillon fractionnée en plusieurs étapes au lieu d'une seule peut entraîner un étalement de la fin du pic d'élution et donc une diminution du rendement de l'élution. Pour les mêmes raisons, le début du lavage est réalisé en introduisant délicatement deux fois 1 mL d'éluant (HCl 0.2 N) afin de ne pas remettre en suspension la résine et éviter de retarder le déplacement du Li vers le bas de la

colonne. Le lithium est récupéré en sortie de colonne entre les volumes 18 et 41 mL d'éluant. Il est très important de respecter scrupuleusement ces volumes afin d'avoir un rendement de 100% tout en récupérant un minimum de sodium dont le début du pic succède de près la fin du pic du lithium (Fig. 1.4). Ces deux éléments ont en effet des valeurs de K_d proches pour une molarité de l'acide de 0,2 N (Fig. 1.6).

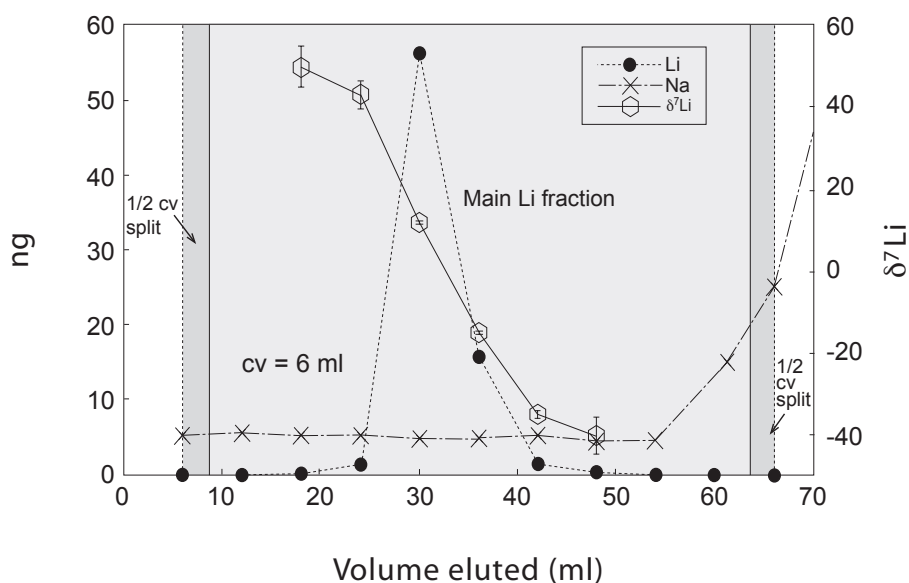


FIGURE 1.5 – Fractionnement isotopique du Li dans une colonne contenant une résine AG50W-X8 lors de l'éluion, d'après Jeffcoate et al. (2007)

Après l'étape de purification, l'aliquote contenant le lithium (24 mL) est évaporée pendant la nuit à une température d'environ 90-95°C. Ces fractions sont conservées sous forme solide dans des bechers en téflon jusqu'au jour de l'analyse isotopique où ils sont re-dissous en acide nitrique concentré 16 N, puis dilués à une concentration en HNO_3 de 0,5 N. Les fractions sont conservées sous forme de sel jusqu'au jour de l'analyse car il a été remarqué que la composition isotopique du Li des solutions purifiées (stockées dans des tubes en poly-propylène) évolue de plusieurs unités ‰ sur une échelle de temps de quelques semaines. Les raisons de ces changements de composition isotopique restent énigmatiques mais pourraient être du à la dissolution de molécules organiques qui proviennent des parois du tube (et créer des effets de matrice dans le plasma du MC-ICPMS) ou à l'adsorption de Li sur les parois du tube.

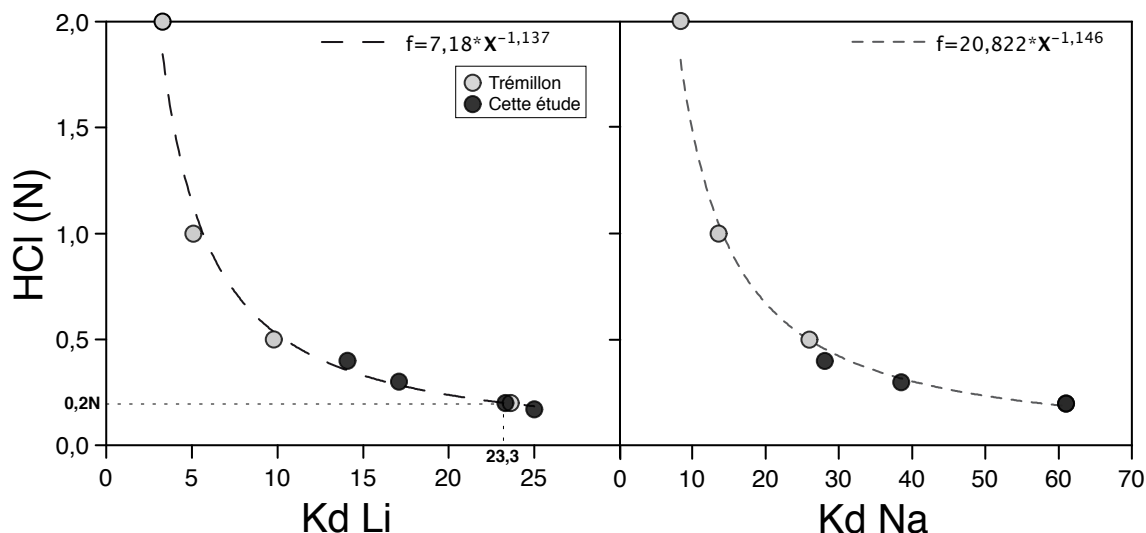


FIGURE 1.6 – Valeurs des coefficients de partage (K_d) du lithium et du sodium entre la résine et la phase en solution pour différentes concentration de l'éluant.

Influence de la concentration de l'éluant

Nous avons testé l'influence de la concentration de l'éluant sur le volume d'éluion afin de quantifier la précision nécessaire avec laquelle l'éluant doit être préparé. Pour chaque concentration d'éluant testée, les courbes d'éluion du lithium et du sodium en fonction du volume sont déterminées précisément en récupérant des fractions d'éluion tous les 2-3 mL. A partir des volumes correspondants au maximum des pics d'éluion, le coefficient de partage (K_d) est calculé selon l'Eq. (1.5). La distribution des K_d en fonction de la concentration de l'éluant suit une loi en puissance et les données obtenues sont en bon accord avec celles proposées dans Trémillon and Charlot (1965) (Fig. 1.6). On peut calculer à partir de cette loi empirique qu'une variation de 5% de la concentration de l'éluant (par exemple un éluant à 0,21 N au lieu de 0,2 N) induit une variation d'environ 1,3 mL du volume d'éluion. Une telle variation est assez critique pour la séparation du Li par rapport au Na car le début du pic du sodium suit de peu la fin du pic du Li. Il est donc indispensable de doser précisément l'éluant (ici avec de la soude 0,1N) afin qu'il ait une concentration rigoureusement égale à 0.2 N.

Influence de la force ionique de la charge d'introduction

Nous avons testé l'influence de la concentration en cations de l'échantillon sur la forme et la position du pic d'éluion. La concentration en cations correspondant à 10% de la capacité de la colonne étant de 0,57 meq/mL, nous avons préparé 5 aliquotes

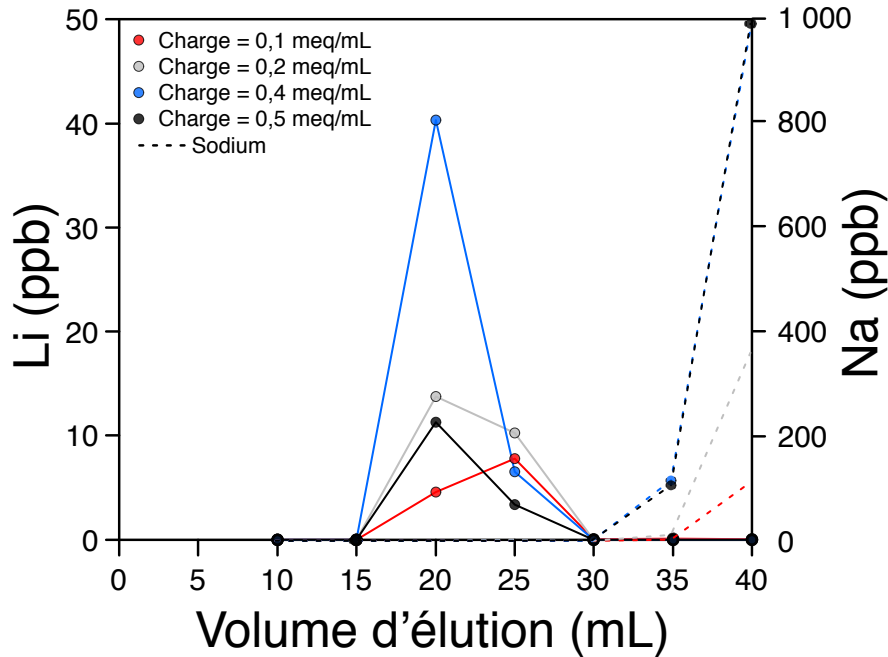


FIGURE 1.7 – Courbe d'élution du Li pour plusieurs concentrations de la charge d'introduction pour des éluions avec un éluant à 0,3N (et non 0,2N).

dont les concentrations de la charge en solution sont respectivement 0,1 - 0,2 - 0,3 - 0,4 et 0,5 meq/mL, à partir d'un échantillon de sédiment du Mackenzie (CAN99-5) dissous par attaque acide. Les courbes d'élution obtenues sont représentées dans la Fig. (1.7). Aucune variation significative de la position du pic n'a été observée. On peut toutefois constater que les pics correspondants à des charges élevées semblent précéder légèrement ceux ayant une charge plus faible. Néanmoins, cet écart est très faible et dans l'ensemble la concentration de la charge introduite au départ lors de l'élution n'a pas d'influence sur l'élution du lithium tant que cette charge ne dépasse pas les 10% de la capacité de la résine.

Influence de la nature de la matrice

Certains types d'échantillons ont des matrices très différentes (basaltes, roches sédimentaires, eaux de rivière) ce qui peut théoriquement influencer la position du pic d'élution. Néanmoins, cet effet devrait être significatif seulement si la charge totale introduite dans la colonne dépasse les 10 ou 20% de la capacité de la résine comme l'ont montré James and Palmer (2000). Nous avons donc réalisé deux types de tests : i) une comparaison des courbes d'élution d'un standard de Li pur, d'une eau de mer diluée à une concentration typique de rivières et d'un échantillon de sédiments du fleuve Ma-

deira. ii) Nous avons préparé des solutions de matrice typique de sédiments et d'eaux de rivière/sol de composition isotopique connue. Pour préparer ces solutions, un échantillon de sédiments ou d'eau de rivière a été passé sur la colonne et nous en avons extrait le lithium en récupérant tous les volumes précédents et succédant le pic d'élu-tion du Li. Cette fraction contient alors toute la matrice de l'échantillon sauf le Li. Le tout est ensuite évaporé et dopé avec le standard isotopique de Li (L-SVEC). Ces solu-tions de matrice sont ensuite passées sur colonne pour cette fois récupérer la fraction contenant le lithium.

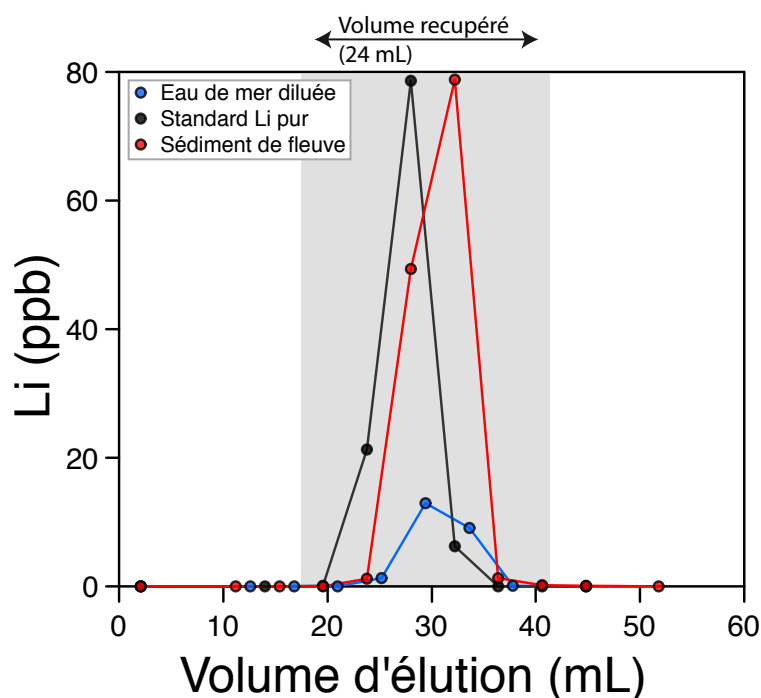


FIGURE 1.8 – Courbe d'élu-tion du Li pour trois types de matrices différentes : un stan-dard de Li pur, une eau de mer diluée et un sédiment du fleuve Madeira (Amazone).

Pour premier test, les courbes d'élu-tion des trois types de matrices sont représen-tées dans la Fig. (1.8). Le pic du Li est bien centré dans l'intervalle de volume récupéré pour l'analyse à l'ICP-MS et aucune différence significative de position du pic de Li n'est observée même si le pic d'élu-tion du standard de Li pur semble précéder légèrement celui du sédiment et de l'eau de mer diluée. Pour le second test, les matrices de sé-diment et d'eau de rivière/sol dopées en Li ont été mesurées respectivement à -0,29 et 0,14‰ donc sans différence significative par rapport à la reproductibilité externe à long-terme des standards de roche ($\pm 0,5\%$, voir plus loin). Ces deux tests montrent que la composition de la matrice n'a que peu d'influence sur l'élu-tion du Li tant que la charge introduite dans la colonne reste faible et inférieure aux 10% de la capacité de

la colonne. Il serait intéressant de tester de manière plus approfondie si il ne serait pas possible d'introduire une charge plus importante que 10% de la capacité.

Blanc de chimie

Des blancs de chimie qui miment l'ensemble de la procédure sont régulièrement passés sur colonne (1 blanc tous les 14 échantillons) pour vérifier qu'il n'y a pas de contamination en Li lors des différentes étapes de la séparation (attaque - évaporation - reprise et purification). Les concentrations sont ensuite mesurées au spectromètre de masse et sont systématiquement inférieures ou égales au bruit de fond du Neptune. La concentration maximale du blanc de procédure a été estimée en mélangeant plusieurs blancs de chimie (que nous avons ensuite évaporés pour re-concentrer) afin d'obtenir un signal quantifiable au Neptune. Le blanc total de procédure a ainsi été estimé comme étant inférieur à 0,05 ng pour un volume de 1 mL introduit dans la colonne à partir d'une solution d'attaque (à blanc) de 10 mL.

1.3.2 Mesure de la composition isotopique du lithium au MC ICP-MS Neptune

Principes généraux sur la spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC ICP-MS Neptune)

Un spectromètre de masse multi-collection à source plasma (MC ICP-MS) est composé de 4 parties distinctes que sont : le système d'introduction, la source d'ionisation, l'interface de haut vide et enfin le système d'analyse et de collection d'ions (Fig. 1.9). Les échantillons, initialement sous forme liquide dans des tubes en polypropylène, sont amenés dans le système d'introduction par un préleveur automatique. Ci-dessous est décrit brièvement le fonctionnement du spectromètre de masse (Thermo scientific) "Neptune" utilisé durant cette thèse. Il s'agit d'une spectromètre de masse à double focalisation avec un secteur électrostatique ("ESA") et un secteur magnétique.

Le système d'introduction

Il existe plusieurs types de systèmes d'introduction : la chambre de nébulisation cyclonique ("Stable Introduction System"), "l'APEX", ou encore le système d'injection directe ("d-DIHEN") utilisé pour la mesure des isotopes du bore notamment (Louvart et al., 2011). Le système d'introduction qui s'est avéré être le plus adapté à la mesure

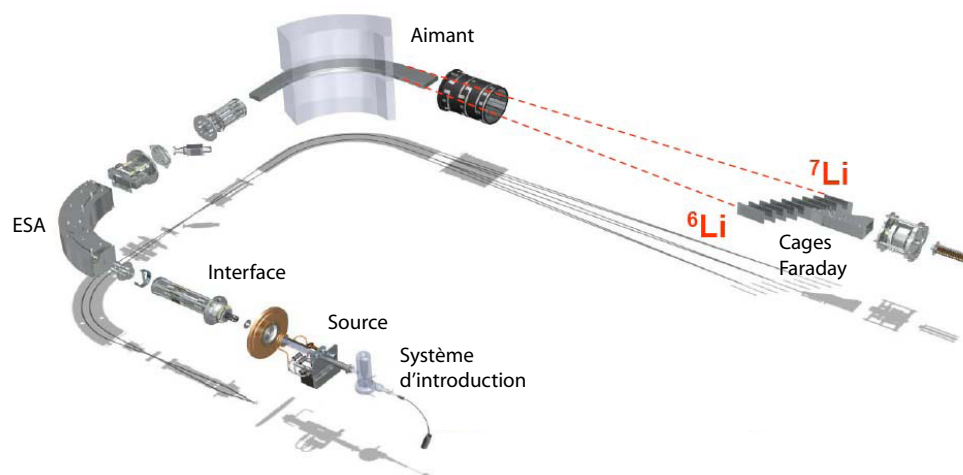


FIGURE 1.9 – Schéma de fonctionnement du Neptune

des isotopes du Li (en terme de sensibilité, précision ou contribution du bruit de fond) est l'Apex. Il s'agit d'un système de désolvatation (production d'un aérosol solide à partir d'un liquide) placé entre le nébuliseur et la torche. Il est constitué de deux parties : une chambre de nébulisation cyclonique chauffée et un condenseur à effet Peltier (Fig. 1.10). L'échantillon est aspiré dans le nébuliseur puis transformé en aérosol liquide constitué de très fines gouttelettes. L'aérosol est ensuite entraîné dans la chambre de nébulisation cyclonique où il est vaporisé à plus de 120°C. La majorité des gouttelettes sont trop grosses et sont évacuées par un système de condensation. Seuls 2 à 5 % de l'échantillon aspiré sont transférés sous forme d'aérosol sec dans la torche à plasma pour l'ionisation. Les avantages de l'Apex par rapport à la chambre de nébulisation cyclonique ou l'injection directe sont d'une part, un gain important de la sensibilité du signal et d'autre part, la réduction des interférences dues aux molécules d'eau. Par contre, les temps de lavage nécessaires pour rincer complètement l'Apex sont comparativement plus longs puisque il faut environ 4 minutes pour retrouver le signal du bruit de fond de la machine après passage d'un échantillon ou d'un standard.

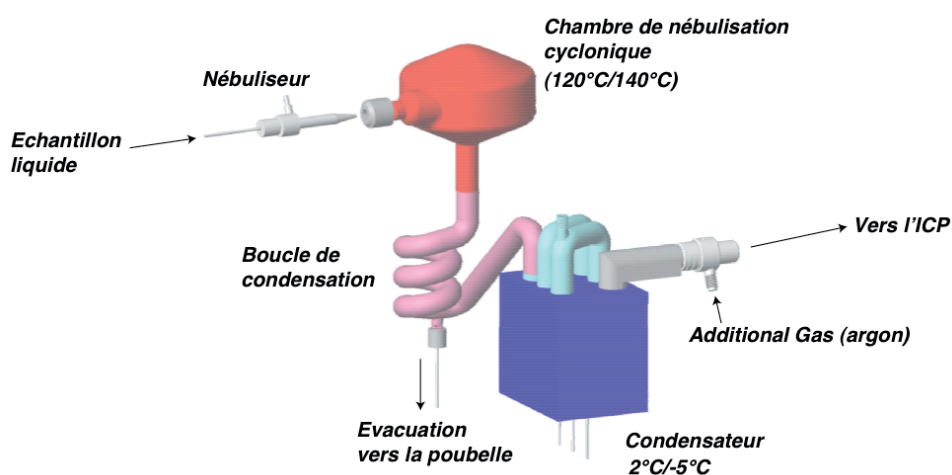


FIGURE 1.10 – Schéma de fonctionnement de l'Apex, modifié d'après Elemental Scientific Inc.

La source d'ionisation

En sortie d'Apex, l'échantillon est injecté dans une torche à plasma à couplage inductif (ICP) où se produit l'ionisation. La torche à plasma est constituée de 3 tubes de quartz concentriques, d'une bobine d'induction en cuivre et d'une électrode de garde (Fig. 1.11). Le tube le plus interne ("Sample gas") achemine l'échantillon sous forme d'aérosol au coeur de la torche. Le tube intermédiaire ("auxiliaire gas") permet de stabiliser et modeler le plasma d'argon (tout en évitant le contact trop proche avec la bobine). Le tube extérieur ("cool gas") est parcouru par un flux d'argon dix fois supérieur aux deux autres tubes et sert à refroidir la torche pour éviter que ses parois extérieures en quartz ne fondent. La bobine d'induction, constituée de 3 spires en cuivre est parcourue par un courant alternatif haute fréquence (27 à 40 MHz) d'une puissance de 1 à 1,5 kW qui génère un champ électromagnétique fournissant l'énergie à la torche. Des électrons sont produits par décharge de la bobine et accélérés par le champs électromagnétique, ce qui va produire d'autres électrons par collision avec les atomes d'argon. Cette suite de collision en chaîne aboutit ainsi à la formation d'un plasma comprenant des ions d'argon neutres, positifs et des électrons où la température au coeur est de l'ordre de 8000°K. L'aérosol solide qui arrive au coeur de la torche est ainsi vaporisé, dissocié et ionisé jusqu'à produire des ions positifs. Le lithium (potentiel de première ionisation = 5,4 eV) et les éléments ayant un potentiel d'ionisation inférieur à 7 eV sont complètement ionisés. Autour de la torche, dans la bobine est aussi placée une élec-

trode de garde en platine. Cette dernière est portée à un potentiel positif ce qui permet de resserrer le faisceau d'ions au coeur du plasma afin d'augmenter l'intensité du signal d'un facteur 5 à 10.

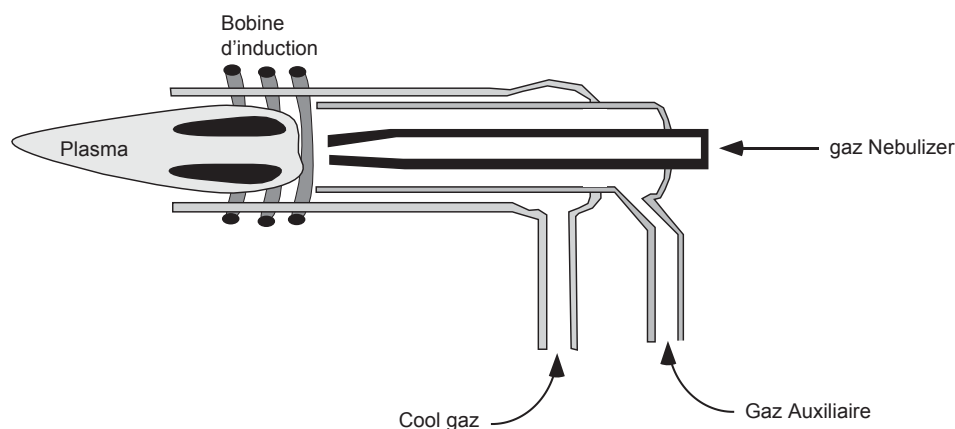


FIGURE 1.11 – Schéma de fonctionnement de la torche à plasma, modifié d'après Albarède and Beard (2004).

L'interface

Un spectromètre de masse ne fonctionne que sous ultra-vide et les ions étant produits à pression atmosphérique dans la torche, une interface de transfert est nécessaire. Le passage de la pression atmosphérique dans la torche à un vide secondaire où la pression est inférieure à 10^{-7} mbar est donc assuré par l'interface du Neptune. Cela correspond à deux cônes successifs en nickel, le "sampler" cône, et le "skimmer" cône qui échantillonnent le coeur du plasma. Pour le Li, nous utilisons un type de skimmer cône particulier qui est "le cône X" ayant une géométrie un peu différente et qui permet d'augmenter la sensibilité pour les masses légères. La différence de pression à travers les cônes crée un jet d'expansion supersonique du plasma dans l'interface du spectromètre avec une vitesse des ions de l'ordre de $2,5 \cdot 10^5$ cm/s (Albarède and Beard, 2004). A la sortie des cônes, un ensemble de lentilles électrostatiques à potentiels électriques négatifs est utilisé pour focaliser le faisceau d'ion vers le secteur électrostatique (module "ESA").

Le système d'analyse et de collection

En sortie de plasma, les ions ont une gamme d'énergie cinétique importante de l'ordre de 2 à 5 eV. Ces ions sont filtrés par le secteur électrostatique qui produit un

champs électrique transverse. Seuls les ions ayant une certaine énergie sont focalisés vers une fente (de basse résolution pour le Li) qui sélectionne un domaine d'énergie particulier, et sont ainsi transmis vers le secteur magnétique. Les isotopes ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ sont alors séparés par le champs magnétique et collectés dans les cages de Faraday (H4 pour le ${}^7\text{Li}$ et L4 pour le ${}^6\text{Li}$). La combinaison des secteurs électrostatiques et électromagnétiques est du type double focalisation en masse et en énergie, ce qui permet d'avoir un instrument de haute résolution en masse.

Méthode et performance analytique de la mesure des compositions isotopiques du Li au Neptune

La méthode utilisée pour la mesure des compositions isotopiques du Li s'inspire des études de Millot et al. (2007) et Jeffcoate et al. (2007). Pour les standards et les échantillons, la méthode d'acquisition correspond à 12 cycles de 8 secondes d'intégration. Pour les blancs, il s'agit de 5 cycles de 8 secondes d'intégration. La reproductibilité moyenne des 12 cycles de 8 secondes est généralement meilleure que 0,1-0,2‰ ($2\sigma_m$). Pour s'affranchir à la fois de la dérive et du fractionnement instrumental au cours de la séquence d'analyse, un standard L-SVEC est mesuré entre chaque échantillon (méthode du standard sample bracketting). De plus, pour corriger de l'effet mémoire du blanc instrumental, un blanc est mesuré entre chaque standard et chaque échantillon. Un enchaînement typique est donc : Blanc - L-SVEC - Blanc - Echantillon - Blanc - L-SVEC - Blanc. Généralement cet enchaînement est répété encore deux fois ce qui donne 3 mesures du rapport (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$) pour un même échantillon (Eq. 1.6) et permet en tout de calculer 5 valeurs du $\delta^7\text{Li}$ pour un échantillon donné (Eq. 1.7 pour les deux autres valeurs calculées). La composition isotopique de l'échantillon est calculée finalement en faisant la moyenne de ces 5 valeurs.

$$\delta^7\text{Li}_{\text{ech}} = \left(\frac{R_i^{\text{ech}}}{(R_i^{\text{std}} + R_{i+1}^{\text{std}})/2} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.6)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{ech}} = \left(\frac{(R_i^{\text{ech}} + R_{i+1}^{\text{ech}})/2}{R_{i+1}^{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.7)$$

Avec i correspondant à l'ordre de passage (= 1 à 3), $R = {}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ mesuré. Les rapports isotopiques des standards et échantillons sont corrigés du blanc instrumental selon l'Eq. (1.8). Au final, la composition isotopique de l'échantillon correspond à la moyenne des $3 + 2 = 5$ valeurs de $\delta^7\text{Li}$ mesurées.

La présence d'impuretés chimiques résiduelles non éliminées par la procédure de purification du Li (comme du sodium ou des molécules organiques dissoutes) peut changer légèrement les conditions d'ionisation dans le plasma et ainsi influencer la pente de la dérive du rapport isotopique ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ mesuré au cours du temps. Cet effet est d'autant plus marqué lorsque l'on passe d'un échantillon à un autre car chaque échantillon contient une matrice légèrement différente. Le fait de répéter trois fois la mesure permet de s'affranchir de ce problème puisque les conditions du plasma changent peu entre les 3 mêmes passages de l'échantillon.

Les performances analytiques (sensibilité, stabilité, contribution du blanc, reproductibilité etc...) du Neptune sont relativement variables d'une session à une autre. Malgré tout, la sensibilité moyenne du Neptune est la plupart du temps de l'ordre de 6-9 V pour des concentrations de 20 ppb. La dérive instrumentale du signal peut influencer la précision des analyses isotopiques. Cette dérive est elle aussi très variable d'une séquence d'analyse à une autre et généralement assez importante le premier jour d'analyse puis s'atténue lors des journées suivantes. Pour une séquence d'analyse typique d'une quinzaine d'heures, la valeur du rapport (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$) des standards L-SVEC dérive en moyenne d'environ 1‰.

La concentration minimale pour laquelle il est possible de mesurer avec suffisamment de précision la composition isotopique peut être évaluée en comparant la valeur du $2\sigma_m$ des rapports isotopiques mesurés (en ‰) avec l'intensité du ${}^7\text{Li}$ (Fig. 1.12). On peut voir que en dessous de 5 ppb, la valeur du $2\sigma_m$ devient importante (supérieure à 0,2‰). On considère ainsi que une concentration de 5 ppb représente la limite minimale pour laquelle on peut mesurer une composition isotopique avec suffisamment de précision (Fig. 1.12). En dessous de cette concentration, la propagation des incertitudes liée à la mesure et à la correction de blanc devient supérieure à 0,5‰ voir 1‰.

Puissance du plasma	1200 W
Électrode de garde	Oui
Cool gaz	15 L/min
Auxiliaire gaz	1 L/min
Nébuliseur gaz	1 L/min
Additionnal gaz	0,2-0,4 L/min
Tension d'extraction	2 kV
Tension d'accélération	10 kV
Vide de la torche	10^{-7} mbar
Vide du système analyseur	10^{-8} mbar
Cages de Faraday	L4 (^6Li) et H4 (^7Li)
Résolution en masse	Basse résolution (400-500)
Méthode	12 cycles de 8 secondes
Flux d'aspiration	50 uL/min en aspiration libre
Masse de Li optimum	20 ng de Li
Masse de Li minimum	5 ng de Li
Système d'introduction	Apex HF
Nébuliseur	PFA (ESI)
Cônes	Sampler Jet et Skimmer X
Sensibilité moyenne	8V/20 ppb
Contribution du blanc	0,2-1,2 %

TABLE 1.3 – Caractéristiques des paramètres du Neptune pour la mesure des composition isotopique du lithium.

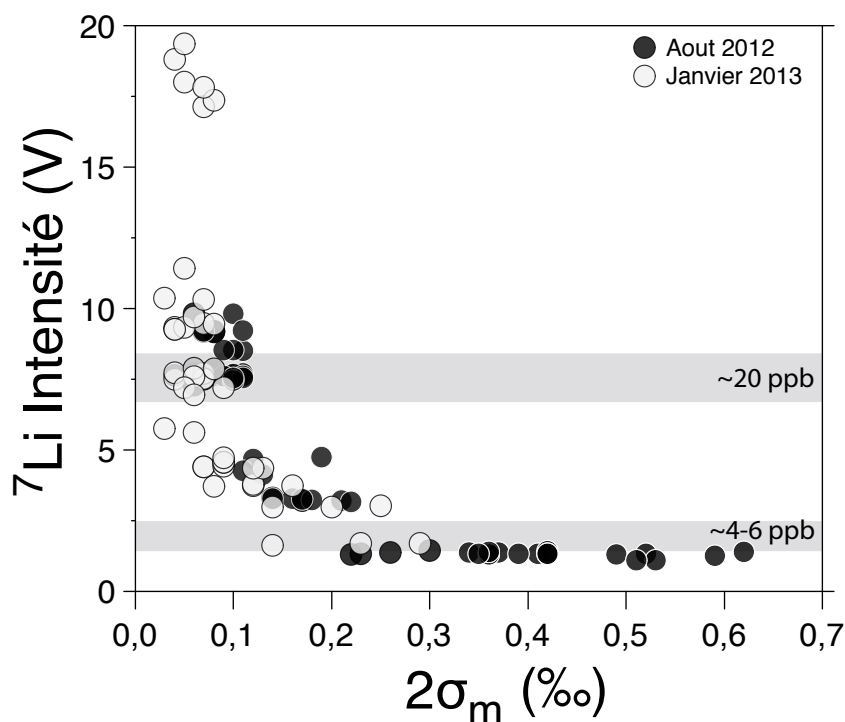


FIGURE 1.12 – Intensité du ^7Li des standards mesurée lors de deux session différentes en fonction de l'erreur standard $2\sigma_m$ ($2\sigma/\sqrt{n}$, avec $n = 12$) des rapports isotopiques mesurés (en ‰). En moyenne, un signal de 7-8 V correspond à une concentration en Li de 20 ppb.

Effet mémoire, bruit de fond et blanc de Li du Neptune

L'étude de Jeffcoate et al. (2007) a reporté un bruit de fond correspondant au blanc de la machine qui peut être relativement élevé, jusqu'à plus de 1% du signal des échantillons tandis que dans d'autres études, la contribution du bruit de fond est relativement limitée (Rosner et al., 2007; Millot et al., 2007; Huang et al., 2010). Une des raisons possibles invoquée pour expliquer cette valeur élevée du blanc de la machine serait la thermo-ionisation de lithium déposé sur le skimmer cône (Jeffcoate et al., 2007).

Dans notre cas, nous avons comme Jeffcoate et al. (2007) une contribution importante du bruit de fond de l'ICP-MS dont l'intensité du signal varie entre 20 et 80 mV. Un nettoyage systématique des cônes au Décon et à l'eau distillée avant utilisation du Neptune permet de réduire l'intensité du bruit de fond en début de séquence. L'utilisation d'un gaz additionnel d'argon "Add gas" injecté perpendiculairement au flux d'argon contenant l'échantillon en sortie d'Apex permet de réduire significativement le rapport signal du blanc sur signal de l'échantillon à moins de 0,5% voir 1% dans le pire des cas. La composition isotopique de ce bruit de fond est très enrichie en ${}^6\text{Li}$ avec un $\delta^7\text{Li}_{\text{blanc}}$ de l'ordre de -100 à -150‰. Une correction de blanc est ainsi appliquée sur chaque échantillon et standard en mesurant un blanc entre chaque échantillon ou standard. La formule de correction du blanc est indiquée ci-dessous :

$$\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{ech}} = \frac{\left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{mes}} - \left(\frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}}\right)_{\text{blanc}} \times (1 - \alpha_{\text{Li}})}{\alpha_{\text{Li}}} \quad (1.8)$$

$$\alpha_{\text{Li}} = 1 - \frac{{}^6\text{Li}_{\text{blanc}}}{{}^6\text{Li}_{\text{mes}}} \quad (1.9)$$

Avec "mes" correspondant à l'échantillon ou le standard mesuré, "ech" correspondant à la valeur vraie de l'échantillon et "blanc" à la valeur du blanc. Le α_{Li} est calculé avec la moyenne de l'intensité des ${}^6\text{Li}$ mesurés avant et après l'échantillon ou le standard. Cette correction est souvent inférieure à 0,3‰ et généralement de l'ordre de 0,1‰, sauf pour les échantillons ayant une composition isotopique élevée (eau de mer par exemple).

Cette correction de blanc permet de s'affranchir en partie des problèmes de correspondance entre concentrations des échantillons et celle des standards. En effet, un échantillon ayant une intensité plus faible que le standard aura une contribution du

bruit de fond ($\delta^7\text{Li} = -100$ à -150‰) plus importante ce qui va diminuer la composition isotopique de l'échantillon effectivement mesurée (Bryant et al., 2003). La correction de blanc permet de s'affranchir de ce problème comme le montre la Fig. (1.13) où sont comparées les compositions isotopiques de standards non corrigés et corrigés du blanc. Le $\delta^7\text{Li}$ du SPEC corrigé du blanc est identique quelque soit la contribution du blanc ou le rapport d'intensité du SPEC sur le standard L-SVEC.

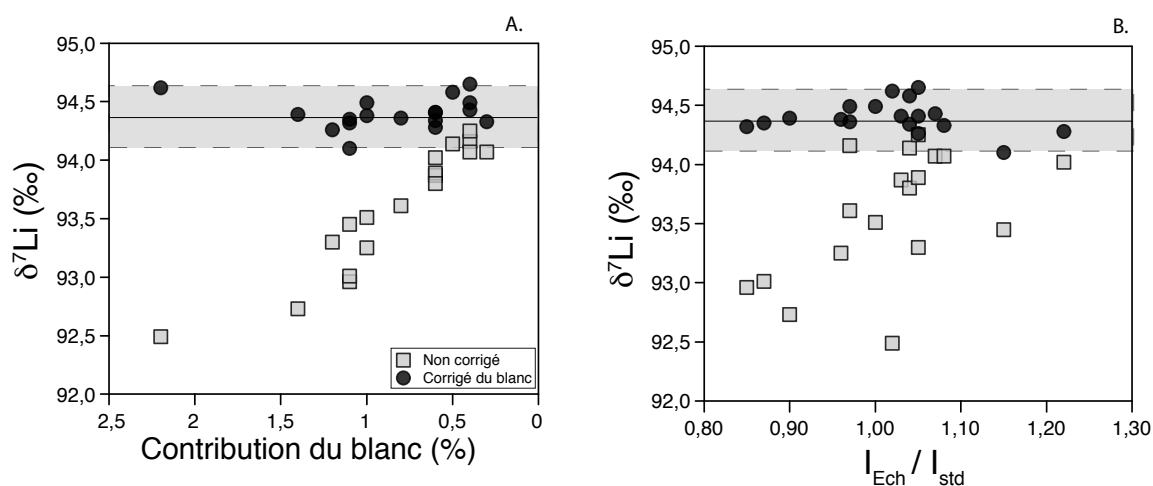


FIGURE 1.13 – Comparaison des $\delta^7\text{Li}$ mesurés et corrigé du blanc du standard SPEC très enrichi en isotope lourd, A : en fonction de la contribution du blanc (ne sont représentés sur ce graphe qu'une partie des mesures du standard SPEC afin de montrer l'influence de la contribution du blanc), B : en fonction du rapport d'intensité de SPEC vis à vis du standard utilisé pour le bracketting (L-SVEC).

Influence de la concentration de l'acide

L'ensemble des standards, échantillons et blancs sont dilués en HNO_3 0,5N. Pour déterminer si la concentration en acide dilué des solutions peut avoir une influence sur la mesure de la composition isotopique du Li, nous avons mesuré des standards de Li L-SVEC ayant différentes concentrations en HNO_3 . Les résultats sont montrés dans la Fig. (1.14.B). Nous n'observons aucune variation de la composition isotopiques du Li des standards dans la gamme de concentration en HNO_3 testée.

Effets de matrice

Plusieurs études ont montré que les effets de matrices liés à la présence d'impuretés, notamment de sodium, dans les solutions pouvaient dans certains cas influencer la stabilité et la justesse des mesures de composition isotopique du Li à l'ICP-MS (Tomaschak et al., 1999; Jeffcoate et al., 2007; Nishio and Nakai, 2002) ou dans d'autre cas

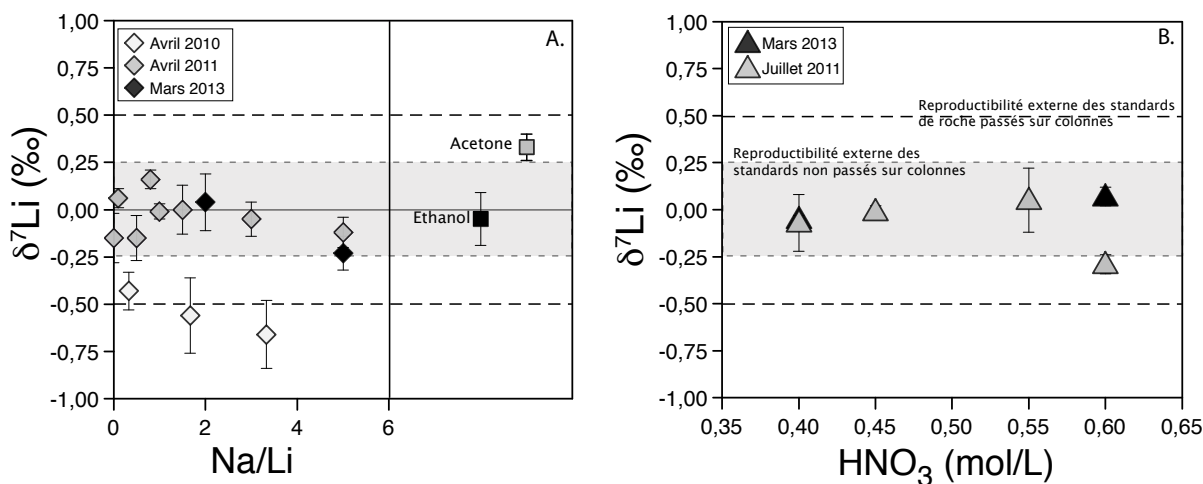


FIGURE 1.14 – Variation du $\delta^7\text{Li}$ du standard L-SVEC en fonction du rapport Na/Li de la solution et de l'acidité de HNO_3 . Sont représentés aussi les mesures de deux standards L-SVEC dopés avec 1% d'éthanol et d'acétone.

n'avoir aucune influence (Bryant et al., 2003; Rosner et al., 2007; Simons et al., 2010; Huang et al., 2010). Nous avons donc effectué des tests de matrice, en mesurant le $\delta^7\text{Li}$ de standards L-SVEC dopés à différentes concentrations en sodium. Les résultats sont reportés dans la Fig. (1.14). Les tests effectués en avril 2010 (avant le déménagement de l'IPGP) montrent que pour un rapport massique Na/Li > 1 , le $\delta^7\text{Li}$ du SVEC dérive au delà de $\pm 0,5$ ‰. Il a donc été décidé au début de ne mesurer au Neptune que les échantillons dont le rapport Na/Li < 1 et de faire un deuxième passage sur colonne pour les échantillons ayant un rapport Na/Li > 1 . Néanmoins, d'autres tests effectués ultérieurement (avril 2011 et mars 2013) montrent que dans des conditions expérimentales différentes, les rapports Na/Li allant jusqu'à un 5 n'influencent pas la justesse et la précision des compositions isotopiques du Li. Nous avons donc décidé qu'un rapport Na/Li de 5 constituait la limite acceptable pour mesurer les compositions isotopique au Neptune. Au delà de ce seuil, une deuxième chimie étant nécessaire.

Deux autres tests ont été effectués pour étudier l'influence de molécules organiques dissoutes. Ceci afin de mimer l'effet du relarguage de composés organiques par les parois des tubes en polypropylène. Les résultats montrent que 1% d'éthanol n'influence pas le $\delta^7\text{Li}$ mais 1% d'acétone dans la solution se traduit par contre par un décalage d'environ 0,3‰ de la composition isotopique du standard. Ce décalage est faible mais tout de même supérieur aux 0,25‰ correspondant à la reproductibilité sur le long-terme des standards de Li non passés sur colonne (voir ci-dessous).

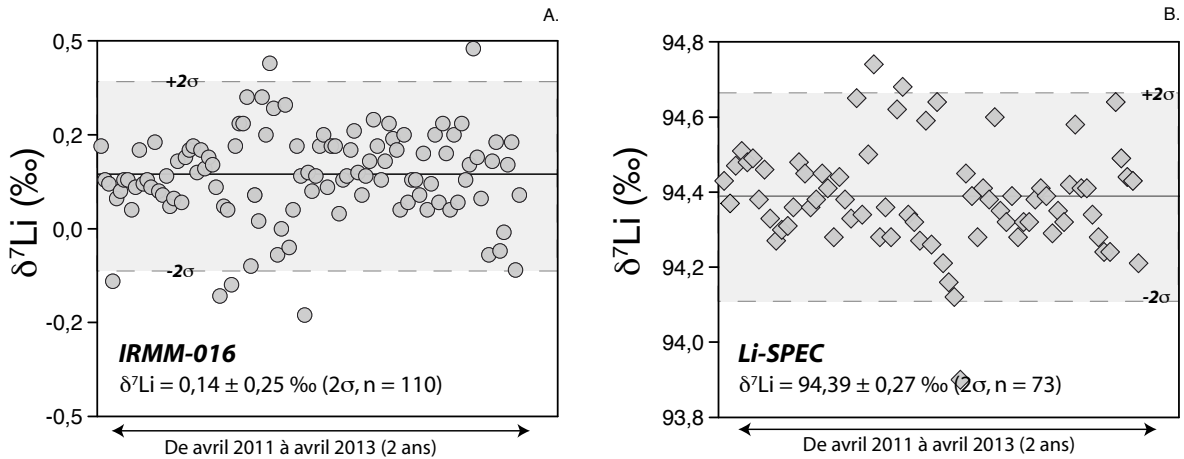


FIGURE 1.15 – A. Reproductibilité long-terme de standard de lithium IRMM-016 et B. Li-SPEC par rapport au standard L-SVEC.

Reproductibilité interne et externe

La reproductibilité à long-terme sur la mesure à l'ICP-MS a été estimée comme étant deux fois la déviation standard sur deux solutions de standard de Li pur (IRMM-016 et L-SPEC) qui n'ont pas été passées sur colonne. L'ensemble des données de $\delta^7\text{Li}$ mesurées sur ces deux standards sont représentées sur la Fig. (1.15). La reproductibilité calculée est de $\pm 0,25$ à $0,27\text{‰}$ (2σ) ce qui est du même ordre que les valeurs publiées dans la littérature par d'autres équipes (voir la Table 1.7 à la fin du chapitre).

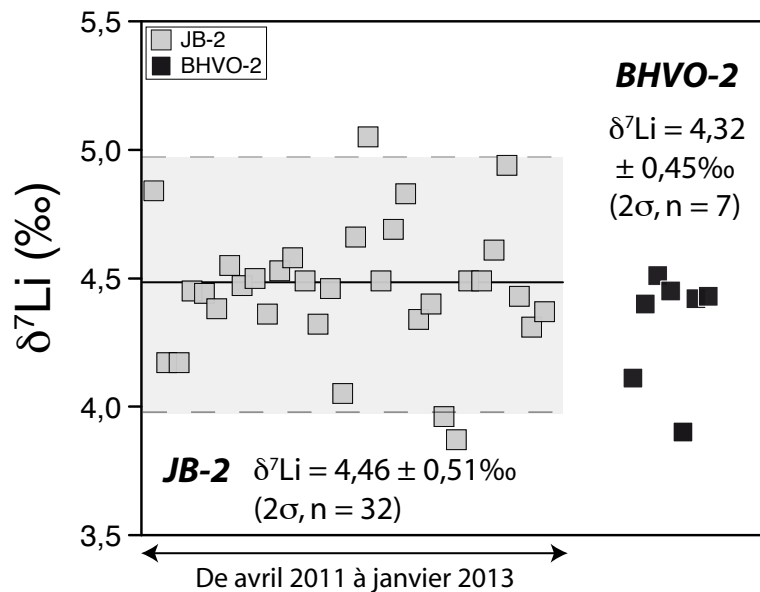


FIGURE 1.16 – Reproductibilité externe à long-terme des standards de basaltes JB-2 et BHVO-2

La reproductibilité externe de l'ensemble de la procédure (attaque acide + purification chimique + mesure au spectromètre de masse) a été déterminée à partir de mesures répétées de standards de roches (JB-2 et BHVO-2) et d'eau de mer (NASS 5). Les résultats obtenus sont montrés dans la Fig. (1.16) et consignés dans la Table (1.7). La reproductibilité à long-terme sur le standard JB-2 est de $\pm 0,5\text{‰}$ (2σ). La grande majorité des échantillons qui ont été dupliqués durant cette thèse ont une reproductibilité en 2σ inférieure à $0,5\text{‰}$. Lorsque cela n'est pas le cas, les échantillons sont tripliqués afin d'accroître la précision sur la mesure.

1.4 Séries de l'uranium et du thorium

Les mesures de la composition isotopique des séries de l'uranium (U et Th) ont été effectuées au laboratoire du GEOTOP à Montréal. Comme pour le lithium, il est nécessaire d'effectuer au préalable une procédure de purification chimique pour extraire l'uranium et le thorium de la matrice de l'échantillon.

1.4.1 Protocole de séparation chimique de l'U et du Th

La procédure de purification chimique de l'uranium et du thorium des sédiments est issue des études de Edwards et al. (1987) et Vigier et al. (2001) et se déroule en 4 phases :

1. Pesée et ajout du spike : En premier lieu, il faut ajouter une certaine quantité de triple spike (^{236}U - ^{233}U - ^{229}Th) à chaque échantillon afin de pouvoir par la suite mesurer très précisément la valeur des rapports U/Th. Le spike est ajouté (et pesé) avant introduction de l'échantillon avec une seringue Hamilton dans les bechers en téflon. Les bechers contenant le spike sont ensuite mis à évaporé à 80°C puis entre 40 et 150 mg d'échantillon sont ajouté dans les bechers. Le tout est ensuite attaqué avec un mélange HF-HNO₃ comme décrit précédemment.

Étapes	Réactifs	Concentration	Volume
Conditionnement	HCl	6N	2
Conditionnement	H ₂ O		2
Conditionnement	HCl	6N	8
Becher Th-Ra			
Introduction Ech.	HCl	6N	2
Lavage	HCl	6N	8
Becher U			
Lavage	H ₂ O	6N	8
Lavage	HNO ₃	7N	2

TABLE 1.4 – Étape de séparation de l'uranium du thorium avec la résine AG1-X8

2. Séparation U-Fe du Th-Ra : La seconde étape est la séparation de l'uranium (+ fer) du thorium + radium, réalisée avec la résine AG1X-8. L'échantillon dissous par attaque acide est évaporé et repris en milieu chlorhydrique puis introduit dans une colonne contenant 2 mL de résine AG1-X8. Les étapes de l'élution sont décrites dans la

table (8.5). En milieu chlorhydrique, l'uranium est fixé sur la colonne tandis que le Th et le Ra sont moins retenus et sont complètement élués au bout de quelques mL. L'uranium est ensuite élué (dans un autre becher) avec 8 mL d'eau milliQ. S'il y a de la matière organique (MO) dans l'échantillon, l'uranium et le fer complexés à la MO restent fixés sur le haut de la résine (qui dans ce cas a une couleur marron). L'ajout de 2 mL d'HNO₃ 7N permet d'éluier ces complexes (la résine reprend d'ailleurs une couleur beaucoup plus claire). Les bechers contenant les fractions Th-Ra et U-Fe sont mis à évaporer le soir même à environ 100°C.

Étapes	Réactifs	Concentration	Volume
Conditionnement	H ₂ O		2
Conditionnement	HCl	6N	2
Conditionnement	HNO ₃	7N	8
Becher Ra			
Introduction Ech.	HNO ₃	7N	2
Lavage	HNO ₃	6N	8
Becher Th			
Lavage	HCl	6N	8

TABLE 1.5 – Étape de séparation entre le radium et le thorium avec la résine AG1-X8

3. Séparation Th-Ra : Le lendemain, on utilise les mêmes colonnes pour séparer le Th du Ra. La fraction Th-Ra évaporée est reprise avec 2 mL d'HNO₃ 7N et introduite dans la colonne (Table 1.5). En milieu nitrique, le Th est fixé sur la colonne contrairement au radium. On récupère donc d'abord le radium (non analysé durant cette thèse) puis dans un second temps le thorium est élué en milieu chlorhydrique. Les bechers contenant les fractions Ra et Th sont ensuite mis à évaporer le soir même. Il arrive que le résidu d'évaporation contenant le Th soit important (avec une couleur blanche) s'il reste des traces de calcium qui n'a pas été bien séparé du thorium. Une deuxième colonne de séparation identique à la précédente (sans l'étape de récupération du Ra) est dans ce cas nécessaire afin d'enlever le reste de calcium.

Étapes	Réactifs	Concentration	Volume
Conditionnement	HNO ₃	3N	2
Conditionnement	H ₂ O		2
Conditionnement	HNO ₃	0,02N	
Conditionnement	HNO ₃	3N	4
Introduction Ech.	HNO ₃	3N	2
Lavage	HNO ₃	3N	2
Becher U			
Lavage	HNO ₃	0,02N	2
Lavage	HNO ₃	0,02N	2

TABLE 1.6 – Étape de séparation de l'uranium du fer.

4. Séparation de l'U du Fe : la dernière étape est la séparation de l'uranium du fer en utilisant la résine U/TEVA (200 μ L de résine) qui est spécifique de l'uranium. Le résidu contenant l'U et le Fe est d'abord repris avec quelques gouttes d'acide nitrique concentré (16N) pour oxyder la matière organique résiduelle puis de nouveau mis à évaporer. Ensuite le résidu est repris dans 0,5 à 1 mL d'HNO₃ 3N et introduit dans la colonne. Le protocole de séparation de l'uranium du fer est décrit dans la table (1.6). Sur la résine U/TEVA, l'uranium est fortement fixé sur la résine en milieu nitrique 3N mais est élué en nitrique dilué (0,02N).

1.4.2 Mesures des rapports isotopiques au TIMS

Le spectromètre de masse à thermo-ionisation utilisé pendant cette thèse est un "Triton" de Thermo-Scientific.

Principe généraux sur la spectrométrie de masse à thermo-ionisation

La mesure des compositions isotopiques de l'uranium et du thorium a été réalisée sur le spectromètre de masse multi-collection à thermo-ionisation (MC-TIMS) du laboratoire GEOTOP à Montréal. Par rapport à l'ICP-MS, les différences sont la source d'ionisation et l'absence de secteur électrostatique dans le TIMS. Ce dernier est constitué de 3 composants principaux que sont i) la source d'ionisation (thermo-ionisation) qui est constituée d'un filament en rhénium sur lequel est déposé l'échantillon. Le chauffage du filament à environ 2000°C entraîne l'ionisation partielle de l'échantillon dont les ions sont extraits de la source et focalisés par une série de lentilles électrostatiques. ii) le secteur magnétique où les isotopes sont séparés selon leur rapport masse/charge iii) le système de collection constitué de cages de Faraday qui peuvent être remplacées

par un multiplicateur d'électrons (SEM) pour l'une d'entre elle.

Les dépôts sur filament

Pour mesurer la composition isotopique d'un échantillon au TIMS, il faut au préalable déposer cet échantillon sur un filament en rhénium. Pour l'uranium, on utilise des filaments simples alors que pour le thorium on utilise des doubles filaments. On commence par déposer environ 1 μL de graphite au centre du filament. Le graphite, utilisé comme un activateur pour augmenter le potentiel d'ionisation de l'élément à mesurer, est ensuite évaporé en chauffant légèrement le filament. L'uranium ou le thorium de l'échantillon est ensuite dissout avec un minimum d'acide (HNO_3 3N) pour obtenir une goutte de petite taille que l'on mélange avec une autre goutte de graphite. Le tout est déposé à l'aide d'une seringue Hamilton au centre du filament (sur la couche de graphite) et évaporé en chauffant légèrement le filament comme précédemment.

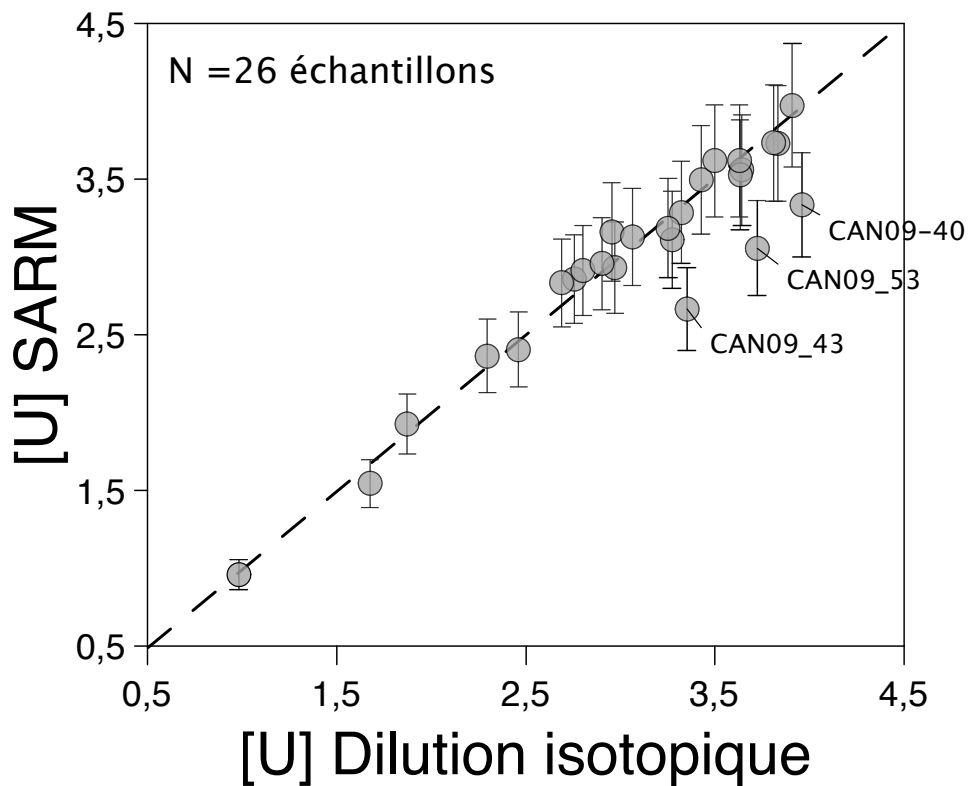


FIGURE 1.17 – Comparaison entre les concentrations mesurées par dilution isotopique et les concentrations mesurées par le SARM.

Performance et précision de la mesure

Les intensités des différents isotopes du Th et de l'U sont mesurées en "jumping mode" (les uns après les autres) sur un seul détecteur relié à un compteur d'ions. Pour l'uranium, la méthode de mesure comprend 4 blocs de mesure de 75 cycles chacun. La précision sur la valeur des rapports isotopiques ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) des échantillons est estimée comme étant deux fois la déviation standard sur toutes les mesures d'un échantillon. Cela donne une précision moyenne comprise entre 0,5 et 1% suivant les échantillons. Les concentrations en uranium de leur côté sont calculées par dilution isotopique avec une précision meilleure que 0,4%. La justesse de l'ensemble de la procédure a été vérifiée en mesurant un standard de basalte de composition isotopique connue (BCR-2). D'autre part, les concentrations en uranium ont aussi été mesurées par le SARM sur les mêmes échantillons (avec une précision de l'ordre de 10%). Cela permet de faire une inter-comparaison entre deux méthodes indépendantes pour préciser la justesse de la procédure. Il faut tout de même garder à l'esprit que les concentrations déterminées par dilution isotopique sont 25 fois plus précises que les concentrations déterminées par ICP-MS au SARM. La Fig (1.17) montre qu'il y a un très bon accord entre la valeur des concentrations en U mesurées par le SARM et par dilution isotopique excepté pour 3 échantillons. Pour ces trois échantillons, et en l'absence de répliquats, il n'est pour le moment pas possible d'identifier la source d'erreur. De ce fait les interprétations des valeurs de rapports isotopiques et concentrations relatives à ces trois échantillons sont à prendre avec beaucoup de précautions. un inconvénient des mesures par TIMS par rapport au MC-ICPMS est la durée de l'analyse par échantillon (environ 2-3h pour le TIMS contre quelques dizaines de minutes en comptant les standards pour l'ICPMS).

Pour le Th, la méthode de mesure comprend aussi 4 blocs de 75 cycles chacun avec un temps d'intégration de 4 secondes pour le ^{232}Th , 4 secondes pour le ^{229}Th et 8 secondes pour le ^{230}Th . La précision sur les rapports isotopiques du Th (à 2σ) est en générale meilleure que 2% tandis que la précision sur les concentrations en Th est comprise entre 0,5 et 1,2%. De la même manière que pour l'uranium, il y a un très bon accord entre les concentrations mesurées par dilution isotopique et celles mesurées par le SARM excepté pour un échantillon (Fig. 1.18).

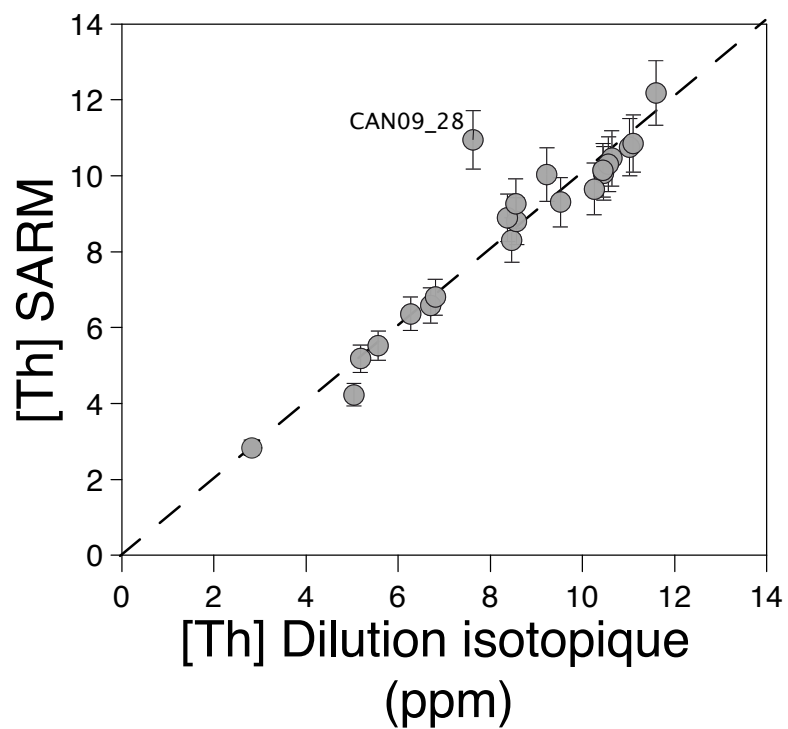


FIGURE 1.18 – Comparaison entre les concentrations mesurées par dilution isotopique et les concentrations mesurées par le SARM.

References	Standard	$\delta^7\text{Li}$ (‰)	2σ	N (Attaques)
Jeffcoate et al. (2004)	IRMM-016	0.14	0.20	30
Millot et al. (2007)	IRMM-016	0.20	0.24	52
Huang et al. (2010)	IRMM-016	0.05	0.12	36
Simons et al. (2010)	IRMM-016	0.18	0.38	30
Cette étude (2013)	IRMM-016	0.14	0.25	110
Compilation par Rosner et al. (2007)	Moy. Eau de mer	30.80	0.40	
Rosner et al. (2007)	NASS-5	30.63	0.44	3
Huang et al. (2010)	NASS-5	30.73	0.15	10
Cette étude (2013)	NASS-5	30.91	0.26	7
Magna et al. (2004)	JB-2	4.70	0.29	10
Jeffcoate et al. (2004)	JB-2	4.30	0.26	26 (8)
Rudnick et al. (2004)	JB-2	4.00		
Simons et al. (2010)	JB-2	4.34	0.40	12 (8)
Millot et al. (2010)	JB-2	4.90	0.60	17 (17)
Seitz et al. (2012)	JB-2	5.10	1.20	
Meredith et al. (2013)	JB-2	4.93	0.45	8 (8)
Cette étude (2013)	JB-2	4.46	0.51	32 (15)
Zack et al. (2003)	BHVO-2	4.50	1.00	
Jeffcoate et al. (2004)	BHVO-2	4.66	0.20	24 (8)
Magna et al. (2004)	BHVO-2	4.55	0.29	8
Vlastelic et al. (2009)	BHVO-2	4.30	0.40	8
Huang et al. (2010)	BHVO-2	4.63	0.16	5
Pogge von Strandmann et al. (2010)	BHVO-2	4.90	0.80	7
Penniston-Dorland et al. (2012)	BHVO-2	4.70	0.20	31 (26)
Cette étude (2013)	BHVO-2	4.32	0.45	7 (7)
Rosner et al. (2007)	BCR-2	2.87	0.39	2 (2)
Pogge von Strandmann et al. (2013)	BCR-2	2.60	0.30	18 (17)
Cette étude (2013)	BCR-2	2.30		1 (1)

TABLE 1.7 – Comparaison des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ de standards internationaux mesurés dans cette étude par rapports aux valeurs publiées dans la littérature. Dans la colonne de droite est indiqué le nombre chimie de séparations effectuées et entre parenthèses le nombre d'attaques lorsqu'il s'agit de solides.

Bibliographie

- Albarède, F., Beard, B., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 55 (1), 113–152.
- Bouchez, J., 2009. Relation entre dynamique sédimentaire et altération dans les grands fleuves : exemple de l'Amazonie. Ph.D. thesis.
- Bryant, C. J., McCulloch, M. T., Bennett, V. C., 2003. Impact of matrix effects on the accurate measurement of Li isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) under "cold" plasma conditions. *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (7), 734–737.
- 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* 25 (2-3), 187–198.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C., 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., Allègre, C., 2006b. Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes : time constraints from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 248 (3), 759–771.
- Edwards, L., Chen, J., Wasserburg, G., 1987. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81 (2), 175–192.
- Galy, V., 2007. Source, transport et enfouissement du carbone organique lors de l'érosion continentale : l'exemple du système himalayen. Ph.D. thesis.
- Huang, K.-F., You, C.-F., Liu, Y.-H., Wang, R.-M., Lin, P.-Y., Chung, C.-H., 2010. Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (7), 1019–1024.
- James, R. H., Palmer, M. R., 2000. The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* 166 (3), 319–326.
- Jeffcoate, A. B., Elliott, T., Thomas, A., Bouman, C., 2007. Precise/Small Sample Size Determinations of Lithium Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Modern Seawater by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 161–172.
- Louvat, P., Bouchez, J., Paris, G., 2011. MC-ICP-MS Isotope Measurements with Direct Injection Nebulisation (d-DIHEN) : Optimisation and Application to Boron in Seawater and Carbonate Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35 (1), 75–88.

- 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* (2003–2012) 116 (F4).
- Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2007. Accurate and High-precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 153–159.
- Nishio, Y., Nakai, S., 2002. Accurate and precise lithium isotopic determinations of igneous rock samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 456 (2), 271–281.
- Rosner, M., Ball, L., Peucker-Ehrenbrink, B., Blusztajn, J., Bach, W., Erzinger, J., 2007. A simplified, accurate and fast method for lithium isotope analysis of rocks and fluids, and $\delta^{7}\text{Li}$ values of seawater and rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 31 (2), 77–88.
- Simons, K. K., Harlow, G. E., Brueckner, H. K., Goldstein, S. L., Sorensen, S. S., Hemming, N. G., Langmuir, C. H., 2010. Lithium isotopes in guatemalan and franciscan HP-LT rocks : Insights into the role of sediment-derived fluids during subduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (12), 3621–3641.
- Taylor, T. I., Urey, H. C., 1938. Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolites. *The Journal of Chemical Physics* 6, 429.
- Tomascak, P. B., Carlson, R. W., Shirey, S. B., 1999. Accurate and precise determination of Li isotopic compositions by multi-collector sector ICP-MS. *Chemical Geology* 158 (1), 145–154.
- Trémillon, B., Charlot, G., 1965. *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Gauthier-Villars Paris.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, C. J., 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3), 549–563.

Deuxième partie

Étude des isotopes du lithium dans les produits de dénudation des grands fleuves

Chapitre 2

Présentation du cycle du lithium et des ses isotopes

Dans ce chapitre, les caractéristiques importantes du cycle du lithium sont présentées en mettant l'accent sur les différents réservoirs, les flux importants et les inconnues du cycle du Li.

2.1 Généralités sur les fractionnements isotopiques des isotopes stables

2.1.1 Notations importantes

Les rapports isotopiques du lithium correspondent au rapport entre l'abondance de l'isotope lourd du Li (${}^7\text{Li}$) divisé par celle l'isotope léger (${}^6\text{Li}$) :

$$R = \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \quad (2.1)$$

Les rapports isotopiques se définissent généralement avec la notation delta ($\delta^7\text{Li}$), qui exprime le rapport isotopique d'un échantillon en fonction d'un standard. Pour le lithium, le standard de référence est le L-SVEC qui est un carbonate de Li dont le rapport ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ est égal à 12,172855 (Flesch et al., 1973). Le $\delta^7\text{Li}$ s'exprime en pour mille (‰).

$$\delta^7\text{Li} = \left(\frac{R_{\text{ech}}}{R_{\text{L-SVEC}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2.2)$$

2.1.2 Fractionnement isotopique

Notations importantes

Soit une réaction d'échange isotopique entre deux espèces chimiques A et B de composition isotopiques distinctes :



On peut définir la constante d'équilibre de cette réaction d'échange isotopique :

$$K = \frac{(B^7\text{Li})^b \times (A^6\text{Li})^a}{(A^7\text{Li})^a \times (B^6\text{Li})^b} \quad (2.4)$$

et la valeur du coefficient de fractionnement isotopique du Li entre les deux phases A et B (α_{B-A}) :

$$\alpha_{B-A} = \frac{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_B}{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_A} \quad (2.5)$$

L'équilibre isotopique atteint, la valeur du coefficient de fractionnement isotopique (α_{B-A}) est reliée à la constante d'équilibre (K) selon l'équation suivante :

$$\alpha_{B-A} = K^{1/n} \quad (2.6)$$

Où n correspond au nombre d'atomes échangés (en général n=1), ce qui donne $\alpha_{B-A} = K$.

On peut exprimer le coefficient de fractionnement isotopique en fonction de la notation delta ce qui donne :

$$\alpha_{B-A} = \frac{\delta^7\text{Li}_B + 1000}{\delta^7\text{Li}_A + 1000} \quad (2.7)$$

La valeur de α_{B-A} étant proche de 1, on peut écrire l'approximation suivante :

$$\Delta_{B-A} = \delta^7\text{Li}_B - \delta^7\text{Li}_A \approx 1000 \times \ln(\alpha_{B-A}) \approx 1000 \times (\alpha_{B-A}) \quad (2.8)$$

Les différents types de fractionnement isotopique

Les fractionnements isotopiques associés aux réactions physico-chimiques sont classiquement décrits suivant (i) l'état d'équilibre isotopique du système (si les réactions isotopiques se font à l'équilibre isotopique ou hors équilibre) et (ii) l'état d'ouverture du système (si le système étudié est fermé ou ouvert)

L'équilibre isotopique implique que les réactions d'échange isotopiques entre deux phases se font dans les deux sens et à des vitesses égales. A contrario, les fractionnements isotopiques dits "cinétiques" sont associés aux réactions physico-chimiques rapides, unidirectionnelles et irréversibles dans lesquelles les produits de réactions n'échangent pas ou peu leurs isotopes avec les réactifs.

Système fermé

Un système est dit "fermé" si les produits de réaction et les réactifs d'un réservoir donné n'échangent pas de matière avec l'extérieur du réservoir et restent en contact entre eux. Les fractionnements isotopiques associés obéissent à la loi de conservation de la masse qui stipule que la masse du réservoir et sa composition isotopique sont constantes. En système fermé, le fractionnement isotopique à l'équilibre entre deux phases A et B associé à la transformation de A en B peut être décrit par un simple bilan de masse (Johnson et al., 2004) :

$$\delta^7\text{Li}_{\text{tot}} = f \times \frac{[\text{Li}]_A}{[\text{Li}]_{\text{tot}}} \times \delta^7\text{Li}_A + (1 - f) \times \frac{[\text{Li}]_B}{[\text{Li}]_{\text{tot}}} \times \delta^7\text{Li}_B \quad (2.9)$$

Avec :

$$[\text{Li}]_{\text{tot}} = f \times [\text{Li}]_A + (1 - f) \times [\text{Li}]_B \quad (2.10)$$

Où $\delta^7\text{Li}_{\text{tot}}$ et $[\text{Li}]_{\text{tot}}$ sont respectivement les compositions isotopiques et concentrations en Li du mélange des phases A et B et f la fraction massique de la phase A dans le mélange :

$$f = \frac{M_A}{M_A + M_B} \quad (2.11)$$

Les variables f , M_A et M_B correspondent respectivement à la fraction massique de la phase A dans le mélange et aux masses des phases A et B. On peut aussi définir f^{Li} comme étant la fraction de lithium du composant A par rapport au lithium total du mélange :

$$f^{Li} = \frac{M_A \times [Li]_A}{M_A \times [Li]_A + M_B \times [Li]_B} = f \times \frac{[Li]_A}{[Li]_{tot}} \quad (2.12)$$

En combinant les équations (2.7) et (2.9), on obtient l'expression suivante :

$$\delta^7Li_B = \frac{\alpha_{B-A} \times \delta^7Li_{tot} + 1000 \times f^{Li} \times (\alpha_{B-A} - 1)}{\alpha_{B-A}(1 - f^{Li}) + f^{Li}} \quad (2.13)$$

Que l'on peut simplifier en utilisant l'équation (2.8), ce qui donne (Johnson et al., 2004) :

$$\delta^7Li_B = \delta^7Li_{tot} + f_A \times \Delta_{B-A} \quad (2.14)$$

$$\delta^7Li_A = \delta^7Li_B - \Delta_{B-A} \quad (2.15)$$

Ces équations décrivent ici les fractionnements isotopiques de type "batch" (réacteur chimique fermé), représenté dans la Fig. (2.1). Comme nous le verrons après, d'autres types de fractionnements isotopiques (autre que à l'équilibre isotopique en système fermé) peuvent être modélisés par les équations (2.13), (2.14) et (2.15). Dans la suite de ce manuscrit, nous nous référerons aux équations de type "batch" (par opposition aux fractionnements isotopiques de type "distillation de Rayleigh") pour décrire ce type de fractionnement isotopique.

Les fractionnements isotopiques hors équilibre en système fermé peuvent quant à eux être modélisés par l'équation de distillation de Rayleigh :

$$\delta^7\text{Li}_A = \delta^7\text{Li}_{\text{tot}} + 1000 \times (\alpha_{B-A} - 1) \times \ln(f_A) \quad (2.16)$$

$$\delta^7\text{Li}_{B-\text{inst}} = \delta^7\text{Li}_{\text{dis}} + 1000 \ln(\alpha_{B-A}) \quad (2.17)$$

$$\delta^7\text{Li}_{B-\text{cum}} = \left(\frac{\delta^7\text{Li}_{\text{tot}}/1000 + 1 \times (f_A^{\alpha_{B-A}} - 1)}{f_A - 1} - 1 \right) \times 1000 \quad (2.18)$$

Avec $\delta^7\text{Li}_{B-\text{inst}}$ et $\delta^7\text{Li}_{B-\text{cum}}$ les compositions isotopiques "instantanées" et "cumulées" de la phase B. Ces deux modèles sont représentés graphiquement dans la Fig. (2.1).

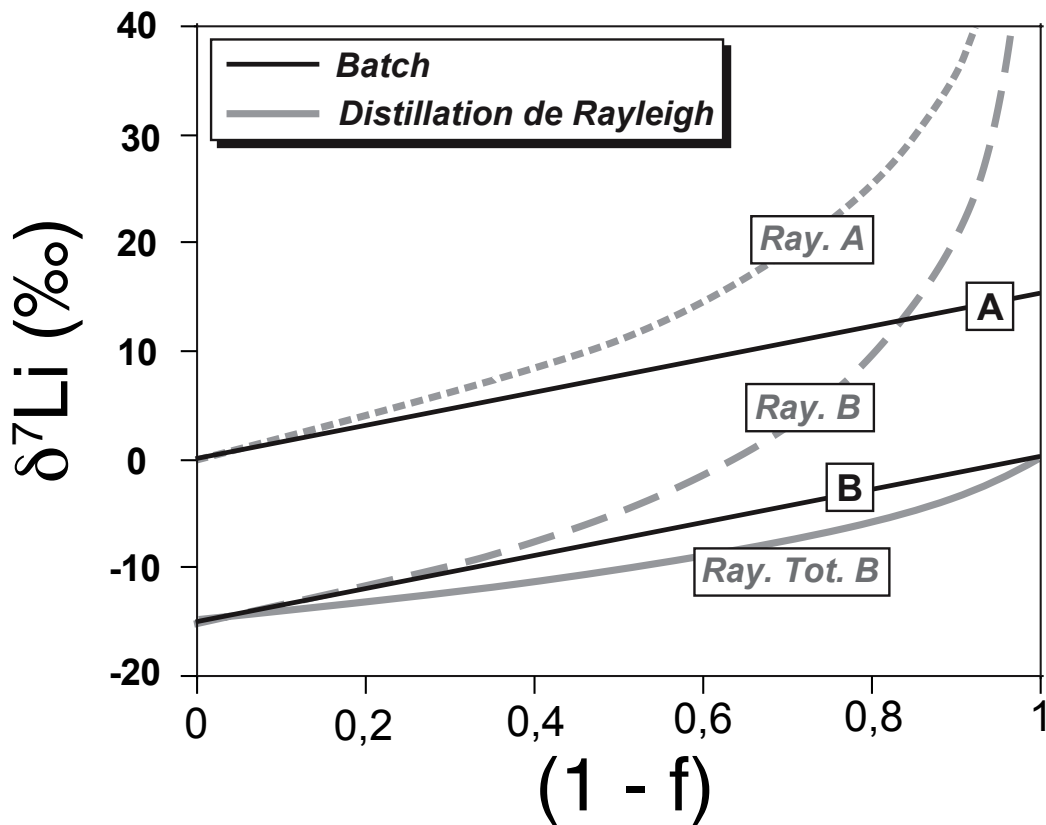


FIGURE 2.1 – Exemple de courbes de fractionnements de type "batch" et "Rayleigh" pour un coefficient de fractionnement $\alpha_{B-A} = 0,985$ et un $\delta^7\text{Li}_{\text{tot}}$ de 0‰. Modifié d'après Johnson et al. (2004)

Systeme Ouvert

Un système est dit "ouvert" lorsque un réservoir échange de la matière avec l'extérieur. Si les flux de matière entrant et sortant du système ainsi que leur compositions isotopiques sont égaux et invariants au cours du temps, alors la masse du réservoir et sa composition isotopique sont constantes au cours du temps et le système est à l'état stationnaire. Si les flux entrants ne sont pas égaux aux flux sortants, le système n'est pas à l'état stationnaire et la masse du réservoir ainsi que sa composition isotopique évoluent au cours du temps.

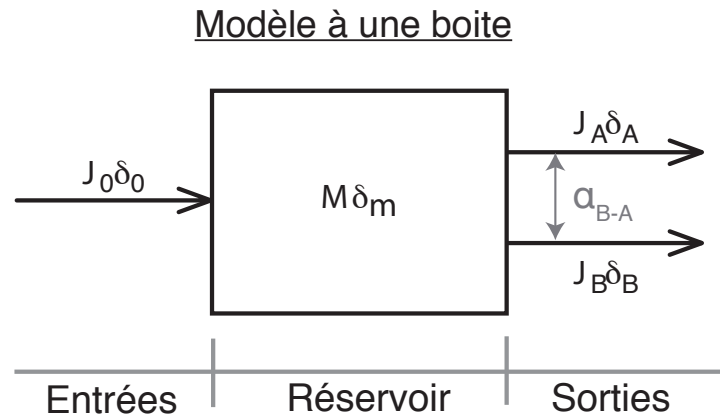


FIGURE 2.2 – Exemple de système ouvert à une boîte avec un flux entrant (J_0) et deux flux sortants (J_A et J_B) fractionnés isotopiquement. Modifié d'après Johnston and Fischer (2012).

On peut partir d'un modèle en boîte simple (Fig. 2.2) correspondant à un réservoir de masse M et de composition isotopique δ^7Li_m . On considère un flux entrant de Li ($J_0^{Li} = J_0 \times [Li]_0$) de composition isotopique (δ^7Li_0) et deux flux sortants (J_A^{Li} et J_B^{Li}) fractionnés isotopiquement (au cours d'une réaction quelconque) par rapport au flux entrant. L'équation de conservation de la masse s'écrit (Johnston and Fischer, 2012) :

$$\frac{dM}{dt} = J_0^{Li} - (J_A^{Li} + J_B^{Li}) \quad (2.19)$$

On peut écrire cette même équation avec les rapports isotopiques :

$$M \times \frac{d(\delta^7\text{Li}_m)}{dt} = J_0^{\text{Li}} \times (\delta^7\text{Li}_0 - \delta^7\text{Li}_m) - J_A^{\text{Li}} \times (\delta^7\text{Li}_A - \delta^7\text{Li}_m) - J_B^{\text{Li}} \times (\delta^7\text{Li}_B - \delta^7\text{Li}_m) \quad (2.20)$$

A l'état stationnaire, la masse et la composition isotopique du réservoir sont constantes au cours du temps donc dM/dt et $d(\delta^7\text{Li}_m)/dt$ sont nulles. Ainsi, en combinant les équations (2.19) et (2.20) à l'état stationnaire, on obtient l'équation suivante :

$$J_0^{\text{Li}} \times \delta^7\text{Li}_0 = J_A^{\text{Li}} \times \delta^7\text{Li}_A + J_B^{\text{Li}} \times \delta^7\text{Li}_B \quad (2.21)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$J_0 \times [\text{Li}]_0 \times \delta^7\text{Li}_0 = J_A \times [\text{Li}]_A \times \delta^7\text{Li}_A + J_B \times [\text{Li}]_B \times \delta^7\text{Li}_B \quad (2.22)$$

En posant que $f = J_A/(J_A + J_B)$ et en introduisant le coefficient de fractionnement isotopique (α_{B-A}) on retrouve les équations (2.14) et (2.15) correspondant aux fractionnements isotopiques de type batch. **Les équations de type "batch" permettent donc de modéliser les fractionnements isotopiques (qu'ils soient ou non à l'équilibre isotopiques) d'un système ouvert à l'état stationnaire.**

Un cas particulier d'un système ouvert qui n'est pas à l'état stationnaire est celui où le produit d'une transformation chimique est progressivement isolé du réactif au fur et à mesure de l'avancée de la réaction. Dans cette situation, la quantité de réactif décroît au cours de la réaction et sa composition isotopique évolue selon l'équation de distillation de Rayleigh définie précédemment (Eq. 2.16).

2.2 Caractéristiques générales sur le lithium

Le nom lithium provient du "lithos" ("pierre" en grec) car cet élément a été découvert pour la première fois dans des alumino-silicates de lithium, comme la pétalite ou le spodumène, par le suédois Johan August Arfwedson en 1817. L'isolement du lithium fut ensuite réalisé par électrolyse de l'oxyde de lithium par W. T. Brande et Sir Humphrey Davy.

Le lithium est un élément alcalin (première colonne du tableau périodique) dont le numéro atomique est 3 et sa configuration électronique est $1s^2 2s^1$. Il s'agit de l'élément solide le plus léger avec une masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et un rayon ionique moyen de $0,78\text{\AA}$. Il possède un seul électron de valence et un potentiel ionique (exprimé par le rapport valence/rayon ionique) égal à 0,068 soit très inférieur à 3 comme l'ensemble des alcalins. Le Li est un élément trace qui, par définition, est peu concentré dans les matériaux géologiques donc ne forme généralement pas sa propre phase. Sa gamme de concentrations est très étendue, en tant qu'élément trace il donc est plus sensible que les éléments majeurs aux processus géologiques qui fractionnent des éléments chimiques. Il a deux isotopes stables ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ ayant des abondances respectives de 7,52% et 92,48%.

2.3 Le cycle endogène du lithium

Les premières études sur le comportement du lithium dans les matériaux terrestres (Goldschmidt, 1937; Horstman, 1957; Heier and Adams, 1964; Seyfried et al., 1984; Holland, 1984; Stoffynegli and Mackenzie, 1984) ont d'emblée mis en évidence son comportement soluble dans les phases aqueuses et donc l'importance des interactions eaux-roches comme vecteur principal de redistribution du Li entre les différents réservoirs terrestres. Avec l'avènement des spectromètres de masse à source plasma et multicollection au début des années 2000, la mesure précise des compositions isotopique du Li dans les matériaux terrestres a permis de d'affiner notre connaissance de son cycle global. Les compositions isotopiques et les concentrations en Li de quelque-uns des principaux réservoirs terrestres sont représentées dans les Fig. (2.3) et (2.4).

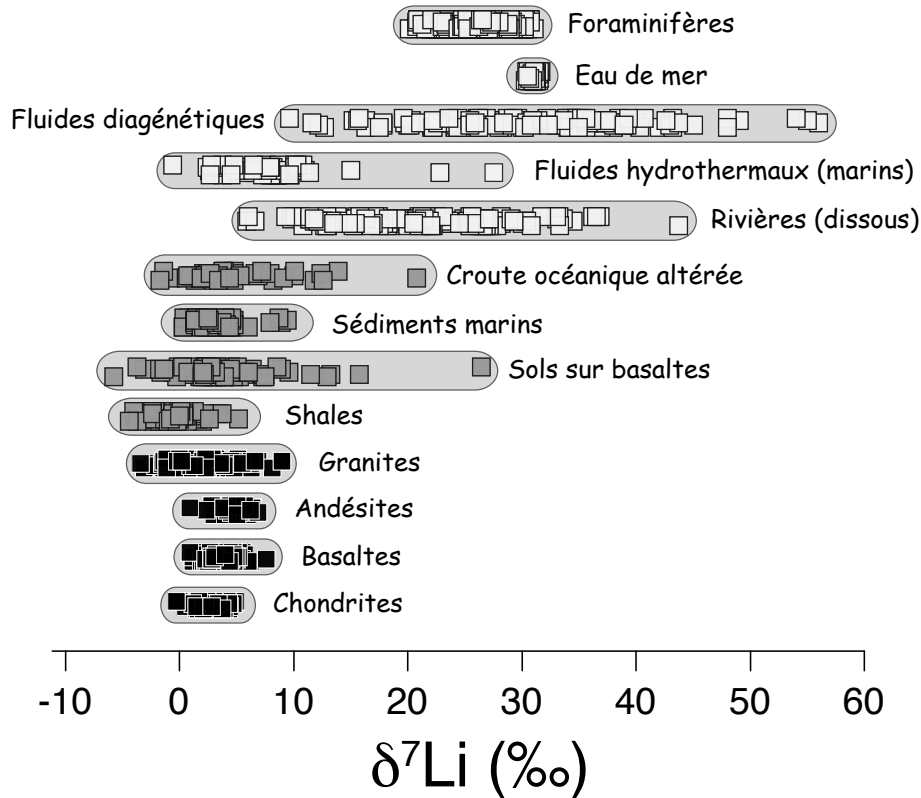


FIGURE 2.3 – Compositions isotopiques du Li dans différents réservoirs terrestres. Les données sont issues de Tomascak et al. (2008); Liu and Rudnick (2011) pour les basaltes, Teng et al. (2009) pour les granites, Magna et al. (2006); Schuessler et al. (2009); Halama et al. (2009) pour les andésites - dacites, Teng et al. (2004, 2007); Qiu et al. (2011a,b); Millot et al. (2010c) pour les shales, Pistiner and Henderson (2003); Huh et al. (2004); Kısakürek et al. (2004); Pogge von Strandmann and Jenkyns (2012) pour les sols développés sur roches basaltiques, Chan et al. (2006) pour les sédiments marins, Chan et al. (2002); Brant et al. (2012) pour la croûte océanique altérée, Liu and Rudnick (2011) et les références à l'intérieur pour la compilation des données de rivières, Scholz et al. (2010) pour les données de fluides hydrothermaux et diagénétiques et Misra and Froelich (2012) pour les données d'eau de mer et de foraminifères.

2.3.1 Le lithium dans le système solaire

Le lithium étant un élément léger et modérément volatil (température de condensation d'environ 1300 K), il aurait été formé principalement lors de la nucléosynthèse principale durant les tous premiers instants après le big bang (Palme and Jones, 2003). L'abondance du lithium (normalisée au silicium) dans le système solaire est néanmoins relativement faible ($0,41 \cdot 10^6$) et ne suit pas la tendance générale de diminution des abondances solaires en fonction du numéro atomique (tout comme le béryllium et le bore) car il est détruit par les réactions de fusion thermonucléaires au coeur des étoiles.

Les noyaux de Li présent dans le système solaire ont en fait été produits par un processus nucléosynthétique ultérieur qui est la spallation des noyaux lourds.

Les concentrations en Li dans les chondrites sont de l'ordre de 1,5 ppm (Seitz et al., 2007) avec une composition isotopique moyenne d'environ $+3 \pm 1\%$ (2σ , $n \sim 50$) et relativement homogène pour les différents types de chondrites (James and Palmer, 2000; Seitz et al., 2007; Pogge von Strandmann et al., 2011). Quelques légères différences de composition isotopiques entre chondrites carbonées et chondrites à enstatite ont néanmoins été rapportées plus récemment (Pogge von Strandmann et al., 2011).

2.3.2 Manteau et processus mantelliques

Dans les processus magmatiques, le lithium est un élément modérément incompatible (dans les réseaux cristallin) avec un coefficient de partage entre roches et liquides basaltiques ($D_{Li}^{Solide/Liquide}$) de l'ordre de 0,25-0,35 (Ryan and Langmuir, 1987). Il a un comportement proche de l'ytterbium et du vanadium lors de la fusion partielle (Ryan and Langmuir, 1987). Les roches du manteau supérieur que constituent les péridotites ont des teneurs en Li de l'ordre de 1,6-1,8 ppm donc de type sub-chondritique (Ottolini et al., 2004) et une composition isotopique moyenne estimée à $+3,5\%$ (Jeffcoate et al., 2007). Les témoins indirects du manteau que constituent les MORB ("Mid Ocean Ridge Basalt", basaltes de dorsale) ont une concentration moyenne en Li de $5,9 \pm 1,5$ ppm (1σ , $n = 336$), donc supérieure à celle des chondrites (Ryan and Langmuir, 1987; Tomascak et al., 2008; Liu and Rudnick, 2011) mais une composition isotopique identique à celle des péridotites avec une plus grande variabilité à $+3,7 \pm 1,9\%$ (2σ , $n=53$) (Tomascak et al., 2008). La composition isotopique moyenne des basaltes d'arc, $+3,6 \pm 1,2\%$ (1σ , $n = 75$), est similaire à celle des MORB tout comme la teneur moyenne en Li ($6,9 \pm 1,5$, 1σ , $n = 552$) (Liu and Rudnick, 2011). La gamme de variation des compositions isotopiques des OIB ("Oceanic Island Basalt") est plus large que celle des MORB ($+2$ à $+8\%$) et l'origine des valeurs élevées de certains échantillons proche du pôle HIMU est encore incertaine et débattue (Ryan and Kyle, 2004; Hamelin et al., 2009; Vlastélic et al., 2009; Krienitz et al., 2012). Globalement, les basaltes ont donc une gamme de concentrations et de compositions isotopiques en Li très homogène.

Les roches ignées de compositions intermédiaires, andésites et dacites ont une distribution des concentrations en Li de type log-normale avec une concentration en Li médiane de 12 ± 10 ppm (1σ , $n = 7847$) (compilé à partir de la base de donnée Georoc). Elles sont donc presque deux fois plus riches en Li que les basaltes. A contrario,

leur $\delta^7\text{Li}$ moyen est indistinguable de celui des basaltes ($+4,7 \pm 1,8\%$, 1σ , $n = 40$) (Magna et al., 2006; Schuessler et al., 2009; Halama et al., 2009; Liu and Rudnick, 2011). Enfin, les carbonatites qui échantillonnent le manteau profond ont une composition isotopique moyenne qui n'a pas varié au cours du temps et qui est identique à celle des basaltes avec un $\delta^7\text{Li}$ variant de $+3,3$ à $+5,1\%$ (Halama et al., 2007, 2008).

Les études de Tomascak et al. (1999) et Jeffcoate et al. (2007) ont montré que les isotopes du Li ne sont pas fractionnés par les processus de fusion partielle et de cristallisation fractionnée. Néanmoins, des fractionnements isotopiques importants (de l'ordre de 10-20‰) à l'échelle minéralogique ont été décrits. Ces derniers ont été interprétés comme étant des fractionnements isotopiques cinétiques principalement générés par la diffusion du Li lors du refroidissement des magmas à haute température et non comme un héritage des hétérogénéités mantelliques (Parkinson et al., 2007; Jeffcoate et al., 2007; Ionov and Seitz, 2008; Weyer and Seitz, 2011). Ainsi, l'étude des profils de diffusion des isotopes du Li dans les minéraux de roches mantelliques est utile pour apporter des contraintes sur les échelles de temps (géospeedométrie) des processus magmatiques (Gallagher and Elliott, 2009).

Reservoirs	Masse de Li (%)	Masse (10^{22} kg)	Li (ppm)	Li (%)
Hydrosphere	0.049	0.2	0.2	0.006
Croute continentale supérieure	0.25	1.0	35	5.3
Croute continental inférieure	0.25	1.0	13	2.0
Croute Océanique	0.15	0.6	10	0.9
Manteau	99.3	404.3	1.5	91.8
Terre silicatée	100	407.1	1.6	100

FIGURE 2.4 – Bilan du Li dans les différents réservoirs terrestres, modifié d'après Teng et al. (2004).

2.3.3 Croûte continentale

Du fait de son caractère incompatible et lithophile (ayant une affinité pour les silicates), le lithium est particulièrement concentré dans la croûte continentale par rapport au manteau avec des teneurs moyennes variant de 11 à 18 ppm selon les estimations (Rudnick and Fountain, 1995; Rudnick and Gao, 2003; Taylor and McLennan, 1995; Teng et al., 2008). La croûte continentale supérieure (UCC) est plus riche en Li (20-41 ppm) (Teng et al., 2004; Hu and Gao, 2008) que la croûte continentale inférieure (6-

14 ppm) (Teng et al., 2008). Du point de vue isotopique, le $\delta^7\text{Li}$ moyen de la croûte continentale est estimé à $+2 \pm 2\text{‰}$, soit inférieur d'environ $+2\text{‰}$ par rapport à la composition moyenne du manteau, ce qui reflète probablement l'influence de l'altération chimique (Teng et al., 2004; Liu and Rudnick, 2011). Plus précisément, les concentrations en Li dans les roches granitiques ainsi que la gamme de variation des teneurs en Li sont plus importantes que dans les roches mafiques. La distribution des concentrations en Li étant log-normale, on peut caractériser les granites selon leur concentration moyenne qui est de 33 ± 32 ppm (1σ , $n = 188$) ou selon leur concentration moyenne géométrique qui est de 22 ppm (Teng et al., 2009). La composition isotopique moyenne des granites est de $+2,0 \pm 1,3\text{‰}$ (1σ , $n = 130$) d'après les compilations de Teng et al. (2009) et de Burton and Vigier (2011). Certaines études (Bryant et al., 2004; Teng et al., 2004, 2009) suggèrent que la composition isotopique des granites de type-I (de source mantellique) est légèrement différente de celle des granites de type-S dérivant de la fusion de roches méta-sédimentaires, alors que d'autres études, par exemple Magna et al. (2010), affirment que le $\delta^7\text{Li}$ ne permet pas de distinguer la source des granites (voir Fig. 2.5). Les roches de type TTG ("Tonalite - trondhjemite - granodiorite") formées à l'archéen ont une composition isotopique de type mantellique ($\delta^7\text{Li} = +4,1 \pm 1,4\text{‰}$, 1σ , $n = 13$) plus élevée que la composition isotopique moyenne des roches granitiques phanérozoïques (Teng et al., 2009). La concentration moyenne en Li des TTG est identique à celle de la croûte continentale actuelle (20 ± 13 ppm, 1σ , $n = 73$) (Teng et al., 2009). Enfin, il existe des enrichissements importants en Li dans les pegmatites, qui peuvent atteindre plusieurs pour-cent en poids d'oxyde de la roche.

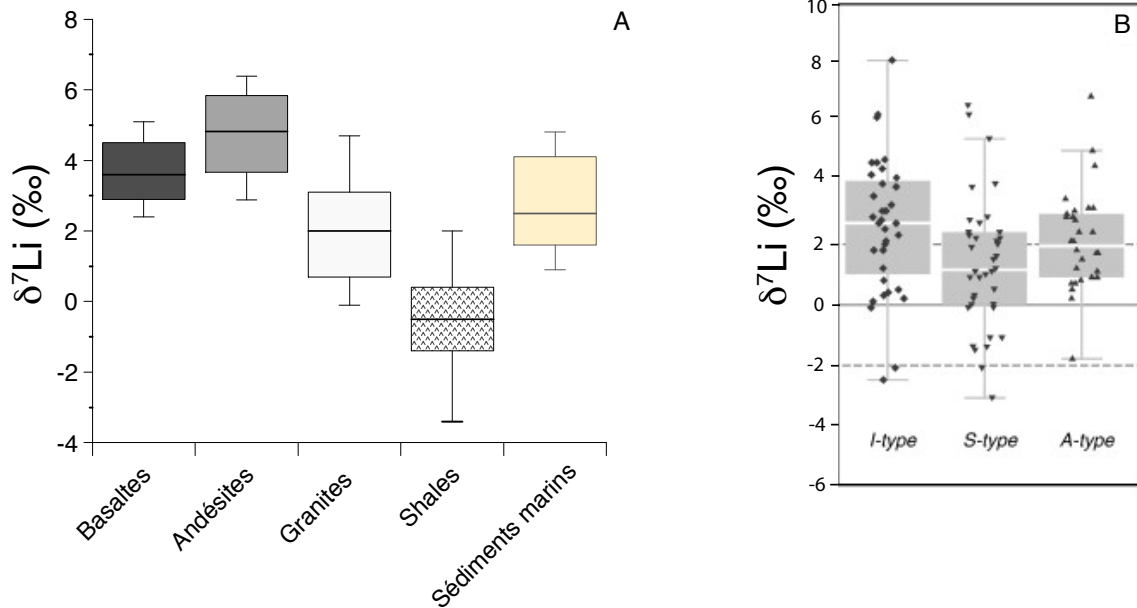


FIGURE 2.5 – A. Composition isotopiques des différentes parties de la croûte continentale. B. Compositions isotopiques des différents types de granite, modifié d'après Magna et al. (2010). La composition isotopique moyenne des granite-I (2,7‰) est très légèrement supérieure à celle des granites-S (1,5‰).

La base de donnée de Ronov and Korzina (1970), qui répertorie les concentrations en Li dans les shales, est (de loin) la plus complète. A partir de cette base de donnée, Holland (1984) a fait remarquer que les roches sédimentaires silico-clastiques de type shales sont très enrichies en Li par rapport aux roches ignées (Fig. 2.5 et 2.6) avec une concentration moyenne pour les shales post-archéen de l'ordre de 80 ppm et une gamme de variation allant de 20 à plus de 100 ppm (Holland, 1984; Teng et al., 2004; Hu and Gao, 2008). D'autre part, le rapport Li/Al moyen des shales phanérozoïques est égal à $0,95 \times 10^{-3}$ contre environ $0,35 \times 10^{-3}$ pour les roches ignées (Holland, 1984). La composition isotopique (compilée à partir des données de la littérature) des shales post-archéens est en moyenne de $-1,0 \pm 1,8\text{‰}$ (1σ , $n = 61$) (Teng et al., 2004, 2007; Qiu et al., 2009; Liu et al., 2010; Qiu et al., 2011b; Millot et al., 2010c). Il convient de préciser que le rapport Li/Al moyen de ce panel d'échantillons pour lequel la composition isotopique a été mesurée est plus faible que la moyenne de Holland (1984) déterminée à partir d'une base donnée bien plus conséquente (341 composites regroupant plus de 5000 échantillons). Cette composition isotopique moyenne est donc à considérer avec précautions. La composition isotopique du Li des shales dépend en partie de la compétition entre la perte de ^7Li lors de l'altération et l'incorporation de ^7Li dans l'océan (Teng et al., 2004). La proportion de quartz (et dans une autre mesure de carbonates)

contrôle au premier ordre la variabilité des concentrations en Li dans les shales (Teng et al., 2004). Au second ordre, la proportion de minéraux primaires de roches ignées ou métamorphiques par rapport à la proportion de minéraux secondaires contrôle probablement aussi la variabilité des teneurs en Li et pourrait expliquer la dispersion des valeurs de Li/Al (voir Fig. 2.6).

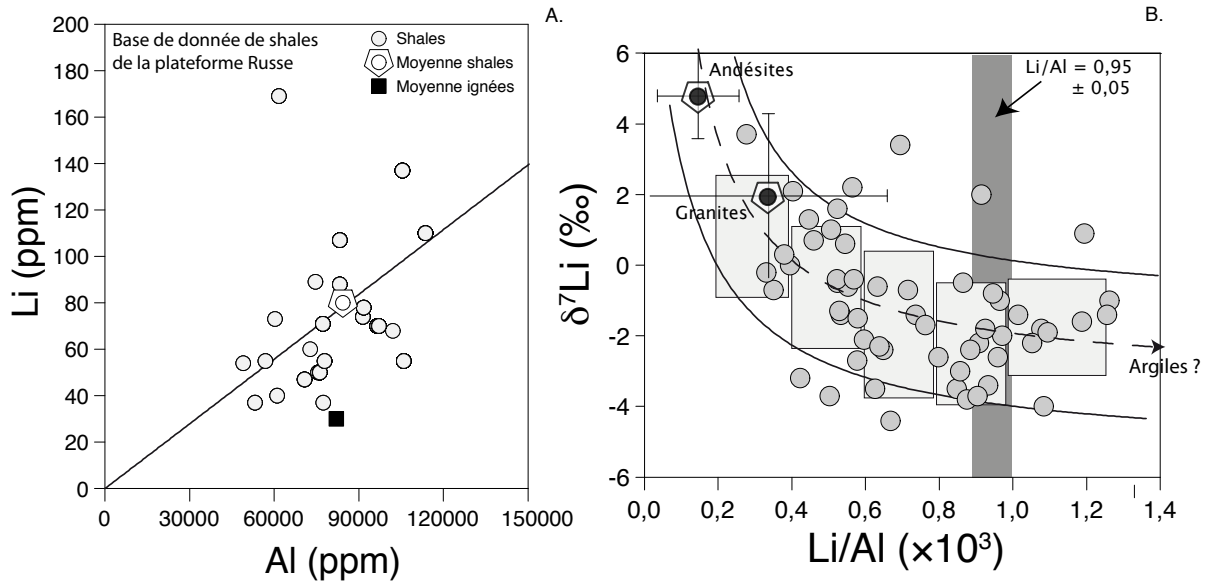


FIGURE 2.6 – A. Figure reproduite d’après Holland (1984) qui représente les concentrations en Li des shales de la base de donnée de Ronov and Korzina (1970) constituée de plus de 700 échantillons de roches sédimentaires. B. compilation des données de $\delta^7\text{Li}$ de shales de la littérature (comprend aussi les méta-sédiments de faciès schiste vert) en fonction du rapport Li/Al. La gamme de variation importante des Li/Al et $\delta^7\text{Li}$ est peut être le résultat du mélange entre des fragments de roches ignées et argiles enrichis en Li. Les rectangles représentés correspondent à la moyenne des compositions isotopiques de shales pour chaque gamme de valeur de Li/Al (0,2-0,4, puis 0,4-0,6 et ainsi de suite). De cette façon on moyenne un peu la dispersion des données et on s’affranchit des valeurs extrêmes.

2.3.4 Comportement du lithium lors du métamorphisme

Le lithium est un élément relativement mobile lors des interactions fluide-roche dans des conditions haute-pression et haute-température, associées à du métamorphisme. Par exemple, les valeurs de coefficient de partage $D_{\text{Li}}^{\text{solide/fluide}}$ pour différentes phases minérales typiques du métamorphisme HP/BT (zone de subduction) vont de 3×10^{-5} à 3×10^{-1} , avec des concentrations en Li élevées dans les chlorites, glaucophanes, pyroxènes et phengites (Marschall et al., 2006, 2007a). De fait, les concentrations en Li et le $\delta^7\text{Li}$ des roches subductées sont susceptibles d’être influencées par les processus

de déshydratation métamorphique. Plusieurs études récentes se sont donc attachées à définir le comportement géochimique et le bilan du Li et de ses isotopes dans les zones de subduction et collision continentale pour apporter des contraintes quantitatives sur le cycle global du Li et de manière générale sur les processus de recyclage mantellique (Bouman et al., 2004; Elliott et al., 2004). Les concentrations et compositions isotopiques du Li des roches métamorphiques sont représentées dans la Fig. (2.7).

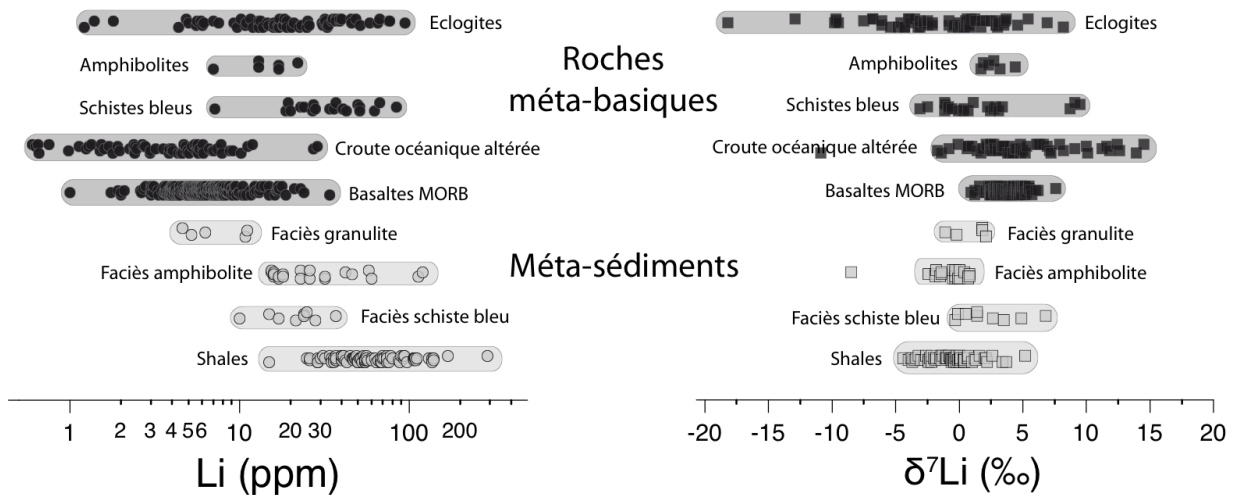


FIGURE 2.7 – Concentrations et compositions isotopiques du Li dans les roches métamorphiques. Les méta-sédiments de faciès schiste verts (faible degré métamorphique) sont inclus dans la catégorie "shales". Les données sur les roches de types jadeitites sont incluses dans la catégorie "faciès schiste bleu". Les données sont compilées à partir des études suivantes : Zack et al. (2003); Marschall et al. (2007b); Qiu et al. (2009); Penniston-Dorland et al. (2010); Simons et al. (2010); Halama et al. (2011); Teng et al. (2007); Qiu et al. (2011a,b); Penniston-Dorland et al. (2011)

La subduction des roches de la lithosphère océanique (sédiments, basaltes-gabbros altérés et péridotites serpentinisées), correspondant à un métamorphisme haute pression - basse température et se caractérise par la redistribution du Li entre les différentes phases en subduction. Localement, il y a addition de Li provenant de l'altération basse température de la croute océanique et du métasomatisme de fluides riches en Li. En considérant l'ensemble du slab, le métamorphisme de faciès éclogitique peut se traduire par une perte de Li de l'ordre de 20 à 50% par réactions de déshydratation métamorphique (Zack et al., 2003; Marschall et al., 2007b).

Pour les roches sédimentaires, les études montrent que le métamorphisme prograde à faible degré (jusqu'au faciès schiste vert) ne s'accompagne d'aucune perte significative de Li (Qiu et al., 2009; Penniston-Dorland et al., 2011; Bebout et al., 2013). En revanche, les réactions de déshydratation métamorphiques lors du passage au faciès amphibolite se traduisent par une perte significative de Li de l'ordre de 20 à 50% du Li initial du protolithe (Marschall et al., 2007b; Teng et al., 2007; Qiu et al., 2011a,b). L'appauvrissement en Li peut atteindre près de 90% dans le faciès granulite (Qiu et al., 2011b). Les roches méta-basiques (correspondant à la croûte océanique subductée) quant à elles, et notamment les éclogites, ont généralement des teneurs en Li supérieures à celle des MORB (Marschall et al., 2007b; Penniston-Dorland et al., 2010; Simons et al., 2010; Halama et al., 2011). Ceci étant dû principalement à l'addition de Li par métasomatisme de fluides provenant de la déshydratation des roches sédimentaires plus riches en Li.

Du point de vue isotopique, des valeurs très basses de $\delta^7\text{Li}$ jusqu'à -11‰ dans des roches métamorphiques de haut degré (faciès amphibolite à éclogite) ont été reportées (Zack et al., 2003; Marschall et al., 2007b; Tang et al., 2010) mais interprétées de manières opposées. Zack et al. (2003) et Tang et al. (2010) attribuent ces valeurs basses aux réactions de déshydratation métamorphique du slab qui produiraient des fluides riches en ^7Li qui seraient transférés dans le coin de manteau pour se retrouver finalement dans la source des basaltes d'arc. Cependant, la composition isotopique moyenne des basaltes d'arc et des OIB est indistinguable de celle des MORB (Chan et al., 2009; Liu and Rudnick, 2011) et d'autre part, l'étude des xénolithes mantelliques d'arc magmatiques ne permet pas de mettre en évidence d'anomalie particulière de ^7Li dans la zone source des arcs (Ionov and Seitz, 2008). D'un autre côté, Marschall et al. (2007b) ont proposé un modèle différent où les fractionnements isotopique du Li associés aux réactions de déshydratation métamorphique du slab sont faibles en comparaison des fractionnements isotopiques diffusifs induits par les processus de redistribution du Li entre les différents types de roches en subduction. Plusieurs études récentes semblent confirmer que la perte de Li lors de la déshydratation du slab ne se traduit pas par un fractionnement isotopique important (Teng et al., 2007; Qiu et al., 2011a,b; Penniston-Dorland et al., 2011). De fait, la composition isotopique du Li du slab est probablement transférée sans modifications majeures de la surface vers le manteau profond. Cette problématique reste toutefois encore largement débattue.

2.4 Cycle exogène du lithium

2.4.1 Processus continentaux

La gamme de variation des compositions isotopiques du Li dissous (rivières, océan, précipitations, fluides hydrothermaux etc...) est très importante (de -10 à +45‰) par rapport à celle des roches mantelliques (de 0 à +8‰) ou des roches de la croûte supérieure (de -5 à +5‰) (voir Fig.2.3).

Le potentiel ionique (rapport entre le nombre de charges et le rayon ionique) du Li étant faible et inférieur à 1, c'est un élément relativement soluble en solution aqueuse et donc fortement mobilisé dans la phase dissoute par les processus d'altération. A l'échelle globale, la mobilité du Li en solution peut être caractérisée par l'indice de mobilité de Gaillardet et al. (2003) qui est le rapport de la teneur moyenne du Li dans la phase dissoute des rivières divisée par la teneur moyenne du Li dans la croûte. Ainsi la mobilité du lithium est proche de celle du silicium. Qualitativement, le Li apparaît plus mobile que les éléments potassium, baryum et rubidium et moins mobile les éléments bore, sodium, magnésium, calcium et strontium (Gaillardet et al., 2003). Son rayon hydraté important lui confère à priori la capacité d'adsorption la plus faible de tous les alcalins. Il possède néanmoins une forte affinité avec les minéraux argileux car il peut se substituer aux éléments Mg, Al et Fe de taille proche de celle du Li (Tardy et al., 1972; Huh et al., 1998). Les flux de Li et les compositions isotopiques du Li des différents réservoirs de la surface de la Terre sont représentés dans la Fig. (2.8) et décrits et discutés ci-dessous.

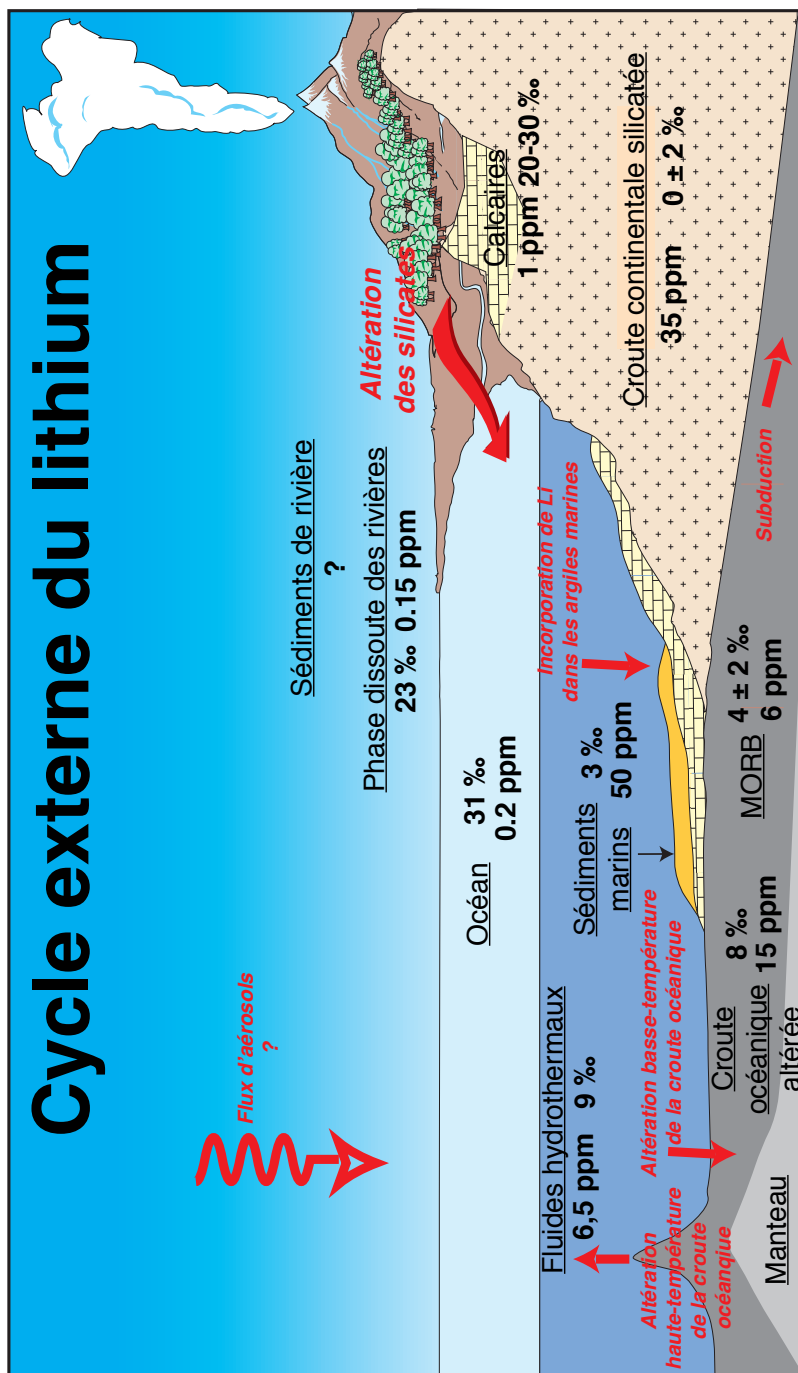


FIGURE 2.8 – Schéma représentant le cycle exogène du lithium avec les concentrations (en ppm) et compositions isotopiques des différents réservoirs (en ‰).

Apports atmosphériques

Il n'existe que très peu de données de concentrations et de composition isotopique en Li des eaux de pluie et la majorité d'entre elles correspondent à des échantillons collectés en France (métropolitaine et outre-mer). Les concentrations en Li vont de 0,001 à 0.292 $\mu\text{mol/L}$ (Louvat and Allègre, 1997, 1998; Pistiner and Henderson, 2003; Millot et al., 2010a; Lemarchand et al., 2010). Les compositions isotopiques sont extrêmement variables, de +3.2 à +95.6‰, avec une moyenne autour de +22‰ (Millot et al., 2010a). L'étude de Millot et al. (2010a) estime que seuls 10% du Li des eaux de pluie en France ont une origine marine, le reste provenant de la croûte continentale ou des apports anthropogéniques (pour les $\delta^7\text{Li}$ élevés). En résumé, il existe pour le moment très peu de données de $\delta^7\text{Li}$ des précipitations, qui de plus sont trop limitées géographiquement (métropole et territoires outre-mer français) pour pouvoir être extrapolées à l'échelle du globe.

Comportement du lithium à l'échelle du régolithe

Le cycle du Li dans les sols au sens large est principalement contrôlé par les réactions d'altération des silicates puisque les teneurs en Li dans les carbonates (< 1ppm) (Hoefs and Sywall, 1997) et dans la matière organique sont très faibles (Pokrovsky et al., 2006; Lemarchand et al., 2010). Des profils de sols ont été étudiés sur des lithologies de types basaltiques et granitiques pour différents contextes climatiques et tectoniques (Hawaï, Islande et Inde par exemple). La gamme de variation des $\delta^7\text{Li}$ des échantillons de sols sur basaltes de la littérature est très large, de -5,5 à +26,7‰ (Pistiner and Henderson, 2003; Huh et al., 2004; Kısakürek et al., 2004; Pogge von Strandmann and Jenkyns, 2012). Néanmoins la valeur médiane est indistinguable de celle des basaltes non altérés à $3,4 \pm 5,6$ ‰ (1σ , $n = 72$). La conclusion principale de ces études est que le bilan du Li des sols résulte de la compétition entre les apports atmosphériques que sont les aérosols marins très enrichis en ^7Li (Pistiner and Henderson, 2003; Huh et al., 2004; Pogge von Strandmann and Jenkyns, 2012) ou continentaux (Kısakürek et al., 2004) et l'altération qui solubilise et fractionne les isotopes du Li. De fait, suivant l'importance relative des flux d'altération par rapport aux flux d'apports atmosphériques, le $\delta^7\text{Li}$ moyen du sol intégré avec la profondeur peut être supérieur ou inférieur au $\delta^7\text{Li}$ initial des basaltes.

Concernant les sols granitiques, deux sites situés uniquement en climat tempéré ont été étudiés (Rudnick et al., 2004; Lemarchand et al., 2010). Les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ sont globalement inférieures à celle du granite et vont de +3,3 à -20,2‰ (Rudnick et al.,

2004; Lemarchand et al., 2010). Ceci a été interprété comme étant dû à la formation de phases secondaires lors de l'altération qui sont mélangées avec un composant enrichi en Li par l'apport des eaux souterraines.

En résumé, il apparaît donc qu'une quantité non négligeable de Li est apportée au sol par les particules atmosphériques ce qui peut théoriquement compliquer la détermination des bilans d'altération à l'échelle pédologique ou même fluviale. Ceci est d'autant plus important pour les terrains volcaniques (par rapport aux lithologies granitiques ou sédimentaires) où les concentrations en Li dans la roche sont faibles (<20 ppm) comparativement aux teneurs en Li plus élevées des poussières atmosphériques (> 20 ppm). Néanmoins, les études sur profils de sols sont des études locales et l'influence réelle des poussières atmosphériques sur la dynamique du Li à l'échelle globale reste à démontrer.

Concentrations et compositions isotopiques du lithium des rivières

La gamme de variation des concentrations en Li dans la phase dissoute des rivières va de 0,1 ppb à 10 ppb avec une concentration moyenne de 1,84 ppb (Gaillardet et al., 2003). La concentration moyenne en Li des matières en suspension (MES) est moins bien contrainte et les estimations vont de 8,5 à 35 ppm (Martin and Meybeck, 1979; Savenko, 2007; Viers et al., 2009). Actuellement, la grande majorité du Li total (dissous + particulaire) des rivières est transportée sous forme particulaire (environ 4/5) et seulement 1/5 sous forme dissoute (Gaillardet et al., 2003; Misra and Froelich, 2012). La proportion de lithium sous forme colloïdale est généralement faible et inférieure à 10-15% (Pokrovsky et al., 2006, 2010; Wimpenny et al., 2010b; Pokrovsky et al., 2012). Les concentrations en Li étant beaucoup plus importantes dans les silicates par rapport aux carbonates, elles tracent donc préférentiellement l'altération des silicates. Les études sur bassins mixtes silicates-carbonates ont montré en effet que plus de 90% du Li dissous provient des silicates, y compris dans des bassins dont la lithologie est dominée par les carbonates (Kisakúrek et al., 2005; Millot et al., 2010c). La contribution du Li des évaporites marines est considérée comme étant très faible (< 5%) par rapport au Li provenant des silicates (Millot et al., 2010c).

Le $\delta^7\text{Li}$ moyen de la phase dissoute des grands fleuves est estimé à +23,5‰ (Huh et al., 1998), soit significativement fractionné par rapport à la croûte continentale supérieure ($\delta^7\text{Li} = 0 \pm 2\text{‰}$ (Teng et al., 2004)), et par rapport aux sédiments en suspension dont les compositions isotopiques vont de -3,9 à +9,5‰ (Huh et al., 2001; Kisakúrek et al., 2005; Pogge von Strandmann et al., 2006, 2008a; Wimpenny et al., 2010b; Vi-

gier et al., 2009; Millot et al., 2010c). De fait, il a été proposé que le $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute des rivières trace les processus d'altération plutôt que la contribution relative des sources comme les isotopes du strontium (Huh et al., 1998). Cette hypothèse a été confirmée par les études expérimentales qui montrent que les isotopes du Li sont fractionnés lors de l'incorporation/adsorption du Li dans les phases secondaires d'altération (Pistiner and Henderson, 2003; Williams and Hervig, 2005; Vigier et al., 2008). Ces dernières incorporent préférentiellement l'isotope léger ^6Li tandis que l'isotope lourd du Li se concentre dans la phase dissoute. A l'inverse, il n'y a pas de fractionnement isotopique lors de la dissolution des roches (Pistiner and Henderson, 2003; Wimpenny et al., 2010a), à condition que les différences de composition isotopiques entre les différents minéraux ne soient pas trop importantes, cette condition étant généralement respectée (Pistiner and Henderson, 2003; Burton and Vigier, 2011).

Pour la suite de la discussion, il convient de bien distinguer les termes "intensité d'altération", "flux d'altération" et "proportion de lithium incorporé dans les produits secondaires d'altération". Nous appellerons ici "intensité d'altération" pour un élément donné, la proportion de cet élément transporté sous forme dissoute par rapport au total (dissous + particulaire) (Gaillardet et al., 1995; Bouchez et al., 2013). Le "flux d'altération" est la concentration de l'élément (corrigée des apports non silicatés si l'on veut le flux d'altération uniquement des silicates) en solution multiplié par le débit. La "proportion d'un élément incorporé dans les phases secondaires d'altération" est la masse d'un élément incorporé dans des phases secondaire ramenée à la masse de cet élément initialement en solution avant son incorporation dans les phases secondaires.

Plusieurs modèles ont été avancés pour expliquer les compositions isotopiques dans la phase dissoute (Fig. 2.9). A partir de l'étude des produits d'érosion du fleuve Orénoque, Huh et al. (2001) proposent que les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ élevées dans la phase dissoute des rivières andines (Fig. 2.9.A.) s'expliquent par un régime d'altération de type "weathering limited" caractérisé par une faible intensité d'altération, des flux d'altération élevés et une quantité de lithium incorporé dans les phases secondaires d'altération importante. A l'inverse, l'altération "transport limited" dans le bouclier guyanais, génère une altération intense où le $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute est peu fractionné par rapport à la roche de départ.

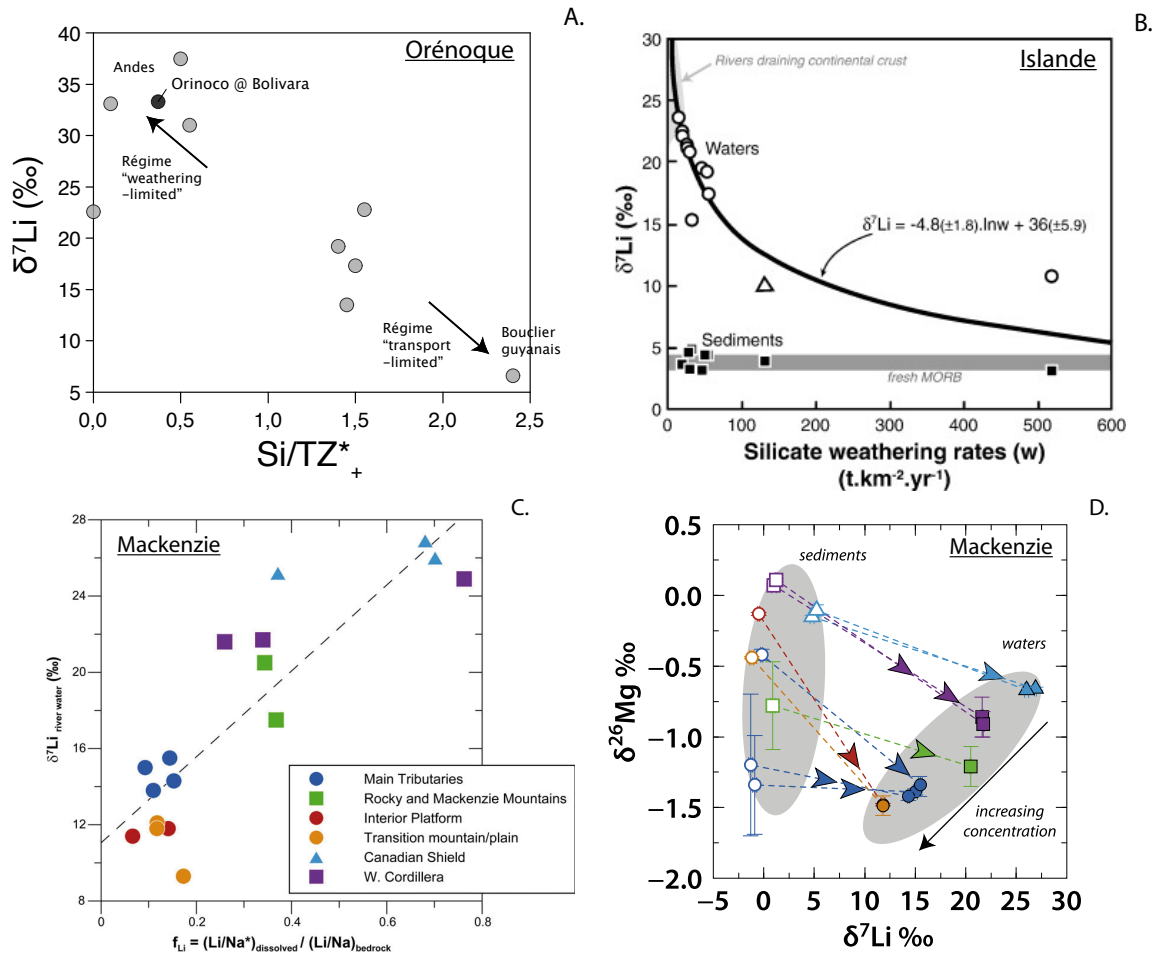


FIGURE 2.9 – Figure représentant différents modèles d’interprétation des compositions isotopiques de la phase dissoute du Li. A. Rivières du bassin de l’Orénoque d’après Huh et al. (2001). Les rivières de régime d’altération "transport limited" qui draine le bouclier guyanais et ayant un rapport Si/cations dissous élevé ont un $\delta^7\text{Li}$ faible. Les tributaires qui drainent les Andes ont un rapport Si/cations faible et un $\delta^7\text{Li}$ élevé. B. Corrélation entre le $\delta^7\text{Li}$ des rivières islandaises et les flux d’altération des silicates, d’après Vigier et al. (2009). C. Corrélation entre le $\delta^7\text{Li}$ et la fraction de Li incorporé/adsorbé dans les produits secondaires d’altération des rivières du bassin du Mackenzie, d’après Millot et al. (2010c). D. Corrélation entre le $\delta^7\text{Li}$ et le $\delta^{26}\text{Mg}$ des rivières du Mackenzie, d’après Tipper et al. (2012).

Dans les rivières du bassin du fleuve Mackenzie (Millot et al., 2010c), le $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute est corrélé positivement à la quantité de Li incorporée/absorbée dans les phases secondaires d’altération par rapport à la quantité de Li initialement dissoute (f^{Li} dans la Fig. 2.9.C). D’après ces auteurs, cette corrélation reflète un mélange entre des eaux correspondant à deux types de régimes d’altération différents (Fig. 2.9.C). Dans les rivières de plaines, l’incorporation de Li dans les phases secondaires est importante (> 80%) et en conséquence la phase dissoute est fractionnée d’environ 10-15‰ par rapport aux roches mères. A l’inverse, les rivières du bouclier canadien, caractérisées par des flux

d'altération très faibles, ont un $\delta^7\text{Li}$ élevé supérieur à 30‰ malgré une proportion de Li incorporée dans les phases secondaires assez faible (< 30%). Ces auteurs proposent que ce fractionnement important soit dû (i) à l'incorporation de lithium dans des oxydes de fer comme dans les sédiments de rivières glaciaires du Groenland (Wimpenny et al., 2010b) ou bien (ii) à un fractionnement isotopique se produisant lors de la dissolution (Millot et al., 2010c). La composition isotopique des tributaires principaux correspond simplement au mélange de ces deux contributions (Fig. 2.9.C).

A partir de la covariation entre le $\delta^7\text{Li}$ et le $\delta^{26}\text{Mg}$ de la phase dissoute de ces mêmes rivières, Tipper et al. (2012) proposent un modèle pour lequel un seul processus d'interaction entre le Li et Mg dissous et les sédiments en suspension (adsorption et/ou co-précipitation) peut expliquer l'ensemble des données (Fig. 2.9.D). La covariation positive est produite par un "effet réservoir" associé à un fractionnement de type distillation de rayleigh : les fractionnements isotopiques du Li dissous sont faibles si les taux de dissolution des minéraux primaires sont élevés par rapport au taux de piégeage du Li dans les phases secondaires et inversement.

L'étude de Kısakürek et al. (2004) sur des petits bassins versants himalayens montre que la composition isotopique des matières en suspension (MES) est systématiquement plus basse que celle des sables correspondants. D'après ces auteurs, l'enrichissement en isotope léger des MES correspond aux produits secondaires formés lors du cycle d'altération actuel et complémentaire de la phase dissoute enrichie en ^7Li . Ceci leur permet de calculer des valeurs de coefficient de fractionnement isotopique entre phase dissoute et produits secondaires en faisant implicitement l'hypothèse que la valeur du $\delta^7\text{Li}$ des MES est représentative des produits d'altération formé lors du cycle présent. Néanmoins, il convient de signaler qu'en l'absence de données sur les roches mères du bassin, il n'est pas possible de distinguer l'effet de l'altération de celui de la source sur la composition isotopique des sédiments. De ce point de vue, l'étude des petits bassins versants monolithologiques a l'avantage de permettre de bien caractériser la composition isotopique des roches sources pour contraindre plus facilement l'influence de l'altération chimique.

En ce sens, l'étude des rivières d'Islande et des Açores montre à l'instar des rivières himalayennes que les MES sont souvent appauvries en ^7Li par rapport aux sables et roches mères correspondantes car le ^6Li est préférentiellement incorporé dans les phases secondaires d'altération (Pogge von Strandmann et al., 2006; Vigier et al., 2009; von Strandmann et al., 2010). De plus, le $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute n'est pas explicable par un mélange de sources (pluie, hydrothermalisme, basalte) mais plutôt par la formation de phases secondaires d'altération. Le $\delta^7\text{Li}$ diminue lorsque l'intensité et les flux d'al-

tération augmentent ce qui amène Vigier et al. (2009) a proposer une loi empirique reliant flux d'altération et $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute des rivières d'Islande (Fig. 2.9.B). D'après cette même étude, les compositions isotopiques des phases dissoutes et particulières sont complémentaires et peuvent être modélisées par un modèle de Rayleigh en deux étapes : une première phase de dissolution des basaltes sans fractionnement isotopique suivie d'une seconde phase d'incorporation préférentielle de ^6Li dans les produits secondaires d'altération. L'âge des roches et le temps semblent jouer un rôle important puisque les rivières drainant des roches jeunes (< 2 Ma) ont des rapport K/Li dissous identiques à ceux des roches mères tandis que dans les rivières drainant des roches plus vieilles (jusqu'à 10 Ma), les rapports K/Li dissous sont très élevés suite à l'incorporation de Li dans les phases secondaires d'altération.

Enfin, l'étude de Wimpenny et al. (2010b) sur les rivières groenlandaises montre qu'en contexte glaciaire, les oxydes de fer peuvent jouer un rôle important car ils contiennent jusqu'à 60% du Li total des sédiments transportés.

En résumé, le lithium dissous provient essentiellement de l'altération des silicates et il existe un fractionnement isotopique important entre la croûte continentale et les rivières allant dans le sens d'un prélèvement de ^6Li par les produits secondaires d'altération. Plusieurs modèles opposés reliant $\delta^7\text{Li}$ et intensité, flux ou réaction d'échange avec les argiles ont été proposés sans qu'aucun consensus ne se dégage sur le(s) paramètre(s) qui contrôle(nt) la composition isotopique du Li des fleuves à l'échelle globale.

Influence des sources hydrothermales

Plusieurs études ont montré que le Li est fortement mobilisé dans la phase dissoute à haute température dans les sources hydrothermales (50-300°C), ce qui a permis d'établir des géothermomètres chimiques (notamment Na/Li) afin de calculer la température des eaux hydrothermales profondes (Fouillac and Michard, 1981; Kharaka et al., 1985). Plus récemment l'étude de Millot and Negrel (2007) a mis en évidence une loi reliant la température des eaux hydrothermales à la composition isotopique du lithium des eaux ($\delta^7\text{Li} = -0,043 \pm 0,003 T + 11,9 \pm 0,5$).

Processus dans les estuaires

Le Li dissous se comporte de manière relativement conservative lors du mélange entre eaux de rivières et eaux de mer dans les estuaires (Stoffyn-Egli, 1982; Brunskill et al., 2003; Pogge von Strandmann et al., 2008b), même si la désorption de Li des

sédiments fluviaux peut constituer une source de Li possible (Colten and Hanor, 1984). D'autre part, il a été montré dans le cas de l'Islande que les sédiments fluviaux contiennent d'être altérés lors de leur passage dans l'océan (Pogge von Strandmann et al., 2008b).

Coefficients de fractionnement isotopique entre phases dissoutes et particulaires

La détermination des coefficients de fractionnement isotopique entre phases dissoutes et produits solides d'altération est cruciale pour modéliser l'évolution des compositions isotopiques des réservoirs. Ces coefficients de fractionnement peuvent être calculés théoriquement (Kowalski and Jahn, 2011), déterminés expérimentalement en conditions contrôlées en laboratoire ou bien à partir de l'étude des systèmes naturels. La table (2.1) répertorie les valeurs des coefficients de fractionnement isotopiques ($\alpha_{\text{solide-dissous}}$) présent dans la littérature. Globalement, il existe très peu de données expérimentales (Johnson et al., 2004) et la plupart de ces données ont été acquises dans des conditions expérimentales particulières (gamme de température, pH ou rapport eau-roche très restreint).

Parmi toutes ces estimations, seules trois correspondent à des lois de fractionnement déterminées en fonction de la température. Millot et al. (2010b) ont dérivé une loi globale reliant température et facteur de fractionnement entre basalte altéré et eau de mer. La valeur de la pente de cette loi est similaire à celle calculée par Chan et al. (1992) à partir de l'étude des systèmes hydrothermaux sous-marins et de l'étude Vigier et al. (2008) basée sur la détermination des coefficients de fractionnement du Li lors de la précipitation de smectites riches en Mg (hectorites). Les coefficients de fractionnement lors de l'adsorption des phases kaolinite, vermiculite, ferrhydrite, smectite et gibbsite ont aussi été déterminés expérimentalement pour des températures de l'ordre de 20°C (Zhang et al., 1998; Pistiner and Henderson, 2003). La gamme de variation des coefficients de fractionnement déterminés à partir de l'étude de cas naturels (regolithe ou bassin versant) est très large et va de 0,974 à 0,999 avec la plupart des valeurs autour de $0,985 \pm 0,006$. Réussir à déterminer si ces fractionnements ont lieu à l'équilibre isotopique ou non et quels sont les paramètres qui contrôlent la valeur de ces fractionnements reste un challenge pour les années à venir.

Phase solide	Phase liquide	$\alpha_{\text{solide-dissous}}$	Incertitude	T (°C)	Processus	Reference
Experimental						
Kaolinite	Eau de mer	0.979	± 0.004	~ 20	Adsorption	Zhang et al. (1998)
Vermiculite	Eau de mer	0.971	± 0.005	~ 20	Adsorption	Zhang et al. (1998)
Sédiments Mississippi	Eau de mer	0.979	± 0.007	~ 20	Adsorption	Zhang et al. (1998)
Illite	Eau	0.989	± 0.002	300	Precipitation phases sec.	Williams and Hervig (2005)
Gibbsite	Eau riv.	0.986		22	Adsorption	Pistiner and Henderson (2003)
Ferrihydrite	Eau riv.	0.998		22	Adsorption	Pistiner and Henderson (2003)
Smectite	Eau riv.	1		22	Adsorption	Pistiner and Henderson (2003)
Basalte	Eau de mer	$-7,847/(T+273,15)+1,008$			Precipitation phases sec.	Millot et al. (2010b)
Smectite	Eau de mer	$-10,34/(T+273,15)+1,0182$			Precipitation phases sec.	Vigier et al. (2008)
Données						
Basalte	Eau de mer	$-7,410/(T+273,15)+1,00798$			Precipitation phases sec.	Chan et al. (1992)
Basalte Islande	Eau riv.	0,993-0,999		~ 7	Precipitation phases sec.	Vigier et al. (2009)
Fe-oxyhydroxides	Eau riv.	0.980		~ 5		Wimpenny et al. (2010b)
Sédiments basaltique	Eau de mer	0.981	± 0.003	~ 4	Precipitation phases sec.	Pogge von Strandmann et al. (2008b)
Granite saprolite	Eau riv.	0,990-0,997		~ 10	Precipitation phases sec.	Rudnick et al. (2004)
Diabase saprolite	Eau riv.	0,980-0,995		~ 10	Precipitation phases sec.	Rudnick et al. (2004)
Sol granite Strenbach	Eau riv.	0.989	± 0.005	~ 6	Precipitation phases sec.	Lemarchand et al. (2010)
Sol Basalte	Eau riv.	0.974	± 0.002	~ 20	Precipitation phases sec.	Kisakirek et al. (2004)
Sédiments Mackenzie	Eau riv.	~ 0.987		~ 0	Precipitation phases sec.	Millot et al. (2010c)
Sédiments Mackenzie	Eau riv.	~ 0.985		~ 0	Precipitation/adsorption	Tipper et al. (2012)

TABLE 2.1 – Compilation de valeurs des coefficients de fractionnement $\alpha_{\text{solide-dissous}}$ entre phase dissoute et produits secondaires d'altération de la littérature.

2.4.2 Devenir et comportement du lithium dans l’océan

L’océan est très homogène du point de vue du Li avec une concentration moyenne de 180 ppb et une composition isotopique de $31,0 \pm 0,5 \text{ ‰}$ (Morozov, 1968; Millot et al., 2007; Misra and Froelich, 2012). Le temps de résidence du Li dans l’océan est estimé à 1,2-3 Ma (Stoffynegli and Mackenzie, 1984; Misra and Froelich, 2012). Les sources de Li à l’océan sont (i) l’apport des rivières ($\delta^7\text{Li} = +23,5\text{‰}$), (ii) l’altération hydrothermale à haute température au niveau des dorsales et dans une moindre mesure par rapport aux deux flux précédents (iii) les fluides expulsés au niveau des zones de subduction (Stoffynegli and Mackenzie, 1984; Misra and Froelich, 2012). Les puits de Li sont (i) l’altération basse température de la croûte océanique et (ii) l’incorporation/adsorption de Li dans les argiles marines (Holland, 1984; Stoffynegli and Mackenzie, 1984). Au regard de leur faibles concentrations en Li, les carbonates marins et la silice biogénique ne représentent pas des réservoirs importants de Li (Chan and Kastner, 2000).

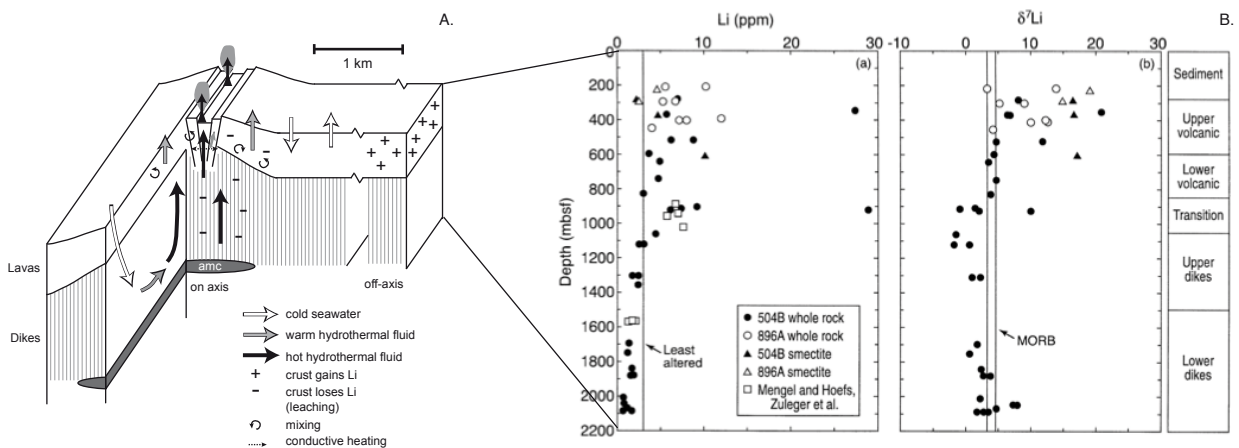


FIGURE 2.10 – Figures A. et B. issues respectivement de Brant et al. (2012) et Chan et al. (2002). A. Schéma représentant le comportement du Li lors de l’altération haute et basse température de la croûte océanique. B. Compositions isotopiques des différentes parties de la croûte océanique.

Altération hydrothermale au niveau des dorsales

Les fluides des sources hydrothermales sont largement enrichis en Li par rapport à l’eau de mer (jusqu’à un facteur 50) avec une concentration moyenne de Li moyenne de $840 \mu\text{mol/L}$ (Edmond et al., 1979; Misra and Froelich, 2012). A haute température, le lithium est lessivé des basaltes de la croûte océanique et partiellement réincorporé dans des produits secondaires d’altération pour des températures inférieures à 150°C (Seyfried et al., 1984; Seyfried Jr et al., 1998; James et al., 2003). Le flux de Li à

l'océan provenant des sources hydrothermales est d'environ 13×10^9 mol/an (Seyfried et al., 1984; Misra and Froelich, 2012). Du point de vue isotopique, les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ des fluides hydrothermaux vont pour la plupart de +2,6 à +11,6‰ (voir Fig. 2.3) avec une valeur moyenne autour de +8,5‰ qui est fractionnée de 4‰ par rapport aux basaltes océaniques par l'incorporation préférentielle de ^6Li dans les phases secondaires d'altération (Chan and Edmond, 1988; Chan et al., 1993, 1994; Foustoukos et al., 2004; Burton and Vigier, 2011).

Altération basse température de la croûte océanique

La croûte océanique altérée est, dans sa partie superficielle, enrichie en Li par rapport aux basaltes océaniques frais d'un facteur allant jusqu'à 2,5 (Fig. 2.10). Cet enrichissement est le résultat de l'incorporation de Li de l'eau de mer dans les phases d'altération des basaltes de la croûte océanique à basse température (essentiellement des smectites) (Stoffynegli and Mackenzie, 1984; Misra and Froelich, 2012). Cet enrichissement en Li s'accompagne aussi d'un fractionnement isotopique de l'ordre de 15 à 20‰ entre l'eau de mer et les phases d'altération (Chan et al., 1992; Vigier et al., 2008). De fait, la croûte océanique supérieure est enrichie en Li et fractionnée vers les valeurs élevées avec une composition isotopique pouvant aller jusqu'à 21‰ (Chan et al., 1992, 2002; Tomascak, 2004). Inversement, l'eau de mer est encore plus fractionnée vers les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ élevés. L'altération basse température de la croûte océanique et la formation de produits secondaires constituent donc un contrôle important de la composition isotopique de l'océan (Chan et al., 1992; Misra and Froelich, 2012). Le flux correspondant est d'environ 8×10^9 mol/an.

Fractionnements isotopiques du lithium des eaux interstitielles marines

L'étude de Scholz et al. (2010) fait la synthèse des données isotopiques du Li des eaux interstitielles des sédiments marins et de la croûte océanique. Les données de $\delta^7\text{Li}$ de fluides de la littérature sont corrélées à la concentration en Li dissous avec une loi globale qui est $\delta^7\text{Li} = -6,0(\pm 0,3) \times \ln[\text{Li}] + 51(\pm 1,2)$ (Scholz et al., 2010). Ceci reflète le fractionnement isotopique lié à la dissolution du Li et/ou la formation de minéraux authigènes. Les fluides hydrothermaux sont fractionnés d'environ 5,5‰ par rapport à leur encaissant, qu'ils circulent dans les sédiments (fluides à $+5,7 \pm 3,1\%$) ou les roches basaltiques ($+8,6 \pm 1,3\%$) (Scholz et al., 2010). D'autre part, les concentrations en Li dissous sont plus importantes dans les fluides circulant dans les sédiments car ces

derniers sont très enrichis en Li par rapport aux basaltes (Chan et al., 2006; Tomascak et al., 2008). Les fluides diagénétiques de basse température ont des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ plus élevées car fractionnées isotopiquement lors de la transformation illite - smectite. De manière générale, l'étude des compositions isotopiques du Li des eaux interstitielles renseigne sur les interactions fluides-roches en profondeur sous le plancher océanique (Scholz et al., 2010).

Processus d'incorporation du lithium dans les sédiments océaniques

Un dernier puits de Li de l'océan correspond à l'incorporation de Li marin dans les minéraux argileux authigéniques formés dans les sédiments marins (Holland, 1984; Stoffynegli and Mackenzie, 1984). Ces minéraux argileux peuvent se former par précipitation à partir de l'eau de mer, par transformation des minéraux argileux préexistant lors de la diagénèse ou bien par formation de minéraux argileux authigéniques hydrothermaux (Stoffynegli and Mackenzie, 1984). Les minéraux argileux riches en Mg (sepiolites, stevensites et hectorites) formés dans les milieux lagunaires et salins sont particulièrement enrichis en Li (entre 400 et 6000 ppm) par rapports aux argiles continentales et aux argiles marines peu concentrées en Mg (Mosser et al., 1972; Tardy et al., 1972). Plusieurs études ont reporté des enrichissements importants en Li dans les shales et argiles formés en milieux marins par rapport aux milieux continentaux (Keith and Degens, 1959; Ohrdorf, 1968; Mosser et al., 1972; Merefield, 1986). A partir de la compilation des données de shales de Ronov and Korzina (1970), l'étude de Holland (1984) montre que les roches sédimentaires sont très enrichies en Li par rapport aux roches ignées avec un Li/Al moyen de $0,95 \times 10^3$ pour les roches sédimentaires tandis que les roches ignées ont un Li/Al de $0,35 \times 10^3$. Il propose que cet enrichissement soit dû au lessivage du Li des basaltes de la croûte océanique et l'incorporation de ce Li dans les sédiments marins. Du point de vue isotopique, l'étude de Chan et al. (2006) a fait le bilan du $\delta^7\text{Li}$ de sédiments marins déposés à l'aplomb de zones de subduction et sur des marges passives. Les valeurs de $\delta^7\text{Li}$ vont de -4 à +14,5‰ avec les valeurs les plus basses pour les sédiments détritiques argileux (-1,5 à +5‰) et les valeurs les plus élevées pour les sédiments "métallifères" ayant incorporé du Li marin (+6 à +10‰). Ceci explique en partie l'enrichissement global des sédiments océaniques en ^7Li par rapport aux shales (voir Fig. 2.5).

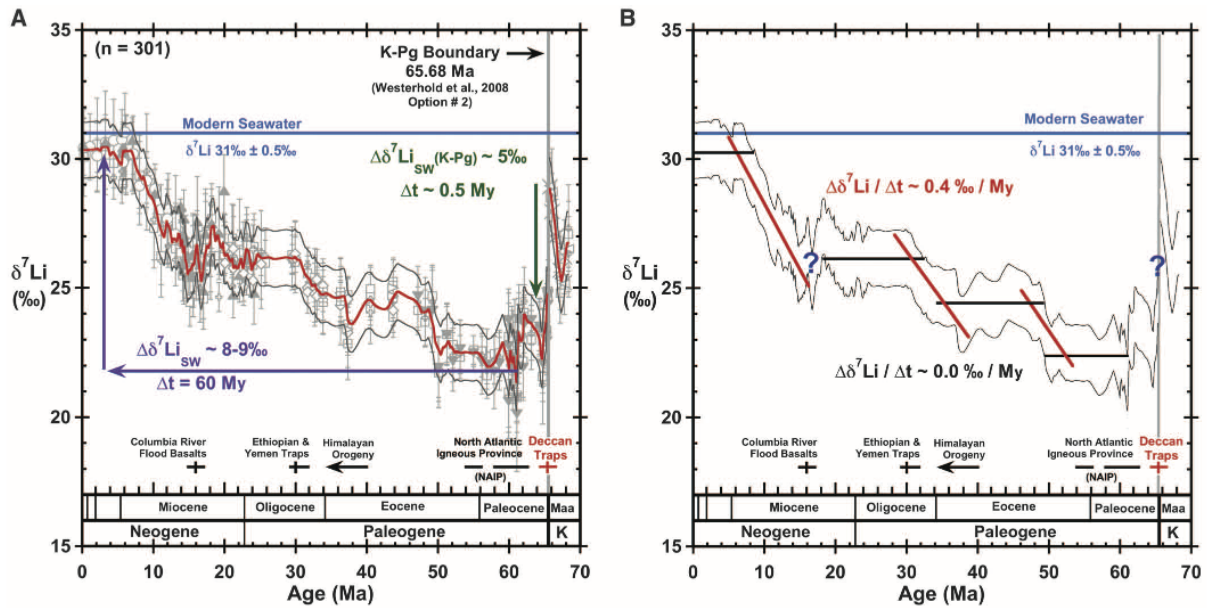


FIGURE 2.11 – Courbe de variation de la composition isotopique du Li dissous de l'eau de mer au cours du Cénozoïque, d'après Misra and Froelich (2012).

Évolution de la composition isotopique moyenne de l'eau de mer au cours du Cénozoïque

L'analyse de la composition isotopique des foraminifères planctoniques d'âges différents (Hathorne and James, 2006; Hall et al., 2005; Misra and Froelich, 2012) a permis à Misra and Froelich (2012) de reconstruire l'évolution de la composition isotopique du Li de l'eau de mer au cours du Cénozoïque (Fig. 2.11). En effet, ces auteurs montrent d'une part que le $\delta^7\text{Li}$ des foraminifères des sédiments marins de surface enregistrent bien la composition isotopique de l'eau de mer actuelle et, d'autre part que les processus diagénetiques ultérieurs ne modifient pas cette signature. Ceci étant dit, on constate que le $\delta^7\text{Li}$ de l'eau de mer a augmenté d'environ 9‰ depuis 60 Ma jusqu'à l'actuel. D'après Misra and Froelich (2012), cette variation refléterait un changement du $\delta^7\text{Li}$ des rivières depuis 60 Ma. En se basant principalement sur les études de Huh et al. (1998, 2001), ils proposent que cette évolution reflète un changement du régime d'altération. Au Paléocène, il y aurait un régime dit "transport limited" typique de celui des zones tropicales de basses plaines Stallard and Edmond (1983); Gaillardet et al. (1999). Ceci se caractérise par une altération presque congruente des roches de la croûte continentale avec une forte intensité d'altération, des flux d'altération relativement faibles et un export de Li principalement sous forme dissoute avec une signature égale à 2-6‰. À l'inverse, on serait passé à un régime actuel dit "weathering limited" caractérisé par une altération incongruente avec une incorporation de près de 4/5 du Li dissous dans les

produits secondaires d'altération et s'accompagnant d'un fractionnement isotopique important de la phase dissoute des rivières. Il apparaît donc primordial d'améliorer notre connaissance des fractionnements isotopiques du Li lors de l'altération pour retracer l'évolution des climats passés de la Terre.

2.5 Problématiques de cette thèse relatives aux fractionnements isotopiques du lithium lors de l'altération

Ce projet de thèse vise à apporter des contraintes supplémentaires à l'étude des isotopes du Li comme un potentiel traceur de l'altération des silicates. Trois problématiques principales sont abordées dans cette thèse :

1. Très peu d'études se sont attachées à caractériser et comprendre la signature isotopique du Li des sédiments de fleuves (Millot et al., 2010c). Ceci constitue pourtant un pré-requis indispensable si l'on veut retracer l'altération passée à partir de la composition isotopique du Li des archives sédimentaires (Ushikubo et al., 2008; Dosseto and Vigier, 2010; von Strandmann et al., 2013). Notre objectif ici est donc d'étudier la composition isotopique du Li des produits solides d'érosion de trois grands systèmes fluviaux de contextes climatiques et tectoniques très différents (fleuves Amazone, Mackenzie et Gange-Brahmapoutre) avec pour objectifs d'apporter des contraintes aux questions suivantes : quelle est la composition isotopique du Li des produits solides d'érosion ? Existe-t'il une influence de la granulométrie sur la composition isotopique du Li des sédiments de fleuve ? Quels sont les paramètres et les processus qui contrôlent le $\delta^7\text{Li}$ des sédiments de fleuve ? Quelles informations peut-on tirer de l'étude des isotopes du Li sur les processus d'altération et de recyclage sédimentaire ?

2. Notre connaissance des paramètres qui contrôlent le $\delta^7\text{Li}$ de la phase dissoute des rivières à grande échelle reste limitée par le faible nombre d'études. En effet, seuls 3 grands bassins fluviaux (Orénoque, Mackenzie et Changjiang) ont été étudiés en détail jusqu'à présent. Nous nous proposons ici d'étendre cette liste en étudiant la variabilité du $\delta^7\text{Li}$ dissous des rivières Amazonienne. Le bassin amazonien est particulièrement intéressant car d'une part il s'agit du plus grand bassin versant sur Terre, d'autre part il couvre un large panel de régimes d'altération et de contextes géomorphologiques différents et enfin, les flux d'altération et d'érosion des rivières Amazoniennes sont relativement bien documentés comparativement à d'autres grands bassins.

3. La complémentarité entre phase dissoute et particulaire des grands fleuves et la

problématique de l'état stationnaire n'ont été que très peu abordée du point de vue isotopique. Nous proposons ici d'étudier cette complémentarité à partir de l'exemple des fleuves Amazone et Mackenzie. Le signal isotopique du Li offre en effet un cas très simple car l'altération produit des phases dissoutes et particulières ayant des signatures isotopiques distinctes et leur complémentarité doit permettre d'apporter des contraintes à la question de l'état stationnaire de l'érosion continentale.

Bibliographie

- Bebout, G. E., Agard, P., Kobayashi, K., Moriguti, T., Nakamura, E., 2013. Devolatilization history and trace element mobility in deeply subducted sedimentary rocks : Evidence from Western Alps HP/UHP suites. *Chemical Geology*.
- Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A., 2013. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science* 313 (4), 267–308.
- Bouman, C., Elliott, T., Vroon, P., 2004. Lithium inputs to subduction zones. *Chemical Geology* 212 (1), 59–79.
- Brant, C., Coogan, L., Gillis, K., Seyfried, W., Pester, N., Spence, J., 2012. Lithium and Li-isotopes in young altered upper oceanic crust from the East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Brunskill, G., Zagorskis, I., Pfitzner, J., 2003. Geochemical mass balance for lithium, boron, and strontium in the Gulf of Papua, Papua New Guinea (Project TROPICS). *Geochimica et cosmochimica acta* 67 (18), 3365–3383.
- Bryant, C., Chappell, B., Bennett, V., McCulloch, M., 2004. Lithium isotopic compositions of the New England Batholith : correlations with inferred source rock compositions. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh : Earth Sciences* 95 (1-2), 199–214.
- Burton, K., Vigier, N., 2011. Lithium Isotopes as Tracers in Marine and Terrestrial Environments. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 41–59.
- Chan, L., Alt, J., Teagle, D., 2002. Lithium and lithium isotope profiles through the upper oceanic crust : a study of seawater–basalt exchange at ODP sites 504B and 896A. *Earth and Planetary Science Letters* 201 (1), 187–201.
- Chan, L., Edmond, J., 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment : A preliminary report. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52 (6), 1711–1717.
- Chan, L., Edmond, J., Thompson, G., 1993. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research* 98 (B6), 9653–9659.

- Chan, L., Edmond, J., Thompson, G., Gillis, K., 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts : implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 108 (1), 151–160.
- Chan, L., Gieskes, J., Chen-Feng, Y., Edmond, J., 1994. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (20), 4443–4454.
- Chan, L., Kastner, M., 2000. Lithium isotopic compositions of pore fluids and sediments in the Costa Rica subduction zone : implications for fluid processes and sediment contribution to the arc volcanoes. *Earth and Planetary Science Letters* 183 (1), 275–290.
- Chan, L., Lassiter, J., Hauri, E., Hart, S., Blusztajn, J., 2009. Lithium isotope systematics of lavas from the Cook–Austral Islands : constraints on the origin of HIMU mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 277 (3), 433–442.
- Chan, L., Leeman, W., Plank, T., 2006. Lithium isotopic composition of marine sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 7 (6), Q06005.
- Colten, V., Hanor, J., 1984. Variations in dissolved lithium in the Mississippi River and Mississippi River Estuary, Louisiana, USA, during low river stage. *Chemical geology* 47 (1), 85–96.
- Dosseto, A., Vigier, N., 2010. Changes in chemical weathering intensity in the Himalayas over the past 30 kyr. In : American Geophysical Union, Fall Meeting 2010.
- Edmond, J., McDuff, R., Chan, L., Collier, R., Grant, B., Gordon, L., Corliss, J., et al., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean : The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* 46 (1), 1–18.
- Elliott, T., Jeffcoate, A., Bouman, C., 2004. The terrestrial Li isotope cycle : light-weight constraints on mantle convection. *Earth and Planetary Science Letters* 220 (3), 231–245.
- Flesch, G., Anderson Jr, A., Svec, H., 1973. A secondary isotopic standard for ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ determinations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 12 (3), 265–272.
- Fouillac, C., Michard, G., 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10 (1), 55–70.
- Foustoukos, D., James, R., Berndt, M., Seyfried, W., 2004. Lithium isotopic systematics of hydrothermal vent fluids at the Main Endeavour Field, Northern Juan de Fuca Ridge. *Chemical Geology* 212 (1), 17–26.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (17), 3469–3485.

- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999. Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1), 3–30.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupre, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry* 5, 225–272.
- Gallagher, K., Elliott, T., 2009. Fractionation of lithium isotopes in magmatic systems as a natural consequence of cooling. *Earth and Planetary Science Letters* 278 (3), 286–296.
- Goldschmidt, V. M., 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Müller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 655–673.
- Halama, R., John, T., Herms, P., Hauff, F., Schenk, V., 2011. A stable (Li, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotope perspective on metasomatic processes in a subducting slab. *Chemical Geology* 281 (3), 151–166.
- Halama, R., McDonough, W., Rudnick, R., Bell, K., 2008. Tracking the lithium isotopic evolution of the mantle using carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters* 265 (3), 726–742.
- Halama, R., McDonough, W., Rudnick, R., Keller, J., Klaudius, J., 2007. The Li isotopic composition of Oldoinyo Lengai : nature of the mantle sources and lack of isotopic fractionation during carbonatite petrogenesis. *Earth and Planetary Science Letters* 254 (1), 77–89.
- Halama, R., Savov, I. P., Rudnick, R. L., McDonough, W. F., 2009. Insights into Li and Li isotope cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158 (2), 197–222.
- Hall, J. M., Chan, L.-H., McDonough, W. F., Turekian, K. K., 2005. Determination of the lithium isotopic composition of planktic foraminifera and its application as a paleo-seawater proxy. *Marine geology* 217 (3), 255–265.
- Hamelin, C., Seitz, H.-M., Barrat, J.-A., Dosso, L., Maury, R. C., Chaussidon, M., 2009. A low $\delta^7\text{Li}$ lower crustal component : Evidence from an alkalic intraplate volcanic series (Chaîne des Puys, French Massif Central). *Chemical Geology* 266 (3), 205–217.
- Hathorne, E. C., James, R. H., 2006. Temporal record of lithium in seawater : A tracer for silicate weathering ? *Earth and Planetary Science Letters* 246 (3), 393–406.
- Heier, K., Adams, J., 1964. The geochemistry of the alkali metals. *Physics and Chemistry of the Earth* 5, 253–381.
- Hoefs, J., Sywall, M., 1997. Lithium isotope composition of Quaternary and Tertiary biogenic carbonates and a global lithium isotope balance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (13), 2679–2690.
- Holland, H., 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.

- Horstman, E. L., 1957. The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12 (1), 1–28.
- Hu, Z., Gao, S., 2008. Upper crustal abundances of trace elements : a revision and update. *Chemical Geology* 253 (3), 205–221.
- Huh, Y., Chan, L., Chadwick, O., 2004. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5 (9), Q09002.
- Huh, Y., Chan, L., Edmond, J., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes : Orinoco River. *Earth and Planetary Science Letters* 194 (1), 189–199.
- Huh, Y., Chan, L., Zhang, L., Edmond, J., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers : implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (12), 2039–2051.
- Ionov, D., Seitz, H., 2008. Lithium abundances and isotopic compositions in mantle xenoliths from subduction and intra-plate settings : mantle sources vs. eruption histories. *Earth and Planetary Science Letters* 266 (3), 316–331.
- James, R., Allen, D., Seyfried, W., 2003. An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 Å°c) : Insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et cosmochimica acta* 67 (4), 681–691.
- James, R., Palmer, M., 2000. The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* 166 (3), 319–326.
- Jeffcoate, A., Elliott, T., Kasemann, S., Ionov, D., Cooper, K., Brooker, R., 2007. Li isotope fractionation in peridotites and mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (1), 202–218.
- Johnson, C. M., Beard, B. L., Albarède, F., Union, C. G., 2004. Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Johnston, D., Fischer, W., 2012. Stable isotope geobiology. *Fundamentals of Geobiology*, 250–268.
- Keith, M., Degens, E., 1959. Geochemical indicators of marine and fresh water sediments. *PH Abelson*, 38–61.
- Kharaka, Y., Specht, D., Carothers, W., 1985. Low to Intermediate Subsurface Temperatures Calculated by Chemical Geothermometers : Abstract. *AAPG Bulletin* 69 (2), 273–273.
- Kısakürek, B., James, R., Harris, N., 2005. Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers : Proxies for silicate weathering ? *Earth and Planetary Science Letters* 237 (3), 387–401.
- Kısakürek, B., Widdowson, M., James, R., 2004. Behaviour of li isotopes during continental weathering : the Bidar laterite profile, India. *Chemical Geology* 212 (1), 27–44.
- Kowalski, P. M., Jahn, S., 2011. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T : An efficient ab initio approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (20), 6112–6123.

- Krienitz, M.-S., Garbe-Schönberg, C.-D., Romer, R., Meixner, A., Haase, K., Stroncik, N., 2012. Lithium Isotope Variations in Ocean Island Basalts-Implications for the Development of Mantle Heterogeneity. *Journal of Petrology* 53 (11), 2333–2347.
- Lemarchand, E., Chabaux, F., Vigier, N., Millot, R., Pierret, M., 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (16), 4612–4628.
- Liu, X., Rudnick, R., 2011. Constraints on continental crustal mass loss via chemical weathering using lithium and its isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (52), 20873–20880.
- Liu, X.-M., Rudnick, R. L., Hier-Majumder, S., Sirbescu, M.-L. C., 2010. Processes controlling lithium isotopic distribution in contact aureoles : A case study of the Florence county pegmatites, Wisconsin. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 11 (8), Q08014.
- Louvat, P., Allègre, C., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (17), 3645–3669.
- Louvat, P., Allègre, C., 1998. Riverine erosion rates on Sao miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical Geology* 148 (3), 177–200.
- Magna, T., Janoušek, V., Kohút, M., Oberli, F., Wiechert, U., 2010. Fingerprinting sources of orogenic plutonic rocks from Variscan belt with lithium isotopes and possible link to subduction-related origin of some A-type granites. *Chemical Geology* 274 (1), 94–107.
- Magna, T., Wiechert, U., Grove, T. L., Halliday, A. N., 2006. Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters* 250 (3), 428–443.
- Marschall, H., Altherr, R., Ludwig, T., Kalt, A., Gméling, K., Kasztovszky, Z., 2006. Partitioning and budget of Li, Be and B in high-pressure metamorphic rocks. *Geochimica et cosmochimica acta* 70 (18), 4750–4769.
- Marschall, H., Altherr, R., Rüpke, L., 2007a. Squeezing out the slab-modelling the release of Li, Be and B during progressive high-pressure metamorphism. *Chemical Geology* 239 (3), 323–335.
- Marschall, H., Pogge von Strandmann, P., Seitz, H., Elliott, T., Niu, Y., 2007b. The lithium isotopic composition of orogenic eclogites and deep subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters* 262 (3), 563–580.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* 7 (3), 173–206.
- Merefield, J., 1986. Alkali metals in the permo-triassic as geochemical indicators of surficial processes. *Chemical geology* 56 (1), 143–158.

- Millot, R., Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, P., et al., 2010a. Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ - $\delta^{11}\text{B}$ - δD - $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France : Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* 25 (10).
- Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2007. Accurate and High-precision Measurement of Lithium Isotopes in Two Reference Materials by MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 153–159.
- Millot, R., Négrel, P., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and chemical geothermometry : evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical geology* 244 (3-4), 664–678.
- Millot, R., Scaillet, B., Sanjuan, B., 2010b. Lithium isotopes in island arc geothermal systems : Guadeloupe, Martinique (French west Indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (6), 1852–1871.
- Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010c. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (14), 3897–3912.
- Misra, S., Froelich, P., 2012. Lithium isotope history of Cenozoic seawater : Changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science* 335 (6070), 818–823.
- Morozov, N., 1968. Geochemistry of rare alkaline elements in the oceans and seas. *Oceanology* 8, 169–178.
- Mosser, C., Gall, J., Tardy, Y., 1972. Geochimie des illites du Gres a Voltzia du (Buntsandstein superieur) des Vosges du Nord, France. *Chemical Geology* 10 (2), 157–177.
- Ohrdorf, R., 1968. Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. *Geochimica et cosmochimica acta* 32 (2), 191–208.
- Ottolini, L., Le Fèvre, B., Vannucci, R., 2004. Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. *Earth and Planetary Science Letters* 228 (1), 19–36.
- Palme, H., Jones, A., 2003. Solar system abundances of the elements. *Treatise on geochemistry* 1, 41–61.
- Parkinson, I., Hammond, S., James, R., Rogers, N., 2007. High-temperature lithium isotope fractionation : Insights from lithium isotope diffusion in magmatic systems. *Earth and Planetary Science Letters* 257 (3), 609–621.
- Penniston-Dorland, S., Bebout, G., Pogge von Strandmann, P., Elliott, T., Sorensen, S., 2011. Lithium and its isotopes as tracers of subduction zone fluids and metasomatic processes : Evidence from the Catalina Schist, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Penniston-Dorland, S. C., Sorensen, S. S., Ash, R. D., Khadke, S. V., 2010. Lithium isotopes as a tracer of fluids in a subduction zone mélange : Franciscan Complex, CA. *Earth and Planetary Science Letters* 292 (1), 181–190.

- Pistiner, J., Henderson, G., 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* 214 (1), 327–339.
- Pogge von Strandmann, P., Burton, K., James, R., van Calsteren, P., Gíslason, S., Mokadem, F., 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 251 (1), 134–147.
- Pogge von Strandmann, P., Burton, K., James, R., Van Calsteren, P., Gíslason, S., Sigfússon, B., 2008a. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 276 (1), 187–197.
- Pogge von Strandmann, P., Elliott, T., Marschall, H., Coath, C., Lai, Y., Jeffcoate, A., Ionov, D., 2011. Variations of Li and Mg isotope ratios in bulk chondrites and mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (18), 5247–5268.
- Pogge von Strandmann, P., James, R., van Calsteren, P., Gíslason, S., Burton, K., 2008b. Lithium, magnesium and uranium isotope behaviour in the estuarine environment of basaltic islands. *Earth and Planetary Science Letters* 274 (3), 462–471.
- Pogge von Strandmann, P., Jenkyns, H., 2012. Li isotope evidence for an enhanced hydrological cycle during OAE2. In : American Geophysical Union, Fall Meeting 2012.
- Pokrovsky, O., Schott, J., Dupré, B., 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in central siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (13), 3239–3260.
- Pokrovsky, O., Viers, J., Shirokova, L., Shevchenko, V., Filipov, A., Dupré, B., 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the severnaya dvina river and its tributary. *Chemical Geology* 273 (1), 136–149.
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Dupré, B., Chabaux, F., Gaillardet, J., Audry, S., Prokushkin, A. S., Shirokova, L. S., Kirpotin, S. N., Lapitsky, S. A., et al., 2012. Biogeochemistry of carbon, major and trace elements in watersheds of northern eurasia drained to the arctic ocean : The change of fluxes, sources and mechanisms under the climate warming prospective. *Comptes Rendus Geoscience*.
- Qiu, L., Rudnick, R., Ague, J., McDonough, W., 2011a. A lithium isotopic study of sub-greenschist to greenschist facies metamorphism in an accretionary prism, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters* 301 (1), 213–221.
- Qiu, L., Rudnick, R., McDonough, W., Bea, F., 2011b. The behavior of lithium in amphibolite-to granulite-facies rocks of the Ivrea–Verbano Zone, NW Italy. *Chemical Geology* 289 (1), 76–85.
- Qiu, L., Rudnick, R. L., McDonough, W. F., Merriman, R. J., 2009. Li and $\delta^7\text{Li}$ in mudrocks from the British Caledonides : Metamorphism and source influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (24), 7325–7340.
- Ronov, A.B., M. A. A. V. N. T., Korzina, G., 1970. Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. *Geochemistry international* 7, 75–102.
- Rudnick, R., Fountain, D., 1995. Nature and composition of the continental crust : a lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics* 33, 267–267.

- Rudnick, R., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* 3, 1–64.
- Rudnick, R., Tomascak, P., Njo, H., Gardner, L., 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chemical Geology* 212 (1), 45–57.
- Ryan, J., Langmuir, C., 1987. The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (6), 1727–1741.
- Ryan, J. G., Kyle, P. R., 2004. Lithium abundance and lithium isotope variations in mantle sources : insights from intraplate volcanic rocks from Ross Island and Marie Byrd Land (Antarctica) and other oceanic islands. *Chemical Geology* 212 (1), 125–142.
- Savenko, V., 2007. Chemical composition of sediment load carried by rivers. *Geochemistry International* 45 (8), 816–824.
- Scholz, F., Hensen, C., De Lange, G., Haeckel, M., Liebetrau, V., Meixner, A., Reitz, A., Romer, R., 2010. Lithium isotope geochemistry of marine pore waters—insights from cold seep fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (12), 3459–3475.
- Schuessler, J. A., Schoenberg, R., Sigmarsson, O., 2009. Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland—evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. *Chemical Geology* 258 (1), 78–91.
- Seitz, H., Brey, G., Zipfel, J., Ott, U., Weyer, S., Durali, S., Weinbruch, S., 2007. Lithium isotope composition of ordinary and carbonaceous chondrites, and differentiated planetary bodies : Bulk solar system and solar reservoirs. *Earth and Planetary Science Letters* 260 (3), 582–596.
- Seyfried, W., Janecky, D., Mottl, M., 1984. Alteration of the oceanic crust : implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (3), 557–569.
- Seyfried Jr, W., Chen, X., Chan, L., 1998. Trace element mobility and lithium isotope exchange during hydrothermal alteration of seafloor weathered basalt : an experimental study at 350 c, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (6), 949–960.
- Simons, K. K., Harlow, G. E., Brueckner, H. K., Goldstein, S. L., Sorensen, S. S., Hemming, N. G., Langmuir, C. H., 2010. Lithium isotopes in Guatemalan and Franciscan HP–LT rocks : Insights into the role of sediment-derived fluids during subduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (12), 3621–3641.
- Stallard, R., Edmond, J., 1983. Geochemistry of the amazon : 2. the influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research : Oceans* (1978–2012) 88 (C14), 9671–9688.
- Stoffyn-Egli, P., 1982. Conservative behaviour of dissolved lithium in estuarine waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 14 (5), 577–587.
- Stoffynegli, P., Mackenzie, F., 1984. Mass balance of dissolved lithium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (4), 859–872.

- Tang, Y., Zhang, H., Ying, J., 2010. A brief review of isotopically light Li—a feature of the enriched mantle? *International Geology Review* 52 (9), 964–976.
- Tardy, Y., Krempp, G., Trauth, N., 1972. Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (4), 397–412.
- Taylor, S., McLennan, S., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33 (2), 241–265.
- Teng, F., McDonough, W., Rudnick, R., Dalpé, C., Tomascak, P., Chappell, B., Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (20), 4167–4178.
- Teng, F., Rudnick, R., McDonough, W., Gao, S., Tomascak, P., Liu, Y., 2008. Lithium isotopic composition and concentration of the deep continental crust. *Chemical Geology* 255 (1), 47–59.
- Teng, F., Rudnick, R., McDonough, W., Wu, F., 2009. Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves : Further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust. *Chemical Geology* 262 (3), 370–379.
- Teng, F.-Z., McDonough, W. F., Rudnick, R. L., Wing, B. A., 2007. Limited lithium isotopic fractionation during progressive metamorphic dehydration in metapelites : a case study from the Onawa contact aureole, Maine. *Chemical geology* 239 (1), 1–12.
- Tipper, E., Calmels, D., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., Dubacq, B., 2012. Positive correlation between li and mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 333, 35–45.
- Tomascak, P., 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 55 (1), 153–195.
- Tomascak, P., Langmuir, C., le Roux, P., Shirey, S., 2008. Lithium isotopes in global mid-ocean ridge basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (6), 1626–1637.
- Tomascak, P., Tera, F., Helz, R., Walker, R., 1999. The absence of lithium isotope fractionation during basalt differentiation : new measurements by multicollector sector ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (6), 907–910.
- Ushikubo, T., Kita, N. T., Cavosie, A. J., Wilde, S. A., Rudnick, R. L., Valley, J. W., 2008. Lithium in Jack Hills zircons : Evidence for extensive weathering of Earth's earliest crust. *Earth and Planetary Science Letters* 272 (3), 666–676.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., et al., 2009. Chemical composition of suspended sediments in world rivers : new insights from a new database. *Science of the Total environment* 407 (2), 853–868.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (3), 780–792.

- Vigier, N., Gislason, S., Burton, K., Millot, R., Mokadem, F., 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 287 (3), 434–441.
- Vlastélic, I., Koga, K., Chauvel, C., Jacques, G., Télouk, P., 2009. Survival of lithium isotopic heterogeneities in the mantle supported by HIMU-lavas from Rurutu Island, Austral Chain. *Earth and Planetary Science Letters* 286 (3), 456–466.
- von Strandmann, P. A., Burton, K. W., James, R. H., van Calsteren, P., Gislason, S. R., 2010. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chemical Geology* 270 (1), 227–239.
- von Strandmann, P. A. P., Jenkyns, H. C., Woodfine, R. G., 2013. Lithium isotope evidence for enhanced weathering during oceanic anoxic event 2. *Nature Geoscience* 6 (8), 668–672.
- Weyer, S., Seitz, H., 2011. Coupled lithium-and iron isotope fractionation during magmatic differentiation. *Chemical Geology*.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., 2005. Lithium and boron isotopes in illite-smectite : the importance of crystal size. *Geochimica et cosmochimica acta* 69 (24), 5705–5716.
- Wimpenny, J., Gíslason, S. R., James, R. H., Gannoun, A., Pogge Von Strandmann, P. A., Burton, K. W., 2010a. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (18), 5259–5279.
- Wimpenny, J., James, R., Burton, K., Gannoun, A., Mokadem, F., Gíslason, S., 2010b. Glacial effects on weathering processes : New insights from the elemental and lithium isotopic composition of West Greenland rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 290 (3), 427–437.
- Zack, T., Tomascak, P., Rudnick, R., Dalpé, C., McDonough, W., 2003. Extremely light Li in orogenic eclogites : the role of isotope fractionation during dehydration in subducted oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* 208 (3), 279–290.
- Zhang, L., Chan, L., Gieskes, J., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from Ocean Drilling Program Sites 918 and 919, Irminger Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (14), 2437–2450.

Chapitre 3

La composition isotopique du lithium des sédiments de grands fleuves et implications sur le cannibalisme sédimentaire

Ce chapitre est rédigé en anglais sous forme d'article. Il se rapporte à l'étude des compositions isotopiques du lithium dans les profils verticaux de matières en suspension et les sables des grands fleuves (Mackenzie, Amazone et Gange-Brahmapoutre) et explore la question du cannibalisme crustal.

Lithium isotopes reveal the cannibalistic nature of modern continental weathering and erosion

Mathieu Dellinger^{a,b,*}, Jérôme Gaillardet^{a,*}, Julien Bouchez^c,
Damien Calmels^d, Valier Galy^e, Robert G. Hilton^f, Pascale Louvat^a, Christian France-
Lanord^g

^a Laboratoire de Géochimie et Cosmochimie, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu, 75238 Paris, France

^b GEOTOP, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

^c GFZ German Research Centre for Geosciences, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany.

^d Laboratoire de Géochimie des Iotopes Stables, Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), UMR 7154 CNRS, Université Paris Diderot, 1 rue Jussieu, 75238 Paris, France

^e Woods Hole Oceanographic Institution, Department of Marine Chemistry and Geochemistry, 360 Woods Hole Road, Woods Hole, Massachusetts 02543, USA.

^f Department of Geography, Durham University, Science Laboratories, South Road, Durham, DH1 3LE, UK.

^g Centre de Recherches Péetrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS), 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre les Nancy, France.

*Corresponding authors, equal contribution authors:
dellinger@ipgp.fr

Keywords: Lithium isotopes, Chemical weathering, Sedimentary recycling, Large Rivers

Abstract

The erosion of major mountain ranges is thought to be largely cannibalistic, through recycling of sediments that were deposited in the ocean or on the continents prior to mountain uplift. These sedimentary rocks were depleted in soluble cation during ancient erosion and weathering episodes. Therefore, their weathering is less efficient than that of igneous rocks in terms of dissolved cation release to the ocean and atmospheric CO₂ consumption. Despite this recognition, it has not been possible yet to quantify the amount of recycled material transported by rivers to the ocean. Here, we quantify the recycled component of the modern erosion flux using the Li isotope composition ($\delta^7\text{Li}$) in three of the largest Earth's river systems. We show that co-variation of $\delta^7\text{Li}$ with Li content and grain size in river sediments reflects the mixture of non-weathered bedrock, either of igneous or sedimentary origin, and of weathering products formed by the present-day weathering system. Based on a mixing model, we calculate that large rivers transport predominantly (>60%) particles sourced from sedimentary rocks and that most of the modern-day weathering products derive from recycled sedimentary lithologies already depleted in soluble cations. Consequently, we suggest that sedimentary cannibalism is likely to limit the CO₂ drawdown by silicate weathering in active mountain belts.

When water interacts with rocks at the Earth's surface, chemical reactions occur that neutralize the atmospheric acidity and transform rocks into dissolved chemical species and new minerals that accumulate in soils or are eroded and conveyed by rivers to sedimentary basins. These chemical weathering reactions have a major importance for the Earth's regulation. On geological time scales, they partly control the evolution of climate through the consumption of atmospheric carbon dioxide (1-4), shape the Earth's surface (5) and modify the composition of the continental crust (6-8). Geochemical mass budget investigations of river-borne material (dissolved and particulate) show that rivers not only transport sediments formed by present-day water-rock interactions but also rework material derived from sedimentary rocks, inherited from previous weathering episodes (9, 10). Moreover, the sedimentary record shows that the amount of sedimentary rocks

formed/deposited per unit of time exponentially decreases with age (in other words, old sedimentary rocks are rare), reflecting recycling of sedimentary material within the continental crust (11, 12). Recycling of cation-depleted sedimentary rocks must have had a potentially large impact on the long-term evolution of the Earth's atmosphere, since it reduces both the capacity of the Earth's crust to neutralize atmospheric acidity through time and the ecosystem cation availability. Despite this recognition, it has not been possible yet to quantify the amount of “new” versus “old” weathered material transported by rivers to the ocean.

Over the last decade, lithium (Li) isotopes have proven to be a powerful silicate weathering proxy because: (i) Li is mainly hosted in silicate minerals and not involved in biological processes (13), (ii) Li is mobile (i.e. is mostly solubilized from minerals) during water-rock interactions and (iii), Li isotopes are fractionated during chemical weathering (14, 15), with preferential incorporation of ^6Li in solid weathering products leaving the dissolved fraction enriched in ^7Li . So far, the studies reporting Li isotopes data in solid weathering materials have focused on soil systems (13, 16) or small rivers (17-20). Here we extend the use of Li isotope composition to sediments from large river depth-profile in order to disentangle the geochemical imprint of modern-day chemical weathering from that inherited during previous weathering episodes.

Sampling strategy

Large rivers integrate weathering and erosion processes over vast portions of the continental crust and therefore provide global information. Weathering and erosion produce solid particles with variable grain size, mineralogy and weathering intensity.

Sediments are naturally sorted within the river with the finest particles transported at the surface and the coarsest at the bottom of the river. To capture the whole spectrum of particles, we collected depth-profiles of suspended particulate matter (SPM) as well as river bed sediments (RBS) in various water-flow conditions using an optimized sampling procedure fully described elsewhere (Supporting Information and ref. (21, 22)).

We investigated the Amazon, Mackenzie and Ganges-Brahmaputra (G-B), three representative large-river systems that contribute 10-15% of the global suspended sediment flux to the ocean (5). The Amazon and Mackenzie rivers drain subduction ranges in which lithology is dominated by uplifted sedimentary rocks and magmatic belt igneous rocks (9, 23). By contrast, the G-B system which drains the Himalayas, the largest collision-accretion belt on Earth, is mostly underlain by high and low-grade metasedimentary rocks (24). The comparison of Mackenzie (arctic to subarctic climate) and Amazon rivers (tropical climate) offers the opportunity to examine the effect of climate under relatively similar geodynamic setting. The G-B system is characterized by very high erosion rates compared to the Amazon and Mackenzie rivers.

Li isotope signature in river sediments depth-profile and river bed sands

The three large river systems investigated appear strongly stratified for Li-isotope. The $\delta^7\text{Li}$ of analyzed SPM ranges from over -3.6‰ to $+1.5\text{‰}$ with no significant differences between the Amazon, Mackenzie and G-B river systems. Fine surface SPM samples have low $\delta^7\text{Li}$ values while coarse SPM from the bottom of the river profile have a heavier $\delta^7\text{Li}$ signature. We found similar $\delta^7\text{Li}$ and Li concentration ranges within a single depth-profile and the overall dataset. River bed sediments have systematically higher $\delta^7\text{Li}$

values compared to SPM, ranging between -2.0‰ and $+5.3\text{‰}$ thus confirming previous observations from small rivers (18, 19). Collectively, $\delta^7\text{Li}$ data define a similar mean $\delta^7\text{Li}$ value ($\pm 1\sigma$; $n=95$) and mean depth-integrated flux weighted $\delta^7\text{Li}$ of $-1\pm 2\text{‰}$, significantly lower than the mean value of riverine dissolved load (7, 14) calculated at $\delta^7\text{Li} = +23\text{‰}$. Each river sediment profile defines a hyperbolic correlation between the $\delta^7\text{Li}$ and the Al/Si ratio (Fig. 1). As this ratio is a grain size proxy (9, 22), Fig. (1) suggests that any river sediment sample taken on a river depth-profile can be described as a mixture between fine surface particles and coarse bottom sediment components.

We first focus on identifying the nature of the coarse component using Na/Al and $\delta^7\text{Li}$ vs Li/Al mixing diagrams (Fig. 2). All RBS plot along a negative trend (Fig. 2), with G-B bed sediments lying slightly below the overall trend. This negative relationship cannot be explained by progressive weathering of fresh bedrock – a process that should have led to a positive trend – and rather reflects a mixture between two components of distinct chemical and isotopic signatures. The end-member with high $\delta^7\text{Li}$ ($> +3.5\text{‰}$), high Na/Al (> 0.25) and low Li/Al ($< 0.45 \times 10^{-3}$) falls in the range of mantle-derived igneous rocks (26). The RBS samples from the Solimões, Ucayali, Liard and Slave rivers plot close to this end-member, which is consistent with the presence of igneous rocks in their sediment source areas (Andes and Rocky Mountains). The second end-member with high Li/Al ratio (up to 1.10^{-3}) and low $\delta^7\text{Li}$ (0 to -2‰) and low Na/Al ratio has a signature consistent with that of shales (27, 28). Shales are fine-grained sedimentary rocks enriched in Li compared to igneous rocks, a feature attributed by Holland (27) to the scavenging of seawater Li onto clays. This mixing interpretation is supported by petrological observations (29, 30), indicating that RBS contain mainly rock fragments, quartz and

heavy minerals. Alkali elements being virtually absent from quartz and heavy minerals (9, 31), the Li and Na budgets of RBS are mostly controlled by the nature of their lithic fragments, thus reflecting the composition of the unweathered or poorly weathered bedrock material. The RBS samples from the G-B lie slightly below the trend defined by Amazon and Mackenzie RBS (Fig. 2). This peculiarity may be the result of dehydration processes during metamorphism of the High Himalaya Crystalline (the dominant sedimentary source in the G-B (24)), which probably led to Li depletion without isotopic fractionation (32). Accordingly, the average chemical composition of the continental crust eroded from a given basin should lie between the three end-members (igneous, low and high-grade meta-sedimentary rocks) of the Fig. (2). Overall, the Li isotope composition in RBS clearly demonstrates the presence of a recycled meta-sedimentary component in the continental crust. This is consistent with the conclusions of ref. (10) inferred from the major elements in large river denudation products.

Suspended sediments from river depth-profiles generally plot below the bed sediments correlation defined by the Amazon and Mackenzie RBS (grey line) in the $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al diagram (Fig. 3a), and tend towards $\delta^7\text{Li}$ values lower than their corresponding RBS (down to -3.5‰). Each river profile defines a specific trend (represented by the arrows in Fig. 3a) with the lowest $\delta^7\text{Li}$ value systematically measured in surface sediments samples (Fig. 3a). As the dissolved load of the Amazon, Mackenzie and Ganges rivers is enriched in ^7Li (14, 23), the modern-day weathering processes are expected to produce a ^7Li -depleted reservoir. We thus hypothesize that river finest SPM likely represent this reservoir and that large river SPM are a mixture between unweathered bedrock materials with their corresponding contemporary weathering products (i.e. clays and Fe-Al oxides

from soils). The chemical and isotopic composition of the finest component can be estimated within errors as follows. Assuming that Na, usually not incorporated into secondary products, is the most mobile element during chemical weathering, we used the mixing diagrams Na/Al vs. Li/Al and $\delta^7\text{Li}$ vs Na/Li to extrapolate to Na=0 the Li/Al and $\delta^7\text{Li}$ values of a theoretical fully weathered component (Fig. S2 in SI). The chemical and isotopic composition of the finest component should then lie between that of the surface SPM samples, and the value extrapolated to Na = 0. The uncertainty allocated to Li/Al and $\delta^7\text{Li}$ values of the fine component in the following calculations takes into account this range.

To test the hypothesis of the ^6Li enrichment in fine sediments due to modern weathering processes, we represent in Fig. (3c) the weathering trends (grey dotted curves) expected from the transformation of igneous and sedimentary rocks into secondary minerals using a simple two-steps weathering model inspired from Vigier et al (17). The first step corresponds to bedrock dissolution with no isotope fractionation, and the second to formation of solid weathering products with a fractionation factor [$\alpha_{\text{product-dissolved}} = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{product}} / (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{dissolved}}$] of 0.985 ± 0.006 (1σ ; compiled value from literature, see Supporting Information (SI)). Classically, two extreme fractionation scenarios can be proposed (33): a "batch" model and a "Rayleigh" distillation model where the liquid phase is continuously removed from the system and hence cannot exchange with the solid formed once formed. Sensivity test shows that the difference between the two types of fractionation models does not lead to large isotopic differences (see SI).

The conundrum of Li enrichment in river sediments

The Beni River mostly draining sedimentary rocks depicts both ^7Li and Li depletion in the SPM along the depth-profile, which is entirely consistent with the two-step weathering model applied to a shale-type bedrock (Fig. 3). The Beni SPM depth-profile illustrates a mixture between coarse materials which composition is close to a shale-type bedrock and a ^6Li -enriched fine end-member corresponding to the modern-day shale weathering-product. Graphically, we estimate that the weathering model can reproduce the composition of this end-member provided that $70\pm 15\%$ of Li is incorporated into solid secondary products. In the Mackenzie watershed, SPM samples generally plot on or close to the RBS correlation between igneous rocks and shales such that their chemical and isotopic variability is mostly controlled by bedrock heterogeneity rather than modern weathering processes. This is entirely consistent with the very low degree of silicate weathering and low-temperature conditions in the Mackenzie watershed (23).

The other rivers (e.g. Solimoes or Liard) show a decrease of the SPM $\delta^7\text{Li}$ along the depth-profiles, associated with an increase of the Li/Al ratio (Fig. 3a). These observations could appear as a conundrum, given the soluble nature of Li. The two-step weathering model (Fig. 3c), allow us to interpret these depth-profiles as reflecting a mixing between a coarse, bedrock-like component and a fine component dominated by a mixture of present-day weathering products of both shale and igneous rocks with unweathered mechanically eroded sedimentary rocks particles. The geological context supports this interpretation, as these drainage areas are composed of mixed igneous and sedimentary lithologies. The Pastaza and Napo river systems are the most igneous-rock dominated tributaries from this study and their SPM, together with Li isotope data for rivers draining igneous rocks (13, 15, 17, 18), can be used to constrain the composition of the pure

igneous-derived weathering end-member (see SI). Overall, SPM transported at the surface of large rivers can be interpreted as a mixture of unweathered igneous and meta-sedimentary bedrock fragments, and their modern-day weathering products. The variation in $\delta^7\text{Li}$ of river sediments depth-profiles therefore records the weathering history of the continental crust over long period of time.

Proportion of modern-day versus inherited weathering products in river sediments

In order to estimate the proportions of “new” (modern-day weathering products) versus “old” material in river particulates, we designed a mixing model based on a set of mass budget equations using Na/Al, Li/Al and $\delta^7\text{Li}$. The Li isotope composition of suspended river sediments reflects a mixing of four end-members: igneous rocks, shale, and their associated weathering products for the Mackenzie and Amazon rivers (Fig. 3c); the high and low-grade metasedimentary rocks and their weathering products for the G-B river system. In addition, each river profile describes a mixture between a coarse and a fine sediment component. A model constituted of a set of 12 coupled mixing equations and 4 isotope fractionation equations can be written for each river. The first set of mixing equations applies to the coarse component. These equations are in the form:

$$\left(\frac{X}{Al}\right)_k = \sum_i \left(\frac{X}{Al}\right)_i \times \gamma_i(Al) \quad [1]$$

$$\delta^7\text{Li}_k = \sum_i \delta^7\text{Li}_i \times \left(\frac{\left(\frac{Li}{Al}\right)_i}{\left(\frac{Li}{Al}\right)_k}\right) \times \gamma_i(Al) \quad [2]$$

$$\sum_i \gamma_i(Al) = 1 \quad [3]$$

With $X = \text{Li}$ or Na , $k =$ coarse component, $\gamma_i =$ the proportion of Al in each mixing end-member, $i =$ igneous (I), shale (S) and/or high-grade metasedimentary rocks (HG) end-members respectively. In the Amazon and Mackenzie basins, the contribution of the metamorphic component is negligible because i) metamorphic rock outcrops are scarce in the sediment source area and ii) Mackenzie and Amazon river sands define simple relationships in Na/Al-Li/Al and $\delta^7\text{Li-Li/Al}$ diagrams (Fig. 2), compatible with a mixing between only two components (sedimentary and igneous rocks). In the G-B river system, the dominant source of suspended sediment is the HHC formation corresponding to high-grade metasedimentary rocks with the remaining sediments deriving from low-grade sedimentary rocks from the LH and TSS formations (22, 24, 25). Therefore, the two major types of eroded rocks are the high-grade and low-grade metasedimentary rock and the contribution of igneous rocks (like the leucogranites) can be neglected.

The second set of equations applies to the fine suspended sediment component. We use the same equations **1**, **2** and **3** with $k =$ fine component, $i =$ unweathered fine-grained shales (FGS), shale weathering products (SWP), igneous weathering products (IWP) and/or high-grade metasedimentary rocks weathering products (HGWP) for the Ganga. Here we neglect the contribution of unweathered igneous and high-grade metasedimentary rocks derived particles in the fine component. This is a valid approximation since mass-balance calculation using Na/Al ratio gives a maximum possible contribution of those components in the fine component of 7%. Finally, a third set of equation is constituted by the mixing equations applied to the river depth profiles. Each river sample taken along a depth profile results from the mixing of fine and coarse suspended particles. The model equation is applied to a single depth-integrated chemical

and isotope composition determined for each river following the method of ref. (21) and detailed in SI. The mixing equations are complemented by the equations of the fractionation model (detailed in SI). The whole list of equations constituting the mixing model is given in the SI. Because some of the parameters of the mixing model have a large uncertainty, these equations are solved by an inverse method that take into account the errors that exist for each parameter used in the model (see methods and SI for details).

Results of the inversion procedure and implications

The inversion procedure appears adapted to solve the overestimated set of equations and the mixing proportions of the model equations can be calculated with their associated errors. Results are summarized in the Fig. (4) and show that in large river systems, meta-sedimentary rock-derived particles dominate the erosion budget (more than 60%) compared to igneous rocks-derived sediments (less than 40%). This confirms the dominantly cannibalistic nature of the modern erosion cycle (11, 12). Today's erosion processes tend to mobilize predominantly sedimentary material. In addition, 30 to 50% of the large river sediment budget corresponds to sedimentary-sourced particles not affected by present-day weathering, which are simply recycled in the current erosion episode without undergoing significant chemical weathering. Two reasons can be invoked to explain this conclusion. First, sedimentary material has already been depleted in major cations by ancient weathering episodes. Second, sedimentary rocks in large basins are preferentially located in mountain ranges where steep slopes prevent them to undergo significant chemical weathering (weathering-limited regimes). Our study show that Contemporary chemical weathering products account for only 30-35% of the SPM

transported by the Mackenzie, G-B and Amazon River (relative uncertainty of $\pm 15\%$). Among them, the proportion of sedimentary rock-sourced, present-day weathering products is much more important than the proportion of secondary minerals produced by weathering of igneous rocks.

These conclusions have very important implications. They show that sediment recycling is a major geological process that should be taken into account in long-term global carbon cycle models (1-3). Because silicates minerals in meta-sedimentary rocks are depleted in base cations such as Ca and Mg, their weathering does not result in an efficient sink of atmospheric CO₂ when compared to the weathering of igneous rocks. This implies that the cannibalistic nature of continental erosion and weathering limits the capacity for atmospheric CO₂ consumption through increased silicate weathering of collisional mountain building. Consequently, cation-rich volcanic islands and basaltic provinces likely represent the most efficient geodynamic settings to regulate climate through chemical weathering (33). From this study, we anticipate that chemical weathering of continental crust has been, since its formation, less and less efficient in terms of cation production to soils and biosphere and in terms of atmospheric CO₂ consumption.

Methods

Sample collection

The novelty of our sampling approach is to take into account the variability of the suspended sediment concentration, grain size and geochemistry in the whole water column. This procedure has been presented and extensively discussed elsewhere (9, 23, 24). Briefly, suspended sediment samples were collected at different depths along vertical profiles using a 7 liters sampler similar to a horizontal Niskin type bottle. The sample set was completed by river sands grabbed at the bottom of the river and flood deposits sampled on river banks. In some cases, when depth-sampling was not possible, only surface suspended sediments and bed sands were collected.

Major, trace elements and Li isotope measurements

River-sediment samples were dried in the lab either at 50°C or by freeze drying, crushed in an agate mortar and their major and trace elements content were measured respectively by ICP-AES and ICP-MS by the SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, INSU facility, Vandoeuvre-les-Nancy, France, analytical details available on <http://helium.crpg.cnrs-nancy.fr/SARM>). Most of the lithium concentrations were measured by ICP-AES by the SARM with an analytical uncertainty of 5%. The Li content for the others samples were measured by ICP-AES in the Laboratory of "Géochimie des eaux" (IPGP, Paris) with an analytical uncertainty of 8%.

Lithium was separated from the matrix by ion-exchange chromatography using a method similar to ref. (21). A sample aliquot was loaded onto a column filled with 2.7 mL of AG50-X12 resin and the Li was eluted in HCl 0.2N. The 1 mL elution cuts immediately before and after the elution peaks were collected in several occasions to check for absence of Li. At least two Standard Reference Materials (BHVO-2, JB2, NASS-5, BCR-2) and one blank were systematically processed at each chemistry session to control the reliability of the separation. After the separation, the elution fraction containing Li (about 24 mL) is evaporated at a temperature of about 90°C and kept as a solid salt until the measurement session. Li isotope composition was measured using a MC-ICP-MS Neptune (Thermo Scientific, Bremen) at IPGP using an APEX desolvation system and at typical Li concentrations of 20-30 ppb. Each sample was successively measured 3 times within a standard-sample bracketing (SSB) sequence, yielding 5 $\delta^7\text{Li}$ values, from which an average value was derived. For each sample and bracketing standard, $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ratios were recorded for 12 cycles of 8 seconds each, with typical signals of 0.4 V/ppb. Background levels were recorded before each bracketing standard and each sample, and corrected for. The intensity of the background levels was no more than 0.5-1% of the sample intensity. The uptake time was 90 sec and the wash-time 4 min, resulting in a throughput rate of about 50 min/sample. The overall internal standard error of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ measurements of samples is typically between 0.05 and 0.15‰ ($\pm 2\sigma$). The long-term reproducibility of the measurement itself was checked by repeated measurements of the IRMM-016 ($\delta^7\text{Li} = +0.14\text{‰} \pm 0.24\text{‰}$, $\pm 2\sigma$, $n = 78$), and Li-SPEC ($\delta^7\text{Li} = +94.38\text{‰} \pm$

0.27‰, $\pm 2\sigma$, n = 69). The overall reproducibility of the procedure (including solid sample digestion and Li separation) was checked by repeated measurement of the basalt reference materials JB-2 ($\delta^7\text{Li} = +4.47\text{‰} \pm 0.53\text{‰}$, $\pm 2\sigma$, n = 30 separations and 15 digestions) and BHVO-2 ($\delta^7\text{Li} = +4.34\text{‰} \pm 0.41\text{‰}$, $\pm 2\sigma$, n = 6 digestions).

Inverse model

The model equations were solved by an inverse mathematical technique, particularly well-suited in the case of overestimated systems. In the inversion, there are no known and unknown parameters. All parameters have a mean value and an associated error (called the *a priori* parameters) that quantify our degree of knowledge. The least-known parameters (on which we have less information, hence the largest error bar) are the mixing proportions and the weathered end-members. The best-known parameters (with small error bar) are the chemical and isotopic ratios measured along the river depth profiles. A set *a priori* parameters and associated errors are imposed and the inversion algorithm tries to find a unique solution fitting all the imposed model equations. The inversion is successful (converges) when the algorithm finds a unique set of *a posteriori* parameters satisfying all model equations and improves the uncertainty on the least constrained parameters (see for example ref. (4)).

ACKNOWLEDGMENTS. This paper gained from a constructive review by Claude Hillaire-Marcel. Jean Louis Birck, Edward Tipper, Alkis Gourgiotis, Julien Moureau, Romain Millot and Nathalie Vigier are thanked for analytical assistance. MD benefited from a Canadian-French joint PhD grant. This study was funded by the CNRS-INSU program Syster. This is IPGP contribution XXX.

References

1. Berner RA, Lasaga AC, Garrels RM (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am J Sci* 283:641-683.
2. Walker JCG, Hays PB, Kasting JF (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J Geophys Res* 86:9776-9782.
3. Raymo ME, Ruddiman WF, Froelich PN (1988) Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16:649-653.
4. Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre CJ (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem Geol* 159:3-30.
5. Milliman JD, Farnsworth KL (2011) *River Discharge to the Coastal Ocean*. Cambridge University Press.
6. Rudnick RL (1995) Making continental crust. *Nature* 378:571-578.
7. Liu XM, Rudnick RL (2011) Constraints on continental crustal mass loss via chemical weathering using lithium and its isotopes. *Proc Natl Acad Sci USA*, 108:20873-20880.
8. Lee CTA, et al. (2008) Regulating continent growth and composition by chemical weathering. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105:4981-4986.
9. 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. *Geochem Geophys Geosyst* 12:Q03008.
10. Gaillardet J, Dupré B, Allègre CJ (1999) Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochim et Cosmochim Acta* 63:4037-4051.
11. Veizer J, Jansen SL (1979) Basement and Sedimentary Recycling and Continental Evolution. *J Geol* 341-370.
12. Veizer J, Jansen SL (1985) Basement and Sedimentary Recycling -2: Time dimension to global tectonics. *J Geol* 625-643.
13. Lemarchand E, Chabaux F, Vigier N, Millot R, Pierret M-C (2010) Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochim et Cosmochim Acta* 74:4612-4628.
14. Huh Y, Chan L-H, Zhang L, Edmond JM (1998) Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochim et Cosmochim Acta* 62:2039-2051.
15. Pistiner JS, Henderson GM (2003) Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth Planet Sci Lett.* 214:327-339.
16. Rudnick RL, Tomascak PB, Njo HB, Gardner LR (2004) Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem Geol* 212:45-57.
17. Vigier N, Gislason SR, Burton KW, Millot R, Mokadem F (2009) The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth Planet Sci Lett* 287:434-441.

18. von Strandmann, PAE, Burton KW, James RH, van Calsteren P, Gislason SR (2010) Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chem Geol* 270:227-239.
19. Kisakurek B, James RH, Harris NBW (2005) Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? *Earth Planet Sci Lett* 237:387-401.
20. Kisakurek BM, Widdowson RH, James RH (2004) Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chem Geol* 212:27-44.
21. Bouchez J, Lupker M, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L (2011) How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochim et Cosmochim Acta* 75: 6955-6970.
22. Lupker M, et al. (2011) A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments: Application to the Ganga basin. *J Geophys Res* 116(F4).
23. Millot R, Vigier N, Gaillardet J (2010) Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochim et Cosmochim Acta* 74:3897-3912.
24. Galy A, France-Lanord C (2001) Higher erosion rates in the Himalaya: Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology* 29:23-26.
25. Lupker M, et al. (2012) Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochim et Cosmochim Acta* 84:410.
26. Burton KW, Vigier N Lithium (2011) Isotopes as Tracers in Marine and Terrestrial Environments. In *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg.
27. Holland, HD (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press: Princeton.
28. Teng FZ, et al. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochim et Cosmochim Acta* 68:4167-4178.
29. Franzinelli E, Potter PE (1983). Petrology, chemistry, and texture of modern river sands, Amazon River system. *J Geol* 23-39.
30. Potter PE (1978) Petrology and Chemistry of Modern Big River Sands. *J Geol* 86:423-449
31. Vital H, Stattegger K (2000) Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. *Chem Geol* 168:151-168.
32. Penniston-Dorland SC, Bebout GE, Pogge von Strandmann PAE, Elliott T, Sorensen SS (2012) Lithium and its isotopes as tracers of subduction zone fluids and metasomatic processes: Evidence from the Catalina Schist, California, USA. *Geochim et Cosmochim Acta* 77:530-545.
33. Georg RB, Reynolds BC, West AJ, Burton KW, Halliday AN (2007) Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in Iceland. *Earth Planet Sci Lett* 261:476-490.
34. Dupré B, et al. (2003) Rivers, chemical weathering and Earth's climate. *C R Acad Sci* 335:1141-1160.

35. Condie KC (1993) Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem Geol* 104:1-37.
36. Gardner R, Walsh N (1996) Chemical weathering of metamorphic rocks from low elevations in the southern Himalaya. *Chem Geol* 127:161-176.

Figure captions

Fig. 1. Li isotope composition of river sediments as a function of Al/Si ratio as a proxy for grain size. Samples with low Al/Si (< 0.15) are river bed sands while high-Al/Si samples are suspended sediments. The green and orange dotted curves correspond to calculated mixing hyperbolas between coarse and fine sediments for the whole set of data. Each large river depth profile data are aligned along mixing hyperbolae not represented here.

Fig. 2. a. Na/Al and b. $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al ratio for the Amazon and Mackenzie tributaries and Ganges-Brahmaputra bed sediment samples. Lithium and Na content are normalized to the concentration of the insoluble element Al in order to correct for quartz and carbonate dilution effects (9). The Mackenzie and Amazon RBS data were fitted by a least-square mixing hyperbola (solid line, with grey error envelope being 95% confidence) corresponding to the binary mixture between igneous and sedimentary rock having similar ranges of composition as those defined in ref. (27, 35). End-members are, for the igneous rock component, $\text{Li/Al} \approx 0.30 \times 10^{-3}$, $\text{Na/Al} \approx 0.32$ and $\delta^7\text{Li} \approx +4.5\text{‰}$, and for the shale component $\text{Li/Al} \approx 0.95 \times 10^{-3}$, $\text{Na/Al} \approx 0.08$ and $\delta^7\text{Li} \approx -0.5\text{‰}$. High-grade metasedimentary rock end-member is defined by the trend and literature values from the literature (22, 32, 36).

Fig. 3. $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al ratio for the Amazon and Mackenzie tributaries and Ganges-Brahmaputra SPM and RBS samples. The arrows represent the sediment depth-profile trends (from the bottom to the surface of the water column) of the main river samples. b, Close-up on the sedimentary rocks-dominated river basins where the enrichment of ^6Li of particles is associated to a loss of Li. c, Conceptual model proposed to explain the $\delta^7\text{Li}$ of river sediments applied to the Beni and Solimões river depth profiles (yellow and green curves). In this diagram, mixtures between end-members are represented by hyperbola. The weathering end-members for the Amazon River are calculated assuming that 70% of Li is re-incorporated into secondary products of modern chemical weathering. The bold grey curves represent theoretical calculated Li isotopic composition of weathering products with an average isotope fractionation factor $\alpha_{\text{product-dissolved}} = 0.985$. The hexagons correspond to the finest component estimated for the river depth profiles. Each sample can be described as a mixing between the four bedrock and weathering end-members. This mixing model was solved using an inversion technique allowing uncertainties to be managed (See SI).

Fig. 4. Results of the mass-balance mixing model giving the proportion of Al-derived unweathered rock end-member (shales, igneous and high-grade metasediments) and of Al-derived modern weathering product end-members calculated by the inversion method for each river system. The red line separates the proportions of unweathered material from those of contemporaneous products of weathering.

Figure 1

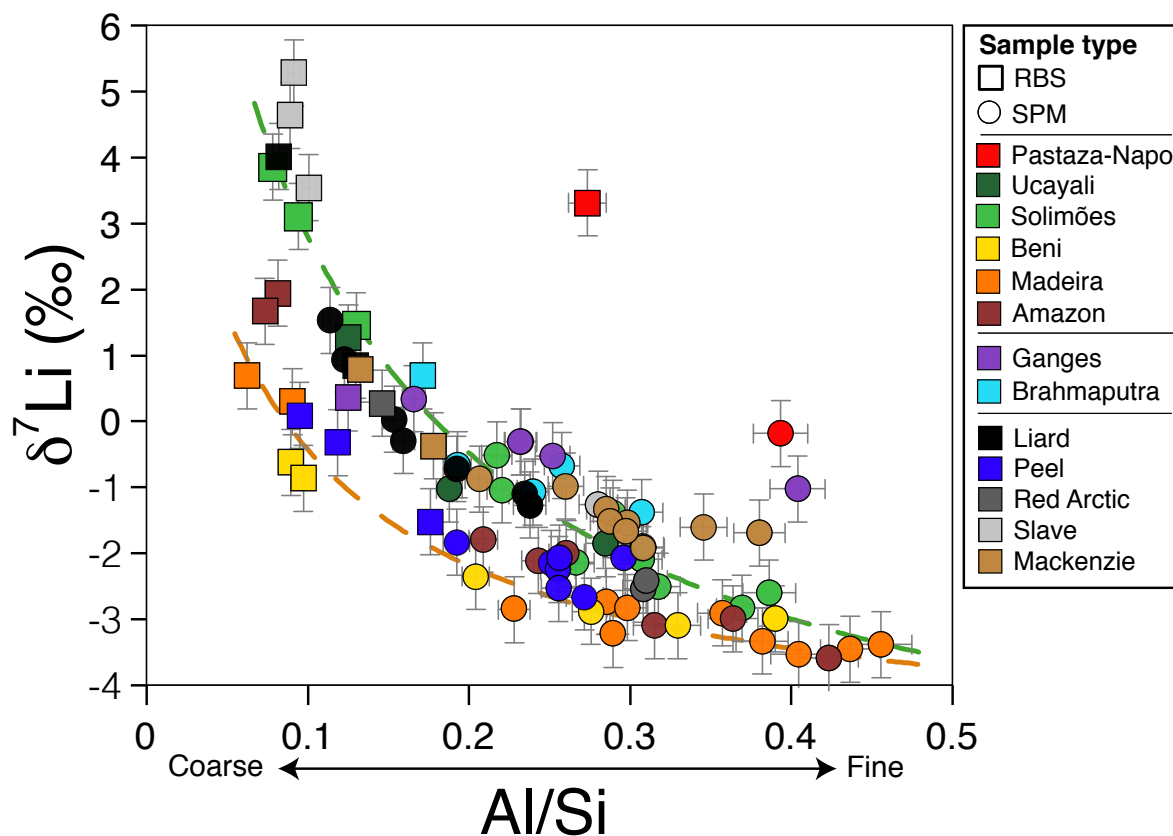


FIGURE 3.1 – Li isotope composition of river sediments as a function of Al/Si ratio as a proxy for grain size. Samples with low Al/Si (< 0.15) are river bed sands while high-Al/Si samples are suspended sediments. The green and orange dotted curves correspond to calculated mixing hyperbolae between coarse and fine sediments for the whole set of data. Each large river depth profile data are aligned along mixing hyperbolae not represented here.

Figure 2

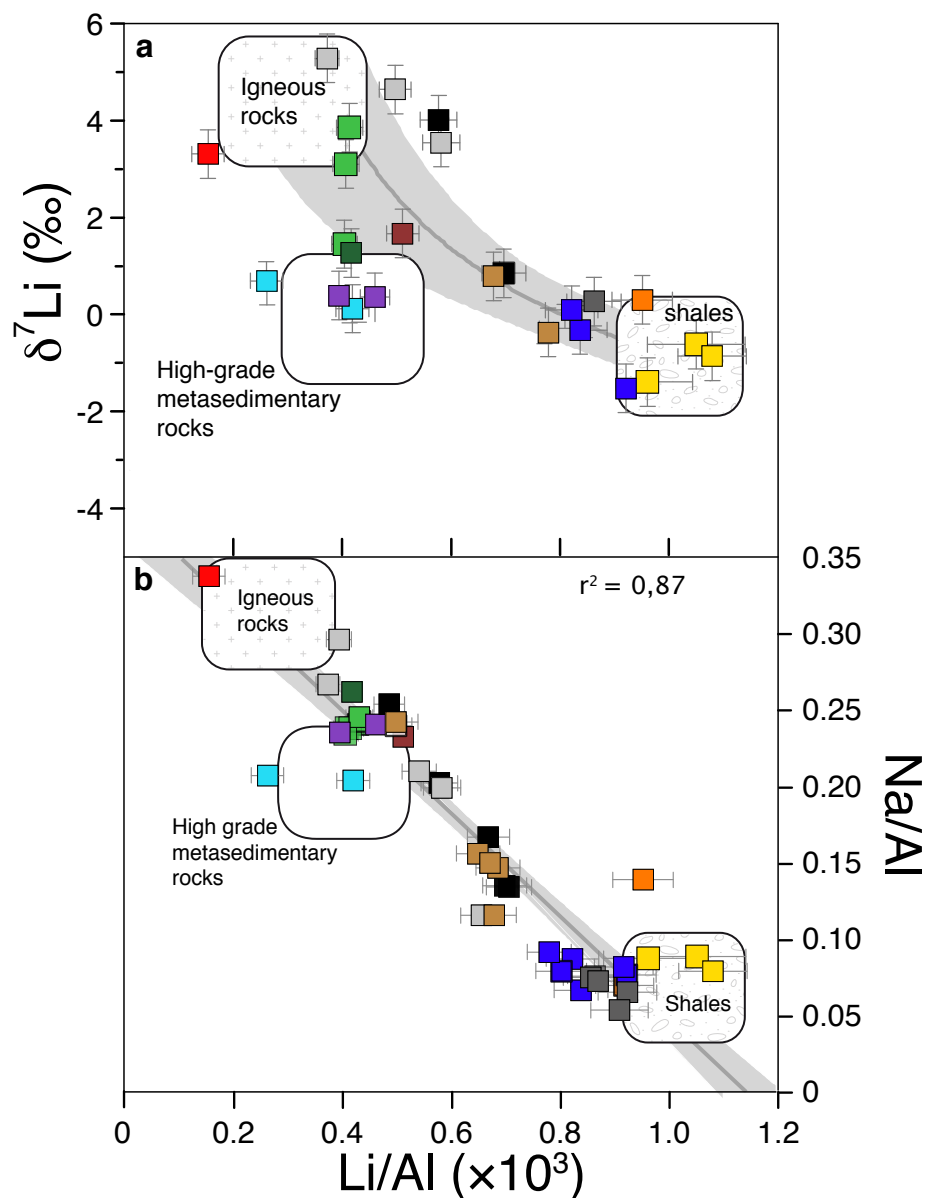


FIGURE 3.2 – a. Na/Al and b. $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al ratio for the Amazon and Mackenzie tributaries and Ganges-Brahmaputra bed sediment samples. Lithium and Na content are normalized to the concentration of the insoluble element Al in order to correct for quartz and carbonate dilution effects (9). The Mackenzie and Amazon RBS data were fitted by a least-square mixing hyperbola (solid line, with grey error envelope being 95% confidence) corresponding to the binary mixture between igneous and sedimentary rock having similar ranges of composition as those defined in ref. (27, 35). End-members are, for the igneous rock component, $\text{Li}/\text{Al} \approx 0.30 \times 10^{-3}$, $\text{Na}/\text{Al} \approx 0.32$ and $\delta^7\text{Li} \approx +4.5\text{‰}$, and for the shale component $\text{Li}/\text{Al} \approx 0.95 \times 10^{-3}$, $\text{Na}/\text{Al} \approx 0.08$ and $\delta^7\text{Li} \approx -0.5\text{‰}$. High-grade metasedimentary rock end-member is defined by the trend and literature values from the literature (22, 32, 36).

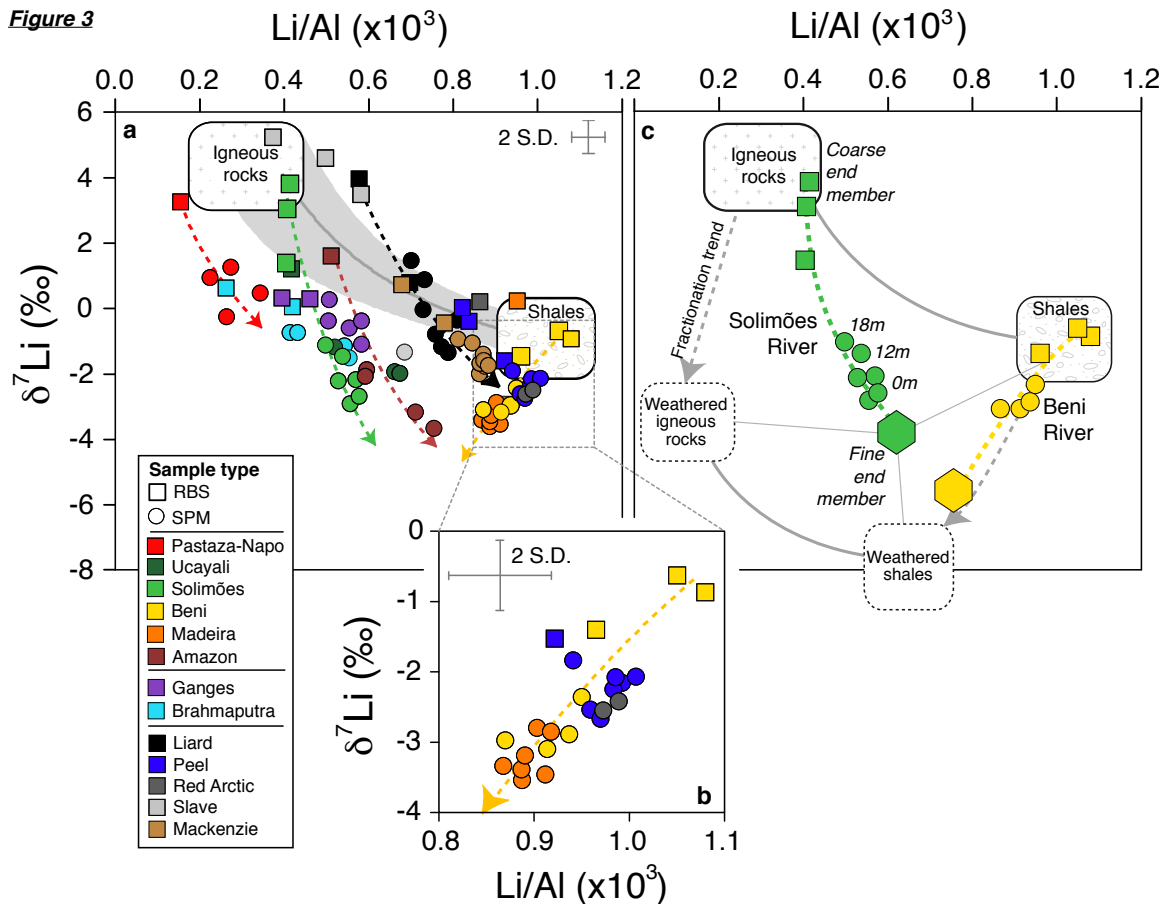


FIGURE 3.3 – $\delta^7\text{Li}$ vs. Li/Al ratio for the Amazon and Mackenzie tributaries and Ganges-Brahmaputra SPM and RBS samples. The arrows represent the sediment depth-profile trends (from the bottom to the surface of the water column) of the main river samples. b, Close-up on the sedimentary rocks-dominated river basins where the enrichment of ^6Li of particles is associated to a loss of Li. c, Conceptual model proposed to explain the $\delta^7\text{Li}$ of river sediments applied to the Beni and Solimões river depth profiles (yellow and green curves). In this diagram, mixtures between end-members are represented by hyperbola. The weathering end-members for the Amazon River are calculated assuming that 70% of Li is re-incorporated into secondary products of modern chemical weathering. The bold grey curves represent theoretical calculated Li isotopic composition of weathering products with an average isotope fractionation factor $\alpha_{\text{product-dissolved}} = 0.985$. The hexagons correspond to the finest component estimated for the river depth profiles. Each sample can be described as a mixing between the four bedrock and weathering end-members. This mixing model was solved using an inversion technique allowing uncertainties to be managed (See SI).

Figure 4

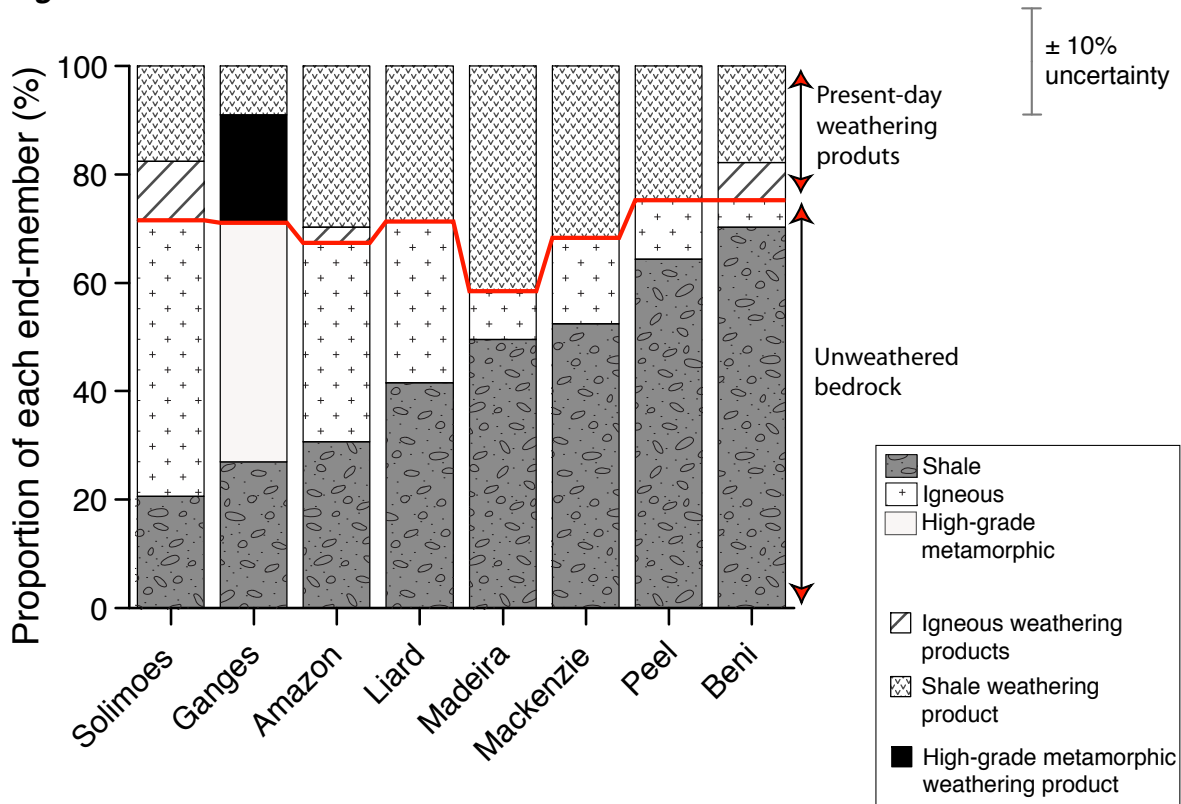


FIGURE 3.4 – Results of the mass-balance mixing model giving the proportion of Al-derived unweathered rock end-member (shales, igneous and high-grade metasediments) and of Al-derived modern weathering product end-members calculated by the inversion method for each river system. The red line separates the proportions of unweathered material from those of contemporaneous products of weathering.

SI Text

Studied area

Mackenzie River basin

The Mackenzie River basin is located in northwest Canada between latitudes 52°N and 68°N. It flows from south to north into the Arctic Ocean with a mean discharge at mouth of 9,700 m³/s and a mean depth-integrated sedimentary flux of 124 Mt/yr (1). Major tributaries are the Peace-Slave River system in the southern part of the Mackenzie basin, the Liard, the Peel and Red Arctic rivers in the northern part. Aside being one of the largest river basin in the world, the Mackenzie River presents specific interests because i) it is localized in the cold Arctic region with very low chemical weathering rates, ii) about 70% of its basin rocks are covered by sedimentary rocks, which combined with the low degree of chemical weathering, makes this basin ideal to study sedimentary recycling iii) it drains a relatively pristine area. Details about geology, climate and weathering rates can be found in ref. (2-4). Briefly, the Mackenzie River basin can be divided into three morphogeological units. In the west, the relief is high and outcropping rocks are essentially sedimentary rocks (shales, limestones) of the Canadian Cordillera. Some headwaters of the Liard and Slave basins drain intruded granitic rocks. The central part of the basin is composed of Mesozoic sedimentary rocks (essentially shales) and the eastern part of the basin is composed of weakly weathered, metamorphic rocks of the Canadian Shield, which contribution to the suspended sediment load is negligible. Major tributaries and mainstream were sampled during 3 consecutive years including high water stage (July 2009, September 2010 and June 2011) to capture the whole variability of the hydrological cycle.

Amazon River basin

The Amazon River is the largest river system on Earth with a mean discharge of 209,000 m³/s and a suspended sediment flux of about 1000 Mt/yr (5). Major tributaries in terms of suspended sediment flux are the Solimões River (55% of the total SPM flux) in the western part of the basin and the Madeira River in the south (45% of the total SPM flux) (5). The Andean cordillera (11% of the total Amazon river surface) is the major sediment source area with altitudes ranging from 400 m to 6700 m (6). The Andean part of the Madeira River is almost exclusively composed of uplifted Paleozoic to Tertiary sedimentary rocks while there is a significant proportion of arc-type igneous rocks (mainly andesite) in the Andean part of the Solimões River basin. The Beni River (tributary of the Madeira River) drains almost exclusively sedimentary rocks, while the Pastaza and Napo Rivers in the Solimões basin drain a significant proportion of igneous rocks. The Amazon River and tributaries were sampled at various depths during several field campaigns between 2005 and 2008 (7-9). Surface samples from the Beni River watershed were sampled in 2001 and are from ref. (10) Napo River samples are bed sediments sampled, sieved at 125µm and graciously provided by the German Research Centre (GFZ) (11).

Ganges-Brahmaputra basin

The Ganges-Brahmaputra (G-B) river system drains the Himalayan range and is characterized by high erosion rates with a mean suspended sediment flux of about 1000-2000 Mt/yr (12). The major G-B River morphogeological units are from north to south, the Tethyan Sedimentary Series (TSS) composed by low-grade marine sedimentary rocks; the High

Himalayan Crystalline (HHC) composed by high-grade metasedimentary rocks (Amphibolite to Granulite facies) with local leucogranite intrusions; the Lesser Himalaya (LH) formed mostly by low-grade sedimentary rocks and finally the Siwaliks in the Indo-Gangetic plain which correspond to neogene deposits uplifted by the Himalayan deformation front (12-14). Based on Sr and Nd isotopes ratio, about 80% of the river-sediments are assumed to be derived from the HHC and 20% from the LH (12). The Ganges and Brahmaputra rivers samples from this study are from field campaigns in 2008 by the CRPG (14) and from a field campaign in 1999 by the IPGP (only surface and bed sediments samples) (15).

Supplementary text

Definition of the bedrock endmembers

A. Shales

The chemical signature of the unweathered sedimentary rock end-member can be derived from the bedload composition of rivers draining only shale outcrops. This includes the Beni (Amazon basin), Peel, and Red Arctic rivers (Mackenzie basin) whose Li/Al, and $\delta^7\text{Li}$ range from 0.8 to 1.05, and from 0‰ to -2‰, respectively. In the literature, the term “shale” encompasses rock types with a large variability of chemical composition as a result of variable contribution between weathering products and primary minerals. The range of Li/Al values from Beni, Peel and Red Arctic bed sands is similar to the range of highest Li/Al values of the available shale data from literature (16-18), and close to the estimate of Holland (16) based on the analysis of more than 500 samples (mean Li/Al = $0.95 \pm 0.06 \times 10^{-3}$). Despite the important variability of shale Li isotope compositions in the literature, both the median and the mean $\delta^7\text{Li}$ of shales are $-0.5\% \pm 1.9\%$ (17-19). As a result we estimate the shale end-member having Li/Al = $1.0 \pm 0.2 \times 10^{-3}$, $\delta^7\text{Li} = -0.5 \pm 2\%$ and Na/Al = 0.06 ± 0.03 .

B. Igneous rocks

Igneous rocks in the Amazon basin have intermediate to felsic composition being mostly andesites (20-23) whereas in the Mackenzie igneous rocks are both intermediate composition and felsic with plutonic granitoids (24). Compiled global literature data for intermediate igneous rocks (andesite, basaltic andesite and dacite) have a median $\delta^7\text{Li}$ of $+4.8 \pm 1.4\%$ (1σ , n=32) (25-27), Li/Al of $0.15 \pm 0.11 \times 10^{-3}$ (1σ , n=2580) and Na/Al = 0.29 ± 0.08 (1σ , n=37882) (Georock database). Granitoid rocks have a median $\delta^7\text{Li}$ of $+2.0 \pm 2.2\%$ (1σ , n=117) and Li/Al of $0.34 \pm 0.32 \times 10^{-3}$ (1σ , n=107) (28). As a result we estimate the igneous rock end-member having an intermediate composition between andesitic and granitic rocks: Li/Al = $0.25 \pm 0.15 \times 10^{-3}$, $\delta^7\text{Li} = +3.5 \pm 2.0\%$ and Na/Al = 0.32 ± 0.05 .

C. High-grade metamorphic rocks

Major elements content of the high-grade metamorphic rocks of the Himalayas (HHC) are reported by ref. (12). To estimate the Li/Al and $\delta^7\text{Li}$ values for this end-member, we use data on gneiss rock samples from the Himalayas (29) and from the high grade Catalina Schist meta-sediments (30). This gives, for this end-member, Li/Al = $0.4 \pm 0.2 \times 10^{-3}$, $\delta^7\text{Li} = 0 \pm 2\%$ and Na/Al = 0.25 ± 0.05 . This isotopic value is in agreement with the mean $\delta^7\text{Li} = -0.9 \pm 1.2\%$ of RBS samples from small rivers draining only the HHC formation (31).

Characterization of the depth profile end-members.

The Li isotopic composition and Li content of suspended sediment vary with river depth. Examples of Li and Li/Al profiles with depth are shown in Fig. (S1). In mixing diagrams of Li/Al, Na/Al and $\delta^7\text{Li}$, each river depth-profile defines a mixing trend between a river-bottom coarse end-member and a river-surface fine end-member. The coarse end-member

composition corresponds to the mean of all the RBS samples measured for each river. The fine end-member estimation is described in the main text and in the Fig. (S2).

Depth integrated mean chemical and isotopic composition for each river is calculated following the method described in ref. (9). First, the correlation between the D_{90} (a grain size parameter) and the Al/Si ratio is used to calculate the Al/Si ratio in throughout each river cross-section. Then, the chemical concentration and Li isotope ratio in the whole cross-section are computed using correlations of chemical elements and isotope ratio with the Al/Si ratio. Finally, depth-integrated chemical fluxes are calculated using ADCP water velocity data and suspended sediment concentrations. Depth-integrated suspended sediments concentrations are obtained by dividing the depth-integrated chemical flux by the depth-integrated sediments fluxes. The uncertainties on the depth-integrated chemical ratios (Li/Al and Na/Al) and Li isotope composition are estimated to be 15-20%.

Characterization of the modern-day weathering end-members.

The weathering end-member of the shale lithology can be relatively well constrained using the Beni river system, essentially dominated by clastic sedimentary rocks. The Beni is a relatively simple monolithological watershed where the finest component of the depth profiles corresponds to the weathering end-member. The Na-based extrapolation method exposed above leads to the following values of $\text{Li/Al} = 0.71 \pm 0.16 \times 10^{-3}$ and $\delta^7\text{Li} = -7 \pm 4\text{‰}$. These values are consistent with the isotope fractionation model provided if F_{Li} is $70 \pm 15\%$ (depending on which model, steady state or Rayleigh distillation is applied). For the Mackenzie River, the low degree of weathering of Peel and Red Arctic river sediments precludes to use them to constrain the shale weathering end-member. Nevertheless, two recent studies (3, 4) on the Mackenzie River dissolved load have reported F_{Li} values of $85 \pm 5\%$ and $70 \pm 10\%$ for the main tributaries respectively. Thus we estimate the F_{Li} value for the Mackenzie River basin to be $75 \pm 15\%$. The composition of the shale weathering end-member in the Mackenzie River basin is thus chosen at $\text{Li/Al} = 0.7 \pm 0.2 \times 10^{-3}$, $\delta^7\text{Li} = -6 \pm 5\text{‰}$.

The igneous weathering products can be constrained using both literature data and the above fractionation model. Minimal values of $\delta^7\text{Li}$ literature data associated to chemical weathering of igneous rocks covering a large range of weathering regime are -0.8‰ and -6.8‰ for the Liberty Hill granite (34), -0.4‰ for Hawaii basalt (35), -0.6‰ for Iceland rivers (36), -1.1‰ for the Strengbach river basin (37) and -5.5‰ for Bidar laterite profile in India (38). Using the F_{Li} deduced from the shale weathering end-member in the Amazon and Mackenzie river basin (thus assuming, to a first order, that F_{Li} does not depend upon lithology), we calculate that the igneous rock weathering products has a $\delta^7\text{Li} = -4 \pm 4\text{‰}$ and $\text{Li/Al} = 0.2 \pm 0.2 \times 10^{-3}$, in the range reported for soil and river sediment analyses.

To estimate the composition of the high-grade metasedimentary rocks weathering products, we use the mean Li/Al value of Himalayan soil samples developed on the HHC high-grade metamorphic rocks, $0.33 \pm 0.05 \times 10^{-3}$ (1σ) from the study of ref. (29). When normalized to the mean Li/Al of the HHC rocks, it gives a F_{Li} value of 0.71 ± 0.23 . Injecting this F_{Li} value in the isotope fractionation model, the $\delta^7\text{Li}$ of the high-grade metasedimentary rock end-member is estimated to be $-5 \pm 6\text{‰}$.

Li isotope fractionation model.

The « batch » and « rayleigh distillation » weathering scenarios correspond respectively to equations S1 and S2:

Batch model:

$$\delta^7 Li_{product} = \delta^7 Li_{rock} + 1000 \times (1 - F_{Li}) \times \ln(\alpha_{product-dissolved}) \quad (S1)$$

Rayleigh distillation model:

$$\delta^7 Li_{product} = \left(\left(\frac{\delta^7 Li_{rock}}{1000} + 1 \right) \times \left(\frac{(1 - F_{Li})^{\alpha_{product-dissolved}} - 1}{F_{Li}} \right) - 1 \right) \times 1000 \quad (S2)$$

where $\delta^7 Li_{dissolved}$, $\delta^7 Li_{product}$, $\delta^7 Li_{rock}$ are the Li isotope compositions of the solution, of secondary weathering products and of the initial rock respectively and F_{Li} is the fraction of Li removed from solution (i.e. incorporated into weathering products during their precipitation). Assuming that dissolved Al concentration is zero, $F_{Li} = (Li/Al)_{product} / (Li/Al)_{rock}$. Normalization to Al has the advantage to correct Li concentration in sediments for dilution by quartz, carbonate or organic matter. Sensivity test shows that for the range of F_{Li} and $\alpha_{product-dissolved}$ considered here, the difference between the two type of fractionation models does not lead to isotopic differences larger that 4‰.

Mixing model and the inversion procedure.

The Li isotope composition of suspended river sediments reflects a mixing of four end-members: igneous rocks, shale, and their associated weathering products for Mackenzie and Amazon rivers; the high and low-grade metasedimentary rocks and their weathering product for the G-B river system. In addition, each river profile describes a mixture between a coarse and a fine sediment end-member. A model constituted of a set of 12 coupled mixing equations and 4 isotope fractionation equations can be written.

The first set of mixing equations applies to the river coarse end-member. These 4 equations are in the form:

$$\left(\frac{X}{Al} \right)_{coarse} = \sum_i \left(\frac{X}{Al} \right)_i \times \gamma_i(Al) \quad (S3, S4)$$

$$\delta^7 Li_{coarse} = \sum_i \delta^7 Li_i \times \left(\frac{(Li/Al)_i}{(Li/Al)_{coarse}} \right) \times \gamma_i(Al) \quad (S5)$$

with γ_i = the proportion of Al in each mixing endmember, i = igneous (I) or shale (S) and/or high-grade metasedimentary rocks (HG) endmembers respectively and $X = Li$ or Na . In the Amazon and Mackenzie basins, the contribution of the metamorphic component is negligible because i) metamorphic rock outcrops are scarce in the sediment source area and ii) Mackenzie and Amazon river sands define simple relationships in $Na/Al-Li/Al$ and $\delta^7 Li-Li/Al$

diagrams (Fig. 2), compatible with a mixing between only two components (sedimentary and igneous rocks). In the G-B river system, the dominant source of suspended sediment is the HHC formation corresponding to high-grade metasedimentary rocks with the remaining sediments deriving from low-grade sedimentary rocks from the LH and TSS formations (12). Therefore, the two major type of eroded rocks are the the high-grade and low-grade metasedimentary rock and the contribution of igneous rocks (like the leucogranites) can be neglected. Mass conservation implies:

$$\sum_i \gamma_i(Al) = 1 \quad (\text{S6})$$

The second set of equations applies to the river suspended sediment fine end-member. They are in the form:

$$\left(\frac{X}{Al}\right)_{coarse} = \sum_i \left(\frac{X}{Al}\right)_i \times \gamma_i(Al) \quad (\text{S7, S8})$$

$$\delta^7 Li_{coarse} = \sum_i \delta^7 Li_i \times \left(\frac{\left(\frac{Li}{Al}\right)_i}{\left(\frac{Li}{Al}\right)_{coarse}}\right) \times \gamma_i(Al) \quad (\text{S9})$$

With j = unweathered fine-grained shales (FGS), shale weathering products (SWP), igneous weathering products (IWP) and/or high-grade metasedimentary rocks weathering products (HGWP), X = Li or Na. Mass balance calculation using the Na/Al ratio can be used to estimate that the contribution of the unweathered igneous and high-grade metasedimentary rocks to the fine end-member is low (7% maximum). To simplify the calculation, we choose to neglect this contribution in the fine end-member mixing equation. Mass conservation implies that:

$$\sum_i \gamma_i(Al) = 1 \quad (\text{S10})$$

A third set of equation is constituted by the mixing equations applied to the river depth profiles. Each river sample taken along a depth profile results from the mixing of fine and coarse suspended particles. We thus write that, for X being Na or Li,

$$\left(\frac{X}{Al}\right)_{depth-integrated} = \left(\frac{X}{Al}\right)_{coarse} \times \gamma_{coarse}(Al) + \left(\frac{X}{Al}\right)_{fine} \times \gamma_{fine}(Al) \quad (S11)$$

$$\begin{aligned} \delta^7 Li_{depth-integrated} &= \delta^7 Li_{coarse} \times \left(\frac{\left(\frac{Li}{Al}\right)_{coarse}}{\left(\frac{Li}{Al}\right)_{depth-integrated}} \right) \times \gamma_{coarse}(Al) \\ &+ \delta^7 Li_{fine} \times \left(\frac{\left(\frac{Li}{Al}\right)_{fine}}{\left(\frac{Li}{Al}\right)_{depth-integrated}} \right) \times \gamma_{fine}(Al) \end{aligned} \quad (S12)$$

Where the subscripts coarse and fine denote the coarse and fine end-members respectively. γ_{coarse} and γ_{fine} are the proportion of Al in the coarse and fine end-members respectively. Mass conservation implies that:

$$\gamma_{coarse}(Al) + \gamma_{fine}(Al) = 1 \quad (S13)$$

The mixing equations are complemented by the equations of the fractionation model detailed above (equations S1 and S2). These equations constrain the Li isotopic composition of the weathering product end-members for each rock type, by using the Rayleigh and/or batch model and an isotope fractionation factor of 0.985 (± 0.006).

Finally a mass budget equation can be written that relate all the above-defined mixing proportions. For the Amazon and Mackenzie rivers, it gives:

$$\gamma_S(Al)\gamma_{coarse}(Al) + \gamma_{FGS}(Al)\gamma_{fine}(Al) + \gamma_{SWP}(Al)\gamma_{fine}(Al) + \gamma_I(Al)\gamma_{coarse}(Al) + \gamma_{IWP}(Al)\gamma_{fine}(Al) = 1 \quad (S14)$$

In all cases, the inversion procedure was able to find a solution, ie a set of a posteriori parameters fitting all the model equations. The gain of information was the most important on the mixing parameters $\gamma(Al)$. These proportions are relative to Al and not exactly mass proportions. However, given that Al concentration is not very different between sediments and parent bedrocks, the γ can be considered, within errors, as mass proportions of the different reservoirs. A priori and posteriori parameters are given in table S4-S5. The inversion was run using the two extreme scenarios (batch and Rayleigh fractionation model). The inversion gives relatively similar mixing proportion between the batch and the Rayleigh fractionation model.

Tables captions:

Table S1: Chemical and Li isotope data for the Mackenzie Rivers.

Table S2: Chemical and Li isotope data for the Amazon Rivers.

Table S3: Chemical and Li isotope data for the G-B Rivers.

Table S4: A priori and a posteriori values and errors for the parameters used in the inversion model.

Table S5: A priori and a posteriori mixing proportions and errors calculated the mixing-model inversion. “Tot. Sed. Rocks” and “Tot. Ign. Rocks” represent the total depth-integrated fraction of Sedimentary and igneous rocks transported by river-sediments. “Bedrock” and “Weathering prod.” represent respectively the total depth-integrated fraction of unweathered bedrock and modern-day weathering products transported by river-sediments.

References and Notes:

1. Carson MA, Jasper JN, Conly FM (1998) Magnitude and Sources of Sediment Input to the Mackenzie Delta, Northwest Territories, 1974-94. *Arctic* 116-124.
2. Millot R, Gaillardet J, Dupré B, Allègre CJ (2003) Northern latitude chemical weathering rates: clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:1305-1329.
3. Millot R, Vigier N, Gaillardet J (2010) Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:3897-3912.
4. Tipper ET, et al. (2012) Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 333–334:35-45.
5. Wittmann H, et al. (2011) Sediment production and delivery in the Amazon River basin quantified by in situ-produced cosmogenic nuclides and recent river loads. *Geological Society of America Bulletin* 123:934-950.
6. Moquet J-S, et al. (2011) Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology* 287:1-26.

Chapitre 3. La composition isotopique du lithium des sédiments de grands fleuves et les implications sur le cannibalisme sédimentaire

7. 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. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 12:Q03008.
8. Bouchez J, et al. (2012) Floodplains of large rivers: Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology* 332–333:166-184.
9. Bouchez J, Lupker M, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L (2011) How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75:6955-6970.
10. Dosseto A, Bourdon B, Gaillardet J, Allègre CJ, Filizola N (2006) Time scale and conditions of weathering under tropical climate: Study of the Amazon basin with U-series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:71-89.
11. Wittmann H, et al. (2011) Sediment production and transport from in situ-produced cosmogenic ^{10}Be and river loads in the Napo River basin, an upper Amazon tributary of Ecuador and Peru. *Journal of South American Earth Sciences* 31:45-53.
12. Galy A, France-Lanord C (2001) Higher erosion rates in the Himalaya: Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology* 29:23-26.
13. Galy A, France-Lanord C (1999) Weathering processes in the Ganges–Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology* 159:31-60.
14. Lupker M, et al. (2012) Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84:410-432.
15. Gaillardet J, Dupré B, Louvat P, Allègre CJ (1999) Global silicate weathering and CO_2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159:3-30.
16. Holland HD (1984) *The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans* (Princeton University Press, Princeton, NJ).
17. Qiu L, Rudnick RL, McDonough WF, Merriman RJ (2009) Li and $\delta^7\text{Li}$ in mudrocks from the British Caledonides: Metamorphism and source influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73:7325-7340.
18. Teng FZ, et al. (2004) Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:4167-4178.
19. Qiu L, Rudnick RL, Ague JJ, McDonough WF (2011) A lithium isotopic study of sub-greenschist to greenschist facies metamorphism in an accretionary prism, New Zealand. *Earth and Planetary Science Letters* 301:213-221.
20. Basu AR, Sharma M, DeCelles PG (1990) Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry of Amazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru: implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters* 100:1-17.
21. Schiano P, Monzier M, Eissen JP, Martin H, Koga K (2010) Simple mixing as the major control of the evolution of volcanic suites in the Ecuadorian Andes. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 160:297-312.
22. Bryant JA, Yogodzinski GM, Hall ML, L. LJ, Bailey DG (2006) Geochemical Constraints on the Origin of Volcanic Rocks from the Andean Northern Volcanic Zone, Ecuador. *Journal of Petrology* 47:1147-1175.
23. Mamani M, Wörner G, Sempere T (2010) Geochemical variations in igneous rocks of the Central Andean orocline (13°S to 18°S): Tracing crustal thickening and magma generation through time and space. *Geological Society of America Bulletin* 122:162-182.
24. Driver LA, Creaser RA, Chacko T, Erdmer P (2000) Petrogenesis of the Cretaceous Cassiar batholith, Yukon–British Columbia, Canada: Implications for magmatism in

- the North American Cordilleran Interior. *Geological Society of America Bulletin* 112:1119-1133.
25. Halama R, Savov I, Rudnick R, McDonough W (2009) Insights into Li and Li isotope cycling and sub-arc metasomatism from veined mantle xenoliths, Kamchatka. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 158:197-222.
 26. Magna T, Wiechert U, Grove TL, Halliday AN (2006) Lithium isotope fractionation in the southern Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters* 250:428-443.
 27. Schuessler JA, Schoenberg R, Sigmarsson O (2009) Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland - Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. *Chemical Geology* 258:78-91.
 28. Teng F-Z, Rudnick RL, McDonough WF, Wu F-Y (2009) Lithium isotopic systematics of A-type granites and their mafic enclaves: Further constraints on the Li isotopic composition of the continental crust. *Chemical Geology* 262:370-379.
 29. Gardner R, Walsh N (1996) Chemical weathering of metamorphic rocks from low elevations in the southern Himalaya. *Chemical Geology* 127:161-176.
 30. Penniston-Dorland SC, Bebout GE, Pogge von Strandmann PAE, Elliott T, Sorensen SS (2012) Lithium and its isotopes as tracers of subduction zone fluids and metasomatic processes: Evidence from the Catalina Schist, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77:530-545.
 31. Kisakurek B, James RH, Harris NBW (2005) Li and $\delta^7\text{Li}$ in Himalayan rivers: Proxies for silicate weathering? *Earth and Planetary Science Letters* 237:387-401.
 32. Georg RB, Reynolds BC, West AJ, Burton KW, Halliday AN (2007) Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 261:476-490.
 33. Vigier N, Gislason SR, Burton KW, Millot R, Mokadem F (2009) The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 287:434-441.
 34. Rudnick RL, Tomascak PB, Njo HB, Gardner LR (2004) Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chemical Geology* 212:45-57.
 35. Huh Y, Chan L-H, Chadwick OA (2004) Behavior of lithium and its isotopes during weathering of Hawaiian basalt. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 5:Q09002.
 36. Pogge von Strandmann PAE, et al. (2006) Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 251:134-147.
 37. Lemarchand E, Chabaux F, Vigier N, Millot R, Pierret M-C (2010) Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (Strengbach, Vosges Mountains, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74:4612-4628.
 38. Kisakürek B, Widdowson M, James RH (2004) Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. *Chemical Geology* 212:27-44.

Figures captions:

Fig. S1: Profiles of Li isotope composition and Li/Al ratio versus depth for the Liard River in July 2009 (high water stage) and September 2010 (low water stage).

Fig. S2: (A) Li/Al vs Na/Al ratio and (B) $d^7\text{Li}$ vs. Na/Li for the Beni and Solimoes rivers depth-profile. These diagrams are used to estimate the composition of the fine end-member between the surface SPM composition and a purely weathered component with no Na.

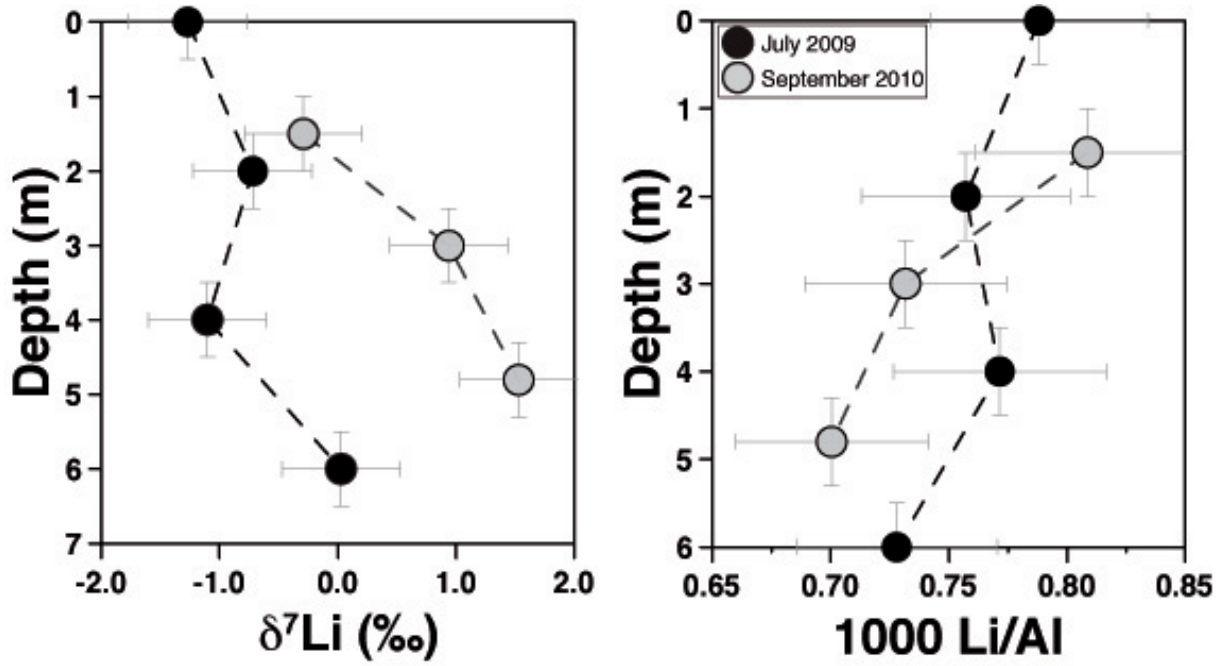


FIGURE 3.5

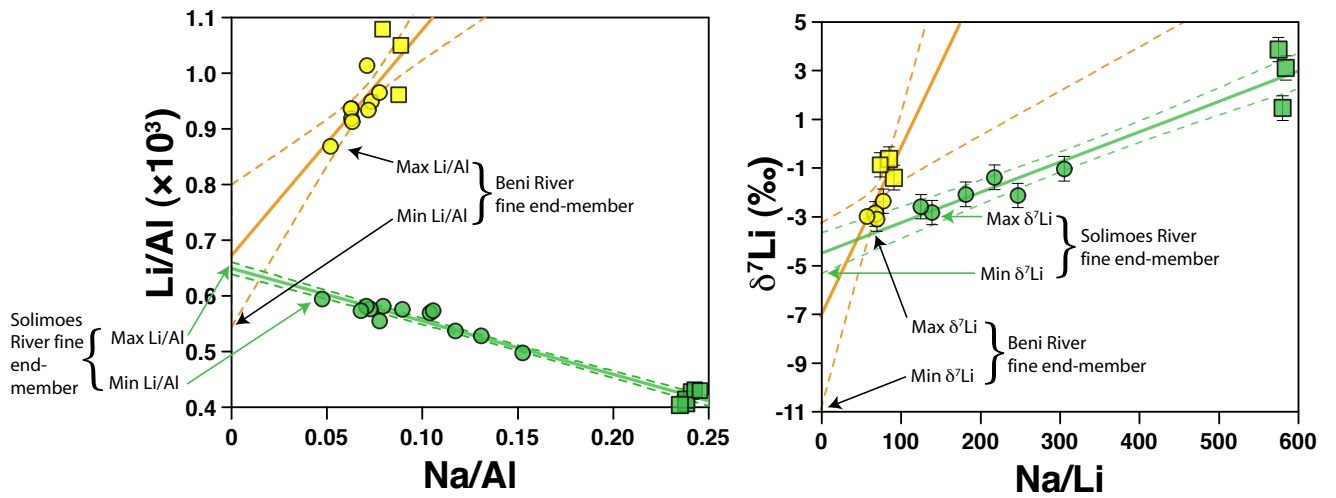


FIGURE 3.6

Chapitre 3. La composition isotopique du lithium des sédiments de grands fleuves et les implications sur le cannibalisme sédimentaire

Rayleigh fractionation model	Beni River		Madeira River		Solimoes River		Amazon River	
	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori
$\delta^7\text{Li}$ fine	-7.00 ± 4.00	-5.47 ± 2.36	-4.65 ± 0.95	-4.71 ± 0.82	-3.80 ± 0.80	-3.77 ± 0.75	-4.10 ± 0.40	-4.07 ± 0.39
$\delta^7\text{Li}$ coarse	-0.80 ± 0.60	-0.79 ± 0.54	0.50 ± 0.60	0.29 ± 0.54	3.50 ± 1.00	2.90 ± 0.81	1.80 ± 0.50	1.70 ± 0.47
$\delta^7\text{Li}$ Shale	-0.50 ± 2.00	-0.86 ± 0.56	-0.50 ± 2.00	-0.00 ± 0.62	-0.50 ± 2.00	0.42 ± 1.60	-0.50 ± 2.00	0.17 ± 1.26
$\delta^7\text{Li}$ SWP	-7.00 ± 4.00	-8.57 ± 2.40	-7.00 ± 4.00	-8.67 ± 2.30	-7.00 ± 4.00	-7.66 ± 2.51	-7.00 ± 4.00	-7.77 ± 2.39
$\delta^7\text{Li}$ Igneous	3.50 ± 2.00	3.47 ± 1.88	3.50 ± 2.00	3.71 ± 1.86	3.50 ± 2.00	4.72 ± 1.55	3.50 ± 2.00	4.15 ± 1.63
$\delta^7\text{Li}$ IWP	-4.00 ± 4.00	-4.03 ± 2.91	-4.00 ± 4.00	-4.40 ± 2.92	-4.00 ± 4.00	-3.59 ± 2.95	-4.00 ± 4.00	-3.99 ± 2.99
Li/Al ($\times 10^3$) fine	0.71 ± 0.16	0.71 ± 0.13	0.87 ± 0.05	0.87 ± 0.04	0.62 ± 0.05	0.62 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.80 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) coarse	1.07 ± 0.07	1.05 ± 0.06	0.95 ± 0.07	0.93 ± 0.06	0.41 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.50 ± 0.05	0.50 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) Shale	1.05 ± 0.10	1.11 ± 0.08	1.05 ± 0.10	1.10 ± 0.07	1.00 ± 0.20	0.96 ± 0.16	1.00 ± 0.20	1.03 ± 0.15
Li/Al ($\times 10^3$) SWP	0.71 ± 0.16	0.76 ± 0.11	0.65 ± 0.15	0.74 ± 0.08	0.65 ± 0.15	0.67 ± 0.11	0.71 ± 0.16	0.73 ± 0.12
Li/Al ($\times 10^3$) Igneous	0.25 ± 0.15	0.27 ± 0.13	0.30 ± 0.15	0.32 ± 0.13	0.25 ± 0.15	0.29 ± 0.08	0.25 ± 0.15	0.28 ± 0.10
Li/Al ($\times 10^3$) IGW	0.20 ± 0.20	0.19 ± 0.10	0.20 ± 0.20	0.23 ± 0.10	0.20 ± 0.20	0.20 ± 0.07	0.20 ± 0.20	0.19 ± 0.08
Na/Al fine	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01
Na/Al coarse	0.09 ± 0.03	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Na/Al Shale	0.06 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.03
Na/Al SWP	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
Na/Al Igneous	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.28 ± 0.03	0.30 ± 0.05	0.29 ± 0.04
Na/Al IGW	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02
$\delta^7\text{Li}$ DI	-2.00 ± 1.20	-1.90 ± 0.81	-2.90 ± 0.50	-2.75 ± 0.47	-0.30 ± 0.50	-0.29 ± 0.46	-1.50 ± 2.00	-1.79 ± 1.06
Li/Al ($\times 10^3$) DI	0.97 ± 0.07	0.95 ± 0.06	0.90 ± 0.06	0.89 ± 0.03	0.54 ± 0.11	0.49 ± 0.03	0.65 ± 0.12	0.65 ± 0.06
Na/Al DI	0.07 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.03	0.16 ± 0.02	0.12 ± 0.07	0.13 ± 0.04
F _{shale}	0.70 ± 0.15	0.69 ± 0.10	0.70 ± 0.15	0.67 ± 0.09	0.70 ± 0.15	0.70 ± 0.11	0.70 ± 0.15	0.71 ± 0.11
$\alpha_{\text{wp-water}}$	0.985 ± 0.006	0.986 ± 0.004	0.985 ± 0.006	0.984 ± 0.004	0.985 ± 0.006	0.985 ± 0.004	0.985 ± 0.006	0.984 ± 0.004
F _{igneous}	0.70 ± 0.20	0.70 ± 0.17	0.70 ± 0.20	0.71 ± 0.16	0.70 ± 0.20	0.68 ± 0.17	0.70 ± 0.20	0.70 ± 0.17

Rayleigh fractionation model	Peel River		Liard River		Mackenzie River		Ganges River	
	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori
$\delta^7\text{Li}$ fine	-3.50 ± 1.50	-2.92 ± 0.78	-2.50 ± 0.75	-1.99 ± 0.59	-2.45 ± 0.55	-2.32 ± 0.50	-1.30 ± 0.60	-1.30 ± 0.49
$\delta^7\text{Li}$ coarse	0.00 ± 1.00	-0.36 ± 0.75	3.50 ± 1.50	2.83 ± 0.99	1.00 ± 1.50	0.74 ± 0.92	0.50 ± 0.60	0.53 ± 0.53
$\delta^7\text{Li}$ Shale	-0.50 ± 2.00	-0.79 ± 0.84	-0.50 ± 2.00	0.83 ± 1.18	-0.50 ± 2.00	0.09 ± 1.06	-0.50 ± 2.00	0.56 ± 1.60
$\delta^7\text{Li}$ SWP	-6.00 ± 5.00	-7.00 ± 2.58	-6.00 ± 5.00	-6.05 ± 2.41	-6.00 ± 5.00	-6.03 ± 2.39	-5.00 ± 6.00	-5.54 ± 3.35
$\delta^7\text{Li}$ Igneous	3.50 ± 2.00	3.69 ± 1.87	3.50 ± 2.00	4.81 ± 1.62	3.50 ± 2.00	3.68 ± 1.84	0.00 ± 2.00	0.51 ± 0.89
$\delta^7\text{Li}$ IWP	-4.00 ± 4.00	-4.32 ± 3.05	-4.00 ± 4.00	-3.81 ± 2.97	-4.00 ± 4.00	-4.06 ± 3.02	-5.00 ± 6.00	-5.54 ± 3.45
Li/Al ($\times 10^3$) fine	1.07 ± 0.07	0.99 ± 0.05	0.88 ± 0.03	0.88 ± 0.03	0.90 ± 0.04	0.89 ± 0.03	0.69 ± 0.14	0.66 ± 0.09
Li/Al ($\times 10^3$) coarse	0.81 ± 0.04	0.82 ± 0.04	0.60 ± 0.15	0.55 ± 0.09	0.60 ± 0.05	0.61 ± 0.05	0.42 ± 0.05	0.42 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) Shale	1.00 ± 0.10	1.07 ± 0.06	0.97 ± 0.07	0.99 ± 0.06	0.97 ± 0.07	0.98 ± 0.05	1.00 ± 0.20	0.99 ± 0.18
Li/Al ($\times 10^3$) SWP	0.77 ± 0.20	0.87 ± 0.10	0.70 ± 0.20	0.75 ± 0.08	0.80 ± 0.15	0.79 ± 0.08	0.80 ± 0.40	0.75 ± 0.21
Li/Al ($\times 10^3$) Igneous	0.30 ± 0.15	0.26 ± 0.12	0.30 ± 0.15	0.38 ± 0.11	0.25 ± 0.10	0.23 ± 0.11	0.35 ± 0.15	0.34 ± 0.10
Li/Al ($\times 10^3$) IGW	0.20 ± 0.15	0.19 ± 0.09	0.20 ± 0.15	0.25 ± 0.09	0.20 ± 0.20	0.16 ± 0.09	0.30 ± 0.20	0.26 ± 0.09
Na/Al fine	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.02
Na/Al coarse	0.09 ± 0.02	0.10 ± 0.02	0.25 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Na/Al Shale	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.04
Na/Al SWP	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
Na/Al Igneous	0.30 ± 0.05	0.27 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.31 ± 0.04	0.30 ± 0.05	0.28 ± 0.04	0.25 ± 0.05	0.28 ± 0.04
Na/Al IGW	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.04	0.03 ± 0.04
$\delta^7\text{Li}$ DI	-2.17 ± 0.50	-2.12 ± 0.45	-0.25 ± 0.50	-0.57 ± 0.42	-1.10 ± 1.00	-1.59 ± 0.55	-0.50 ± 0.50	-0.61 ± 0.34
Li/Al ($\times 10^3$) DI	0.93 ± 0.10	0.93 ± 0.05	0.76 ± 0.15	0.75 ± 0.05	0.84 ± 0.17	0.81 ± 0.05	0.53 ± 0.05	0.54 ± 0.04
Na/Al DI	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.14 ± 0.02
F _{shale}	0.75 ± 0.15	0.81 ± 0.11	0.75 ± 0.15	0.76 ± 0.10	0.75 ± 0.15	0.80 ± 0.10	0.71 ± 0.23	0.75 ± 0.19
$\alpha_{\text{wp-water}}$	0.985 ± 0.006	0.984 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.985 ± 0.004	0.985 ± 0.006	0.985 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.987 ± 0.005
F _{igneous}	0.70 ± 0.20	0.72 ± 0.16	0.70 ± 0.20	0.66 ± 0.16	0.70 ± 0.20	0.71 ± 0.17	0.71 ± 0.23	0.75 ± 0.19

Steady-state fractionation model	Beni River		Madeira River		Solimoes River		Amazon River	
	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori
$\delta^7\text{Li}$ fine	-7.00 ± 4.00	-4.57 ± 2.03	-4.65 ± 0.95	-4.47 ± 0.78	-3.80 ± 0.80	-3.71 ± 0.74	-4.10 ± 0.40	-4.04 ± 0.39
$\delta^7\text{Li}$ coarse	-0.80 ± 0.60	-0.87 ± 0.53	0.50 ± 0.60	0.11 ± 0.53	3.50 ± 1.00	2.86 ± 0.83	1.80 ± 0.50	1.65 ± 0.48
$\delta^7\text{Li}$ Shale	-0.50 ± 2.00	-0.95 ± 0.55	-0.50 ± 2.00	-0.25 ± 0.62	-0.50 ± 2.00	-0.30 ± 1.58	-0.50 ± 2.00	-0.45 ± 1.34
$\delta^7\text{Li}$ SWP	-7.00 ± 4.00	-6.92 ± 2.16	-7.00 ± 4.00	-7.52 ± 2.13	-7.00 ± 4.00	-6.42 ± 2.25	-7.00 ± 4.00	-6.60 ± 2.10
$\delta^7\text{Li}$ Igneous	3.50 ± 2.00	3.19 ± 1.88	3.50 ± 2.00	3.62 ± 1.87	3.50 ± 2.00	4.63 ± 1.55	3.50 ± 2.00	4.26 ± 1.60
$\delta^7\text{Li}$ IWP	-4.00 ± 4.00	-2.90 ± 2.95	-4.00 ± 4.00	-3.35 ± 3.05	-4.00 ± 4.00	-2.31 ± 2.97	-4.00 ± 4.00	-2.61 ± 3.01
Li/Al ($\times 10^3$) fine	0.71 ± 0.16	0.71 ± 0.13	0.87 ± 0.05	0.86 ± 0.04	0.62 ± 0.05	0.62 ± 0.05	0.81 ± 0.05	0.80 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) coarse	1.07 ± 0.07	1.05 ± 0.06	0.95 ± 0.07	0.93 ± 0.06	0.41 ± 0.03	0.41 ± 0.03	0.50 ± 0.05	0.50 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) Shale	1.05 ± 0.10	1.11 ± 0.08	1.05 ± 0.10	1.13 ± 0.07	1.00 ± 0.20	0.99 ± 0.16	1.00 ± 0.20	1.06 ± 0.15
Li/Al ($\times 10^3$) SWP	0.71 ± 0.16	0.74 ± 0.11	0.65 ± 0.15	0.73 ± 0.09	0.65 ± 0.15	0.66 ± 0.11	0.71 ± 0.16	0.71 ± 0.11
Li/Al ($\times 10^3$) Igneous	0.25 ± 0.15	0.27 ± 0.13	0.30 ± 0.15	0.34 ± 0.13	0.25 ± 0.15	0.31 ± 0.08	0.25 ± 0.15	0.30 ± 0.09
Li/Al ($\times 10^3$) IGW	0.20 ± 0.20	0.18 ± 0.09	0.20 ± 0.20	0.22 ± 0.10	0.20 ± 0.20	0.19 ± 0.07	0.20 ± 0.20	0.19 ± 0.07
Na/Al fine	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02
Na/Al coarse	0.09 ± 0.03	0.09 ± 0.02	0.12 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.24 ± 0.01	0.24 ± 0.01	0.22 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Na/Al Shale	0.06 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.07 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.04
Na/Al SWP	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
Na/Al Igneous	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.27 ± 0.03	0.30 ± 0.05	0.28 ± 0.03
Na/Al IGW	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02
$\delta^7\text{Li}$ DI	-2.00 ± 1.20	-1.77 ± 0.74	-2.90 ± 0.50	-2.70 ± 0.46	-0.30 ± 0.50	-0.29 ± 0.46	-1.50 ± 2.00	-1.80 ± 1.05
Li/Al ($\times 10^3$) DI	0.97 ± 0.07	0.95 ± 0.06	0.90 ± 0.06	0.88 ± 0.03	0.54 ± 0.11	0.49 ± 0.03	0.65 ± 0.12	0.65 ± 0.06
Na/Al DI	0.07 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.17 ± 0.03	0.16 ± 0.02	0.12 ± 0.07	0.13 ± 0.04
F _{shale}	0.70 ± 0.15	0.66 ± 0.10	0.70 ± 0.15	0.64 ± 0.09	0.70 ± 0.15	0.66 ± 0.11	0.70 ± 0.15	0.67 ± 0.11
$\alpha_{\text{wp-water}}$	0.985 ± 0.006	0.983 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.980 ± 0.004	0.985 ± 0.006	0.982 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.981 ± 0.005
F _{igneous}	0.70 ± 0.20	0.65 ± 0.16	0.70 ± 0.20	0.66 ± 0.15	0.70 ± 0.20	0.62 ± 0.15	0.70 ± 0.20	0.64 ± 0.15

Chapitre 3. La composition isotopique du lithium des sédiments de grands fleuves et les implications sur le cannibalisme sédimentaire

Batch fractionation model	Peel River		Liard River		Mackenzie River		Ganges River	
	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori	A priori	A posteriori
$\delta^7\text{Li}$ fine	-3.50 ± 1.50	-2.57 ± 0.64	-2.50 ± 0.75	-1.89 ± 0.57	-2.45 ± 0.55	-2.22 ± 0.48	-1.30 ± 0.60	-1.29 ± 0.49
$\delta^7\text{Li}$ coarse	0.00 ± 1.00	-0.79 ± 0.66	3.50 ± 1.50	2.69 ± 1.04	1.00 ± 1.50	0.23 ± 0.82	0.50 ± 0.60	0.49 ± 0.52
$\delta^7\text{Li}$ Shale	-0.50 ± 2.00	-1.30 ± 0.73	-0.50 ± 2.00	-0.07 ± 0.97	-0.50 ± 2.00	-0.59 ± 0.89	-0.50 ± 2.00	0.35 ± 1.43
$\delta^7\text{Li}$ SWP	-6.00 ± 5.00	-5.45 ± 2.12	-6.00 ± 5.00	-4.54 ± 1.97	-6.00 ± 5.00	-4.49 ± 1.84	-5.00 ± 6.00	-3.62 ± 2.77
$\delta^7\text{Li}$ Igneous	3.50 ± 2.00	3.48 ± 1.86	3.50 ± 2.00	4.77 ± 1.59	3.50 ± 2.00	3.54 ± 1.83	0.00 ± 2.00	0.54 ± 0.84
$\delta^7\text{Li}$ IWP	-4.00 ± 4.00	-2.81 ± 2.99	-4.00 ± 4.00	-2.38 ± 2.96	-4.00 ± 4.00	-2.68 ± 2.99	-5.00 ± 6.00	-3.64 ± 3.15
Li/Al ($\times 10^3$) fine	1.07 ± 0.07	0.99 ± 0.05	0.88 ± 0.03	0.87 ± 0.03	0.90 ± 0.04	0.89 ± 0.04	0.69 ± 0.14	0.66 ± 0.09
Li/Al ($\times 10^3$) coarse	0.81 ± 0.04	0.82 ± 0.04	0.60 ± 0.15	0.55 ± 0.10	0.60 ± 0.05	0.61 ± 0.05	0.42 ± 0.05	0.42 ± 0.05
Li/Al ($\times 10^3$) Shale	1.00 ± 0.10	1.08 ± 0.07	0.97 ± 0.07	0.99 ± 0.06	0.97 ± 0.07	0.99 ± 0.05	1.00 ± 0.20	1.00 ± 0.18
Li/Al ($\times 10^3$) SWP	0.77 ± 0.20	0.83 ± 0.11	0.70 ± 0.20	0.74 ± 0.09	0.80 ± 0.15	0.78 ± 0.09	0.80 ± 0.40	0.73 ± 0.20
Li/Al ($\times 10^3$) Igneous	0.30 ± 0.15	0.28 ± 0.12	0.30 ± 0.15	0.41 ± 0.11	0.25 ± 0.15	0.24 ± 0.11	0.35 ± 0.15	0.35 ± 0.10
Li/Al ($\times 10^3$) IGW	0.20 ± 0.15	0.18 ± 0.08	0.20 ± 0.15	0.24 ± 0.08	0.20 ± 0.20	0.16 ± 0.08	0.30 ± 0.20	0.25 ± 0.09
Na/Al fine	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.02
Na/Al coarse	0.09 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.25 ± 0.03	0.24 ± 0.03	0.15 ± 0.02	0.16 ± 0.02	0.26 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Na/Al Shale	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.04 ± 0.03	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.04
Na/Al SWP	0.03 ± 0.03	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02
Na/Al Igneous	0.30 ± 0.05	0.27 ± 0.05	0.30 ± 0.05	0.30 ± 0.04	0.30 ± 0.05	0.27 ± 0.04	0.25 ± 0.05	0.28 ± 0.03
Na/Al IGW	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.04	0.03 ± 0.04
$\delta^7\text{Li}$ DI	-2.17 ± 0.50	-2.05 ± 0.44	-0.25 ± 0.50	-0.58 ± 0.42	-1.10 ± 1.00	-1.64 ± 0.51	-0.50 ± 0.50	-0.61 ± 0.34
Li/Al ($\times 10^3$) DI	0.93 ± 0.10	0.93 ± 0.05	0.76 ± 0.15	0.75 ± 0.05	0.84 ± 0.17	0.80 ± 0.05	0.53 ± 0.05	0.54 ± 0.04
Na/Al DI	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.14 ± 0.02
F _{shale}	0.75 ± 0.15	0.77 ± 0.11	0.75 ± 0.15	0.75 ± 0.10	0.75 ± 0.15	0.78 ± 0.10	0.71 ± 0.23	0.73 ± 0.18
α _{wp-water}	0.985 ± 0.006	0.982 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.982 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.982 ± 0.005	0.985 ± 0.006	0.985 ± 0.006
F _{igneous}	0.70 ± 0.20	0.66 ± 0.16	0.70 ± 0.20	0.60 ± 0.15	0.70 ± 0.20	0.65 ± 0.16	0.71 ± 0.23	0.72 ± 0.19

Rayleigh										
fractionation model	Beni	Madeira	Solimoes	Amazon	Peel	Liard	Mackenzie	Ganges		
γ Shale	0.72 ± 0.13	0.52 ± 0.10	0.22 ± 0.08	0.33 ± 0.09	0.64 ± 0.13	0.42 ± 0.12	0.54 ± 0.14	0.29 ± 0.12		
γ Igneous	0.04 ± 0.07	0.08 ± 0.05	0.51 ± 0.09	0.36 ± 0.14	0.11 ± 0.07	0.29 ± 0.08	0.15 ± 0.08	0.43 ± 0.11		
γ IGW	0.07 ± 0.07	0.00 ± 0.00	0.11 ± 0.07	0.03 ± 0.09	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.21 ± 0.12		
γ SWP	0.17 ± 0.12	0.40 ± 0.10	0.17 ± 0.09	0.28 ± 0.15	0.25 ± 0.14	0.29 ± 0.11	0.31 ± 0.15	0.06 ± 0.12		
Tot. Sed.rocks	0.89 ± 0.10	0.92 ± 0.05	0.39 ± 0.10	0.61 ± 0.16	0.89 ± 0.07	0.71 ± 0.08	0.85 ± 0.08	0.36 ± 0.14		
Tot. Ign. Rocks	0.11 ± 0.10	0.08 ± 0.05	0.61 ± 0.10	0.39 ± 0.16	0.11 ± 0.07	0.29 ± 0.08	0.15 ± 0.08	0.64 ± 0.14		
Bedrock	0.76 ± 0.13	0.60 ± 0.10	0.73 ± 0.08	0.69 ± 0.14	0.75 ± 0.14	0.71 ± 0.11	0.69 ± 0.15	0.72 ± 0.11		
Weathering prod.	0.24 ± 0.13	0.40 ± 0.10	0.27 ± 0.08	0.31 ± 0.14	0.25 ± 0.14	0.29 ± 0.11	0.31 ± 0.15	0.28 ± 0.11		
Batch										
fractionation model	Beni	Madeira	Solimoes	Amazon	Peel	Liard	Mackenzie	Ganges		
γ Shale	0.70 ± 0.14	0.48 ± 0.10	0.19 ± 0.08	0.29 ± 0.09	0.65 ± 0.16	0.41 ± 0.13	0.51 ± 0.16	0.25 ± 0.14		
γ Igneous	0.05 ± 0.07	0.09 ± 0.05	0.53 ± 0.09	0.38 ± 0.14	0.11 ± 0.07	0.30 ± 0.08	0.16 ± 0.08	0.44 ± 0.11		
γ IGW	0.06 ± 0.07	0.00 ± 0.00	0.10 ± 0.07	0.02 ± 0.09	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.19 ± 0.13		
γ SWP	0.18 ± 0.14	0.43 ± 0.12	0.19 ± 0.10	0.32 ± 0.18	0.24 ± 0.16	0.29 ± 0.12	0.33 ± 0.17	0.12 ± 0.15		
Tot. Sed.rocks	0.89 ± 0.10	0.91 ± 0.05	0.38 ± 0.10	0.61 ± 0.17	0.89 ± 0.07	0.70 ± 0.08	0.84 ± 0.08	0.37 ± 0.14		
Tot. Ign. Rocks	0.11 ± 0.10	0.09 ± 0.05	0.62 ± 0.10	0.39 ± 0.17	0.11 ± 0.07	0.30 ± 0.08	0.16 ± 0.08	0.63 ± 0.14		
Bedrock	0.75 ± 0.14	0.57 ± 0.12	0.71 ± 0.09	0.66 ± 0.16	0.76 ± 0.16	0.71 ± 0.12	0.67 ± 0.17	0.69 ± 0.13		
Weathering prod.	0.25 ± 0.14	0.43 ± 0.12	0.29 ± 0.09	0.34 ± 0.16	0.24 ± 0.16	0.29 ± 0.12	0.33 ± 0.17	0.31 ± 0.13		

Chapitre 4

The fractionation of lithium isotopes in the Amazon River basin during continental weathering and erosion

The increase of 9‰ of the lithium isotope composition of the ocean since 60 Ma has been interpreted as reflecting a change of the silicate weathering regime with more rapid CO₂ consumption due to increased tectonic uplift (Misra and Froelich, 2012). However, our current understanding of the parameters controlling the Li isotope composition of large rivers discharging to the ocean is limited by the small number of large Rivers case study. Here, we report the Li isotope composition of river-borne material in the largest Earth's River system, the Amazon River basin to characterize Li isotope fractionation at continental scale. The Li isotope composition ($\delta^7\text{Li}$) of the dissolved load is fractionated toward heavy values (from +1.2‰ up to +32‰) compared to the upper continental crust ($0 \pm 2\text{‰}$) and the suspended sediments (-6.8 to -0.5‰) as a result of silicate weathering. Despite having very contrasted weathering and erosion regimes, both Andean headwaters and lowland rivers share similar range of Li isotope composition (+1.2‰ up to +18‰). The correlation between the dissolved $\delta^7\text{Li}$ and the Li/Na and Li/Mg ratio suggests that the fraction of Li incorporated in secondary minerals during weathering is the main parameter controlling the Li isotope composition at the whole Amazon basin scale. Both Rayleigh distillation and batch fractionation models satisfactorily explain the data with fractionation factors between weathering products and dissolved load ($\alpha_{\text{prod-dis}}$) ranging from 0.982 to 0.991. The fraction of Li incorporated in secondary minerals is controlled by a combination of processes including weathering regime and denudation rates. These results have important implications for the understanding of past ocean $\delta^7\text{Li}$ and stressed the need to characterize at the global scale what are the parameters controlling the proportion of Li incorporated in secondary minerals.

4.1 Introduction

Silicate weathering is one of the key geological processes influencing the long-term evolution of climate through the consumption of atmospheric CO₂ (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983). The quantification of the influence of the various parameters (e.g. tectonic, climate, lithology) controlling the present-day silicate weathering fluxes at the global scale is therefore critical to understand the past climatic variations (Berner, 1990; Dupré et al., 2003; West et al., 2005). There have been conflicting results about the respective role of climatic, tectonic and lithological parameters on the chemical weathering fluxes so the past climatic variations have been interpreted in opposite ways (Walker et al., 1981; Raymo and Ruddiman, 1992; Gaillardet et al., 1999; West et al., 2005; Dessert et al., 2003; Riebe et al., 2004; Dixon and von Blanckenburg, 2012).

Another complementary approach is to quantify paleo-weathering rates and intensity by studying the evolution of geochemical proxies for chemical weathering (e.g. Sr, Nd, Os, Be isotope) with time in the sedimentary record (Willenbring and Von Blanckenburg, 2010). This allows direct observation of the influence of the various parameters of the weathering rates and integrate the time dimension. However, most of those proxies do not necessarily trace specifically silicate weathering and a reliable geochemical proxy for past silicate weathering is still lacking.

Recently, numerous studies on soil and river water (for a recent review see Burton and Vigier (2011)) have shown that Li isotopes may be a very good proxy for silicate weathering. This is because Li is mainly hosted in silicate minerals, is not involved in the biological turnover and its isotopes (⁶Li and ⁷Li) are fractionated by chemical weathering (Huh et al., 1998; Pistiner and Henderson, 2003). Misra and Froelich (2012) have recently published the Li isotope sea-water record over the Cenozoic that reveal a 9‰ increase of the Li isotope composition ($\delta^7\text{Li}$) since 60Myr. This has been interpreted as reflecting a large shift of the continental weathering regime (from transport-limited to weathering-limited regime) as a result of the increased of tectonic uplift and denudation rates from early Cenozoic up to now. However, the parameters controlling Li isotope fractionation during chemical weathering and the link between Li isotope composition in river water with silicate weathering are still poorly known due to the limited number of studies.

Evidence for Li isotope fractionation during chemical weathering has been characterized at various spatial scales. Laboratory experiment studies have shown that mineral dissolution produces no Li isotope fractionation (Pistiner and Henderson, 2003; Wim-

penny et al., 2010a) conversely to the precipitation of secondary weathering products (Vigier et al., 2008; Millot et al., 2010b) and adsorption of Li onto surface mineral phases (Zhang et al., 1998; Pistiner and Henderson, 2003; Millot and Girard, 2007). In soils systems, the loss of Li is associated with formation of secondary weathering products having $\delta^7\text{Li}$ lighter than source rocks (Pistiner and Henderson, 2003; Huh et al., 2004; Rudnick et al., 2004; Pogge von Strandmann et al., 2012). In some cases, atmospheric inputs can counterbalance the loss of Li by chemical weathering and can therefore be a significant source of Li to soil system. In small monolithological and large-mixed river basin, the $\delta^7\text{Li}$ of the dissolved load is generally heavier (+6 to +42‰) than corresponding bedrock and suspended sediments (Kisakurek et al., 2005; Pogge von Strandmann et al., 2006, 2008; Vigier et al., 2009; Lemarchand et al., 2010; von Strandmann et al., 2010). Various and opposite hypothesis has been proposed to interpret the variability of the dissolved load Li isotope composition in river waters. Some has proposed that the dissolved $\delta^7\text{Li}$ reflects the weathering intensity of the source rock (Huh et al., 1998, 2001; Kisakurek et al., 2005; Pogge von Strandmann et al., 2006, 2008; von Strandmann et al., 2010; Millot et al., 2010c). In transport-limited weathering regime characterized by low erosion rates and silicate weathering rate with intense weathering (in tropical shield areas for example), high weathering intensity results in congruent weathering and limited Li isotope fractionation in the dissolved load. On the other side, low weathering intensity in high relief areas or cold shield regions is associated with much larger Li isotope fractionation. Some others have argued that the dissolved $\delta^7\text{Li}$ is controlled by chemical weathering fluxes rather than weathering intensity (Vigier et al., 2009), or to the water-clay/Fe-oxide interactions and/or exchanges processes (Wimpenny et al., 2010b; Tipper et al., 2012; Pogge von Strandmann et al., 2012). To date, both the parameters controlling the Li isotope composition in river waters and the quantification of the fractionation factors between dissolved and solid weathering products are poorly known.

Herein, we investigate the Li isotope composition in dissolved, suspended and bed sands of the largest river system on Earth, the Amazon river basin. This allows to study Li isotope fractionation by chemical weathering at a continental scale, in a relatively unpolluted area with various climatic regimes ranging from glacial to wet tropical conditions. Rivers from the Amazon basin span a very large range of runoff, bedrock types and erosion/weathering regime which allow direct comparison between transport-limited and weathering-limited Li isotope fractionation. Finally, this river basin has been extensively studied for its discharge, both short and long-term erosion budget, major dissol-

ved and particulate elements and isotope.

4.2 Settings and sampling

The Amazon River basin is the largest Earth's river basin in terms of discharge (209,000 m³/s), basin area and one of the largest in terms of total denudation (Meade et al., 1979; Gaillardet et al., 1999). The basin can be divided into 4 geomorphological features :

1. The Andes correspond to the Andean cordillera where the relief ranges from about 6700m to 500m with very steep slopes and high erosion rates. The northern part of the Andes (Peru and Ecuador) is drained by the tributaries of the Solimoes River (Pastaza, Marañon, Ucayali, Huallaga and Tigre rivers) while Madeira River tributaries drained the Bolivian Andes (southern part). In the Madeira basin, the lithology is relatively uniform and corresponds almost exclusively to low-grade uplifted Paleozoic silicate sedimentary rocks with a few tertiary and quaternary sedimentary deposits (e.g. in the Alto Beni river basin) (Stallard and Edmond, 1983; Dosseto et al., 2006b). In the Northern part, the lithology comprises both sedimentary rock and igneous rocks of intermediate composition, essentially andesites with active volcanic belt in Ecuador (Stallard and Edmond, 1983). The runoff increases from 150 mm/an in the south (Mamore River basin) to 3400 mm/an in the north (Napo River basin, not sampled here). The mean silicate chemical weathering rates for the entire Andean area is 22 t.km⁻¹.an⁻¹, which is higher than in the foreland (17 t.km⁻¹.an⁻¹) and lowland area (6 t.km⁻¹.an⁻¹) (Moquet et al., 2011). Silicate weathering rates in the Andes decrease from north to south.

2. The foreland and lowlands area basin with a relief below 500m, have lower slope than the Andean part and are composed by tertiary and quaternary sediments eroded from the Andes. Those sediments have typical PAAS-like composition except some formations in the Solimoes basin which have andesitic provenance signature (Roddaz et al., 2005). Rivers flowing exclusively in the sedimentary lithologies of the foreland/lowland area (Orthon, Yata, Parana Madeirinha and Parana do Ramos) are more diluted and have lower suspended sediment content than Andean rivers. The foreland area contributes almost as equally as the Andes in the total silicate weathering budget (Moquet et al., 2011). The proportion of dissolved SiO₂ to dissolved cations from silicate weathering increases in the foreland and lowland area compared to the Andes (Moquet et al., 2011).

3. The Guyana (500-3000m) and Brazilian shield (1000-2000m) areas which are covered by very thick soil and have very low denudation rates (Stallard and Edmond, 1983; Gaillardet et al., 1997). The lithology corresponds essentially to the Precambrian basement formed by intermediate to acid igneous and metamorphic rocks and a few sedimentary rocks outcrops. The suspended sediment load is generally no greater than 20-30 mg/L. Two types of river water corresponding to weathering of the shield terrains have been described by Stallard and Edmond (1983) : clear waters drains savannas with lateritic (kaolinitic-rich) soils and have low dissolved organic carbon content (DOC). Black water on the contrary drain forest areas with podzolic soils composed almost exclusively by quartz and have very high DOC content. Silicate weathering rates are very low ranging from 1 to 10 t.km⁻¹.an⁻¹ (Gaillardet et al., 1997).

The river discharge and suspended sediments budget for small and large tributaries have been monitored by the HYBAM international program since many decades. Also, medium-term and long-term sediment fluxes have been determined on the basis of cosmogenic radionuclide (10³ yr time scales) and fission track analyses (10⁶ yr time scales) (Safran et al., 2005; Wittmann et al., 2011).

The samples from this study cover a large range of weathering, erosion and hydrological regime. A major characteristic of the Amazon basin is to be composed by several well-differentiated geomorphic zones whose corresponding river waters exhibit very distinct chemical characteristics (Stallard and Edmond, 1983; Gaillardet et al., 1997; Moquet et al., 2011).

4.3 Analytical methods

4.3.1 Sampling and major, trace elements concentration measurements

Water, suspended sediments and river bed sands samples were collected during several sampling cruises between 1989 and 2008. This sample set includes both low and high water stages and has been already characterized in numerous studies for major, trace element and isotopes composition for several elements and detailed informations about analytical methods are available in those publications (Gaillardet et al., 1997; Dosseto et al., 2006a,b; Bouchez et al., 2011, 2012). Briefly, river water samples were collected in acid-washed polypropylene containers and then filtered on site using Teflon filtration units (0.2 μm porosity). The samples for cations, trace elements and isotopes

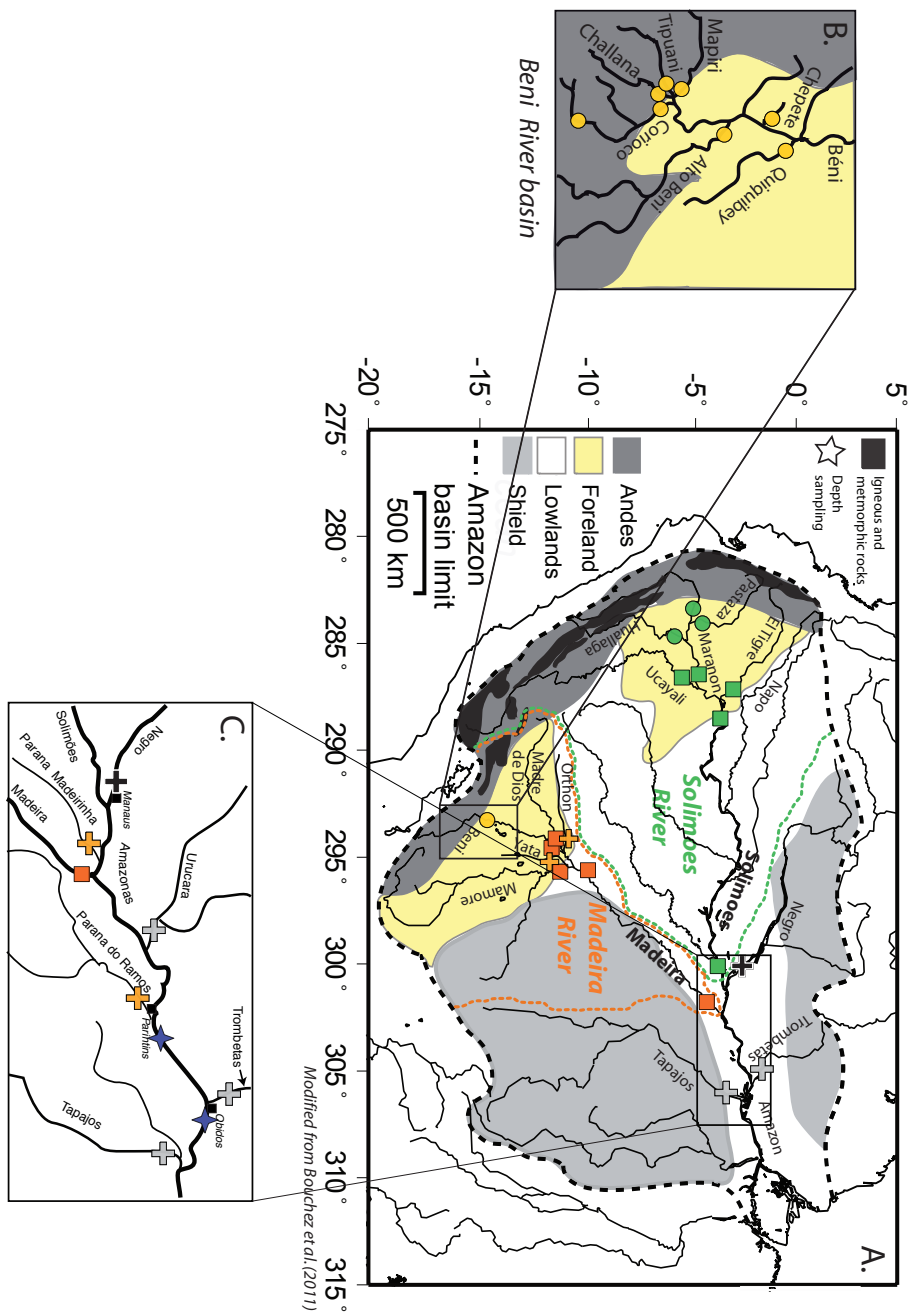


FIGURE 4.1 – Map of the Amazon River basin with the localisation of the river samples from this study. Modified from Dossseto et al. (2006a,b); Bouchez et al. (2011).

analysis were acidified with ultrapure HNO₃ to pH 2. Major anions, cations, silica and Li concentrations were measured by ion-chromatography and trace elements by ICP-MS quadrupole.

4.3.2 Li isotopes measurements

For the dissolved phase, a volume of 5 to 100 mL (depending to the Li concentration) was evaporated in teflon beakers until dryness at a temperature of about 90°C. Then the residue was dissolved in 16N dsistilled HNO₃ and heated at 100°C during at least 24h to degrade organic matter and re-evaporated. Finally, samples were purified in ion-exchange chromatography using a method modified from James and Palmer (2000) and described in the chapter 1. A shift of 1-2‰ was observed in the solutions contening Li that were kept in plastic tube during more than 3 weeks. The reasons for this bias are unknown but could be due to release of organic from the plastic tube or Li diffusion/adsorption onto the tube walls. Consequently, purified Li aliquots were kept as a solid salt in teflon beakers until the measurement session. Li isotope composition was measured using a MC-ICP-MS Neptune (Thermo Scientific, Bremen) at the laboratory of Geochimie and cosmochimie in Paris. Details about the analytical procedure are available in the chapter 1. Accuracy and reproducibility of the isotopic measurements were checked by analyses of IRMM-016 standard solution and SRM rock standards. Repeated measurements of the basalt reference materials JB-2 ($\delta^7\text{Li} = +4.47 \pm 0.53\text{‰}$, $\pm 2\sigma$, n = 30 separations and 15 digestions) and BHVO-2 ($\delta^7\text{Li} = +4.34 \pm 0.41\text{‰}$, $\pm 2\sigma$, n = 6 digestions).

4.4 Results

4.4.1 Major elements in the dissolved load

The major and trace elements data of the studied river panel is given in the table (A.4) at the end of the thesis. For all major cations and anions, our single sampling data agree well within 30% uncertainties with inter-annual monthly concentrations from Moquet et al. (2011). Major and trace element variability in the Amazon River has been extensively discussed elsewhere (Stallard and Edmond, 1981, 1983, 1987; Gaillardet et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 1999; Moquet et al., 2011). Briefly, the TDS values for the river panel studied here ranges from 2 to 200 mg/L with the lowest values for

the shield rivers and some Beni River Andean tributaries. Solimoes Andean tributaries draining outcrops of halite and evaporites have the highest TDS values (Stallard and Edmond, 1983; Moquet et al., 2011). Calcium and magnesium are always the dominant cations compared to sodium and potassium except in some sodium-rich Solimões tributaries draining saline formations. Magnesium concentrations are generally higher in the Madeira River basin (up to 350 $\mu\text{mol/L}$) compared to the Solimões River basin (maximum 100 $\mu\text{mol/L}$). Shield rivers (black and clear waters) have very low cation concentration (except potassium), compared to other types of rivers.

For the Beni and several Solimoes rivers, correction for non-silicated input and calculation of weathering rates is an ongoing work (In prep, Maurice-Bourgoin et al.). The corrections for atmospheric input and evaporite dissolution are made following the method and end-members value given in Gaillardet et al. (1997) and Moquet et al. (2011). For the silicate (Mg/Na) silicate molar ratio, we use the value of 0.25 for the lowland rivers, 0.4 for Solimoes and some Madeira main tributaries and 0.8 for Beni River headwater draining shales rocks (In prep, Maurice-Bourgoin et al.). The purpose of this study is not to accurately correct for non-silicated input as this need to be done by an inversion method for example (Gaillardet et al., 1997).

4.4.2 Lithium concentration and isotopes

Lithium concentrations in the Amazon river basin range from 0.03 to 1.7 $\mu\text{mol/L}$ with a mean concentration of 0.32 $\mu\text{mol/L}$ ($n=54$), close to the mean global estimate of 0.27 $\mu\text{mol/L}$ (Gaillardet et al., 2003; Misra and Froelich, 2012). Our values are in good agreement with published data from the study of Huh et al. (1998). The rivers draining the Amazonian shield and the lowland have the lowest Li content, between 0.03 and 0.12 $\mu\text{mol/L}$ (Fig. 4.2). Solimoes and Madeira major tributaries have intermediate Li content between 0.06 to 0.60 $\mu\text{mol/L}$ while the small rivers from the Beni River basin have the highest Li concentration (from 0.50 up to 1.7 $\mu\text{mol/L}$).

The dissolved Li isotope compositions display a very large range of variation from +1.2 to +32.9‰. The $\delta^7\text{Li}$ value of the Amazon River main stem at Óbidos ranges between +16.2 and +19.3‰ depending on the hydrological conditions. The homogeneity of the dissolved $\delta^7\text{Li}$ in the water column has been checked by measuring 3 depth samples in the Amazon River main channel at Óbidos. We find no variation the Li isotope composition within analytical uncertainty ($\pm 0.5\text{-}1\text{‰}$). The headwaters from the Andean Beni river have very light Li isotope composition (+3.8 to +16‰) compared to

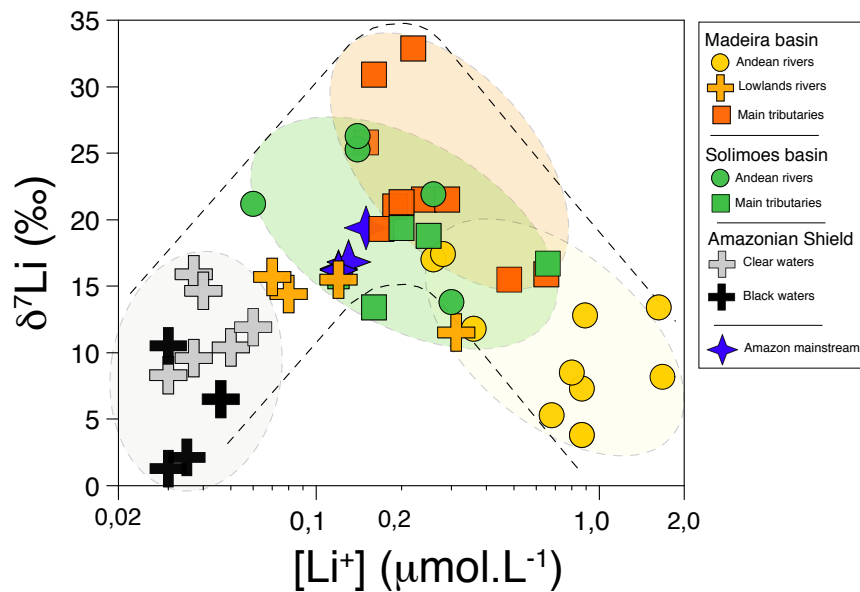


FIGURE 4.2 – Value of $\delta^7\text{Li}$ as a function of the Li concentration in the dissolved load

those of the Solimoes (+21 to +26‰) and other mountainous river data from literature (Kisakurek et al., 2005; Millot et al., 2010c). The $\delta^7\text{Li}$ values of the Negro River are the lightest $\delta^7\text{Li}$ ever measured so far in running surface water. The Mamore River have the heaviest $\delta^7\text{Li}$ value of the sample set measured here (around 31‰).

All Amazon rivers display a bell-shaped curve relationship between $\delta^7\text{Li}$ and Li concentration (Fig. 4.2). Rivers having Li concentration less than $0.20\mu\text{mol.L}^{-1}$ are positively correlated to the $\delta^7\text{Li}$ while river having concentration more than $0.20\mu\text{mol.L}^{-1}$ are negatively correlated to $\delta^7\text{Li}$. One can see a clear regional distribution of the Li isotope composition with rivers having common geomorphological features also sharing similar Li concentration and isotope composition. Rivers having Li concentrations higher than $0.4\mu\text{mol.L}^{-1}$ correspond to the Beni River and its tributaries with $\delta^7\text{Li}$ values systematically less than 16‰. On the left part of the Fig. (4.2), shield and lowland rivers have the lowest Li concentration and display a range of $\delta^7\text{Li}$ values (+2 to +16‰). An interesting observation is that Beni rivers and shield rivers, which are characterized by drastically distinct erosion and weathering conditions, display similar range of Li isotope composition. Finally, rivers having intermediate Li concentrations ($0.06\text{-}0.60\mu\text{mol.L}^{-1}$) correspond to Solimoes and Madeira basin major tributaries which drain both the Andes and the lowland areas (Madre de dios, Mamore and Madeira rivers) and the Amazon River at óbidos. Compared to Andean and Amazonian plain rivers, they have a much

heavier Li isotope composition generally higher than 20‰.

4.4.3 Temporal variation of dissolved $\delta^7\text{Li}$

Some rivers have been sampled during two or more hydrological stages. The largest difference of the $\delta^7\text{Li}$ between two samples from a single river (considering the data from Huh et al. (1998)) are 9.2‰ for the Negro River, 6.5‰ for the Madeira River, 4.6‰ for the Beni River at Rurrenabaque and 3.2‰ for the Amazon River and less than 2‰ the other rivers (Tapajos, Trombetas, Madre de Dios, Mamore and the Beni at Riberalta). Therefore, the temporal variability can be huge for some rivers and should be kept in mind in the following. This highlights the need for time-integrated sampling.

4.4.4 Li isotope in river sediments and bed sands

The Li concentration, isotope composition and major, trace, grain size data on Amazon river sediments depth-profiles have been published and discussed elsewhere (Bouché et al., 2011) and chapter 3 in this thesis. Here, we also analysed the Li concentration and composition of the surface SPM sample of small Beni river tributaries and shield/lowland rivers. It should be mentioned that for some rivers, the $\delta^7\text{Li}$ of the SPM have not been measured on the sample collected at the same time than dissolved load because the SPM concentrations are sometimes too low to properly analyse the chemical and isotope composition. When it is the case, it is mentioned in the main text or in the figures

4.5 Discussion

4.5.1 Source of dissolved lithium

Contribution and correction for non-silicated sources

Potential source of dissolved lithium include rainwater, chemical weathering of evaporites, carbonates and silicates. Vegetation is not expected to be a significant source of lithium. In the following, we estimate the proportion of Li deriving from each of these sources.

Very few data on Li content and $\delta^7\text{Li}$ of rain-waters have been reported so far (Pistiner and Henderson, 2003; Lemarchand et al., 2010; Millot et al., 2010a). These studies

have shown that the Li in rain-waters derives from both marine aerosol and silicate minerals. Following Gaillardet et al. (1997), we can assume that rock-derived trace elements in rainwater come from the Amazon basin itself and use only a marine aerosol correction. The seawater Li/Cl ratio is on average equal to 5.10^{-5} (Millot et al., 2010c) and the $\delta^7\text{Li}$ is assumed to be the same than the composition of modern seawater, $\delta^7\text{Li} = +31\text{‰}$ (Millot et al., 2007). The maximum estimated chlorine concentration deriving from marine inputs ($[\text{Cl}]_{\text{Cycl}}$) has been assumed to be $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for large downstream tributaries (Gaillardet et al., 1997) and $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ for the eastern river basins in Bolivia, Peru and Ecuador (Stallard and Edmond, 1981; Moquet et al., 2011). The Li concentration corrected for atmospheric input ($[\text{Li}]^*$) is calculated with the Eq. (4.2) :

$$[\text{Li}]^* = [\text{Cl}]_{\text{Cycl}} \times \left(\frac{\text{Li}}{\text{Cl}} \right)_{\text{Ocean}} \quad (4.1)$$

The calculated proportion of Li deriving from atmospheric (according to the Eq. (4.2)) is very low, with a maximum estimated contribution of $\sim 2\%$ for the shield rivers, $0.5\text{-}1\%$ for the main tributaries (Solimoes, Madeira and Amazon at Obidos) and generally less than 0.1% for Andean tributaries. The estimated shift of Li isotope composition by accounting for this marine correction is less than 0.3‰ .

In this study, a couple of rivers have riverine Cl concentrations exceeding $[\text{Cl}]_{\text{Cycl}}$ and are therefore influenced by halite dissolution. marine evaporites deposits have been reported (salts domes) essentially in the Ucayali and Marañón basins, notably in the Hualaga river. Derived Cl concentrations were estimated by subtracting $[\text{Cl}]_{\text{Cycl}}$ to the river Cl concentration, and the Li concentration derived from halite dissolution is calculated by the Eq.

$$[\text{Li}]^{\text{ev}} = [\text{Cl}]_{\text{ev}} \times \left(\frac{\text{Li}}{\text{Na}} \right)_{\text{Halite}} \quad (4.2)$$

Very few Li concentrations data in rivers dominated by weathering of evaporites are available in the litterature. The study of Reeder et al. (1972) reported a Li/Na ratio value of 1.6×10^{-5} for the evaporites dominated salt river in the Mackenzie river basin. The study of Kloppmann et al. (2001) reported similar values between 1.4×10^{-5} and 6×10^{-5} for the most evaporite-dominated samples and Imahashi et al. (1993) have reported a Li/Na ratio of 7×10^{-5} for a salt spring in Peru. Using a mean Li/Na value

of 3×10^{-5} , and the chlorine concentration deriving from evaporite dissolution, we calculate a maximum contribution of Li deriving from evaporite dissolution of 23% for the Huallaga River and less than 1% for most of the other rivers. It should be noted that conversely to marine deposits, water derived from continental evaporites can have very high Li/Na ratio like the numerous Li-rich brines in the salar of Uyuni in the altiplano in western Bolivia (Risacher and Fritz, 1991). However, those springs do not discharge in the Amazon River and no major continental evaporites deposits has been reported in the Amazon River basin.

It has been shown by several studies on lithological-mixed river basins that the input of Li from the weathering of limestone is generally negligible compared to silicate weathering (Kisakurek et al., 2005; Millot et al., 2010c). Also, the contribution from weathering of limestone in the Amazon basin is relatively limited ($\text{Ca}^*/\text{Na}^* < 5$) except in the Marañon and Ucayali watersheds. Following Millot et al. (2010c), we can use the value of the typical Li/Ca molar ratio in carbonates ($\sim 1.5 \times 10^{-5}$), and assume that all the dissolved Ca^* derives from carbonate weathering to estimate that the maximum contribution of limestone weathering to the total dissolved Li is less than 5% and generally negligible. Collectively, this shows that most of the dissolved Li (more than 80%) is derived from the weathering of the silicates rocks, confirming the previous studies on large lithological-mixed river basins (Huh et al., 2001; Kisakurek et al., 2005; Millot et al., 2010c).

Lithological control

The Amazon River basin is composed by various kind of silicate rocks (sedimentary, igneous and volcanic rocks) having very distinct Li content. Indeed, sedimentary rocks like shales are Li-rich compared to igneous felsic or volcanic rocks. The bedrock of the Madeira River basin is almost exclusively composed by sedimentary rocks while the Solimoes river basin contain a mix of sedimentary and mesozoic igneous rocks . Large lowland tributaries (Negro, Tapajos, Trombetas and Urucara) flow mostly on the felsic igneous rocks of the guyana and brazilian shield. Because this distribution of the various silicate source rock in the Amazon basin is relatively simple, it is possible to investigate the source rock effect on the Li concentration in the dissolved load by comparing Li normalized to Na concentrations (as concentration ratios are intensive parameters independent on dilution and evaporation processes) of the distinct river basin with the source rocks (Fig. 4.3). One can see that except the Ucayali River, the

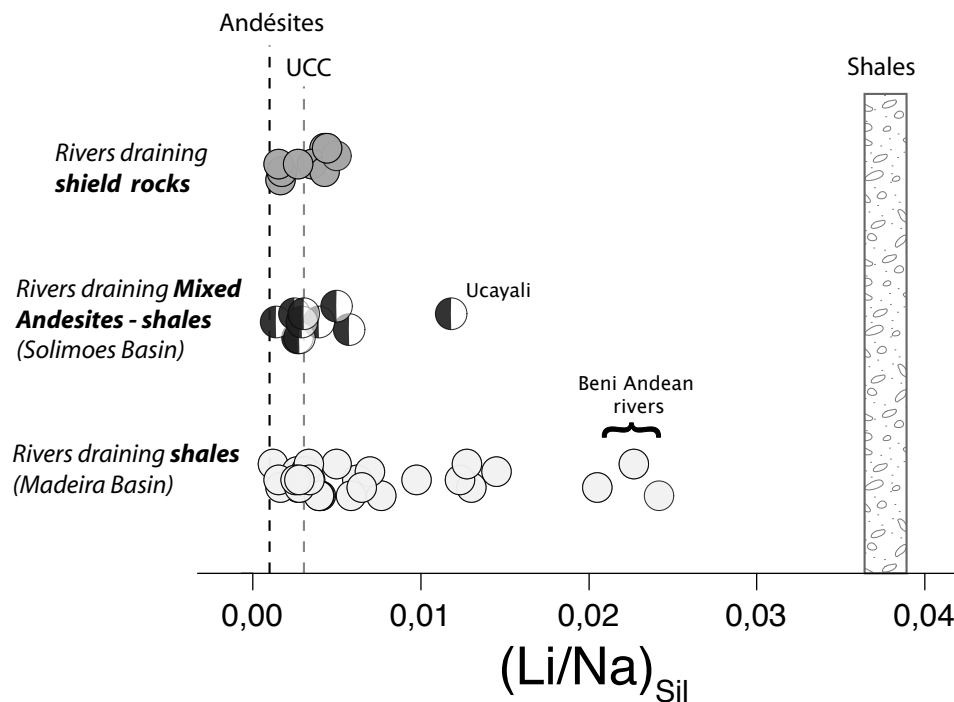


FIGURE 4.3 – Influence of the silicate lithology on the Li/Na ratio

Solimoes and shield rivers have relatively homogeneous dissolved Li/Na ratio close to the UCC value while some Madeira rivers have much higher Li/Na ratio than both UCC and andesitic rocks. Such high dissolved Li/Na value can only be explained by the contribution of shale weathering to the dissolved load. This suggests that part of the large dissolved Li concentration variability is inherited from the bedrock. This should be kept in mind for the following discussion as it shows that dissolved Li is sensitive to both source and processes.

4.5.2 Lithium isotope fractionation during chemical weathering

The dissolved load of the Amazon river is strongly fractionated toward high $\delta^7\text{Li}$ value compared to the source rock (Fig. 4.4). River sands display similar range of variation compared to the possible bedrocks while suspended sediments are slightly enriched in ^6Li compared to the bedrock. As none of the various non-silicated sources (rain, evaporites, carbonates), nor the $\delta^7\text{Li}$ variability in the silicate bedrock can explain here the range of dissolved $\delta^7\text{Li}$, it shows that most of the fractionation of Li isotopes is produced by silicate weathering, consistently with other previous studies of small and large basins

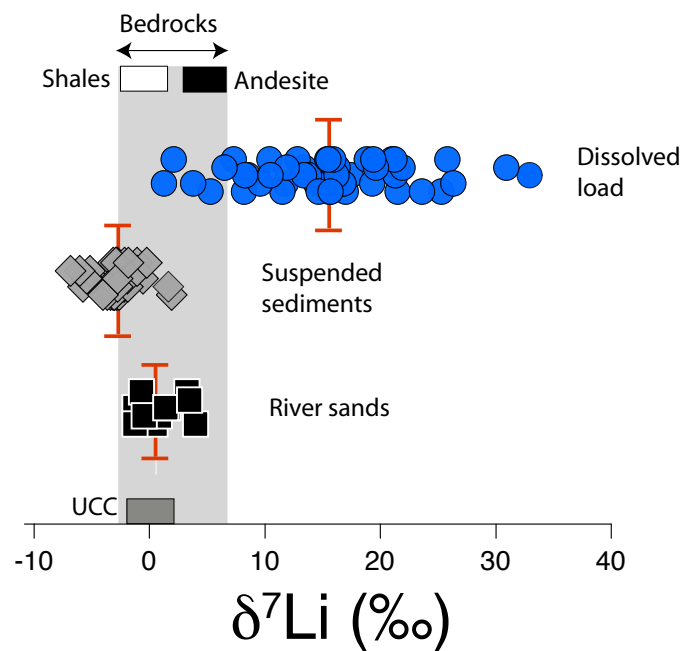


FIGURE 4.4 – Li isotope composition in the Amazon river-borne materials. The red marker indicates the mean isotope composition in each component.

(Huh et al., 1998; Pogge von Strandmann et al., 2006; Vigier et al., 2009; Millot et al., 2010c).

Both experimental and natural system studies have proposed that weathering intensity, weathering fluxes or incorporation/adsorption of Li into secondary weathering products as possible mechanisms able to fractionate Li isotope in the dissolved load. In the following, we show that at the scale of the Amazon basin, the incorporation/adsorption of Li into secondary weathering products is the main mechanism driving the Li isotope fractionation in the dissolved load.

Incorporation and/or adsorption of Li in secondary minerals as the main driver of the Li isotope fractionation in the dissolved load

Throughout this study, Li concentrations are normalized to Na and Mg concentrations. These two elements are relevant because (i) Li is the sodium's closest alkali element and (ii) Li always substitute for Mg in geological materials. In the Amazon basin, the dissolved Li isotope composition define a global correlation for all rivers with the dissolved Li/Na (Fig. 4.5) and Li/Mg molar ratio (Fig. 4.6). Both Li/Na and Mg/Na ratio are corrected for non silicated sources. A better correlation is obtained with Mg concentration non-corrected from carbonate input, which may be due to the large uncertainty

of the correction method applied here. The composition of the potential source rocks are also represented and we observe that they cover the same Li/Na and Li/Mg variability than this sample set. The range of variation of the Li/Na and Li/Mg ratio can be explained by a source rock effect only in the Solimoes River because in this river basin, the chemical composition of the rivers are bracketed by the source rocks. In the Madeira and shield rocks basins, the dissolved Li/Na and Li/Mg ratio are generally lower than that of the source rock indicating a sodium enrichment in the solution due to weathering processes.

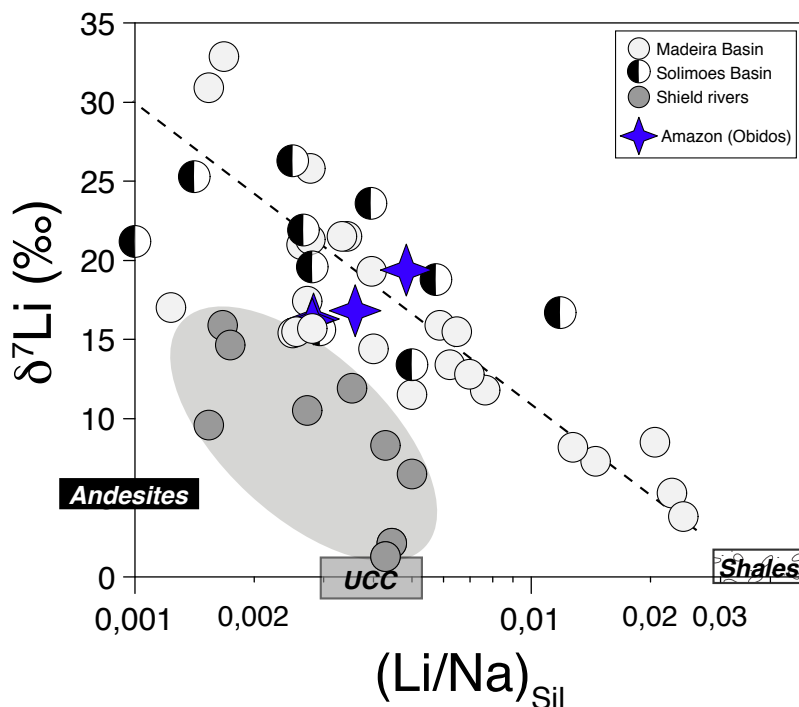


FIGURE 4.5 – Li isotope composition as a function of the Li/Na ratio deriving from silicate weathering in the dissolved load. Rivers are classified according to the nature of their rock sources. White, grey and black colors represent respectively the shales, UCC and Andesite source rocks.

As pointed by Millot et al. (2010c), the Li/Na ratio can be used as a proxy for Li incorporation or adsorption of Li in secondary minerals. Indeed, both elements are mobile during water rock interaction and probably released in solution at the same rate during mineral dissolution. Yet, contrary to Li which have strong affinity for clay minerals, sodium is usually not significantly incorporated into secondary weathering products. Therefore, incorporation or adsorption of Li in secondary minerals results in a Li/Na value lower than that of the source rock. The more Li is removed from solution to secondary minerals, the lower is the Li/Na ratio compared to the rock source. The same

reasoning can be applied to magnesium although in some contexts Mg can be incorporated significantly in some secondary minerals (e.g. smectite). In addition, some of the dissolved Mg derives from carbonate weathering or in the case of some Solimoes Rivers from the weathering of gypsum (Moquet et al., 2011). An advantage of using Mg rather than sodium is the fact that Li and Mg are always contained in the same minerals phases because they have a similar ionic radius and so are probably released stoichiometrically in solution. In the remainder of this study when we refer at the Li incorporation in secondary weathering product, we do not distinguish because we do not have any information about it, between the incorporation of Li in the mineral structure or the adsorption of Li in the mineral surface.

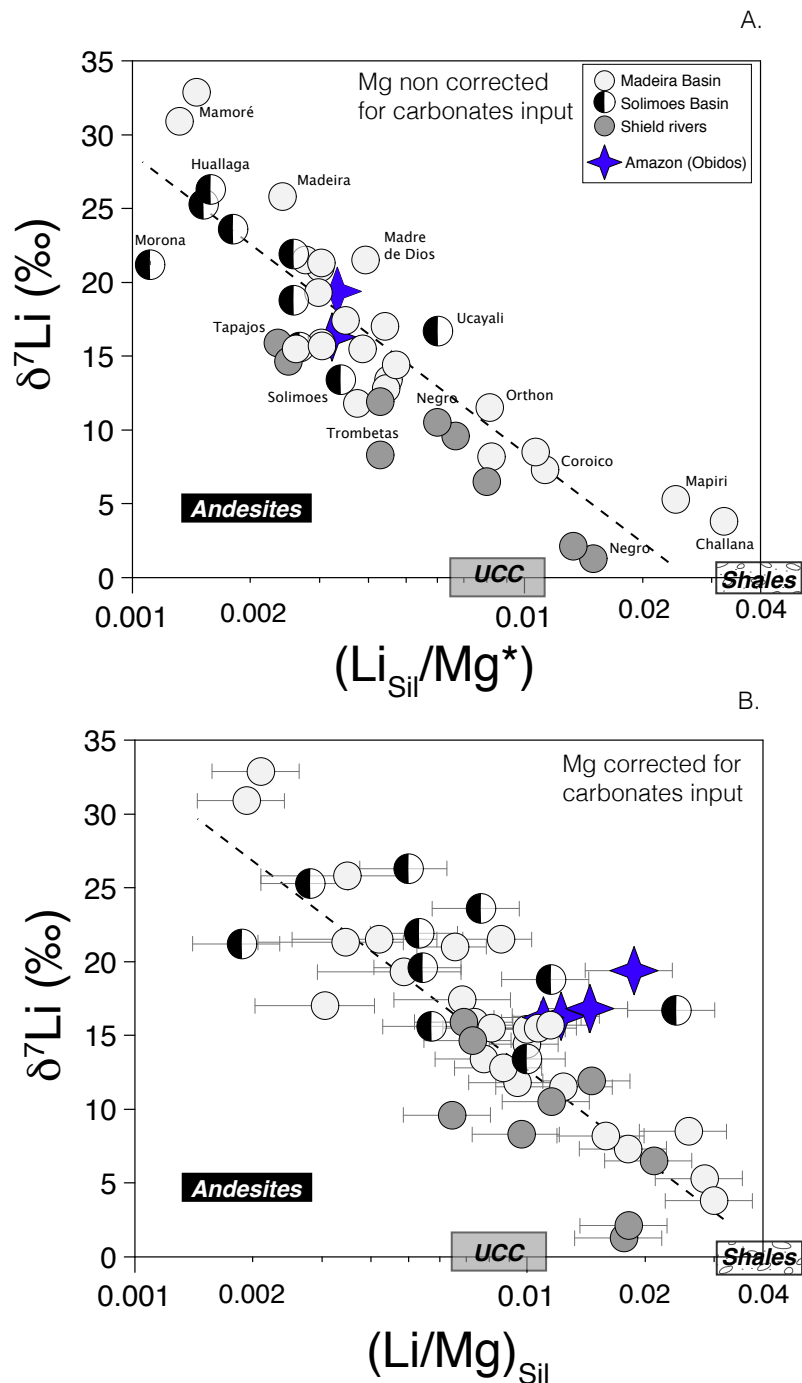


FIGURE 4.6 – Li isotope composition as a function of A. the (Li/Mg) ratio non corrected from carbonate input and B. the (Li/Mg) ratio corrected from carbonate weathering.

Now considering the Li/Na and Li/Mg ratio as proxies for Li incorporation or adsorption in weathering products, we can see that the most Li depleted rivers (relative to dissolved Na and Mg) have the highest $\delta^7\text{Li}$ values and vice versa. The correlation between $\delta^7\text{Li}$ and Li/Na - Li/Mg ratio the Amazon basin show unambiguously that the incorporation of lithium in weathering products is the first order processes controlling of the Li isotope fractionation in the dissolved load. A second order variability is due to

the various composition of the source rock. Rivers draining shield rocks define a correlation with the same slope as for the other rivers but are shifted (notably for Li/Na ratio) to lower Li/Na and Mg/Na values compared and tend toward the UCC end-member, consistently with the geology of their bedrock (Gaillardet et al., 1997).

Estimation of the proportion of Li incorporated in secondary minerals

To calculate the proportion of Li initially dissolved which is removed from solution, we need to correct for the source rock variability of the Li/Na and Li/Mg ratio values between shield, volcanic and sedimentary rocks. Following Georg et al. (2007) and Millot et al. (2010c), we can define the fraction of Li remaining in solution after dissolution-precipitation process (f_{Li}) by dividing the Li/Na or Li/Mg ratio of the dissolved phase to that of the rock source.

$$f_{\text{Li}} = \frac{(X/\text{Li})_{\text{rock}}}{(X/\text{Li})_{\text{dis}}} \quad (4.3)$$

Where X is sodium or magnesium here. A f_{Li} value of 1 means dissolution of minerals without incorporation of Li in secondary weathering products (congruent dissolution) while a value of 0 indicates that all the dissolved lithium has been totally re-incorporated into secondary weathering products. Hereafter, calculate the f_{Li} values for the rivers draining each type of bedrock.

Madeira River basin

In the Madeira river basin, the lithology is uniform and corresponds almost exclusively to Paleozoic (in the Andes) and Tertiary (in the lowlands) sedimentary rocks having a shale-type composition (Stallard and Edmond, 1983; Roddaz et al., 2005). According to Holland (1984), the mean Li/Na ratio (in mol/mol) of the shales of the Russian Platform ([Li] = 80 ppm and [Na₂O] = 0.081%) is 0.040 ± 0.05 . This value is similar to the mean chemical composition of the Beni river bed sands (Li/Na = 0.041, n = 3), that are composed by unweathered shales lithic fragments and integrate the bedrock variability at the scale of the whole river basin (see chapter 3). This value is also compatible with the lower end of the trend defined by Madeira basin rivers at $\delta^7\text{Li} \sim 0$ to -2‰ (Fig. 4.5). For those reasons, we use the Li/Na molar ratio of 0.040 ± 0.05 as representative of the

source rocks for all rivers of the Madeira basin including lowland rivers draining tertiary sediment deposits (Yata, Orthon, Parana Madeirinha and Parana do Ramos rivers).

The same observations hold true for magnesium and we can estimate a mean Li/Mg molar ratio for the silicate sedimentary rocks of 0.037 ± 0.05 . We calculate the f_{Li} values using both Na and Mg in order to test the influence of the normalizing element on the absolute value of the proportion of Li incorporated in secondary minerals.

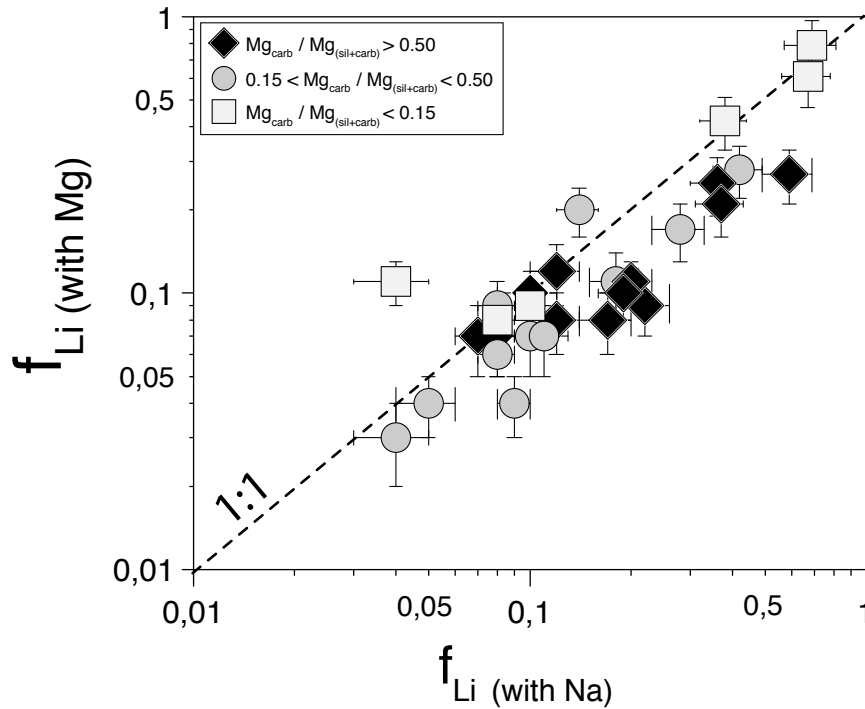


FIGURE 4.7 – Comparison between the proportion of Li removed from solution calculated with Na and Mg. Rivers are discriminated according to their proportion of dissolved Mg deriving from carbonate rocks (> 50% for the black diamond for example).

The calculated f_{Li} values using Na (we will refer to f_{Li}) range from as low as 0.04 for the Mamore River to 0.69 in the Challana River (Table X). The calculated f_{Li} values with Mg ($f_{Li-(Mg)}$) display similar range of variation from 0.03 to 0.79. The comparison between the two methods is shown in the Fig. (4.7). Overall, both methods give similar results and the agreement is very good for rivers having a low contribution (< 15%) of dissolved Mg deriving from carbonates weathering except for one sample. For the other rivers having higher carbonate weathering contribution, the $f_{Li-(Na)}$ calculated by the Na-method is systematically higher than the $f_{Li-(Mg)}$ values. For those reasons, in the following we use the f_{Li} value calculated with Na for the rivers of the Madeira basin.

Solimoes River basin

In the Solimoes River basin, the source of Li can be both the igneous andesitic rocks and sedimentary rocks. The sedimentary rocks like shales have Li concentration which are one order of magnitude higher than Li concentration in andesites. Considering both contribution is therefore critical to estimate the chemical composition of the bedrock. However another problem is arising by the fact that the contribution of dissolved species from evaporite and carbonate dissolution may be very high in those basins (Moquet et al., 2011) and thus the uncertainties associated to the concentrations of majors cations which derive only from silicates rocks may be very large. This precludes the possibility to determine accurate value of f_{Li} . More time series data along with strontium isotope data may be useful in the future to try to calculate f_{Li} for the Solimoes Andean rivers.

Shield Rivers

According to Gaillardet et al. (1997), rivers draining the Brazilian and Guayana shield operate at steady state in regard to a bedrock having a mean chemical composition similar to the upper continental crust (UCC) of Taylor and McLennan (1985). The estimated Li concentration and δ^7Li of the UCC are respectively 35 ± 11 ppm and $0 \pm 2\text{‰}$ according to Teng et al. (2004). A more recent estimate from Hu and Gao (2008) gives a value of 41 ± 6 ppm. Older estimations by Taylor and McLennan (1985) and references herein give a value of 20 ppm which is probably too low in regard to the estimate by the recent studies.

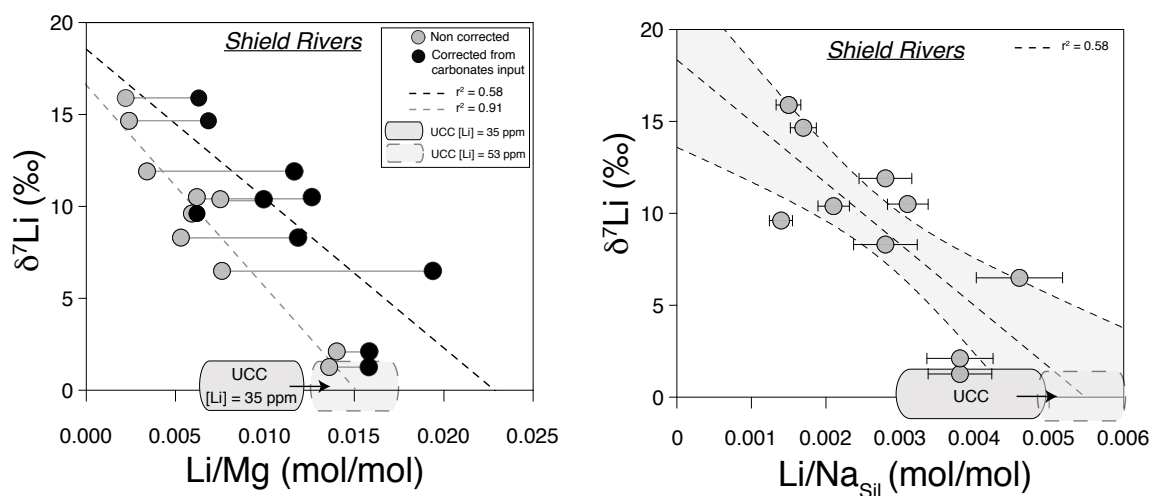


FIGURE 4.8 – Comparison between the proportion of Li removed from solution calculated with Na and Mg. The UCC composition is represented by the grey square.

The dissolved Li isotope composition of the shield river are well correlated to the Li/Na and Li/Mg ratio (both corrected and uncorrected for carbonate input). The best correlation is obtained for the Li/Mg ratio uncorrected for carbonate input (Fig. 4.8) despite evidence from the inversion of river chemistry that carbonates are contributing to the dissolved load Gaillardet et al. (1997). However it should be noted that it is unclear whether the Mg/Na variability of rivers draining shield rock in tropical area is inherited from bedrock variability or is due to mixing with Mg deriving from limestone weathering Viers et al. (2000); Gorumurthy et al. (2012). One end of the correlation correspond to the Tapajos River with heavy $\delta^7\text{Li}$ and low Li/Na and Mg/Na ratio values. The lower end of the correlation tends to the composition of the UCC, in agreement with the results Gaillardet et al. (1997).

However, it should be notice that the intersection of the correlation with the $\delta^7\text{Li}$ of the upper continental crust ($\sim 0\text{‰}$) gives Li/Na and Li/Mg values slightly higher (by a factor of 1.4) than that of the UCC. By using this correlation to determine the composition of the bedrock, we implicitly consider than the composition of the crust is the same for all those basins. This is the conclusion reached by Gaillardet et al. (1997) with major and trace elements but it might not be true for Li. Because concentrations of Li in sedimentary rocks are much higher than in igneous rocks, a small proportion of shales in the crust of those basins may modify the mean bedrock composition. The Li/Mg and Li/Na molar ratio corresponding to the intercept with $\delta^7\text{Li} \sim 0$ are respectively 0.015 ± 0.002 and 0.0055 ± 0.0005 . If we keep the same Mg and Na concentrations for the UCC as the one defined by Taylor and McLennan (1985), the Li concentration of the UCC corresponding to the origin of the trend is 53 ± 10 ppm, which is higher than the values given by Teng et al. (2004) and Hu and Gao (2008). Several hypothesis can explained this discrepancy :

- The Li concentration in the UCC given by Teng et al. (2004) and Hu and Gao (2008) has been determined with a limited number of samples and therefore is not accurately representative at the global scale. In that case, it is possible that the concentration of Li in Amazon basin crust is slightly higher
- Except for the Jaciparana River, all others large tributaries (Negro, Tapajos, Trombetas and Urucara) drain also partly tertiary sedimentary rocks, richer in Li than UCC. This can lead to an increase of the Li concentration of the crust of those basins.
- The Li concentration given by Teng et al. (2004) and Hu and Gao (2008) is correct but the $\delta^7\text{Li}$ is not. Indeed, a 5‰ Li isotope composition of the upper crust would

fall on the trend defined by the shield rivers. However this would not be sufficient to explain the composition of the two Negro River samples having very low $\delta^7\text{Li}$. Such high $\delta^7\text{Li}$ value has been measured in some archean TTG (Liu and Rudnick, 2011) which typically comprise a large part of the continental shields. However, archean rocks comprise a relatively small part of the Brazilian and Guyana shields.

- The dissolved concentrations of Li, Na and Mg are very dilute and very sensitive to the atmospheric contribution correction, especially for sodium. The uncertainty associated with the Li/Na and Li/Mg ratio corrected from non-silicated sources is therefore very large.

In the following, we use the value of 53 ppm as the estimate of the Li concentration. However we should keep in mind that our knowledge of the Li concentration of the bedrock is relatively poor. The uncertainty on the source rock composition can change significantly the absolute proportion of Li incorporated in secondary minerals but it doesn't change the relative value between the various rivers. Later in this manuscript, we will determine independently the Li concentration of the upper crust using the steady-state mass balance erosion model and compare it to concentration used here. The calculated f_{Li} values calculated with sodium ranges from 0.25 to 0.76 and with Mg (uncorrected from carbonate weathering) from 0.16 to 1.00. The comparison between the two methods is shown in the Fig. (4.9). There is a difference of less than 20% between $f_{\text{Li-(Mg)}}$ and $f_{\text{Li-(Na)}}$ values except two Rio Negro river samples which diverge from nearly 40%. In the following we use the mean value as representative of the f_{Li} for those rivers with the associated uncertainties corresponding to the $f_{\text{Li-(Mg)}}$ and $f_{\text{Li-(Na)}}$ values.

Variability of the f_{Li} in the whole Amazon River basin and correlation with the dissolved $\delta^7\text{Li}$

Overall, the $\delta^7\text{Li}$ values are well correlated to the f_{Li} at the scale of the whole Amazon River basin (Fig. 4.10). The removal of the source rock variability has improved the correlations previously defined with Li/Na and Mg/Na ratio (Fig. 4.5 and 4.6). The rivers (Challana, Tipuani and Negro rivers) that have the lowest proportion of Li incorporated into secondary minerals ($f_{\text{Li}} > 0.6$) also have the lightest Li isotope composition while the heaviest $\delta^7\text{Li}$ values are associated with high proportion of Li incorporated into the solid ($f_{\text{Li}} < 0.1$). This confirms that **the first-order control of the $\delta^7\text{Li}$ in the Amazon basin is the proportion of Li incorporated in modern-day weathering**

products.

The second important information here is that there is no systematic variation of the f_{Li} with the geomorphic and weathering regime as the Beni river tributaries characterized by weathering-limited regime display the same range of f_{Li} variations than transport-limited rivers draining the Amazonian plain and shield areas. The main tributaries of the Madeira River basin are characterized by high proportion of Li incorporated in secondary minerals ($> 80\%$) with the Mamore river having the highest proportion of Li incorporated in secondary minerals from all rivers studied here. In the Beni River basin, the variability of the f_{Li} and $\delta^7\text{Li}$ values is also very large ($\sim 15\%$ of variability). The rivers draining the eastern cordillera with the highest relief (Tipuani, Challana, Mapiiri, Coroico) have generally lower $\delta^7\text{Li}$ values than the rivers from the subandean zone (Alto Beni, Chepete and Quiquibey). Interestingly, the global $\delta^7\text{Li} - f_{\text{Li}}$ correlation of the Fig. (4.10) goes in the opposite direction of that defined by the Mackenzie River (Millot et al., 2010c). Finally, the majors tributaries of the Madeira river (red squares) which drain both the Andes and the Amazonian plains are systematically heavier for a given f_{Li} compared to all other rivers. This shows that mixing between Andean and lowland rivers water cannot explain the isotope composition of the main tributaries. This issue is discussed further in the final sections.

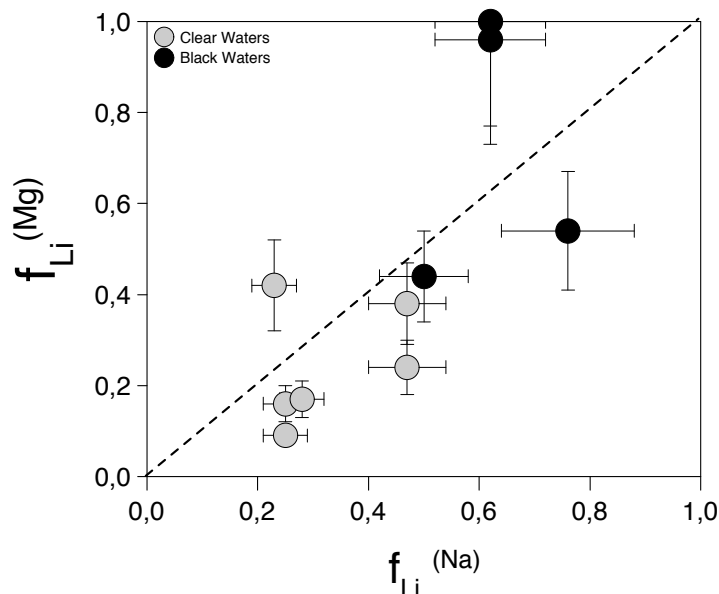


FIGURE 4.9 – Comparison between the proportion of Li removed from solution calculated with Na and Mg.

4.5.3 Modelling the Li isotope fractionation during chemical weathering

In this section, we show that the correlation between f_{Li} and δ^7Li can be modelled by both batch-type and Rayleigh-type isotopic fractionation. This makes it possible to determine the fractionation factors associated with the incorporation of Li in secondary minerals and to characterize the weathering regimes.

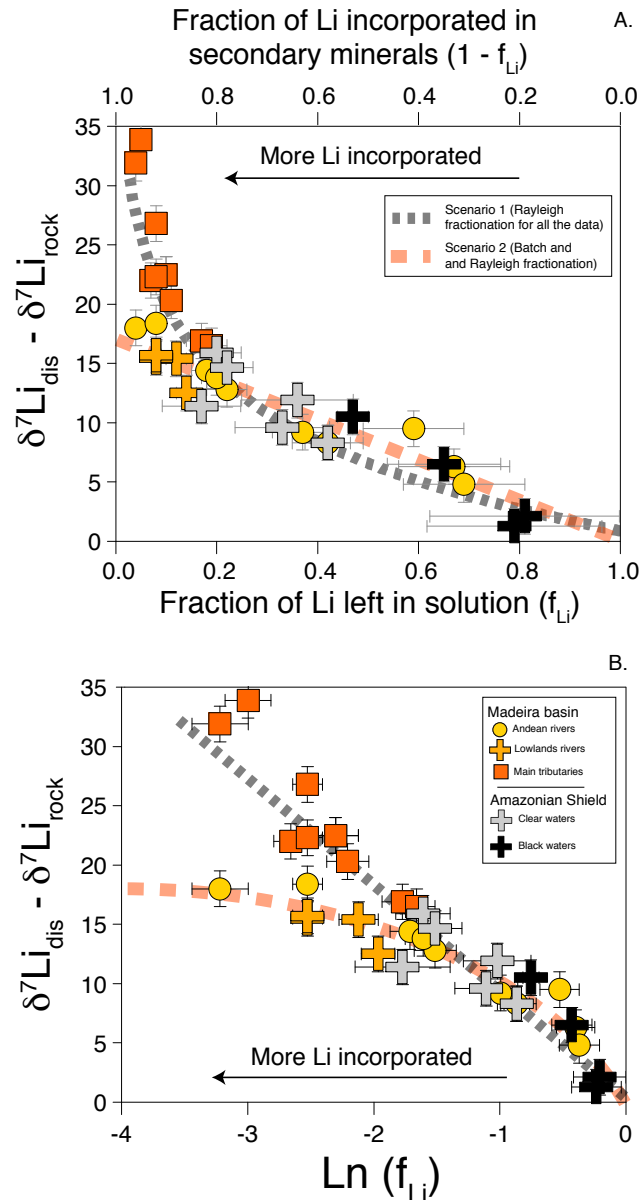


FIGURE 4.10 – The $(\delta^7Li_{dis} - \delta^7Li_0)$ as a function of A. the the fraction of Li incorporated in secondary minerals ($1 - f_{Li}$) and B. The natural logarithm of ($1 - f_{Li}$). The fitted rayleigh distillation and batch equilibrium trend are represented respectively in black and red. The Li isotope composition of the bedrock used here δ^7Li_0 is $-1.0 \pm 1.5\text{‰}$ for the shales in the Madeira Basin and $0.0 \pm 1.5\text{‰}$ for the mean Upper Continental Crust (Teng et al., 2004).

Fractionation models

Classically, two kind of simple isotope fractionation models, "Batch equilibrium" and "Rayleigh distillation" can be used (Bouchez et al., 2013) to predict the Li isotopic fractionation of the dissolved load as a function of the proportion of Li incorporated in secondary minerals (Fig. 4.10). Conceptually, we consider here a weathering zone corresponding to the regolith, which represents typically an open system reservoir in which lithium is released in a dissolved form by dissolution of primary minerals and removed from solution by incorporation or adsorption into secondary minerals. If both the input and output fluxes and their isotope composition are balanced, the system is at steady state and the Li isotope composition can be modelled using the batch equilibrium model (Eq. 4.4 and 4.5).

Batch equilibrium :

$$\delta^7\text{Li}_{\text{dis}} = \delta^7\text{Li}_0 - \Delta_{\text{prod-dis}} \times (1 - f_{\text{Li}}) \quad (4.4)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{prod}} = \Delta_{\text{prod-dis}} + \delta^7\text{Li}_{\text{dis}} \quad (4.5)$$

Where $\delta^7\text{Li}_0$, $\delta^7\text{Li}_{\text{dis}}$ and $\delta^7\text{Li}_{\text{prod}}$ correspond respectively to the Li isotope composition of the bedrock, the dissolved load and the solid weathering products. The term $\Delta_{\text{prod-dis}}$ is the fractionation factor between secondary products and the dissolved load ($\Delta_{\text{prod-dis}} = \delta^7\text{Li}_{\text{prod}} - \delta^7\text{Li}_{\text{dis}}$).

The other fractionation model is the Rayleigh distillation model. In an open system reservoir, it implies non steady-state conditions where input and output fluxes are non equals. In the Rayleigh distillation model, the composition of the solution evolves as a function of the amount of Li re-incorporated into the secondary minerals. Therefore the isotope composition of the dissolved load can evolve toward very high Li isotope composition.

Rayleigh distillation :

$$\delta^7\text{Li}_{\text{dis}} = \delta^7\text{Li}_0 + \Delta_{\text{prod-dis}} \times \ln(f_{\text{Li}}) \quad (4.6)$$

$$\delta^7\text{Li}_{\text{prod}} = \delta^7\text{Li}_{\text{dis}} + \Delta_{\text{prod-dis}} \quad (4.7)$$

Batch and Rayleigh distillation curves (obtained by fitting the previous equations (4.4) and (4.6) with the data are represented on the Fig. (4.10). **On a first order, we see that both models are able to explain the variability of the Li isotope composition in the dissolved load of the Amazon rivers.** In detail, there are two possible scenarios :

1. A single Rayleigh distillation curve with a single fractionation factor can explain the variability of all the data.
2. The data are explained by two separates trend : (i) a batch fractionation curve for the Beni Andean rivers, lowlands rivers and shield tributaries and (ii) a Rayleigh distillation curve for the Madeira main tributaries (Mamore, Beni, Madre de Dios).

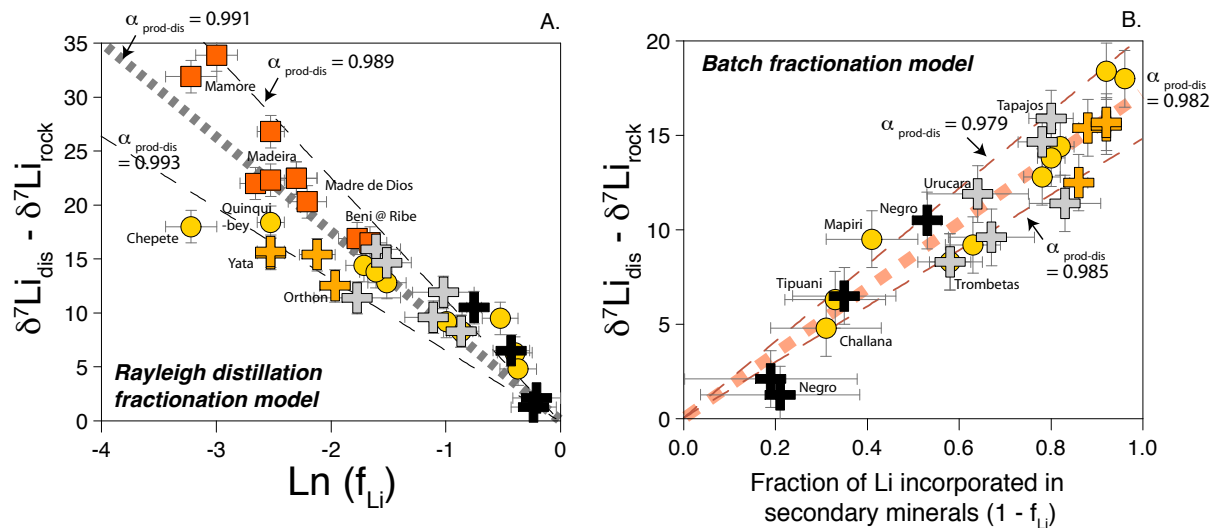


FIGURE 4.11 – A. The distillation model scenario and B. the batch fractionation model scenario.

The fractionation factors calculated by the batch model are two times higher than those calculated with the Rayleigh distillation model so the distinction between those two kind of model has important implications. In the following, we discuss both scena-

rios separately.

For the first scenario, all data, except the sample corresponding to the Tuichi River, can be fitted by a Rayleigh distillation curve with the slope giving a fractionation factor of $\alpha_{\text{prod-dis}} = 0.991 \pm 0.001$ (2σ , $n = 33$, $r^2 = 0.79$). The fit does not consider the Tuichi River sample which is clearly out of the correlation in this scenario. This fractionation factor value is close to the values given by Rudnick et al. (2004); Vigier et al. (2009); Lemarchand et al. (2010).

For the second scenario, all the rivers except the Madeira main tributaries (red squares on the Fig. 4.11) define a linear trend in the corresponding to batch equilibrium fractionation. The slope of the correlation gives a fractionation factor between dissolved and secondary products of $\alpha_{\text{prod-dis}} = 0.982 \pm 0.001$ (2σ , $n = 22$, $r^2 = 0.91$). This corresponds to fractionation factor of $\Delta_{\text{prod-dis}}$ of -17.6‰. This value is two times higher than the one defined with the Rayleigh distillation correlation but is in good agreement with experimental data from Vigier et al. (2008) and Millot et al. (2010b). As said before, the Madeira River main tributaries do not plot on the batch equilibrium line and define a specific Rayleigh trend with a fractionation factor $\alpha_{\text{prod-dis}}$ of 0.989 similar to the one defined previously. Considering only the dissolved load it is not possible to favour one the two proposed scenarios so both of them are considered in the following.

4.5.4 Complementarity between dissolved and particulate lithium

As the Li concentration and isotope composition has been measured in a few suspended sediment sample, we can investigate the complementarity between dissolved and particulate lithium.

Partitioning of Li between dissolved and suspended loads

Following Gaillardet et al. (2003), the proportion of lithium transport in the suspended load (P in %) can be calculated by the Eq. (4.8) :

$$P_{\text{Li}} = \frac{\text{SPM} \times K_d}{\text{SPM} \times K_d + 1} \times 100 \quad (4.8)$$

The lithium partition coefficient (Kd) between suspended sediments and dissolved load (in L/g) is defined as the Li concentration ratio between suspended sediment (in

ppm) and dissolved load (in mg/L).

$$K_d = \frac{[Li]_{sed}}{[Li]_{dis}} \quad (4.9)$$

With the SPM, being the concentration of suspended sediments in g/L. We use the multi-year average of sediment fluxes when available (Meade et al., 1979; Guyot et al., 1996; Wittmann et al., 2011). As so, this calculation implicitly consider that river system operate at steady-state and that the sediment flux measurements from gauging is truly representative of the real erosion rate. In that case, the proportion of dissolved Li compared to total lithium corresponds to the element-specific weathering intensity as defined by Bouchez et al. (2013). When both dissolved and solid Li data are available, the K_d values range from 8 for the Beni rivers to 180 for the Rio Negro River. Also, we calculate that between 40 to 97% of the Li is transported in the solid form in the Amazon rivers (Fig. 4.12). For most of the rivers, this proportion is more than 95%. The lowland rivers, notably rivers draining Amazonian shield have the highest proportion of Li transported in the dissolved load, notably for the Tapajós and Trombetas rivers. This difference between lowland and highland rivers is consistent with both the results for the Orinoco River system (Huh et al., 2001) and with the major and trace elements partition coefficient determined by Gaillardet et al. (1997).

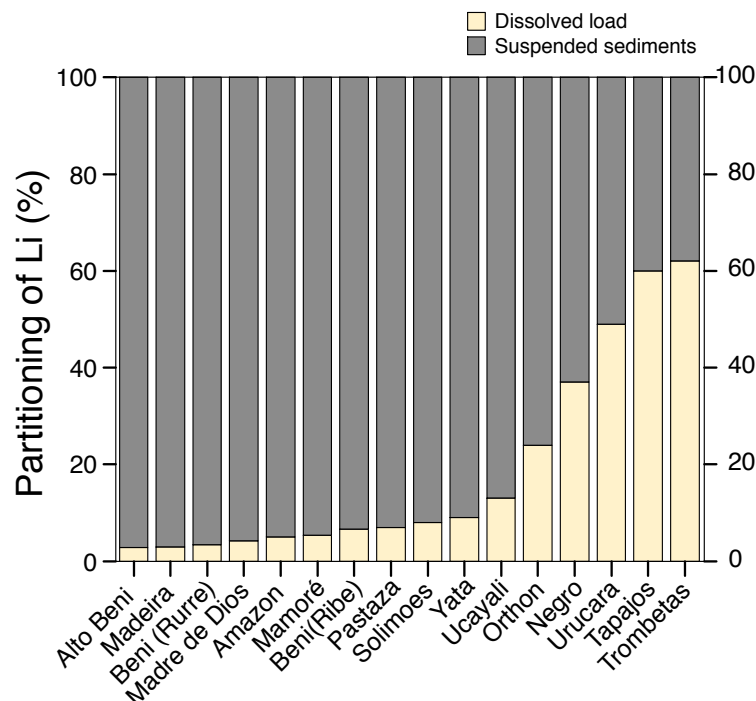


FIGURE 4.12 – Partitioning of lithium between the dissolved and particulate load. Here we use only Li concentration in the surface suspended sediments.

It should be notice that this calculation doesn't take into account the variability with depth and especially the decrease of the Li concentrations in suspended sediments toward the bottom of the River due to the dilution with quartz minerals (see chapter 3). A more accurate estimation of the partitioning of Li between dissolved and particulate load should consider the depth integrated Li concentration, not the surface Li concentration which is always higher. For some rivers draining the Andes (Solimoes, Ucayali, Madeira, Beni, Madre de Dios, Mamore and the Amazon main channel) depth sampled sediments has been collected. In these rivers, the Li concentrations decrease from surface to the bottom by less than a factor two. As a result, partition coefficient determined from surface sediments are representative within a factor of two of the depth-integrated partition coefficients. For the lowland rivers, no information is available about the variability of SPM concentration with except the study of Márcia dos Santos Pinheiro et al. (2012) who reported no variation of SPM concentration with depth for the Negro River. With the absence of more information, we assume that surface Li concentration of suspended sediments for those rivers is representative of the whole set of suspended sediments transported.

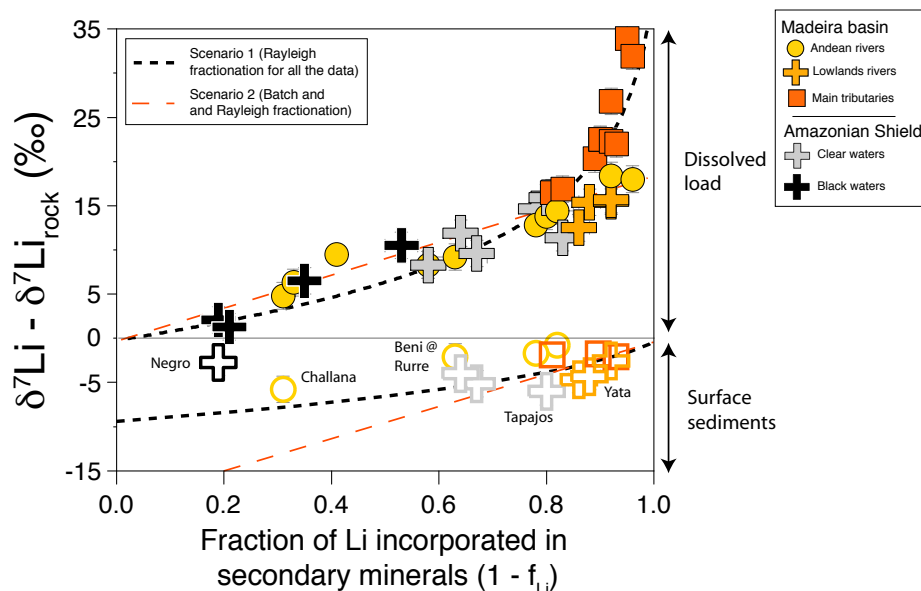


FIGURE 4.13 – The $(\delta^7\text{Li} - \delta^7\text{Li}_{\text{rock}})$ as a function of the fraction of Li incorporated in secondary minerals $(1 - f_{\text{Li}})$. The white data points ($\delta^7\text{Li}$ below 0‰) are the surface suspended sediments. The black dotted lines represent a Rayleigh-type fractionation with a fractionation factor of 0.991. The red dotted lines represent a batch-type fractionation with a fractionation factor of 0.982.

Li isotope composition of the suspended sediments

Using the fractionation factors determined by both batch and Rayleigh fractionation models and the f_{Li} values, we can predict the $\delta^7\text{Li}$ of the modern-day weathering products (clay and oxide) and compare it to the values of the suspended load (Fig. 4.13). Only the $\delta^7\text{Li}$ of the surface sediments are represented because (i) most of the rivers have been sampled only in surface and (ii) the surface sample likely contain the largest proportion of modern-day weathering product compared to coarse sediments (see chapter 3).

As we can see, the $\delta^7\text{Li}$ of the surface sediments plot close but not exactly on the theoretical Rayleigh distillation and batch fractionation curves. According to the Fig. (4.14), the Rayleigh model seems to reproduce relatively well most of the river data while the $\delta^7\text{Li}$ predicted by the batch model is too high for some Beni River and the Rio Negro samples. A possible explanation for this discrepancy is that surface sediments contain a fraction of eroded unweathered bedrock particles which have a $\delta^7\text{Li}$ around -1 to 0 ‰. In that case, the data points of the Fig. (4.14) should plot below the Batch and Rayleigh fractionation curves, a feature that is observed for the Beni rivers. This hypothesis would be in agreement with the conclusions of the previous chapter, that a fraction of the suspended sediments (even in the surface particles) contain not only modern-day weathering products but also inherited weathering products deriving from the physical erosion of sedimentary rocks. This is probably the case for the Beni River, characterized by very high erosion rates and which sediments contain large amount of illite minerals probably deriving from the physical erosion of shales rather than from soil erosion (Stallard and Edmond, 1983; Guyot et al., 2007). The case of the Rio Negro river is more surprising as this river is characterized by deep and intense weathering where the proportion of unweathered particles should be minimal. More analysis on the Negro sediments would be necessary, especially due to the fact that the dissolved $\delta^7\text{Li}$ vary over almost 10‰ depending on the hydrological conditions. Finally, the rivers draining the lowland and shield areas (except the Rio Negro) plot well on both Batch and Rayleigh distillation curves. It indicates that their surface sediments have a composition of a purely derived modern-day weathering product. Those rivers probably do not export a great proportion of un-weathered particles compared to the Beni rivers.

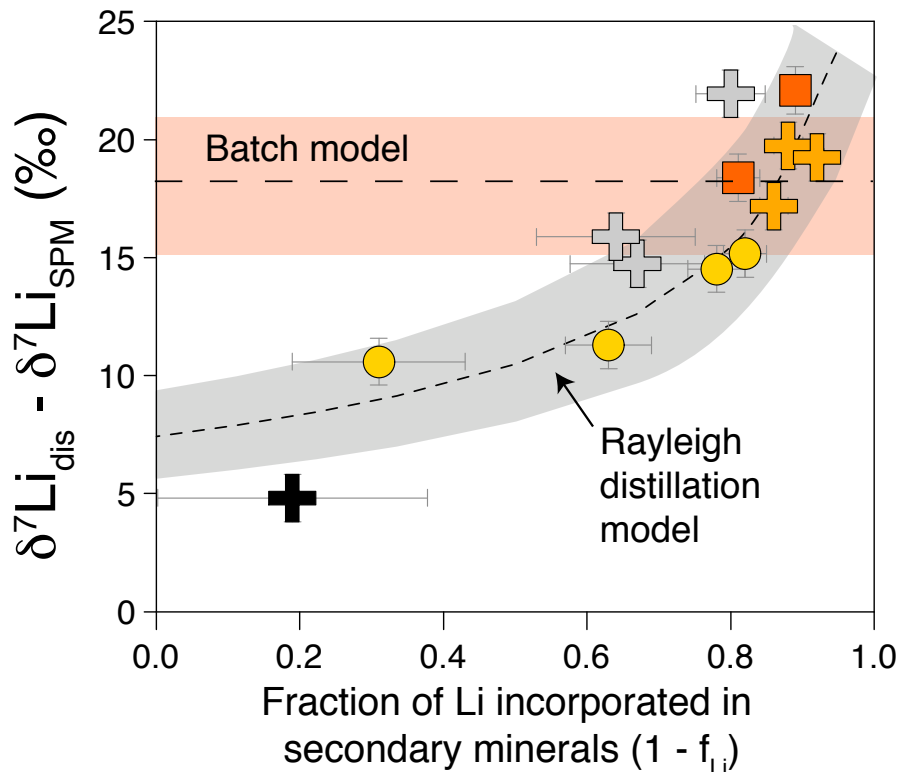


FIGURE 4.14 – The $(\delta^7\text{Li}_{\text{dis}} - \delta^7\text{Li}_{\text{SPM}})$ as a function of the fraction of Li incorporated in secondary minerals $(1 - f_{\text{Li}})$. The grey curve correspond to the theoretical Li isotope composition predicted by the Rayleigh fractionation model with a fractionation factor 0.991 ± 0.002 . The red area corresponds to the theoretical Li isotope composition predicted by the batch fractionation model with a fractionation of 0.982 ± 0.003 .

4.5.5 Geomorphological interpretations of the Li isotope composition of the dissolved load

As seen before, the dissolved $\delta^7\text{Li}$ is correlated to the proportion of Li incorporated in the secondary minerals. In this section we explore several possible hypothesis to determine the parameters which control the proportion of Li incorporated in secondary minerals.

Weathering regime and organic-rich waters in the lowland

Lowland areas are characterized by transport-limited weathering regime (Stallard and Edmond, 1983) with organic-rich environments where river waters have low pH and always contain high content of dissolved organic matter. In such environments, organics acids enhanced dissolution rates and weathering intensity of silicate (Viers et al., 1997, 2000). The dissolved organic carbon has not been measured on those samples,

but we can likewise use the dissolved Al concentrations as Al is always associated to organic matter in the dissolved load of black rivers.

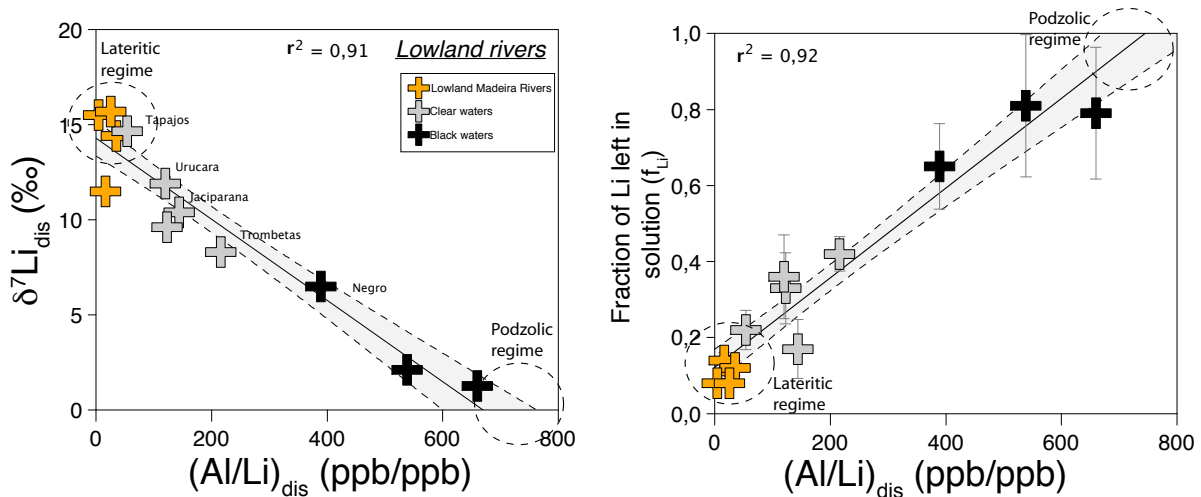


FIGURE 4.15 – Dissolved Li isotope composition and fraction of Li left in solution of the lowland rivers as a function of the dissolved Al/Li ratio.

The $\delta^7\text{Li}$ of shield river is very well correlated to both the dissolved Al/Li ratio (dissolved here refers as less than $0.22\mu\text{m}$) and the pH (Fig. 4.15 and 4.16). The most Al-depleted rivers corresponds here to the "clear water" rivers with the heaviest $\delta^7\text{Li}$ composition while the most Al concentrated rivers have low pH values and $\delta^7\text{Li}$, and correspond to the "Black rivers" notably the Negro River. It is interesting to note that the correlation with the dissolved Al content is very similar to the one described by Cardinal et al. (2010) for the silicon isotopes in the Congo River basin and can be interpreted in the same manner. The clear water (e.g. Tapajos River) contain low levels of dissolved organic carbon and are associated with lateritic soils rich in kaolinites and iron-oxide developed on the shield and tertiary sediments terrains (Stallard and Edmond, 1983; Fritsch et al., 2011). In such environment, the replacement of sedimentary rocks well-ordered kaolinite by poorly ordered kaolinite formed during modern-day dissolution-precipitation processes results in a limited loss of Al and Fe compared to Si (Fritsch et al., 2011) and probably to Li. We propose here that this process could drives the Li isotope composition toward heavy values as a result of isotope fractionation during the formation of new kaolinite and iron oxide.

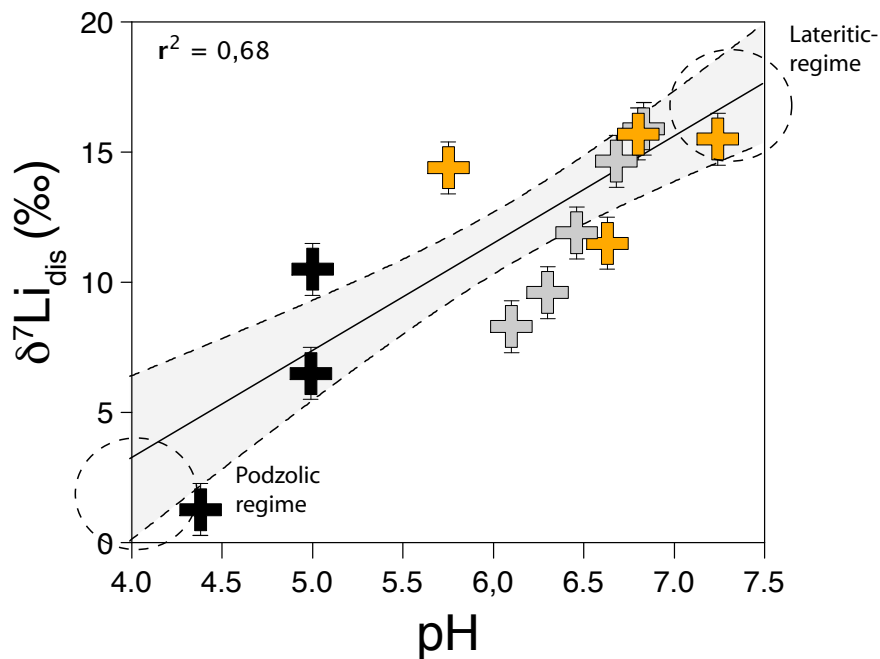


FIGURE 4.16 – Dissolved Li isotope composition as a function of the pH.

On the opposite, the black water such as the Rio Negro River are associated with acidic and reducing waterlogged podzolic soils where dissolution of iron oxides and clay minerals predominate compared to precipitation reactions (Fritsch et al., 2011). In those types of soil, the mineralogy is clay-depleted and dominated by coarse quartz minerals. The water is well-drained and results in a net downward export of aluminium and iron in the river water by the formation of organo-metallic complexes (Fritsch et al., 2011). Negro river waters have dissolved (Ca+Mg)/Al mass ratio similar to typical black waters (Viers et al., 1997; Cardinal et al., 2010) and very high dissolved Li/Al ratio. As a result we suggest that the net weathering of ^7Li depleted secondary minerals is responsible for such light dissolved Li isotope composition.

To summarize, the lowland are characterized by two distinct weathering regimes : (i) clear waters with low dissolved organic carbon and lateritisation processes resulting in high proportion of Li incorporated in secondary minerals. (ii) Podzolic area, notably in the Rio Negro river basin, where clay minerals previously formed are dissolved by organic matter and characterised by close to congruent weathering of the silicated crust with very low $\delta^7\text{Li}$ values. On the contrary to what was stated by Huh et al. (2001); Misra and Froelich (2012), transport-limited weathering regimes produce a large range of $\delta^7\text{Li}$ values depending of the proportion of Li incorporated in secondary minerals

and therefore do not necessarily exhibit congruent weathering and light $\delta^7\text{Li}$. However, in the podzolic areas as in the Negro River basin, intense tropical weathering can lead to close to congruent weathering of the source rock and produce very light Li isotope composition values in the dissolved load.

Origin of the Heavy $\delta^7\text{Li}$ signature of the Madeira main tributaries

As discussed before and shown on the Fig. (4.10), the Madeira main tributaries (Madeira, Madre de dios, Mamore and Beni) have the heaviest $\delta^7\text{Li}$ signatures with a proportion of Li incorporated in secondary minerals more than 80-90%. Interestingly, the $\delta^7\text{Li}$ of the Beni river increases from 8-12‰ at the outlet of the Andes to 16‰ after the lowland. This is quite surprising because (i) the contribution of dissolved matter from the lowland is small compared to that of the Andes (Gaillardet et al., 1997; Moquet et al., 2011) and (ii) the lowland rivers from the Madeira basin of our sample set have lower $\delta^7\text{Li}$ value than that of the Beni at Riberalta after the lowland. Those lowland rivers can be fairly considered as representative of typical lowland rivers. For those reasons, the contribution of dissolved Li from the lowland rivers cannot explain the heavy signature of the main tributaries or the increase of Li isotope composition of the Beni River.

According to the Fig. (4.10), the Madeira main tributaries seem to define a specific trend toward very heavy $\delta^7\text{Li}$ values (up to +32‰ for the Mamore River). The intersection between the main tributaries trend and the andean tributaries is around +15‰. The relationship is well fitted by a Rayleigh fractionation curve with a fractionation factor of -11.5‰. Both observations may indicate that there is an additional process of Li removal associated with isotope fractionation or a source of heavy $\delta^7\text{Li}$ at the Andes-lowland transition in the main tributaries main channel. One possibility could be the deposition and reworking of sediments and formation of lake in the floodplains. Floodplains correspond to low relief environments adjacent to a stream where river sediments and water deriving from the high elevation Andes are continuously deposited and exchanged with the main channel (Dunne et al., 1998; Bourgoïn et al., 2007; Bouchez et al., 2012). Sediments crossing the floodplain can have longer residence time compared to soils (Dosseto et al., 2006a,b) and therefore be the locus of intense weathering reactions (West et al., 2002; Lupker et al., 2012; Bouchez et al., 2012).

An approximative mass balance calculation of mixing between water masses deriving from the Andes and the lowlands can be attempted to investigate the contribution

of floodplain processes. We can calculate and compare the fluxes of dissolved Li at the outlet of the Andes (upstream) and downstream the to lowlands. Because the Mamore and Madre de dios rivers have not been sampled at their outlet of the Andes, we cannot infer the evolution of their Li isotope composition upstream to downstream. But, we can hypothesise that their composition at the outlet of the Andes are close to the composition of the Beni River at Rurrenabaque because the geological structure and geomorphological settings are quite similar. For the Li concentration, no data on those rivers are available in the literature so we use our data corresponding to samples collected during low (may 2007) and high (february 2001) water discharge. The calculation of the mean dissolved Li concentration have a large uncertainty because it relies only on two samples. We can also calculate the flux of Na and compare it with Li as dissolved sodium should not be removed from the dissolved load by floodplain processes. For the sodium, we use annual discharge weighted concentrations from Moquet et al. (2011).

Mass budget calculations indicate a transported Li dissolved flux of $2.2 \pm 1.0 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Beni before the reaching the lowland, $2.2 \pm 0.8 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Beni downstream the lowland, $1.3 \pm 0.5 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Madre de dios downstream the lowland and finally $1.3 \pm 0.3 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Mamore downstream the floodplains. By comparison, the dissolved fluxes of Na are $332 \pm 97 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Beni before the reaching the lowland, $547 \pm 166 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Beni downstream the lowland area, $667 \pm 286 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Madre de dios and finally $1164 \pm 230 \text{ mol.s}^{-1}$ for the Mamore. The flux of Li from the lowland river is relatively small due to the low Li concentrations of specific lowland rivers ($0.1 \mu\text{mol/L}$).

Despite the large uncertainties, one can see that the dissolved Li flux is the same for the Beni upstream and downstream the lowland although the flux of Na is increasing. The differential is even more important for the Madre de Dios and Mamore River basin as the flux of dissolved Li downstream the lowland is lower that the one of the Beni upstream the floodplains while the flux of Na is much higher. Because, the lithology and geomorphic features in the Andes are relatively similar between those 3 river basins, it shows that the floodplain seems to acts as a net sink rather than a source of dissolved Li. This gives weight to the hypothesis of process-related fractionation of Li isotope to explain the heavy $\delta^7\text{Li}$ values rather than the hypothesis of mixing with a input of heavy $\delta^7\text{Li}$ source in the floodplain.

The exact mechanism likely to be responsible for Li uptake in the floodplain can only be speculated at this stage but a least to different hypothesis can be discussed. A large part of the sediment flux discharged from the Andes is trapped and deposited in

the lowlands along the course of river (Guyot et al., 1996). If a significant amount of Li is adsorbed at the suspended sediment surfaces, some deposition of sediments will lead to a net loss of both Li and ^6Li . Rapid exchanges processes combined with net sedimentation could theoretically drive the Li isotope composition of the dissolved load toward very heavy values. Another possible process could be the water and sediments exchanges between the main channel and the floodplain lakes where significant amount of clay minerals can precipitate. In this kind of process, small floodplain lakes with long water residence time and no supply of new water can evolve along a Rayleigh fractionation path if a significant amount of clay minerals is formed. In that case, the contribution of the heavy $\delta^7\text{Li}$ signature of floodplain lakes must contribute to a large extent to the dissolved lithium budget of the river.

Denudation rates

For some of the river, both modern-day sediment gauging fluxes and long-term cosmogenic denudation rates are available. While no correlation arise from the comparison between $\delta^7\text{Li}$ and sediment gauging data, there are some interesting relationships with cosmogenic derived denudation rates from Safran et al. (2005); Wittmann et al. (2011). If we exclude (i) the Rio Negro River where the development of thick podzols at the expense of laterites results in re-dissolution of clays previously formed and close to congruent weathering and (ii) the Madeira River main tributaries which may be affected by additional processes occurring in the floodplain, the others rivers define an intriguing trend between cosmogenic denudation rates and the $\delta^7\text{Li}$. The Challana River which have the lowest $\delta^7\text{Li}$ among Andean rivers also have the highest denudation rates. At the other end, Tapajos and Orthon rivers have very low erosion rates and heavy $\delta^7\text{Li}$ value. The reason why Challana and Mapiri rivers have such light dissolved $\delta^7\text{Li}$ is possibly related to their high denudation rates. Very high erosion rates limits the formation of soil cover and the precipitation of clay minerals because the residence time of particles in the regolith is very short Bouchez et al. (2013). If the kinetic of clay minerals precipitation is too long compared to the residence time of particles, only small amount of Li will be precipitated in secondary minerals and the weathering will be close to congruent. This trend is very similar to the kinetic limitation describes by Ferrier and Kirchner (2008) and by Bouchez et al. (2013) for the Li isotopes. We also see the reversal trend at low denudation rates when clay minerals are re-dissolved as it is in the Rio Negro basin. Both very high and very erosion rates produce congruent

weathering and similar Li isotope composition.

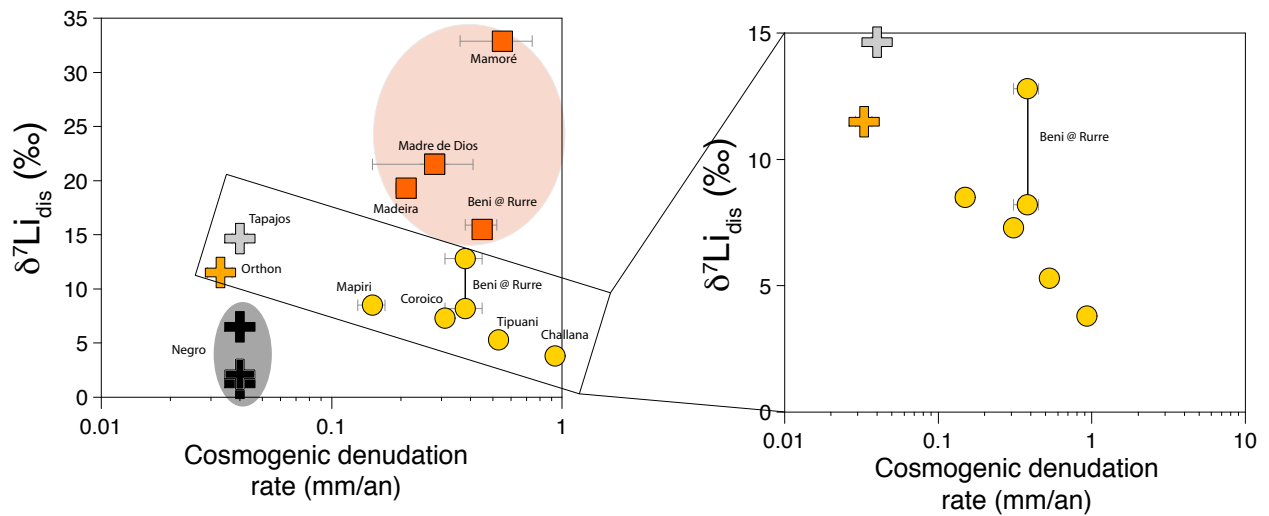


FIGURE 4.17 – Cosmogenic denudation rates as a function of the lithium isotope composition of the dissolved load. The two samples for the Beni River at Rurrenabaque are represented (+8 and +12‰)

4.6 Conclusions

The Li isotope composition of the Amazon River dissolved load display large range of isotope fractionation from +1 to +32 ‰, in relation with the geomorphic regimes and weathering conditions. The main conclusion are :

1. Overall, the partitioning of Li between the dissolved load and the weathering products during chemical weathering is the first-order parameter controlling the Li isotope composition of the dissolved load. Large incorporation of Li in secondary minerals drives the Li isotope composition toward heavy values whereas congruent weathering leads to $\delta^7\text{Li}$ close to the bedrock composition. Both Rayleigh-type and batch steady-state fractionation models reproduce the fractionation of Li isotope with distinct Li isotope fractionation factors ($\alpha_{\text{prod-dis}}$) of 0.991 and 0.982 respectively. We lack information on the expected fractionation factor to discriminate between these two models.

2. In addition to this overall conclusion, the Li isotopic composition is influenced by specific processes. The measured Li isotope composition of the Rio Negro River (+6 to +1.2) are the lowest values ever measured in surface running water and confirms the hypothesis of Misra and Froelich (2012) that extreme weathering conditions can produce very light Li isotope composition. However, other lowlands rivers display a large

range of Li isotope composition from +1.2 to +16‰ showing that transport-limited weathering conditions are not necessarily associated with light $\delta^7\text{Li}$ values. Indeed, the $\delta^7\text{Li}$ of the Lowland rivers can be explained by a mixing between two types of transport-limited weathering regimes : "clear waters" where Li incorporation in secondary minerals is large, and black waters where dissolution of secondary minerals enhanced by organic matter produce light $\delta^7\text{Li}$ values.

3. The Andean headwater characterized by weathering-limited conditions and high erosion rates have relatively low $\delta^7\text{Li}$ values from +3.8 to +17.4 which may be related to the long-term denudation rates determined by cosmogenic nucleides. This correlation between denudation rates and $\delta^7\text{Li}$ values is based on a limited number of rivers and needs to be confirmed by more extensive sampling of others Andean river system.

4. The Madeira River main tributaries (Mamore, Madre de dios, Beni) downstream to the active floodplain have the heaviest $\delta^7\text{Li}$ values and follow non steady-state conditions Rayleigh-type isotope fractionation with a fractionation factor $\alpha_{\text{prod-dis}}$ of 0.989. These rivers also have systematically the highest proportion of Li incorporated in secondary minerals (more than 80-90%). Such heavy Li isotope composition compared to Andean headwaters and lowland river is related to intense weathering (of sediments derived from the Andes) and clay formation in the floodplains. Further investigations of floodplain samples would help clarifying this process.

Bibliographie

Berner, R., 1990. Atmospheric carbon dioxide levels over Phanerozoic time. *Science* 249 (4975), 1382.

Berner, R., Lasaga, A., Garrels, R., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci* 283 (7), 641–683.

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 (3), Q03008.

Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J., 2012. Floodplains of large rivers : Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology*.

Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A., 2013. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science* 313 (4), 267–308.

- Bourgoin, L. M., Bonnet, M.-P., Martinez, J.-M., Kosuth, P., Cochonneau, G., Moreira-Turcq, P., Guyot, J.-L., Vauchel, P., Filizola, N., Seyler, P., 2007. Temporal dynamics of water and sediment exchanges between the curuaí floodplain and the amazon river, brazil. *Journal of Hydrology* 335 (1), 140–156.
- Burton, K., Vigier, N., 2011. Lithium isotopes as tracers in marine and terrestrial environments. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, 41–59.
- Cardinal, D., Gaillardet, J., Hughes, H., Opfergelt, S., André, L., 2010. Contrasting silicon isotope signatures in rivers from the congo basin and the specific behaviour of organic-rich waters. *Geophysical Research Letters* 37 (12), L12403.
- Dellinger, M., Gaillardet, J., Bouchez, J., Calmels, D., Galy, V., Hilton, R., Louvat, P., France-lanord, C., 2013. Lithium isotope reveal the cannibalistic nature of continental weathering and erosion. In prep 465 (7295), 211–214.
- Dessert, C., Dupre, B., Gaillardet, J., Francois, L., Allegre, C., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202 (3-4), 257–273.
- Dixon, J., von Blanckenburg, F., 2012. Soils as pacemakers and limiters of global silicate weathering. *Comptes Rendus Geoscience*.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C., 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., Allègre, C., 2006b. Weathering and transport of sediments in the bolivian andes : time constraints from uranium-series isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 248 (3), 759–771.
- Dunne, T., Mertes, L. A., Meade, R. H., Richey, J. E., Forsberg, B. R., 1998. Exchanges of sediment between the flood plain and channel of the amazon river in brazil. *Geological Society of America Bulletin* 110 (4), 450–467.
- Dupré, B., Dessert, C., Oliva, P., Goddérés, Y., Viers, J., François, L., Millot, R., Gaillardet, J., 2003. Rivers, chemical weathering and earth's climate. *Comptes Rendus Geoscience* 335 (16), 1141–1160.
- Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J., Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper amazon drainage basin (bolivia). *Chemical geology* 157 (3), 319–334.
- Ferrier, K. L., Kirchner, J. W., 2008. Effects of physical erosion on chemical denudation rates : a numerical modeling study of soil-mantled hillslopes. *Earth and Planetary Science Letters* 272 (3), 591–599.
- Fritsch, E., Balan, E., Régina Do Nascimento, N., Allard, T., Bardy, M., Bueno, G., Derenne, S., Melfi, A., Calas, G., 2011. Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry : Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the upper amazon basin. *Comptes Rendus Geoscience* 343 (2), 188–198.

- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the amazon river basin. *Chemical Geology* 142 (3), 141–173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1-4), 3–30.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry* 5, 225–272.
- Georg, R., Reynolds, B., West, A., Burton, K., Halliday, A., 2007. Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 261 (3), 476–490.
- Gurumurthy, G., Balakrishna, K., Riotte, J., Braun, J.-J., Audry, S., Shankar, H., Manjunatha, B., 2012. Controls on intense silicate weathering in a tropical river, southwestern india. *Chemical Geology* 300, 61–69.
- Guyot, J., Jouanneau, J., Soares, L., Boaventura, G., Maillet, N., Lagane, C., 2007. Clay mineral composition of river sediments in the amazon basin. *Catena* 71 (2), 340–356.
- Guyot, J. L., Fillzola, N., Quintanilla, J., Cortez, J., 1996. Dissolved solids and suspended sediment yields in the rio madeira basin, from the bolivian andes to the amazon. *IAHS PUBLICATION*, 55–64.
- Holland, H., 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.
- Hu, Z., Gao, S., 2008. Upper crustal abundances of trace elements : a revision and update. *Chemical Geology* 253 (3), 205–221.
- Huh, Y., Chan, L., Edmond, J., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes : Orinoco river. *Earth and Planetary Science Letters* 194 (1-2), 189–199.
- Huh, Y., Chan, L., Zhang, L., Edmond, J., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers : implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (12), 2039–2051.
- Huh, Y., Chan, L.-H., Chadwick, O. A., 2004. Behavior of lithium and its isotopes during weathering of hawaiian basalt. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 5 (9), Q09002.
- Imahashi, M., Takamatsu, N., Kato, N., Matsubaya, O., 1993. A geochemical study on the hot springs in peru, 87–97.
- James, R. H., Palmer, M. R., 2000. The lithium isotope composition of international rock standards. *Chemical Geology* 166 (3), 319–326.
- Kisakurek, B., James, R., Harris, N., 2005. Li and $\delta^7\text{Li}$ in himalayan rivers : Proxies for silicate weathering ? *Earth and Planetary Science Letters* 237 (3-4), 387–401.
- Kloppmann, W., Négrel, P., Casanova, J., Klinge, H., Schelkes, K., Guerrot, C., 2001. Halite dissolution derived brines in the vicinity of a permian salt dome (n german basin). evidence from boron, strontium, oxygen, and hydrogen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (22), 4087–4101.

- Lemarchand, E., Chabaux, F., Vigier, N., Millot, R., Pierret, M., 2010. Lithium isotope systematics in a forested granitic catchment (strengbach, vosges mountains, france). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (16), 4612–4628.
- Liu, X.-M., Rudnick, R. L., 2011. Constraints on continental crustal mass loss via chemical weathering using lithium and its isotopes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108 (52), 20873–20880.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lave, J., Gaillardet, J., Gajurel, A. P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S. K., Sinha, R., 2012. Predominant floodplain over mountain weathering of himalayan sediments (ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 410–432.
- Márcia dos Santos Pinheiro, G., Poitrasson, F., Sondag, F., Vieira, L. C., Pimentel, M. M., 2012. Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the amazon river and its tributaries. *Journal of South American Earth Sciences*.
- Meade, R. H., Nordin, C. F., Curtis, W. F., RODRIGUES, F. M. C., DO VALE, C. M., EDMOND, J. M., 1979. Sediment loads in the amazon river.
- Millot, R., Girard, J., 2007. Lithium isotope fractionation during adsorption onto mineral surfaces. In : *International Meeting on Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Lille, France.
- Millot, R., Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, P., et al., 2010a. Multi-isotopic composition ($\delta \text{Li-7}$ - $\delta \text{B-11}$ - δD - $\delta \text{O-18}$) of rainwaters in france : Origin and spatio-temporal characterization. *Applied Geochemistry* 25 (10).
- Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2007. Accurate and high-precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by mc-icp-ms. *Geostandards and Geoanalytical Research* 28 (1), 153–159.
- Millot, R., Scaillet, B., Sanjuan, B., 2010b. Lithium isotopes in island arc geothermal systems : Guadeloupe, martinique (french west indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (6), 1852–1871.
- Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010c. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the mackenzie basin, canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (14), 3897–3912.
- Misra, S., Froelich, P., 2012. Lithium isotope history of cenozoic seawater : Changes in silicate weathering and reverse weathering. *Science* 335 (6070), 818–823.
- Moquet, J., Grave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W., et al., 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO_2 uptake in the andean and foreland amazon basins. *Chemical Geology* 287 (1), 1–26.
- Pistiner, J., Henderson, G., 2003. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters* 214 (1), 327–339.

- Pogge von Strandmann, P., Burton, K., James, R., van Calsteren, P., Gislason, S., Mokadem, F., 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 251 (1-2), 134–147.
- Pogge von Strandmann, P. A., Burton, K. W., James, R. H., Van Calsteren, P., Gislason, S. R., Sigfússon, B., 2008. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 276 (1), 187–197.
- Pogge von Strandmann, P. A., Opfergelt, S., Lai, Y.-J., Sigfússon, B., Gislason, S. R., Burton, K. W., 2012. Lithium, magnesium and silicon isotope behaviour accompanying weathering in a basaltic soil and pore water profile in iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 339, 11–23.
- Raymo, M., Ruddiman, W., 1992. Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature* 359 (6391), 117–122.
- Reeder, S., Hitchon, B., Levinson, A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the mackenzie river drainage basin, canada i. factors controlling inorganic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (8), 825–865.
- Riebe, C., Kirchner, J., Finkel, R., 2004. Erosional and climatic effects on long-term chemical weathering rates in granitic landscapes spanning diverse climate regimes. *Earth and Planetary Science Letters* 224 (3), 547–562.
- Risacher, F., Fritz, B., 1991. Quaternary geochemical evolution of the salars of uyuni and coipasa, central altiplano, bolivia. *Chemical Geology* 90 (3), 211–231.
- Roddaz, M., Viers, J., Brusset, S., Baby, P., Hérail, G., 2005. Sediment provenances and drainage evolution of the neogene amazonian foreland basin. *Earth and Planetary Science Letters* 239 (1), 57–78.
- Rudnick, R. L., Tomascak, P. B., Njo, H. B., Gardner, L. R., 2004. Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from south carolina. *Chemical Geology* 212 (1), 45–57.
- Safran, E. B., Bierman, P. R., Aalto, R., Dunne, T., Whipple, K. X., Caffee, M., 2005. Erosion rates driven by channel network incision in the bolivian andes. *Earth Surface Processes and Landforms* 30 (8), 1007–1024.
- Stallard, R., Edmond, J., 1981. Geochemistry of the amazon 1. precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *Journal of Geophysical Research* 86 (C10), 9844–9858.
- Stallard, R., Edmond, J., 1983. Geochemistry of the amazon 2. the influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research* 88 (C14), 9671–9688.
- Stallard, R., Edmond, J., 1987. Geochemistry of the amazon 3. weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of geophysical Research* 92 (C8), 8293–8302.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution*.

- Teng, F., McDonough, W., Rudnick, R., Dalpé, C., Tomascak, P., Chappell, B., Gao, S., 2004. Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (20), 4167–4178.
- Tipper, E., Calmels, D., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., Dubacq, B., 2012. Positive correlation between li and mg isotope ratios in the river waters of the mackenzie basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 333, 35–45.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.-J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ngoupayou, J. N., Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the nyong basin rivers (cameroon) : constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology* 169 (1), 211–241.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J., Braun, 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), 181–206.
- Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Quantifying li isotope fractionation during smectite formation and implications for the li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (3), 780–792.
- Vigier, N., Gislason, S., Burton, K., Millot, R., Mokadem, F., 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 287 (3), 434–441.
- von Strandmann, P., Burton, K., James, R., Van Calsteren, P., Gislason, S., et al., 2010. Assessing the role of climate on uranium and lithium isotope behaviour in rivers draining a basaltic terrain. *Chemical Geology* 270 (1-4), 227–239.
- Walker, J., Hays, P., Kasting, J., 1981. A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of the Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* 86 (C10), 9776–9782.
- West, A., Galy, A., Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 235 (1-2), 211–228.
- West, A. J., Bickle, M. J., Collins, R., Brasington, J., 2002. Small-catchment perspective on himalayan weathering fluxes. *Geology* 30 (4), 355–358.
- Willenbring, J. K., Von Blanckenburg, F., 2010. Long-term stability of global erosion rates and weathering during late-cenozoic cooling. *Nature* 465 (7295), 211–214.
- Wimpenny, J., Gíslason, S. R., James, R. H., Gannoun, A., Pogge Von Strandmann, P. A., Burton, K. W., 2010a. The behaviour of li and mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (18), 5259–5279.
- Wimpenny, J., James, R. H., Burton, K. W., Gannoun, A., Mokadem, F., Gíslason, S. R., 2010b. Glacial effects on weathering processes : New insights from the elemental and

lithium isotopic composition of west greenland rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 290 (3), 427–437.

Wittmann, H., von Blanckenburg, F., Maurice, L., Guyot, J.-L., Filizola, N., Kubik, P. W., 2011. Sediment production and delivery in the amazon river basin quantified by in situ–produced cosmogenic nuclides and recent river loads. *Geological Society of America Bulletin* 123 (5-6), 934–950.

Zhang, L., Chan, L.-H., Gieskes, J. M., 1998. Lithium isotope geochemistry of pore waters from ocean drilling program sites 918 and 919, irminger basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (14), 2437–2450.

Conclusions, analyse critique et implications de la deuxième partie

Pour compléter les conclusions des deux sous-chapitres précédents, nous nous proposons ici de revenir sur certains aspects de la discussion ayant trait au cycle du lithium, d'analyser de manière critique certains arguments avancés, d'identifier des moyens possibles permettant de tester la validité ou non de nos hypothèses et enfin de proposer quelques perspectives et implications de ce travail.

4.7 Résultats principaux de cette première partie

Nous rappelons ici les principaux résultats et conclusions ayant trait aux isotopes du Li dans les grands fleuves :

1. La composition isotopique du Li des produits d'érosion de grands fleuves est un traceur à la fois des sources d'érosion et des processus d'altération. Un traceur de source car les composants sédimentaires, ignées et métamorphiques de la croûte continentale ont des concentrations et compositions isotopiques en Li très distinctes. Un traceur de processus, car l'altération des silicates s'accompagne d'un fractionnement isotopique lors de l'incorporation du Li dans les phases secondaires. Elle produit donc une phase dissoute enrichie en isotopes lourds et des produits secondaires d'altération enrichis en isotopes légers. Un des avantages des isotopes du Li est donc qu'il offre la possibilité de déconvoluer le signal de source du signal d'altération.

2. Nous avons vu qualitativement que le $\delta^7\text{Li}$ des sédiments transportés par les fleuves Mackenzie, Amazone et Ganges-Brahmapoutre est fonction de la granulométrie des sédiments. Les sédiments grossiers de chaque rivière ont systématiquement un $\delta^7\text{Li}$ plus élevé que les sédiments fins. Si l'on regarde le $\delta^7\text{Li}$ sous l'angle des processus, les sédiments de fleuves sont constitués d'un mélange entre (i) du matériel grossier non altéré, produit de l'érosion purement physique des reliefs et (ii) un composant fin dont la signature isotopique est celle des produits modernes d'altération qui représentent le

complément de la phase dissoute. Du point de vue des sources, les sables de rivières révèlent l'hétérogénéité de la croûte continentale et résultent d'un mélange entre des roches ignées, des roches sédimentaires et des roches métamorphiques. Une partie du fractionnement isotopique des sédiments est ainsi hérité de l'érosion des roches sédimentaires de chaque bassin. Les isotopes du lithium permettent donc de décrire un profil de sédiments de rivière comme un intégrateur de l'histoire sédimentaire de l'altération à l'échelle du bassin.

3. Un bilan de masse résolu par un modèle inverse permet de calculer au premier ordre les proportions de matériel altéré et non altéré ainsi que leur provenance (roches ignées ou roches sédimentaires). Il apparaît ainsi que 60 à 70% des sédiments correspondent à du matériel non altéré par le cycle d'altération actuel et sont donc issus simplement de l'érosion physique des roches du bassin. Les produits d'altération modernes constituent donc seulement 30 à 40% des sédiments. Enfin, entre 60 et 80% des sédiments des trois grands fleuves sont dérivés du recyclage des roches sédimentaires ce qui confirme la nature cannibalistique du cycle d'érosion actuel.

4.8 Le paradoxe de l'enrichissement en Li dans les sédiments fins

Le paradoxe du Li vient de son enrichissement dans les produits d'altération des continents (phases dissoute et particulaire) par rapport à la croûte continentale supérieure telle que définie par (Taylor and McLennan, 1985). La question que l'on se pose alors est de déterminer si cet enrichissement est issu du système d'altération actuel ou bien s'il est hérité des roches mères. Notre étude des profils de matières en suspension des grands fleuves montre que les compositions isotopiques et les concentrations en Li varient fortement en fonction de la granulométrie des particules. En général, les particules fines ont des compositions isotopiques plus basses et des concentrations en Li plus élevées que les particules grossières. A partir de là, nous pouvons tester les deux hypothèses avancées pour résoudre ce paradoxe du Li :

1. L'enrichissement est issu du système d'altération actuel : on peut imaginer un scénario en deux étapes où dans un premier temps le Li est solubilisé des particules grossières puis partiellement ré-incorporé dans des produits secondaires d'altération de granulométrie fine. Puis, dans un second temps, les particules fines et grossières sont triées dans la colonne d'eau et seules les particules fines sont

transportées significativement vers l'océan. On obtient ainsi, par effet de bilan des enrichissements en Li dans les produits de dénudation (dissous et particuliers) qui arrivent à l'océan. Ce modèle suppose que les phases grossières sont le résidu de l'altération et que les phases particulières fines et la phase dissoute, sont les produits de l'altération.

2. L'enrichissement en Li dans les sédiments fins est hérité de la lithologie : ce scénario suppose que la croûte est hétérogène en terme de concentration et composition isotopique du Li. Les roches sédimentaires de type shales sont abondantes à la surface de la Terre et sont justement nettement enrichies en Li par rapport aux roches ignées (Holland, 1984). L'enrichissement en Li dans les sédiments de fleuve est donc possiblement le résultat de l'érosion des roches sédimentaires riches en Li. Dans ce modèle, le Li apparaît ainsi comme un traceur du recyclage sédimentaire.

Les arguments avancés dans le chapitre précédent, basés sur les co-variations entre les rapports Li/Al, Na/Al et le $\delta^7\text{Li}$, nous ont amené à privilégier la seconde hypothèse, à savoir que l'enrichissement en Li des sédiments fins est issu de l'érosion des roches sédimentaires et donc hérité de précédents cycles sédimentaires plutôt que le résultat de l'altération actuelle. Le cycle d'altération actuel (le dernier) ne les a pas complètement appauvris en Li et...

Un moyen possible de vérifier que la variabilité des concentrations et compositions isotopiques du Li est contrôlée en partie par le mélange entre particules issues de roches ignées et sédimentaires est de confronter ces données à des traceurs de sources univoques que sont les isotopes du Sr (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et du Nd ($\epsilon_{\text{Nd}(0)}$). Ces derniers sont couramment utilisés en géochimie isotopique pour tracer l'origine et les sources des objets géologiques. Les données de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\epsilon_{\text{Nd}(0)}$ mesurées sur les mêmes échantillons de sédiments de l'Amazonie par (Bouchez et al., 2011) sont représentées sur la Fig. (4.18) en fonction des rapports Li/Al et du $\delta^7\text{Li}$.

Au premier ordre, les rapports Li/Al des sédiments sont bien corrélés au $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $\epsilon_{\text{Nd}(0)}$ des sédiments (Fig. 4.18). Les échantillons du Madeira et du Béni, enrichis en Li sont les plus radiogéniques en strontium et les moins radiogéniques en Nd. A l'autre extrémité des tendances se trouve le Solimoes (Fig. 4.18). En reportant les valeurs de composition isotopique du Sr et du Nd des roches sédimentaires et ignées (d'âge mésozoïques) des Andes (Basu et al., 1990; Pinto, 2003; Viers et al., 2008), on retrouve les tendances de mélange lithologique entre roches ignées et shales (représentées par les flèches grises). Ces corrélations confirment donc l'hypothèse du mélange entre roches

sédimentaires et ignées pour expliquer la variabilité des concentrations en Li. Il apparaît ainsi clairement que les particules fines et grossières ne dérivent pas des mêmes sources lithologiques.

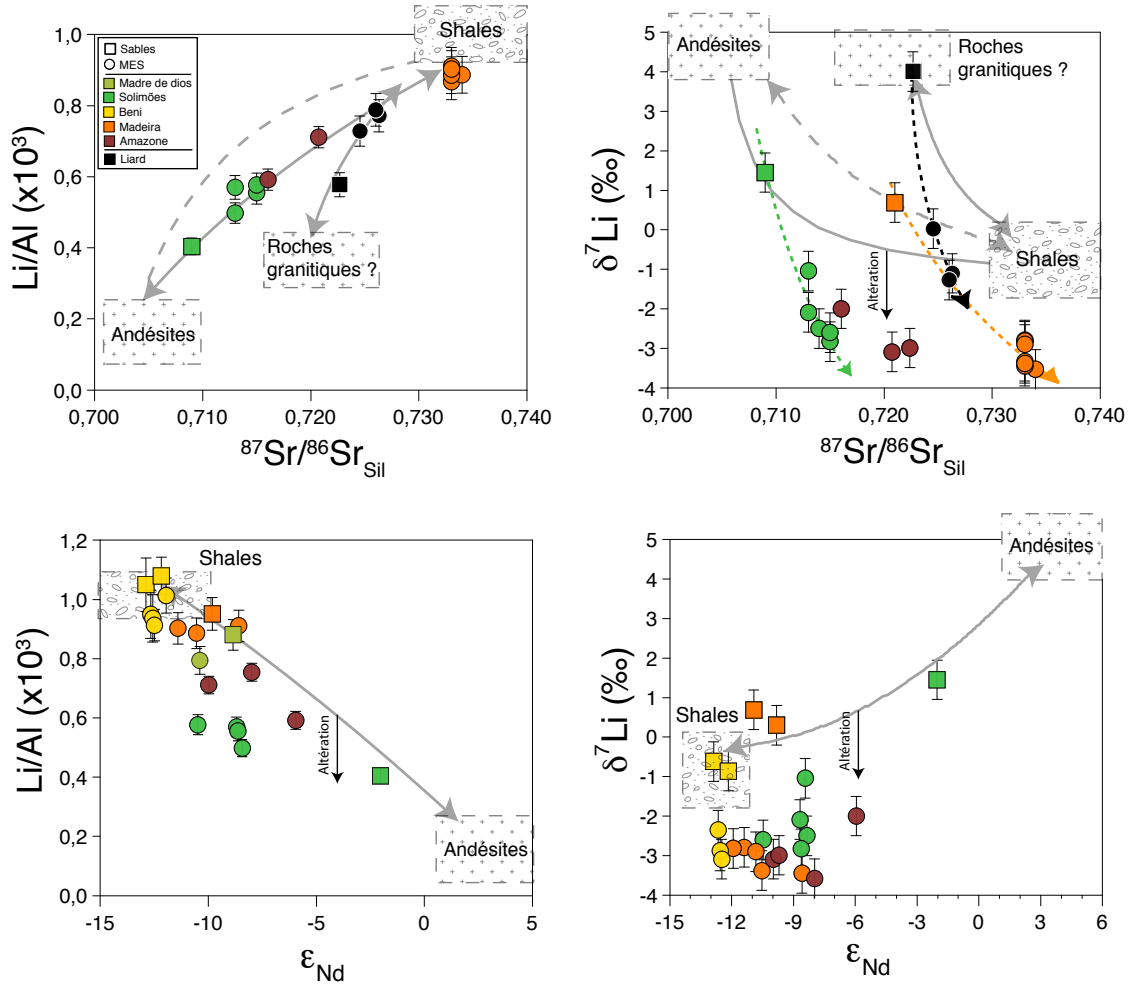


FIGURE 4.18 – A. Variabilité du rapport Li/Al des sédiments en fonction de la composition isotopique en Sr de la phase silicatée. La phase carbonatée des sédiments de la Liard a été dissoute préalablement selon la procédure décrite dans Millot et al. (2003). La valeur du rapport Li/Al du pôle andésite est de $0,15 \pm 0,11 \cdot 10^{-3}$ (Georoc, 2000) et celui des shales ($1 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$) est équivalent à celui de Holland ($0,95 \pm 0,05 \cdot 10^{-3}$). La valeur du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du pôle shales est égale à 0,730 - 0,740 et correspond au pôle extrême des roches sédimentaires subandéennes de (Pinto, 2003). Pour la rivière Liard, dans le bassin du Mackenzie, les roches ignées sont des roches granitiques qui théoriquement sont plus radiogéniques car elles contiennent un composant crustal recyclé.

Au second ordre, les MES sont légèrement décalées par rapports aux tendances lithologiques définies par les sables et les pôles de mélange lithologiques. Ceci est d'autant mieux visible à partir des isotopes du Nd. Pour les isotopes du Sr, il y a une incertitude importante sur la valeurs des concentrations en Sr du pôle shales et de fait le rayon

de courbure de l'hyperbole de mélange n'est pas bien contraint (nous avons représentés sur la Fig. 4.18 les tendances extrêmes possibles en traits pleins et en tirets). En considérant que la composition isotopique du Nd des sédiments n'est pas affectée par l'altération et donc trace uniquement le mélange lithologique, on peut interpréter le décalage vers les valeurs de Li/Al basses des particules comme résultant de l'appauvrissement en Li par l'altération actuelle dans le bassin. Ceci est d'autant plus marqué pour le Solimoes. Les mêmes conclusions s'appliquent aux compositions isotopiques du Li des MES qui sont fractionnées vers les valeurs basses par rapport aux tendances lithologiques. Nous voyons que les MES du Solimoes ont une composition isotopique en Nd proche de celle des shales mais comprenant aussi une petite proportion de matériel igné (10-20%). Le couplage entre les isotopes du Nd et du Sr (qui ne tracent que les sources) et les isotopes du Li (qui tracent les mélanges de source et les processus d'altération) apparaît comme une piste intéressante à l'évenir pour discriminer et quantifier l'influence des processus de mélange lithologique et d'altération chimique. Toutefois, il convient de noter qu'alors que la composition chimique et isotopique des roches ignées est relativement homogène à l'échelle globale du point de vue du Li, ce n'est pas le cas concernant les isotopes du Sr et du Nd. Ainsi, les roches ignées qui se forment par fusion partielle de la croûte (comme certains granites), ne peuvent pas être discriminées des roches sédimentaires sur la base de leur composition isotopique en Sr et Nd.

4.9 L'apport de l'étude des rivières ne drainant que des roches ignées

Dans notre modèle conceptuel du chapitre 3, nous proposons d'expliquer les compositions isotopiques de la phase fine des sédiments par un mélange entre des shales (altérés et non altérés) et des produits d'altération de roches ignées. Nous faisons donc l'hypothèse que l'altération des roches ignées produit des particules dont les rapports Li/Al sont inférieurs à ceux de la roche originelle et fractionnés vers les valeurs basses. Toutefois, notre connaissance du pôle d'altération des roches ignées est très limitée et nous avons que peu de contraintes sur ce pôle car nous ne disposons pas d'échantillons de rivières du bassin de l'Amazone et du Mackenzie qui ne drainent que des roches ignées.

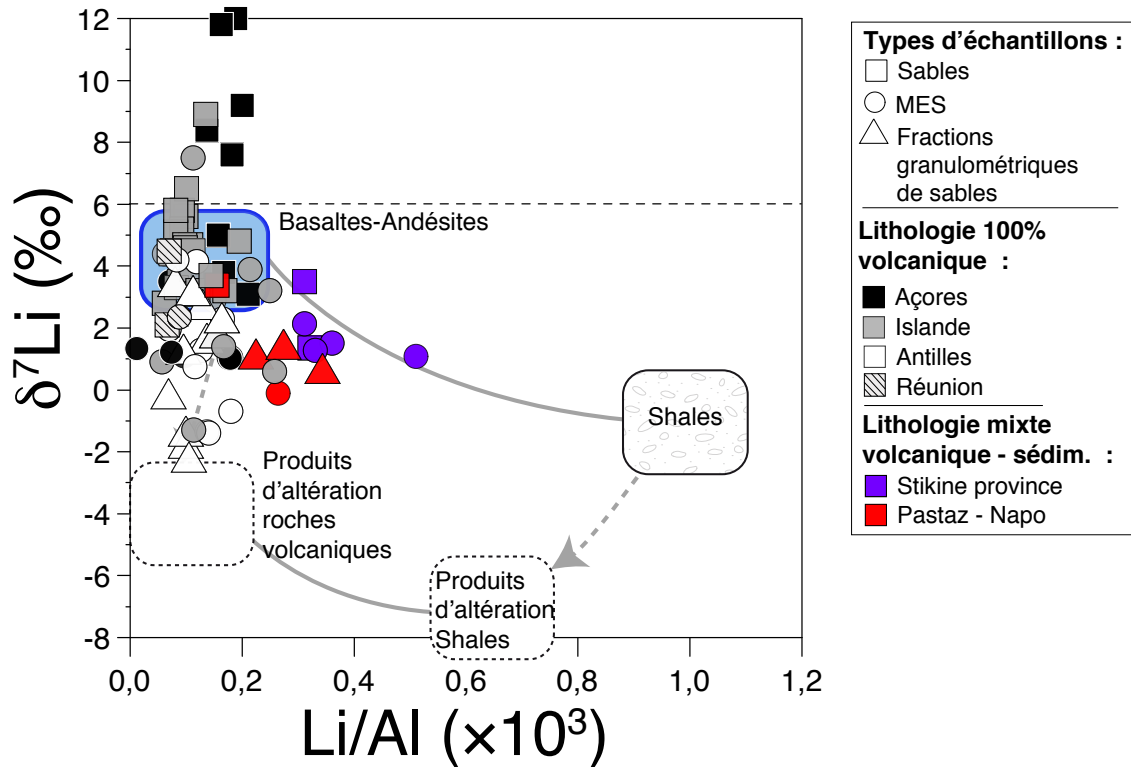


FIGURE 4.19 – Composition isotopique du Li des sédiments de rivières drainant uniquement ou principalement des roches volcaniques en fonction du rapport Li/Al.

Pour tester notre hypothèse et mieux contraindre le pôle d'altération des roches ignées, une possibilité est d'étudier la variabilité du $\delta^7\text{Li}$ et des rapports Li/Al de sédiments de rivières ne drainant que des roches ignées. A ce titre, nous avons compilé les données de $\delta^7\text{Li}$ et Li/Al des études de Pogge von Strandmann et al. (2006, 2008); Vigier et al. (2009) sur les sédiments d'Islande et des Açores qui ne sont constituées que de roches volcaniques à dominante basaltiques, que nous avons complétés avec des mesures de compositions isotopiques de sédiments de rivières de la Réunion et des Antilles. Les données représentées dans la Fig. (4.19) montrent une gamme de variation des rapports Li/Al identique à celles des roches basaltiques et andésitiques (0 à 0,2) et une gamme de composition isotopique du Li très variable allant de +12 à -2,5‰. Le pôle igné représenté a la composition des basaltes et des andésites et donc à un rapport Li/Al moyen plus faible que celui donné dans le chapitre (3) (andésite-granites). Dans l'ensemble, la majorité des sédiments se disposent bien dans la gamme des compositions intermédiaires entre les roches non altérées et les produits d'altération. Toutefois, il apparaît d'une part que certains sables des Açores (et deux échantillons d'Islande) ont des compositions isotopiques nettement plus élevées que celle des basaltes et d'autre part que les sédiments fractionnés vers les valeurs basses de $\delta^7\text{Li}$ ne sont pas très ap-

pauvris en Li par rapport aux roches ignées. D'une manière générale, les sédiments de rivières drainant uniquement des roches volcaniques ne montrent aucun enrichissement par rapport aux roches mères. A l'inverse, les rivières drainant des bassins constitués essentiellement des roches volcaniques et d'une faible proportion de roches sédimentaires (en rouge et violet sur la Fig. 4.19) possèdent des rapports Li/Al significativement plus élevés que ceux des roches ignées (Fig. 4.19), probablement car ils sont mélangés avec des particules de roches sédimentaires riches en Li.

4.10 Est il réellement possible de définir une composition isotopique moyenne homogène du pôle shales ?

Dans le chapitre 3, nous considérons que le $\delta^7\text{Li}$ est relativement homogène pour les bassins du Mackenzie et de l'Amazone. Néanmoins, d'une part il existe pour le moment assez de peu de données de composition isotopique du Li de shales dans la littérature ($n = 56$) et, d'autre part de nombreux processus (altération, diagénèse, adsorption-désorption etc...) sont susceptibles de fractionner le $\delta^7\text{Li}$ des shales et ainsi de créer une large gamme de variation isotopique. La figure (4.20) reporte l'ensemble des données disponibles ainsi que la valeur moyenne définie par Holland (1984) sur une base de données conséquente issue de Ronov and Korzina (1970). Comme nous pouvons le voir, les valeurs de Li/Al sont très hétérogènes et vont de 0,3 à $1,4 \cdot 10^{-3}$. Ceci contraste avec la moyenne donnée par Holland (1984) et pose la question, d'une part de la représentativité des échantillons, et d'autre part du fait qu'il soit pertinent ou non de déterminer une composition moyenne de shales comme nous le faisons dans les chapitres précédents. Une partie de cette variabilité est probablement due au fait que les shales au sens large ne sont pas nécessairement constitués uniquement de produits secondaires d'altération, mais contiennent aussi une fraction variable d'un échantillon à l'autre de minéraux primaires. On peut donc émettre l'hypothèse que la variabilité des rapports Li/Al et compositions isotopiques des shales de la littérature s'explique en partie par un mélange entre des minéraux primaires et un pôle pur de minéraux secondaires enrichis en Li et fractionné vers les valeurs basses de $\delta^7\text{Li}$ (Fig. 4.20). Cette tendance est très similaire à la tendance définie par les sables des fleuves Amazone et Mackenzie. Nous avons replacé sur ce graphe les sables des rivières Peel, Red Arctic, Madeira et Beni qui ne drainent presque exclusivement que des roches sédimentaires. On peut voir ainsi qu'ils tombent sur la tendance des shales et sont compatibles avec la moyenne de

Holland (1984). Toutefois nous pouvons aussi remarqué que pour des valeurs de Li/Al des shales autour de $0.95 \cdot 10^{-3}$ (la moyenne de Holland (1984)), certains échantillons de shales ont une composition isotopique en Li inférieure (entourés en rouge sur la Fig. 4.20) aux sables de rivières. Se pose alors la question de la représentativité des échantillons de shales de la littérature par rapport aux sables de rivières qui échantillonnent et moyennent une diversité importante de roches de la croute continentale. D'autre part, si le pôle shales est homogène, cela signifie qu'il doit y avoir un équilibre et que la perte de Li lors de l'altération continentale est en quelque sorte compensée par l'incorporation de Li de l'eau de mer dans des phases authigéniques dans l'océan. Les analyses futur de compositions isotopiques du Li de shales et de sables de rivières drainant des shales permettront de confirmer ou d'infirmer la relative homogénéité du pôle shales.

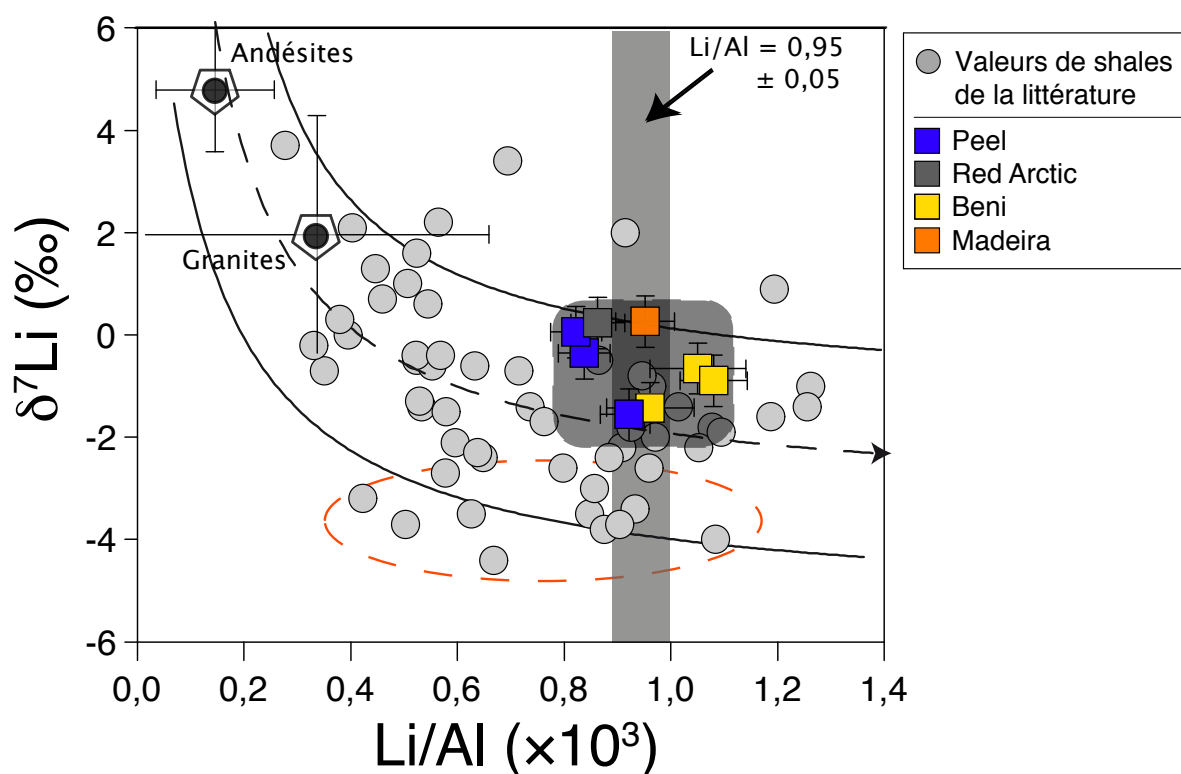


FIGURE 4.20 – Composition isotopique du Li des données de shales de la littérature en fonction du rapport Li/Al. Sont aussi représentées les données de sables de rivières drainant exclusivement des roches sédimentaires.

Bibliographie

- Basu, A. R., Sharma, M., DeCelles, P. G., 1990. Nd, Sr-isotopic provenance and trace element geochemistry of Amazonian foreland basin fluvial sands, Bolivia and Peru : implications for ensialic Andean orogeny. *Earth and Planetary Science Letters* 100 (1), 1–17.
- 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 (3).
- Georoc, 2000. <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>. Database.
- Holland, H., 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.
- Millot, R., Gaillardet, J. é., Dupré, B., Allègre, C. J., 2003. Northern latitude chemical weathering rates : Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (7), 1305–1329.
- Pinto, L., 2003. *Tracage de l'érosion Cénozoïque des Andes centrales à l'aide de la minéralogie et de la géochimie des sédiments (nord du Chili et nord-ouest de la Bolivie)*. PhD, University Paul Sabatier, Toulouse, France.
- Pogge von Strandmann, P., Burton, K., James, R., van Calsteren, P., Gíslason, S., Mokadem, F., 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 251 (1), 134–147.
- Pogge von Strandmann, P., Burton, K., James, R., Van Calsteren, P., Gíslason, S., Sigfússon, B., 2008. The influence of weathering processes on riverine magnesium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 276 (1), 187–197.
- Ronov, A.B., M. A. A. V. N. T., Korzina, G., 1970. Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. *Geochemistry international* 7, 75–102.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution*.
- Viers, J., Roddaz, M., Filizola, N., Guyot, J.-L., Sondag, F., Brunet, P., Zouiten, C., Boucayrand, C., Martin, F., Boaventura, G. R., 2008. Seasonal and provenance controls on Nd–Sr isotopic compositions of Amazon rivers suspended sediments and implications for Nd and Sr fluxes exported to the Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 274 (3), 511–523.
- Vigier, N., Gíslason, S., Burton, K., Millot, R., Mokadem, F., 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 287 (3), 434–441.

Troisième partie

**Dynamique sédimentaire et
caractérisation géochimique des
produits d'érosion du fleuve Mackenzie**

Chapitre 5

Présentation du bassin du fleuve Mackenzie

5.1 Introduction

Le bassin du fleuve Mackenzie est localisé à l'ouest du Canada et recoupe 5 provinces et territoires (Alberta, Colombie-britannique, Saskatchewan, Territoires du Nord-ouest et Yukon). Il s'étend du nord au sud entre les 70^{ème} et 53^{ème} parallèles et d'est en ouest entre 127° et 125° de longitude. Son cours principal s'écoule du sud vers le nord sur une longueur de 4241 km et se jette dans l'océan Arctique. Le fleuve Mackenzie est souvent qualifié de fleuve "Arctique" car il se déverse dans l'océan Arctique mais les surfaces qu'il draine vont jusqu'à la latitude de Londres. La surface de son bassin versant est de $1,78 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, ce qui en fait le 12^{ème} plus vaste bassin fluvial sur Terre et le 2^{ème} (après la Léna) parmi les fleuves situés aux hautes latitudes. Son débit moyen annuel est de $9000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et il transporte $124 \text{ Mt} \cdot \text{an}^{-1}$ de sédiments en suspension (Carson et al., 1998; Holmes et al., 2002). Il s'agit donc du fleuve localisé aux hautes latitudes transportant le plus de sédiments (loin devant le Yukon $60 \text{ Mt} \cdot \text{an}^{-1}$ et la Léna $20 \text{ Mt} \cdot \text{an}^{-1}$). Le bassin du Mackenzie est aussi parsemé de plusieurs lacs de tailles importantes dont notamment le Grand Lac des Esclaves (superficie de $28\,568 \text{ km}^2$) qui constitue une frontière naturelle entre la partie sud (système Athabasca-Peace-Slave) et la partie nord (système Liard-Peel-Mackenzie) du bassin. L'ensemble des sédiments provenant de la partie sud sont piégés dans le lac des esclaves et n'atteignent jamais l'océan arctique. Enfin, une caractéristique importante du fleuve Mackenzie est sa très faible densité de population ($0,2 \text{ hab} \cdot \text{km}^{-2}$), notamment dans la partie nord du bassin ($0,03 \text{ hab} \cdot \text{km}^{-2}$). Il est de fait relativement peu affecté par la pollution anthropique. Il s'agit donc d'un hydrosystème idéal pour étudier les processus d'altération et d'érosion à l'échelle continentale dans un contexte de climat froid.



FIGURE 5.1 – Localisation du fleuve Mackenzie et des principaux grands fleuves Arctiques, d'après Holmes et al. (2002)

5.2 Caractéristiques du bassin du fleuve Mackenzie

Le bassin du Mackenzie peut se subdiviser en trois unités distinctes du point de vue géologique, structural et climatique (Fig. 5.2). Il s'agit d'est en ouest des zones suivantes :

- Le bouclier canadien
- Les plaines intérieures
- La Cordillère canadienne

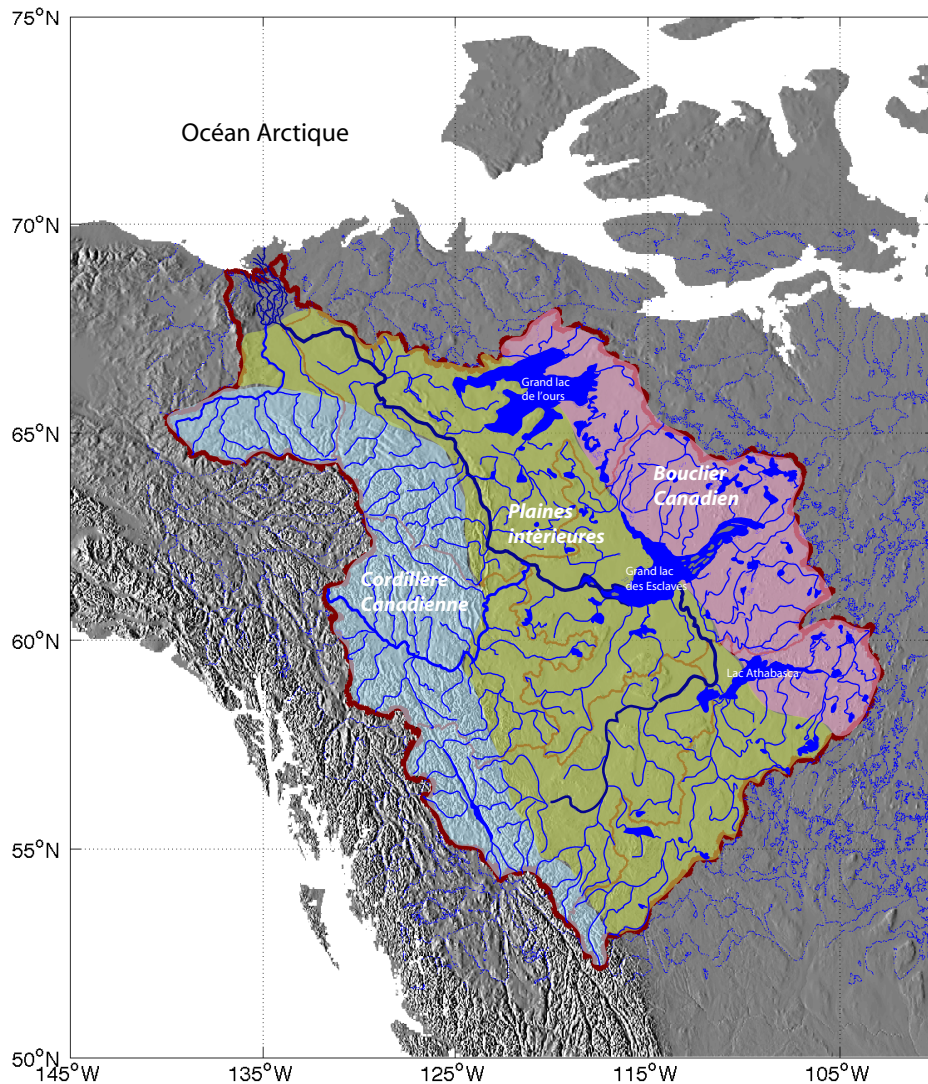


FIGURE 5.2 – Carte du bassin du fleuve Mackenzie avec les trois zones structurales.

Les principaux tributaires de la partie sud du Mackenzie sont les rivières Athabasca ($623 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de débit moyen) et Peace ($2,100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui se rejoignent pour former la rivière Slave ($3,414 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui se déverse dans le lac des Esclaves. Au nord du Lac des Esclaves, le tributaire principal est la rivière Liard ($2,434 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui draine à la fois les Rocheuses et les plaines et rejoint le Mackenzie à la sortie du lac des esclaves au niveau de la ville de Fort Simpson dans les territoire du Nord-Ouest. Plus au nord, les rivières Peel ($689 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et Red Arctic ($161 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) rejoignent le Mackenzie juste avant l'embouchure avec l'océan Arctique.

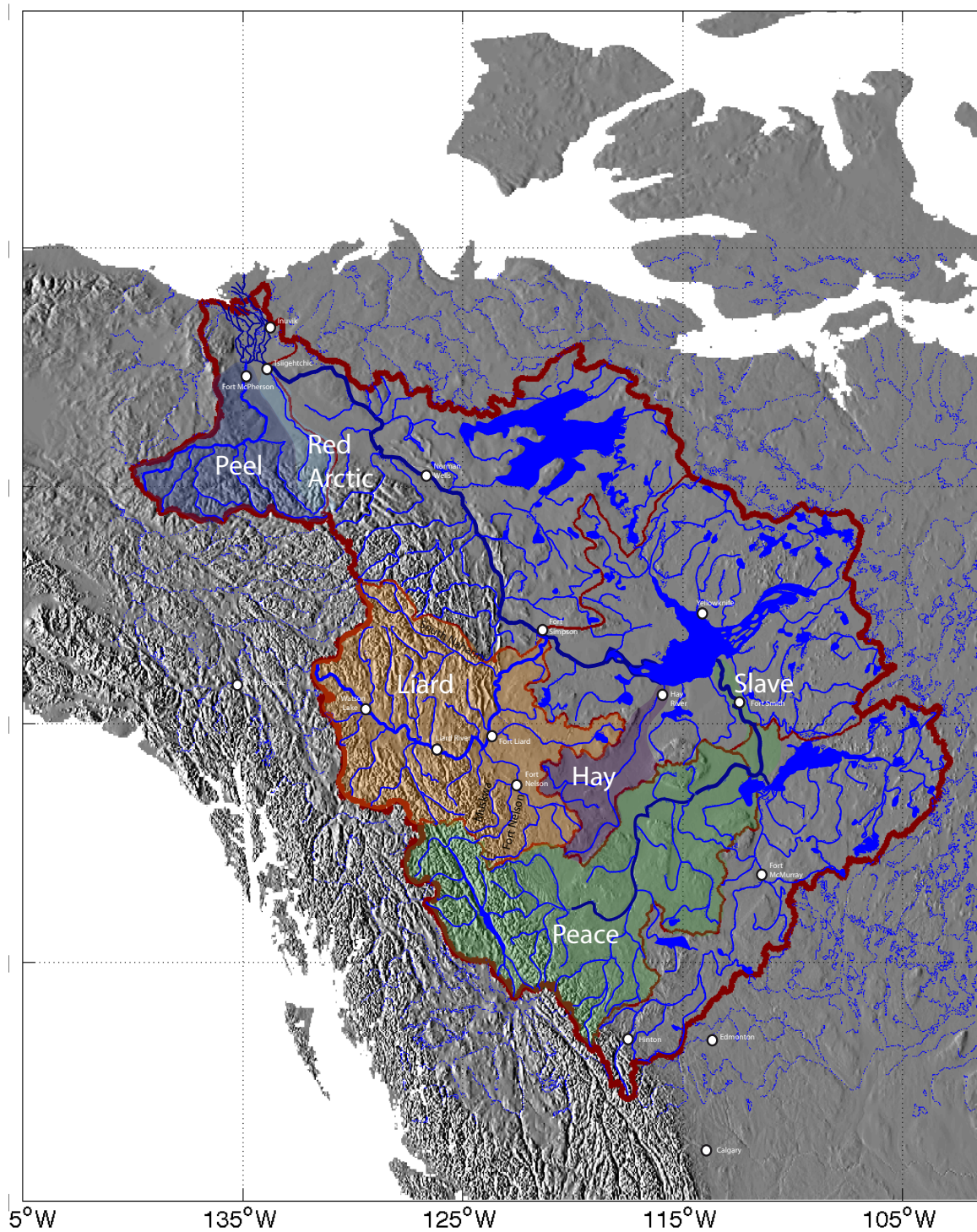


FIGURE 5.3 – Carte des principaux bassins versants du fleuve Mackenzie et les principales villes (représentés par les points blancs).

5.2.1 Histoire géodynamique

La structuration contemporaine du bassin du Mackenzie est héritée de plusieurs événements géodynamiques majeurs qui se sont succédés du Précambrien à l'actuel. Tout commence au cours des périodes archéennes et protérozoïques par la formation du bouclier canadien dont fait partie le "craton des esclaves" qui forme la partie est du bassin du Mackenzie. Le bouclier canadien constitue alors le paléocontinent nord-américain Laurentia qui s'assemble avec d'autres continents au niveau de l'équateur pour former autour de 800 à 1 Ma le supercontinent Rodinia. La dislocation de la Rodinia à partir de 700-800 Ma s'accompagne ensuite de la formation d'une épaisse série sédimentaire de 700 à 160 Ma (jurassique) sur la marge passive nord-américaine. Ces roches correspondent principalement à des grès, des shales ou des calcaires. Les sédiments qui constituent ces séries sédimentaires sont dérivés pour une partie d'entre eux de l'actuel bouclier canadien, mais aussi de roches plus récentes issues de l'archipel arctique et formées au cours de l'orogène innuitien (Garzzone et al., 1997). A partir du Jurassique, commence à se former la cordillère canadienne par l'accrétion continue de plusieurs "terranes" qui structurent ainsi la cordillère en 5 domaines géologiquement très distincts (d'est en ouest : "Foreland", "Omineca", "Intermontane", "Coast" et "Insular belts"). Seules les unités géologiques Omineca et le foreland (bassin d'avant-pays) sont localisées dans le bassin du Mackenzie. Le domaine Omineca s'est accru à la marge nord-américaine au cours du Jurassique et est constitué de roches anciennes dont certaines sont très métamorphisées (Johnston, 2008). Il est intrudé par des batholithes granitiques (essentiellement des granites de types I et quelques plutons de type S) qui se sont formés au cours d'un épisode de magmatisme d'arc au Crétacé moyen il y a 90 à 120 Ma (Johnston, 2008). Le bassin d'avant-pays correspond dans sa partie sud aux rocheuses canadiennes (Alberta et Colombie-britannique) avec des sommets dépassant les 4000 mètres d'altitude et dans sa partie nord aux montagnes Mackenzie (Yukon et territoires du nord-ouest). Ces unités géologiques résultent du soulèvement, plissement et charriage vers l'est de la couverture sédimentaire phanérozoïque au cours de la période allant du Crétacé au milieu du Cénozoïque. Aujourd'hui, les Rocheuses canadiennes ne sont plus actives tectoniquement contrairement aux montagnes Mackenzie et Richardson (entre les montagnes Mackenzie et le delta du Mackenzie) (Fig. 5.4) où la magnitude des séismes enregistrés peut aller jusqu'à des valeurs de 6-7 (Hyndman et al., 2005). Les montagnes Mackenzie se caractérisent par une déformation convergente avec des vitesses de raccourcissement de 4 mm/an tandis que la déformation au

niveau des montagnes Richardson est de type décrochante. La collision du bloc Yakutat au nord-est de l'Alaska il y a environ 5 Ma serait responsable de cette déformation récente.

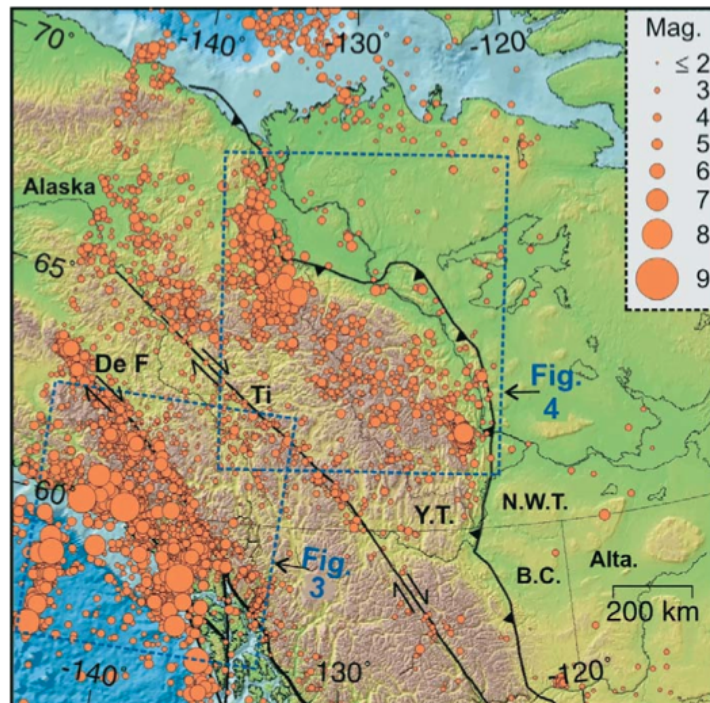


FIGURE 5.4 – Carte représentant la sismicité dans le bassin du Mackenzie, d'après Hyndman et al. (2005)

5.2.2 Géologie du bassin

Le bassin du fleuve Mackenzie a la particularité d'être constitué de près de 70 % de roches sédimentaires peu ou pas métamorphisées (Fig. 5.5) correspondants essentiellement à des roches silico-clastiques (type shales), des calcaires et environ 2 % d'évaporites (Reeder et al., 1972). Les 30 % restants sont les roches métamorphiques d'âge Précambrien du bouclier canadien et des roches granitiques et volcaniques dans les têtes de bassin des rivières Liard et Peace (Fig. 5.5). Les roches granitiques font partie du batholithe de Cassiar et ont une composition intermédiaire entre des granodiorites et des granites-I avec une faible proportion de granite-S (Driver et al., 2000; Johnston, 2008). Les rivières drainant le bouclier canadien contiennent très peu de sédiments (Millot et al., 2003) et se jettent dans les trois grands lacs du bassin (Lac des Esclaves, de l'Ours et lac Athabasca). Elles ne contribuent donc pas au flux sédimentaire du Mackenzie à l'océan Arctique.

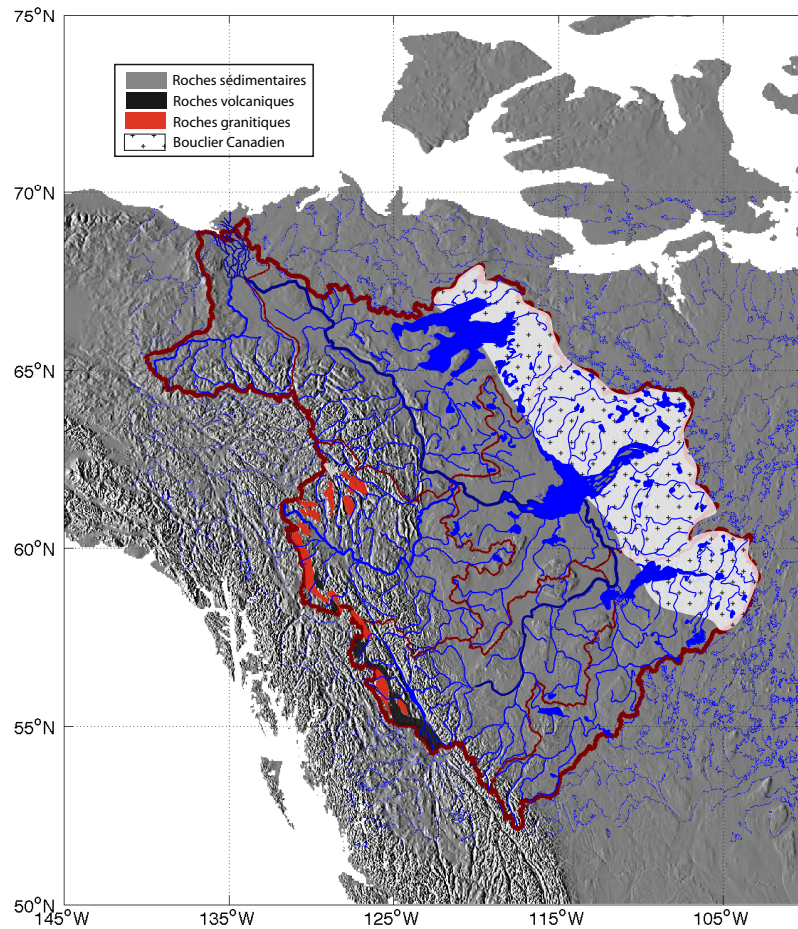


FIGURE 5.5 – Carte schématique de répartition des principaux types de roches dans le bassin du fleuve Mackenzie

Dans les plaines du Mackenzie, l'âge stratigraphique des roches sédimentaires va du Cambrien à l'est (au nord du lac des esclaves) jusqu'au Tertiaire au sud ouest. Au sud des plaines intérieures, dans les bassins des rivières Peace et Athabasca, les roches sédimentaires qui affleurent sont d'âge Crétacé et Tertiaire. Au nord, on retrouve aussi des roches sédimentaires d'âge Paléozoïque. Dans les rocheuses canadiennes et les montagnes Mackenzie, les roches sédimentaires sont plus vieilles avec des âges allant du Proterozoïque au crétacé et une majorité d'unités d'âge dévonien. L'orientation des couches sédimentaires est globalement nord-sud. Dans l'ensemble, on retrouve les mêmes unités sédi-

mentaires dans la cordillère du nord au sud. Toutefois, les roches Proterozoïques ne sont présentes que dans la partie nord du bassin (rivières Peel et Red Arctic). Les tributaires principaux recoupent perpendiculairement les couches sédimentaires. Les unités stratigraphiques Paléozoïques et Mésozoïques contiennent respectivement 33% et 84% de shales et sont constituées majoritairement d'illites (Reeder et al., 1972). Ces sédiments proviennent de plusieurs sources différentes : du bouclier canadien, des roches de l'orogène innuitien dans l'archipel arctique et pour les strates les plus récentes du recyclage des roches de la plate-forme sédimentaire qui ont été incorporées dans le prisme orogénique, puis érodées et déposées dans le bassin d'avant-pays (Garzzone et al., 1997).

5.2.3 Histoire climatique

Du fait de sa présence aux hautes latitudes, la morphologie des reliefs du bassin du fleuve Mackenzie a été fortement influencée par les variations climatiques récentes et les processus glaciaires et périglaciaires. Pour bien comprendre l'influence de cet héritage climatique, il est utile de replacer le contexte général d'évolution du climat depuis le Cénozoïque. La transition Mésozoïque - Cénozoïque, il y a 65 millions d'années, se caractérise par un refroidissement global du climat (d'environ 10°C par rapport à l'actuel). Ce refroidissement s'accélère ensuite au moment de la transition Eocène - Oligocène, il y a environ 40 millions d'années, période durant laquelle se forme la calotte de glace Antarctique. Au Canada, les glaciers continentaux commencent à se former vers la fin du Miocène il y a 9 Ma. A partir du Quaternaire, se mettent en place les cycles glaciaires - interglaciaires pendant lesquels le Canada est périodiquement recouvert de calottes de glace de taille importante (Trenhaile, 1998; Eyles et al., 2008). Les mouvements d'avancée et de retrait de ces glaciers ont profondément sculpté la morphologie des roches et des paysages du bassin du Mackenzie : roches striées, drumlins et sols peu développés dans le bouclier canadien, nombreuses vallées glaciaires caractéristiques en U avec des crêtes pointues et des fortes pentes dans la cordillère ; nombreux dépôts glaciaires et cône alluviaux.

Lors de la dernière période glaciaire qui s'étend de 110 000 à 20 000 ans pour le début de la déglaciation, la majeure partie du Canada, notamment le bouclier canadien et les prairies étaient occupés par la calotte de glace "Laurentide". Durant cette période, toute la partie du Canada située à l'ouest du cours principal du fleuve Mackenzie était recouverte d'une autre calotte de glace, la calotte de la "cordillère" ("cordilleran ice sheet" en anglais). Le mouvement de ces glaciers a abrasé les roches sous-jacentes et

produit des débris glaciaires qui remplissent de nombreuses vallées du bassin du Mackenzie. Ces dépôts glaciaires, que sont les moraines et les tills, sont très hétérogènes du point de vue granulométriques, mal consolidés et donc facilement transportables par le ruissellement de surface. Certaines zones du bassin du Mackenzie sont dans une phase dite "paraglaciale" (Ballantyne, 2002), c'est à dire de réajustement des paysages suite à la récente déglaciation. Du fait de la présence de nombreux dépôts glaciaires mal consolidés et des fortes pentes sur les versants, cela se caractérise par des forts taux d'érosion (Fig. 5.6), plus élevés que pour des bassins équivalents en taille et en relief mais n'ayant pas été soumis à des conditions glaciaires (Church and Slaymaker, 1989; Ballantyne, 2002). Ainsi, bien qu'aujourd'hui le bassin du Mackenzie soit complètement déglacé, la forme des paysages et les processus géomorphologiques au sens large actuels sont directement conditionnés par son histoire glaciaire récente. Une autre conséquence est que ces dépôts glaciaires peuvent avoir été transportés sur de grandes distances et donc provenir de roches de nature différentes que les roches qui affleurent dans un bassin versant donné. Ainsi, il y a une probablement la présence d'une quantité non négligeable de produits d'érosion issus de roches du bouclier dans des bassins versants composés purement de roches sédimentaires.

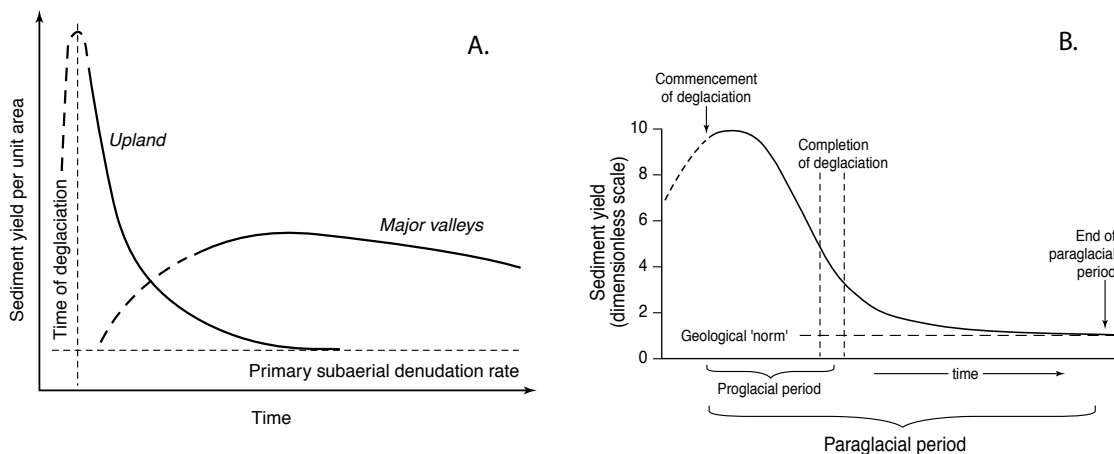


FIGURE 5.6 – A. Figure issue de Church and Slaymaker (1989) qui illustre l'influence de l'échelle spatiale sur la réponse des flux sédimentaires à la déglaciation. L'échelle de temps est d'environ 10 000 ans sur l'axe des abscisses. B. Exemple de variabilité des flux sédimentaire au cours du temps dans les systèmes paraglaciaires. "geological norm" fait référence à la dénudation des paysages par les processus d'érosion non glaciaires (Ballantyne, 2002).

5.2.4 Hydrologie et climat

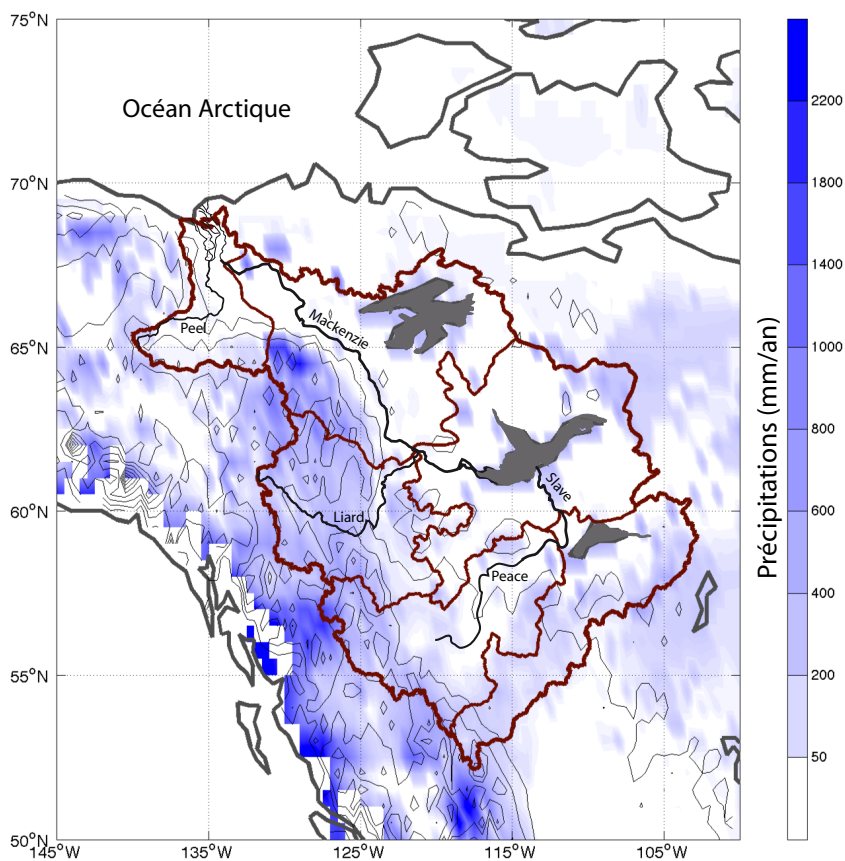


FIGURE 5.7 – Carte des précipitation annuelles moyennes dans le bassin du fleuve Mackenzie

Dans le bassin du Mackenzie, la quantité d'eau écoulee (le "runoff") augmente graduellement d'est en ouest (Fig. 5.7). Dans la région du bouclier canadien, les précipitations vont de 50 à 150 mm.an⁻¹, dans les plaines intérieures de 100 à 550 mm.an⁻¹ et enfin dans la Cordillère canadienne de 300 à 1700 mm.an⁻¹. L'humidité à l'origine des précipitations provient essentiellement de l'extérieur du bassin du Mackenzie (Stewart et al., 1998). La température moyenne du bassin est de l'ordre de -3°C mais masque de fortes disparités spatiales et saisonnières puisque les températures vont en moyenne de

15°C en été à -30°C en hiver (Stewart et al., 1998). L'évapo-transpiration moyenne dans le bassin est de 230 mm.an⁻¹ et se produit essentiellement entre mai et octobre.

Le débit moyen et les caractéristiques hydrologiques des principaux tributaires du Mackenzie sont regroupés dans le tableau (5.1). Le régime hydrologique des rivières du Mackenzie est particulièrement contrasté avec 3 phases distinctes (Fig. 5.8) :

- entre la fin du mois de novembre et le début du mois de mai, la surface du fleuve est gelée et le débit est minimal avec des valeurs inférieures à 5000 m³.s⁻¹.
- au début du mois de mai, l'augmentation des températures se traduit par la fonte des glaces à la surface du fleuve (ce que l'on appelle la débâcle), provoquant une augmentation très importante du débit (d'un facteur 5 environ) pendant une courte période de quelques jours.
- de la fin du mois de mai à la fin du mois de novembre, le débit re-diminue progressivement jusqu'à ce que la surface du fleuve gèle à nouveau.

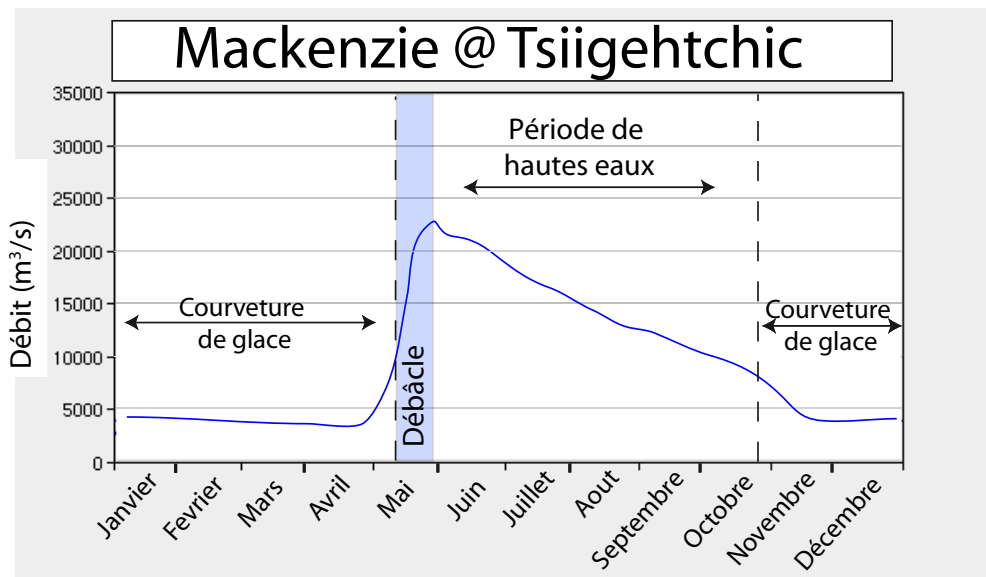


FIGURE 5.8 – Hydrographe moyen du fleuve Mackenzie à Tsiigehtchic. Les données sont issus de Hydat (1998)

5.2.5 Dynamique sédimentaire

Les études de Church and Slaymaker (1989) et Church et al. (1989) ont montré que les flux de sédiments des rivières de Colombie britannique sont corrélés positivement à la surface des bassins (Fig. 5.9) pour les bassins dont la superficie est inférieure à environ 30000 km². Le sens de cette corrélation est inversé par rapport au modèle

conventionnel selon lequel les flux sédimentaires spécifiques décroissent lorsque la taille du bassin augmente (Church and Slaymaker, 1989; Ballantyne, 2002). Cela implique que la source principale des sédiments délivrés aux rivières est probablement les dépôts glaciaires quaternaires stockées dans les vallées fluviales plutôt que l'érosion physique des roches et des sols. Les rivières principales sont actuellement en train de vidanger les dépôts glaciaires accumulés dans les vallées fluviales lors de la dernière glaciation winsconsinienne.

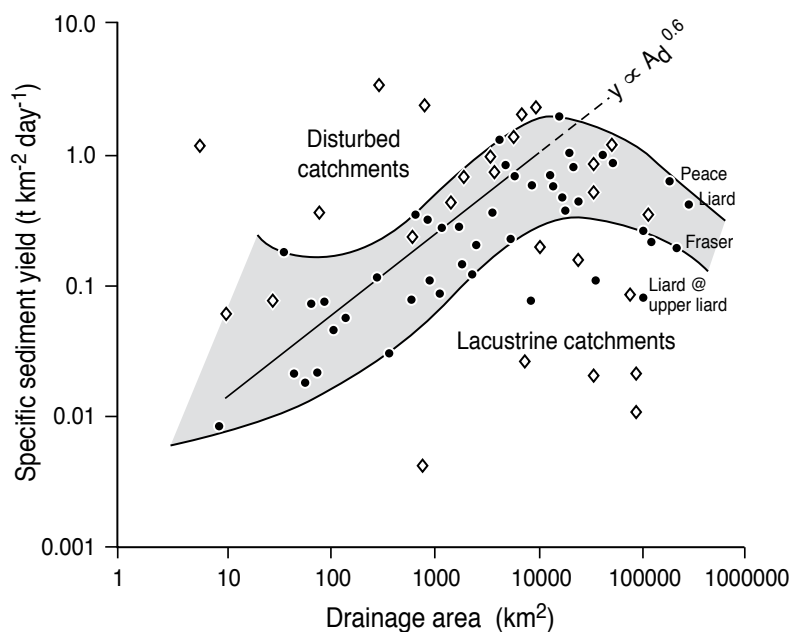


FIGURE 5.9 – Corrélation entre le flux de sédiment spécifiques et la taille des bassins versants des rivières de Colombie-britannique. Modifié d'après Church and Slaymaker (1989) et Ballantyne (2002).

Les concentrations de sédiments en suspension dans certaines rivières du bassin du Mackenzie ont été mesurés régulièrement des années 1970 aux années 1990 par Environnement Canada (Hydat, 1998; Carson et al., 1998). Les tributaires principaux ont été échantillonnés avec un "point integrated sampler" qui prélève un échantillon qui intègre les sédiments sur toute la section verticale du fleuve (Ongley et al., 1990). Ces données ont été reprises dans plusieurs études caractérisant la dynamique sédimentaire des rivières du bassin du fleuve Mackenzie (Hickin, 1986; Church and Slaymaker, 1989; Church et al., 1989; Ongley et al., 1990; Prowse, 1993; Carson et al., 1998). La variabilité des concentrations en sédiments en suspension dans le fleuve Mackenzie à Tsiigehtchic est représentée sur la Fig. (5.10). Les concentrations en sédiments en suspension sont quasi nulles lorsque le fleuve gelé puis elles augmentent fortement au moment de la débâcle en juin et décroissent progressivement jusqu'à ce que la surface

du fleuve gèle à nouveau en novembre. A ce stade, il convient bien de préciser qu'il est très difficile d'échantillonner les sédiments transportés par le fleuve pendant la période de débâcle (au moment où les flux sont les plus forts) et donc qu'il existe une incertitude importante sur l'estimation du flux de sédiments transportés durant cette période (Carson et al., 1998).

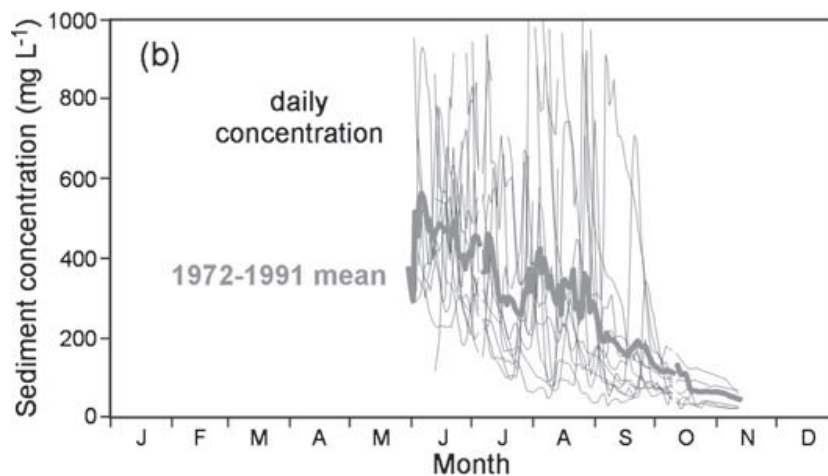


FIGURE 5.10 – Concentrations moyennes en matière en suspension dans le fleuve Mackenzie à Tsiigehtchic mesurées par Environnement Canada. Figure tirée d'après ?

Dans l'ensemble, les flux sédimentaires journaliers sont dérivés à partir des courbes de corrélation entre débit et concentration en sédiment (rating curve) et les flux sédimentaires annuels moyen sont calculés en sommant les flux sédimentaires journaliers (Church et al., 1989; Carson et al., 1998). Les taux d'érosion des bassins principaux sont reportés dans le tableau (5.1) et dans la Fig. (5.11). Les taux d'érosion les plus fort sont dans les bassins des rivières Peel et Red Arctic au nord, tandis que le taux d'érosion physique moyen de la partie nord du bassin du Mackenzie est de 0,04 mm/an.

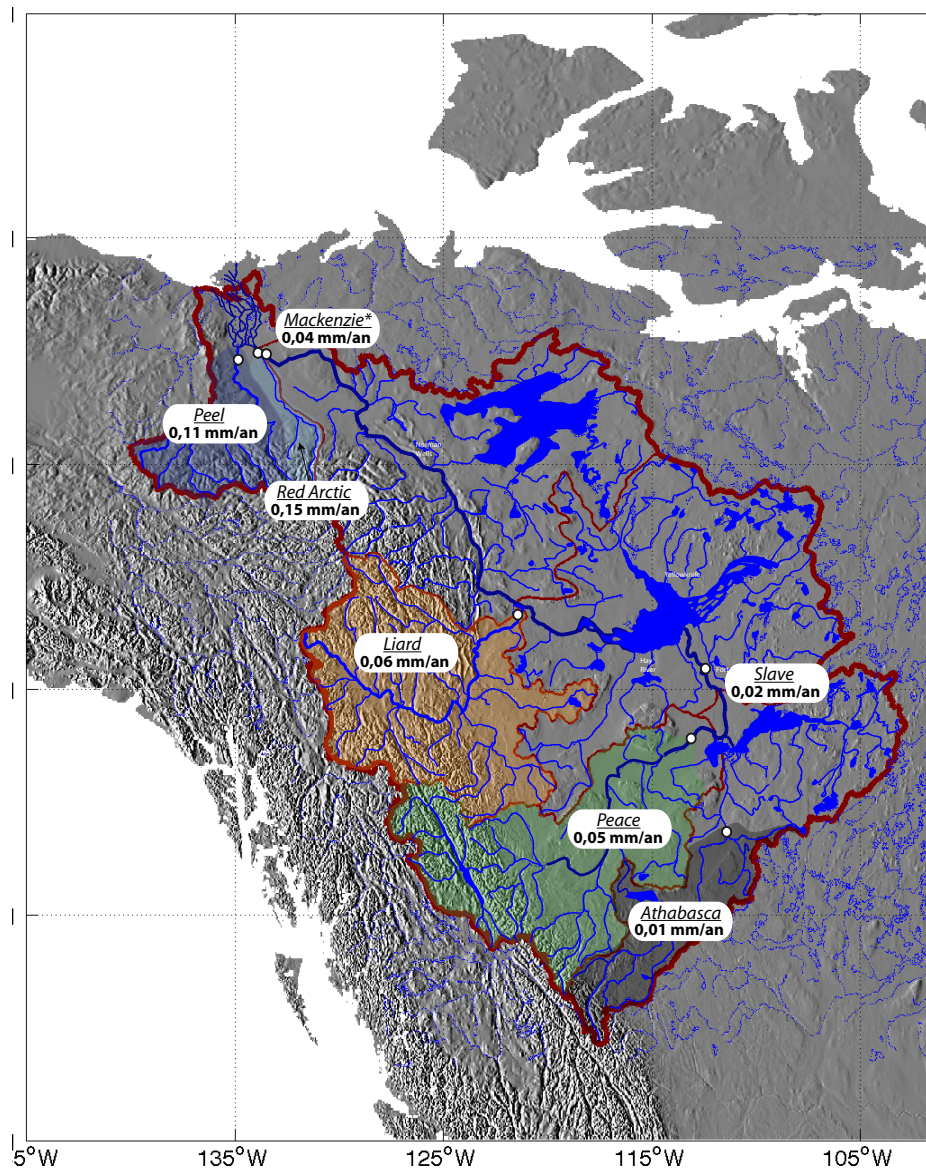


FIGURE 5.11 – Taux d'érosion des tributaires principaux mesurés par environnement Canada. La valeur donnée pour le Mackenzie à son embouchure n'intègre que la surface correspondant à la partie nord du bassin (au nord du Lac des Esclaves) car tous les sédiments de la partie sud sont piégés dans le Lac des Esclaves.

Rivière	Lieu	Longitude (°O)	Latitude (°N)	Altitude (m)	Surface du bassin (km ²)	Débit (m ³ .s ⁻¹)	Runoff (mm.an ⁻¹)	Flux d'altération chimique des silicates (t.km ⁻² .an ⁻¹)	Flux de sédiments (Mt.an ⁻¹)	Concentration en MES (mg.L ⁻¹)	Flux d'érosion physique (t.km ⁻² .an ⁻¹)	Taux d'érosion physique (mm.an ⁻¹)
Mackenzie	Tsiigehtchic	-133.7140	67.4578	6	1680000	8990	169	1.03	107	377	64	0.024
Mackenzie	Norman Wells	-126.8280	65.2691	60	1594500	8533	169					
Mackenzie	Inuvik	-134.0837	68.4106	2	1805200				98.2		295	0.109
Peel	Fort McPherson	-134.8724	67.3336	7	70600	686	307	1.73	20.8	961	392	0.145
Red Arctic	Tsiigehtchic	133.7588	67.4580	6	18600	159	270	1.37	7.3	1454	57	0.021
Slave	Fort Smith	-111.7911	59.9840	167	616400	3200	164	1.14	35	348	122	0.045
Peace	Peace Point	-112.4428	59.1154	218	305500	1830	189	0.57	37	643		
Hay	Embouchure	-115.8225	60.7525	158	47000	114	77	1.34	46	595	167	0.062
Liard	Fort Simspon	-121.2952	61.8335	121	275000	2450	281	1.19				
Liard	Fort Liard	-123.4793	60.2424	200	222000	1964	279		3.2	96	30	0.011
Liard	Liard River	-126.0933	59.4129	420	104000	1040	316	0.79				
Liard	Upper Liard	-128.9041	60.0494	641	32600	377	365	0.64	7.6	1115	376	0.139
Muskwa	Fort Nelson	-122.6609	58.7876	289	20300	217	337	1.02	6.4	1747	281	0.104
Fort Nelson	Fort Nelson	-122.6271	58.7371	283	22800	116	161					
Hyland	Watson Lake	-128.1458	59.9576	583	9450	137	457	0.63				

TABLE 5.1 – Table regroupant les caractéristiques principales des tributaires principaux du fleuve Mackenzie. Les données sont tirées des études de Church et al. (1989), Carson et al. (1998) et Millot et al. (2003).

5.2.6 L'altération dans le bassin du Mackenzie

La phase dissoute des rivières du Mackenzie est dominée par les ions calcium et magnésium, avec un rapport Ca/Mg en moyenne égal à 2,5 ce qui semble indiquer une contribution importante d'altération de carbonates et dolomites (Millot et al., 2003) avec des taux d'altération chimique des carbonates de 2 à 60 t/km²/an. Les taux d'altération des silicates sont plus élevés dans les plaines (0,6 à 4,0 t/km²/an) que dans les montagnes rocheuses et Mackenzie (0,1 à 1,0 t/km²/an) (Millot et al., 2003). Ces taux d'altération des silicates sont parmi les plus faibles à l'échelle de du globe (Gaillardet et al., 1999). Les taux d'altération des silicates les plus élevés correspondent d'une part aux rivières drainant les roches volcaniques tertiaires des plaines (McLeod, Pembina et Simonette rivers) et, d'autre part, aux rivières drainant les terrains volcaniques de l'Omineca Belt de la cordillère (Whirlpool et Cottonwood rivers). Les taux d'altération des silicates sont environ trois à quatre fois plus élevé dans les plaines que dans les montagnes, ce qui est l'opposé de ce qui a été observé dans les autres grands bassins (Millot et al., 2003). Les tributaires principaux ont dans l'ensemble les mêmes taux d'altération silicates avec des valeurs légèrement plus élevées pour les rivières Peel et Red Arctic (Millot et al., 2003). Les taux d'altération des silicates sont corrélés aux concentrations en carbone organique dissous ce qui montre que la réactions de complexation avec la matière organique jouent un rôle important dans ce bassin.

D'autre part, la présence d'affleurements de black shales contenant de la pyrite associé à des concentrations élevées en sulfates dans les rivières de montagnes et de plaines indique qu'une partie de l'altération est générée par l'acide sulfurique et non uniquement l'acide carbonique (Millot et al., 2003). Cet acide sulfurique provient de l'oxydation des sulfures en milieu oxique ou anoxique (Calmels et al., 2007). Un bilan de masse à partir des isotopes du soufre et de l'oxygène permet de calculer qu'environ 82% des sulfates dissous dans le Mackenzie proviennent de l'oxydation de la pyrite et seuls 18% de la dissolution de gypse (Calmels et al., 2007). Les flux d'oxydation de la pyrite à l'échelle du bassin sont corrélés avec l'érosion physique.

5.2.7 Les impacts anthropiques

Comme nous l'avons dit précédemment, le bassin du Mackenzie est très faiblement peuplé et donc relativement peu affecté par les impacts anthropiques. Toutefois, dans la partie sud du bassin, l'exploitation récente des gisements des sables bitumineux (Fig. 5.12), notamment dans le bassin de la rivière Athabasca modifie probablement locale-

ment les cycles biogéochimiques dans cette partie du bassin et ne doit pas être négligée.

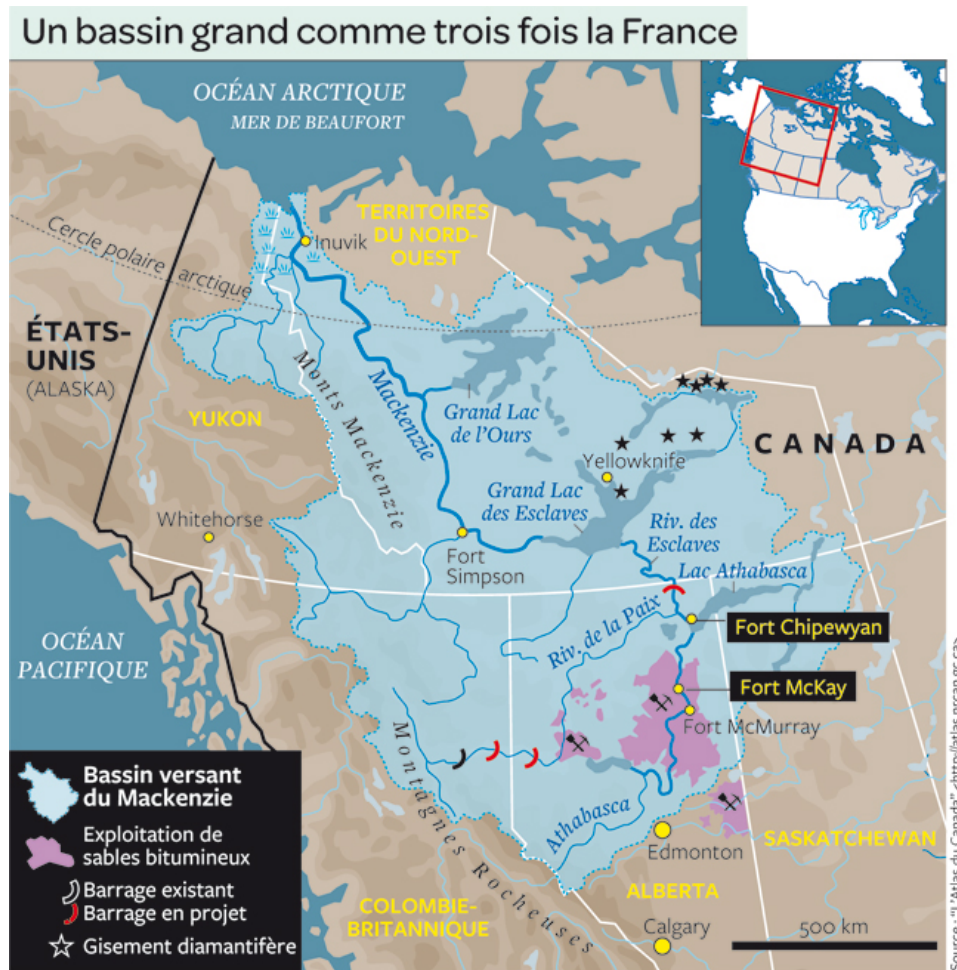


FIGURE 5.12 – Figure tirée de l'article de Wood (2011) représentant les différentes influences anthropiques sur le bassin du Mackenzie.

Bibliographie

- Ballantyne, C. K., 2002. Paraglacial geomorphology. *Quaternary Science Reviews* 21 (18), 1935–2017.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., France-Lanord, C., 2007. Sustained sulfide oxidation by physical erosion processes in the Mackenzie River basin : Climatic perspectives. *Geology* 35 (11), 1003.
- Carson, M., Jasper, J., Conly, F., 1998. Magnitude and sources of sediment input to the Mackenzie Delta, Northwest Territories, 1974–94. *Arctic*, 116–124.
- Church, M., Kellerhals, R., Day, T. J., 1989. Regional clastic sediment yield in british columbia. *Canadian Journal of Earth Sciences* 26 (1), 31–45.

- Church, M., Slaymaker, O., 1989. Disequilibrium of holocene sediment yield in glaciated british columbia. *Nature* 337 (6206), 452–454.
- Driver, L. A., Creaser, R. A., Chacko, T., Erdmer, P., 2000. Petrogenesis of the cretaceous cassiar batholith, yukon–british columbia, canada : Implications for magmatism in the north american cordilleran interior. *Geological Society of America Bulletin* 112 (7), 1119–1133.
- Eyles, N., Miall, A., Dewing, K., 2008. Canada rocks : The geologic journey. *Arctic* 61 (2), 213–213.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1-4), 3–30.
- Garzione, C. N., Patchett, P. J., Ross, G. M., Nelson, J., 1997. Provenance of paleozoic sedimentary rocks in the canadian cordilleran miogeocline : a nd isotopic study. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34 (12), 1603–1618.
- Hickin, E. J., 1986. Concave-bank benches in the floodplains of muskwa and fort nelson rivers, british columbia. *The Canadian Geographer/Le Géographe canadien* 30 (2), 111–122.
- Holmes, R., McClelland, J., Peterson, B., Shiklomanov, I., Shiklomanov, A., Zhulidov, A., Gordeev, V., Bobrovitskaya, N., 2002. A circumpolar perspective on fluvial sediment flux to the Arctic Ocean. *Global biogeochemical cycles* 16 (4), 1098.
- Hydat, C., 1998. Surface water and sediment data. Atmospheric Environment Program, Water survey of Canada, Environment Canada.
- Hyndman, R. D., Flück, P., Mazzotti, S., Lewis, T. J., Ristau, J., Leonard, L., 2005. Current tectonics of the northern canadian cordillera. *Canadian Journal of Earth Sciences* 42 (6), 1117–1136.
- Johnston, S. T., 2008. The cordilleran ribbon continent of north america. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 495–530.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 2003. Northern latitude chemical weathering rates : Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (7), 1305–1329.
- Ongley, E. D., Yuzyk, T. R., Krishnappan, B., 1990. Vertical and lateral distribution of fine-grained particulates in prairie and cordilleran rivers : sampling implications for water quality programs. *Water Research* 24 (3), 303–312.
- Prowse, T., 1993. Suspended sediment concentration during river ice breakup. *Canadian Journal of Civil Engineering* 20 (5), 872–875.
- Reeder, S., Hitchon, B., Levinson, A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the mackenzie river drainage basin, canada-i. factors controlling inorganic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (8), 825–865.

- Stewart, R., Crawford, R., Leighton, H., Marsh, P., Strong, G., Moore, G., Ritchie, H., Rouse, W., Soulis, E., Kochtubajda, B., 1998. The mackenzie gewex study : The water and energy cycles of a major north american river basin. *Bulletin of the American Meteorological Society* 79 (12), 2665–2683.
- Trenhaile, A. S., 1998. *Geomorphology : a Canadian perspective*. Oxford University Press.
- Wood, C., 2011. La guerre du mackenzie est déclarée. *The Walrus*, dans *Courrier International*.

Chapitre 6

Détermination des flux géochimiques particulaires intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

Dans ce chapitre, nous calculons les flux géochimiques particulaires des sédiments des rivières du fleuve Mackenzie à partir des données de vitesses d'écoulement, de concentrations en matière en suspension, de taille de grain et de composition chimique des sédiments acquises au cours des trois missions d'échantillonnage effectuées au cours de cette thèse. Comme pour les fleuves Amazone et Gange, la répartition des sédiments dans la tranche d'eau des rivières du fleuve Mackenzie n'est pas homogène. La modélisation à partir de lois physiques de la distribution dans la colonne d'eau des vitesses d'écoulement, des concentrations en sédiments et de la granulométrie des particules permet de déterminer les flux géochimiques particulaires moyens intégrés avec la profondeur. Les résultats obtenus montrent que les concentrations chimiques des éléments dans les sédiments de surface sont différentes de 5 à 25% des concentrations chimiques intégrées avec la profondeur. En conséquence, nous proposons une nouvelle estimation des concentrations chimiques des sédiments du fleuve Mackenzie à son embouchure dans l'océan Arctique qui prend en compte la variabilité verticale des concentrations.

6.1 Introduction

La formation des reliefs et l'évolution des paysages sont gouvernés par les interactions entre processus tectoniques, climatiques et érosifs. Il est donc indispensable de quantifier les transferts de matières qui s'opèrent à la surface de la Terre et de déterminer les mécanismes qui les contrôlent pour contraindre les variations tectoniques et

climatiques passées. A l'échelle continentale, les grands bassins fluviaux transportent près de la moitié du flux de matières solides et dissoutes apportées à l'océan (Milliman and Farnsworth, 2011) ce qui rend indispensable la détermination précise des flux de dénudation des grands fleuves. De plus, la connaissance de la composition chimique moyenne des fleuves permet d'étudier les processus d'altération actuels (Martin and Meybeck, 1979; McLennan, 1993; Gaillardet et al., 1999a) ou passés (France-Lanord and Derry, 1997; Bayon et al., 2012; Lupker et al., 2013), de contraindre la composition chimique moyenne de la croûte continentale supérieure (Goldstein et al., 1984; Goldstein and Jacobsen, 1988; Gaillardet et al., 1995; McLennan, 2001), de déterminer l'impact de la pollution anthropique (Viers et al., 2009) ou encore de tracer les différentes sources terrigènes de carottes océaniques pour les études paléocéanographiques (Frank, 2002).

Pour déterminer les flux de dénudation des grands systèmes fluviaux, il existe plusieurs méthodes qui intègrent chacune des échelles de temps très différentes allant de l'année à la dizaine de millions d'années (Métivier et al., 1999; Gaillardet et al., 1999a; Galy and France-Lanord, 2001; Von Blanckenburg, 2005; Reiners and Brandon, 2006; Dosseto et al., 2008; Milliman and Farnsworth, 2011). Classiquement, on distingue parmi les matériaux transportés, le transport des matières dissoutes (arbitrairement inférieur à $0,22 \mu\text{m}$) et celui de la matière solide, transportée en suspension et sur le fond de la rivière par saltation ou par glissement. Dans la phase dissoute, il est possible de distinguer ce qui transporté sous forme de colloïdes ($0,22 \mu\text{m}$ à 1 nm) et sous forme "vraiment" dissoute ($< 1 \text{ nm}$) (Sholkovitz, 1992). Les flux actuels de matières dissoutes des grands fleuves sont relativement bien connus, même si peu d'estimations prennent en compte la variabilité temporelle (Devol et al., 1995; Shiller, 1997; Mortatti and Probst, 2003; Barroux et al., 2006; McClelland et al., 2008; Moquet et al., 2011; Holmes et al., 2012; Laraque et al., 2013), les hétérogénéités locales de concentrations (Mackay, 1970; Rathbun and Rostad, 2004; Bouchez et al., 2010) ou encore font la distinction entre l'apport par les différents types de roches (silicates, carbonates, évaporites) de la croûte continentale (Gaillardet et al., 1999b).

L'estimation des flux particuliers des grands fleuves et leur composition chimique moyenne sont sujets à des incertitudes beaucoup plus importantes que pour la phase dissoute et ce pour plusieurs raisons. D'une part, la distribution des concentrations de matière en suspension (MES) dans une section de rivière et leur composition chimique sont très hétérogènes (Curtis et al., 1979; Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2011b; Lupker et al., 2011). D'autre part, la variabilité temporelle des concentrations en MES

est bien plus importante que pour la phase dissoute et plus sensibles aux événements extrêmes que sont les périodes de crues ou de débâcles. Pour toutes ces raisons, seul un protocole d'échantillonnage qui tient compte de la variabilité verticale, latérale et temporelle permet de déterminer des flux géochimiques particulières suffisamment précis (Lupker et al., 2011). Enfin, la proportion de sédiments transportés sous forme de charge de fond par rapport aux sédiments transportés en suspension dans les fleuves est très difficile à mesurer et donc très mal connue (Turowski et al., 2010; Liu et al., 2011). Celle-ci est généralement considérée comme ne représentant qu'une faible proportion du transport en suspension, généralement moins de 10% (Milliman and Meade, 1983; Turowski et al., 2010). En résumé, la mesure directe des flux sédimentaires transportés par les grands fleuves intègre une période de temps relativement courte (1-100 ans), est sujette aux perturbations anthropiques récentes et est relativement lourde et coûteuse à mettre en oeuvre. Néanmoins elle a l'avantage d'être la méthode de mesure la plus directe dont nous disposons.

Le fleuve Mackenzie est l'un des plus grand système fluviaux de la planète et sa localisation aux hautes latitudes le rend particulièrement sensible aux variations climatiques passées, présentes et futures. De plus, il est relativement peu anthropisé par rapport à la majorité des autres grands fleuves et ne contient aucun barrage artificiel dans la partie nord de son bassin en amont du Lac des Esclaves. Les flux sédimentaires du Mackenzie et de ses affluents principaux ont été mesurés pendant plus de 20 ans par Environnement Canada et donc sont relativement bien connus (Carson et al., 1998). Par contre, la composition chimique des sédiments et dans une moindre mesure de la phase dissoute des rivières du Mackenzie est moins bien contrainte car ne reposant que sur un ensemble d'échantillons prélevés au cours d'une seule mission (Millot et al., 2003) pour la phase particulaire.

Dans ce chapitre nous nous proposons de déterminer les flux géochimiques particuliers moyens des tributaires principaux du fleuve Mackenzie à partir de nouveaux échantillons prélevés lors de campagnes réalisées en juillet 2009, septembre 2010 et juin 2011, donc à des périodes hydrologiques contrastées. Ces nouveaux échantillons viennent compléter ceux prélevés lors de deux précédentes missions (1996 et 1999) largement décrits dans la thèse de Millot (2002) et les études qui ont suivi (Vigier et al., 2001; Millot et al., 2003; Huh et al., 2004; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Millot et al., 2010; Tipper et al., 2012). Une originalité de notre échantillonnage, dont le protocole est largement basé sur les études récentes réalisés sur les fleuves Amazone et Gange (Bouchez et al., 2011b; Lupker et al., 2011) correspond d'une part à l'utilisation

d'un ADCP ("Acoustic Doppler Current Profiler") pour mesurer précisément les vitesses du courant à tout endroit de la section du fleuve et, d'autre part au prélèvement des sédiments à différentes profondeurs ce qui permet de prélever l'ensemble du cortège granulométrique des sédiments transportés par les différentes rivières.

Les objectifs sont donc :

- de caractériser la dynamique sédimentaire des rivières du fleuve Mackenzie et notamment la variabilité des concentrations, de la granulométrie des sédiments et des flux particuliers en fonction de la profondeur.
- de calculer la composition chimique moyenne des sédiments des rivières principales du bassin du Mackenzie en intégrant la dynamique spatiale et temporelle du cycle sédimentaire.
- de déterminer si l'échantillonnage en profondeur du fleuve Mackenzie change ou non la valeur du flux géochimique particulière à l'océan Arctique ?

La méthodologie adoptée pour calculer les flux sédimentaires et géochimiques particuliers intégrés en fonction de la profondeur est inspirée des études de Bouchez et al. (2011b,c) et Lupker et al. (2011). Cela consiste en (i) déterminer et modéliser le plus précisément possible les profils de vitesse du courant en fonction de la profondeur puis (ii) déterminer et modéliser les profils de concentrations et de granulométrie des matières en suspension en fonction de la profondeur et enfin (iii) définir des lois empiriques de corrélation entre granulométrie et composition chimique des sédiments afin de calculer la composition chimique moyenne des sédiments à partir de la granulométrie.

6.2 Matériels et méthodes

6.2.1 Protocole d'échantillonnage

Le protocole d'échantillonnage est décrit en détail dans le chapitre "méthodes analytiques". Brièvement, pour les affluents principaux, les vitesses du courant sont mesurées sur toute la section du fleuve grâce à un ADCP. Ce dernier est fixé à un bateau et plongé à environ 1 mètre de profondeur puis transporté d'une rive à l'autre du fleuve pour balayer toute la section de la rivière. Cela permet aussi de mesurer les hauteurs d'eau et d'identifier les zones les plus turbides de la rivière grâce à la mesure de l'intensité du signal retro-diffusé ("backscatter" en anglais).

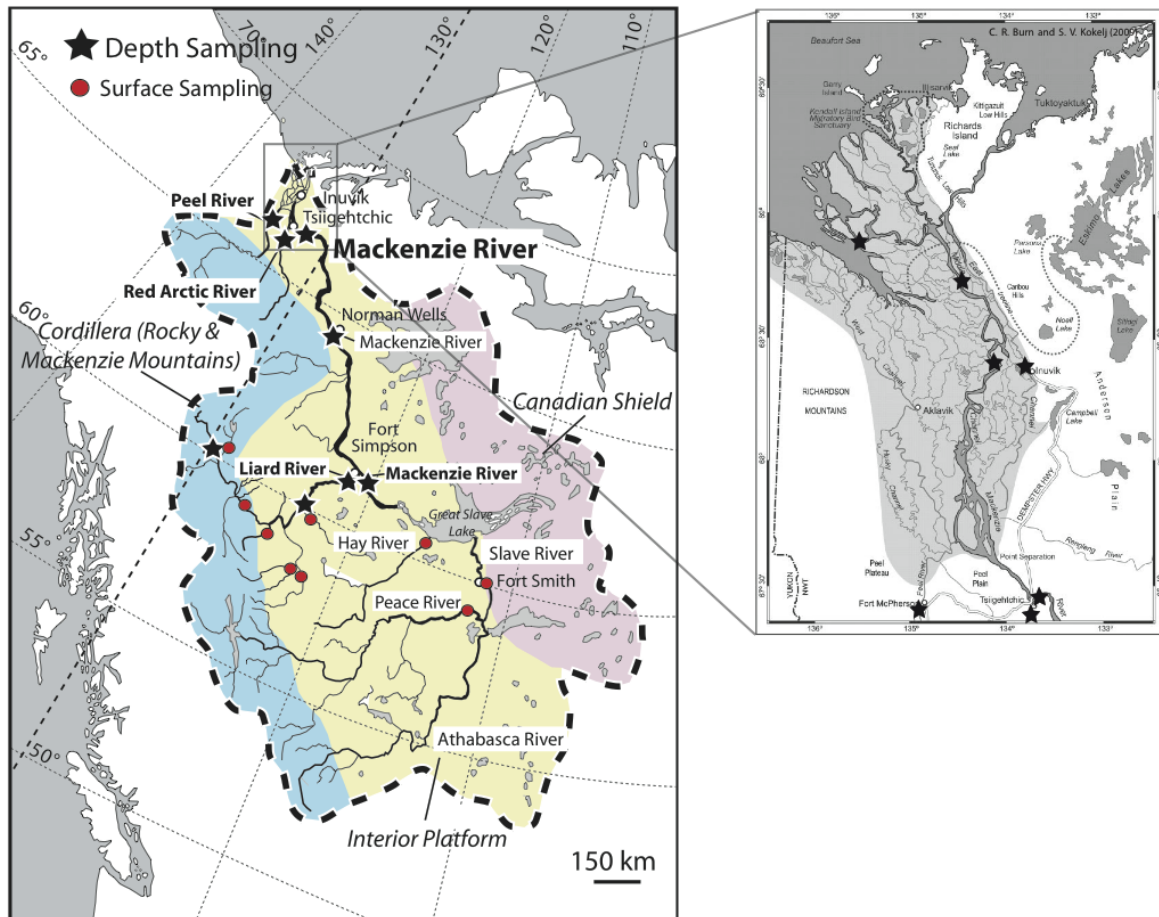


FIGURE 6.1 – Carte du bassin du fleuve Mackenzie (d'après R.G. Hilton, communication personnelle) avec les sites de prélèvement des différentes rivières lors des missions de 2009, 2010 et 2011. Les étoiles représentent les rivières échantillonnées à différentes profondeurs et les cercles rouges les rivières échantillonnées uniquement en surface.

L'échantillonnage à différentes profondeurs est réalisé grâce à un préleveur constitué d'un tube horizontal de 5 à 7 litres refermable par des clapets aux deux extrémités et lesté d'un poids d'environ 25 kg. Au niveau du site d'échantillonnage, le bateau est placé en dérive et le préleveur est alors plongé à la profondeur voulue puis fermé grâce à une pompe à vide auquel il est relié. Une fois le préleveur remonté, son contenu est alors reversé dans une poche en plastique de 10 litres, en prenant bien de soin de ne pas perdre d'eau ni de sédiments. Les échantillons sont filtrés le soir même au laboratoire avec des unités de filtration de 1,5 litres. Les filtres (polysulfone de chez millipore) utilisés ont un diamètre de 90 mm et une porosité de 0,22 μm . Une fois la filtration terminée, les sédiments ayant été bien récupérés sur le filtre, ce dernier est introduit dans une bouteille en verre (en verre pour éviter la contamination organique) de 125 ml au contact de quelques dizaines de ml d'eau filtré de la rivière. De retour au

laboratoire, les sédiments sont finalement séchés par étuvage à 50°C ou par sublimation dans un lyophilisateur. Les échantillons de sable de fond ("bed sands" en anglais) sont prélevés sur la même verticale que les profils de MES en draguant un sceau en métal au fond du chenal. Lorsque cela est possible, des sables de berges sont aussi collectés. Pendant la filtration, les échantillons de phase dissoute sont collectés lorsque au moins 2 litres de filtrat sont passés à travers le filtre, ce qui permet de le laver et d'éviter une contamination par des éléments traces issus de son procédé de fabrication (voir la thèse de Bouchez (2009)). Les échantillons dissous sont collectés dans des bouteilles en polypropylène préalablement lavées en acide nitrique au laboratoire et rincées à plusieurs reprises avant le prélèvement avec de l'eau filtré de la rivière.

6.2.2 Rivières et sites d'échantillonnage

Les emplacements des différentes rivières et des sites d'échantillonnages sont représentés dans la Fig. (6.1). Les hydrographes des rivières Mackenzie, Liard et Peel ainsi que les dates de prélèvement des échantillons sont reportés dans la Fig. (6.2). Ci-dessous sont décrits brièvement les sites et les rivières échantillonnées lors des missions de 2009, 2010 et 2011 :

- La rivière Liard : échantillonnée en 2009, 2010 et 2011 juste avant la confluence avec le fleuve Mackenzie à Fort Simpson. En 2011, nous avons effectué un échantillonnage détaillé du bassin de la Liard, en prélevant cette rivière en amont dans les rocheuses près de Watson lake ("Upper Liard"), un peu plus en aval toujours dans les rocheuses à un lieu appelé "Liard River", puis à la sortie des rocheuses au niveau de Fort Liard. Nous avons aussi échantillonné les tributaires les plus importants de la Liard (les rivières Fort Nelson, Muskwa, Toad, Racing et Hyland).
- La rivière Peel : échantillonnée lors des 3 missions à Fort McPherson, donc avant la confluence avec le fleuve Mackenzie.
- La rivière Red Arctic : échantillonnée lors des 3 missions, à Tsiigehtchic avant la confluence avec le fleuve Mackenzie.
- La rivière Peace : échantillonnée uniquement en surface en 2009 à Peace Point avant la confluence avec la rivière Athabasca.
- La rivière Slave : échantillonnée en surface en 2009 et 2010 à Fort Smith avant son embouchure au Lac des Esclaves.
- Le fleuve Mackenzie : le cours principal du Mackenzie a été échantillonné à Fort Simpson avant la confluence avec la Liard, à Norman Wells à peu près à mi-

distance entre Fort Simpson et l'embouchure du Mackenzie, à Tsiigehtchic avant la confluence avec la rivière Red Arctic, et enfin dans le delta au niveau de la ville d'Inuvik.

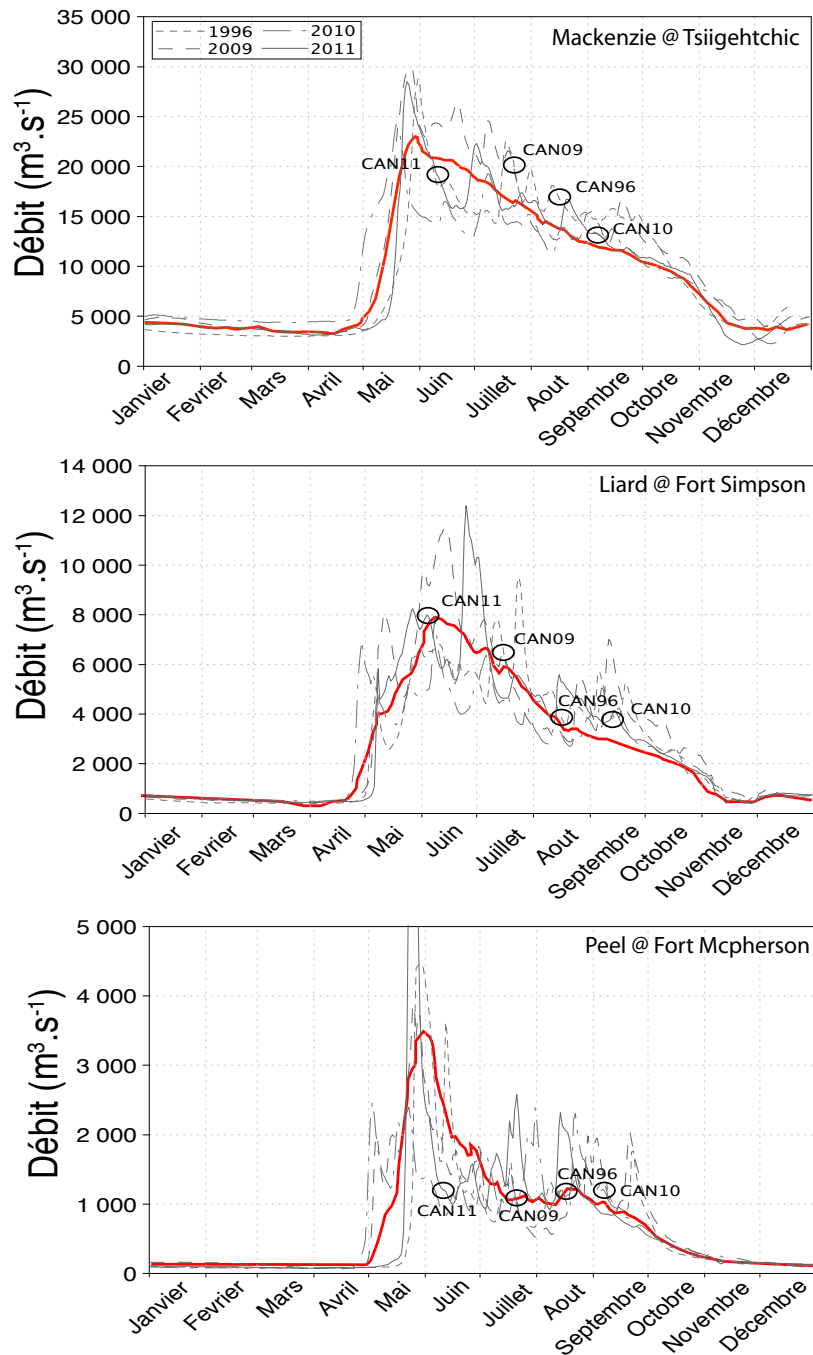


FIGURE 6.2 – Hydrographes des rivières Mackenzie, Liard et Peel où sont représentés en gris les débits des 4 années durant lesquelles nous avons prélevé des échantillons et en rouge la moyenne des débits sur plus de 20 ans. Les données de débit sont issues de la base de donnée d'Environnement Canada Hydat (1998). Les dates d'échantillonnage sont marquées par les cercles.

6.2.3 Méthodes analytiques

Les méthodes analytiques sont détaillées dans le chapitre 1 (méthodes analytiques) et ne sont rappelées que très brièvement ici. Les quantités d'eau et de matières en suspensions prélevées sont pesées ce qui permet de déterminer les concentrations de matière en suspension aux différentes profondeurs échantillonnées. La granulométrie des sédiments a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser au LEM à Nancy et au laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris. Les concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments ont été mesurées au SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, Vandoeuvre-les-Nancy) tandis que les concentrations en cations et anions dissous ont été mesurées par chromatographie ionique (HPLC) au laboratoire de Géochimie et Cosmochimie. Enfin les teneurs en éléments traces des échantillons dissous ont été mesurées par ICP-MS quadrupolaire à Toulouse pour les échantillons de 1996 et 1999 et à l'IPGP pour les échantillons de 2009.

6.3 Résultats

Dans cette partie, nous décrivons les résultats relatifs aux mesures de vitesse d'écoulement et à la caractérisation des matières en suspension (concentration, granulométrie et composition chimique). Sur la Fig. (6.3) est représenté à titre d'exemple l'emplacement des prélèvements des échantillons, des profils ADCP et des concentrations en MES mesurés dans le delta du fleuve Mackenzie le 9 septembre 2010 près d'Inuvik.

6.3.1 Vitesses d'écoulement

La mesure de la vitesse du courant sur toute la section d'une rivière est indispensable pour déterminer les flux de matières dissoutes et particulières et le débit. Deux méthodes de mesure des vitesses d'écoulement ont été réalisées au cours des différentes missions d'échantillonnage du fleuve Mackenzie. La première méthode correspond aux mesures de vitesses d'écoulement dites par "traversée" : le bateau sur lequel est fixé l'ADCP traverse le chenal de la rivière d'une berge à l'autre, c'est à dire dans la direction transverse de l'écoulement (Fig. 6.3.C.). Ceci permet d'imager la distribution des vitesses quasi-instantanées du courant sur toute la largeur du chenal. Cette méthode intègre ainsi la variabilité spatiale des vitesses d'écoulement mais pas la variabilité temporelle car la mesure est réalisée sur une échelle de temps courte de l'ordre de la se-

conde. D'autre part, la détermination précise des vitesses moyennes est dépendantes des variations importantes de topographie du chenal d'une berge à l'autre de la rivière.

La seconde méthode est la mesure des vitesses du courant par "dérive" : lors de l'échantillonnage des sédiments à différentes profondeurs, le bateau dérive dans le sens du courant pendant plusieurs minutes. L'acquisition des données ADCP est réalisée dans la direction du courant afin de mesurer en un endroit du chenal les vecteurs vitesses intégrés sur un temps correspondant à plusieurs minutes. Ceci permet ainsi de caractériser les conditions hydrologiques qui prévalent à l'endroit et au moment du prélèvement des échantillons. Cette méthode mesure les vitesses le long d'un profil longitudinal durant plusieurs minutes ce qui permet d'intégrer l'importante variabilité temporelle des vitesses du courant générée par la turbulence dans la rivière. Elle intègre latéralement une largeur de 5 à 30 mètres, équivalente au cône de mesure dont la taille est proportionnelle à la hauteur d'eau.

Plusieurs exemples de profils de vitesses mesurés par dérive sont représentés sur la Fig. (6.4). Les différents profils mesurés sont similaires et définissent une même tendance de diminution des vitesses d'écoulement de la surface vers le fond. Un profil moyen de vitesses est ensuite calculé en faisant simplement la moyenne de tous ces profils. L'incertitude que nous assignons à ce profil moyen des vitesses correspond à l'écart entre les valeurs de vitesse minimales et maximales observées.

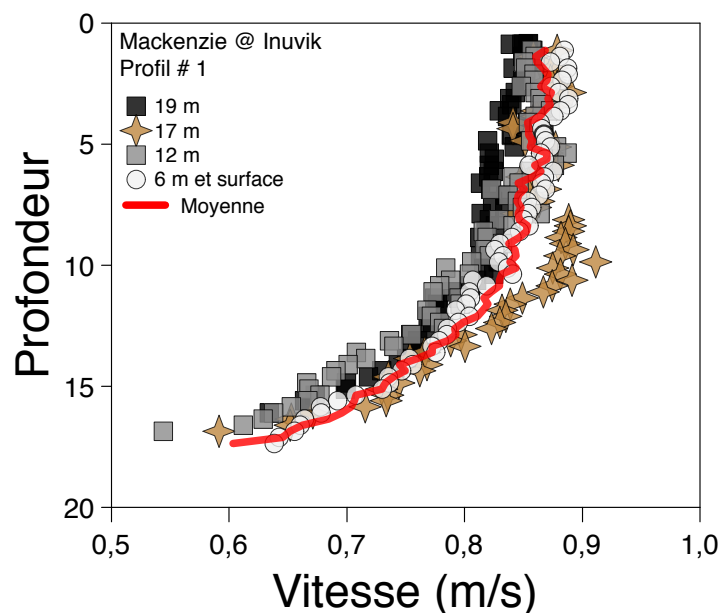


FIGURE 6.4 – Exemple de profils de vitesse mesurés par dérive lors de l'échantillonnage du fleuve Mackenzie dans le delta à différentes profondeurs.

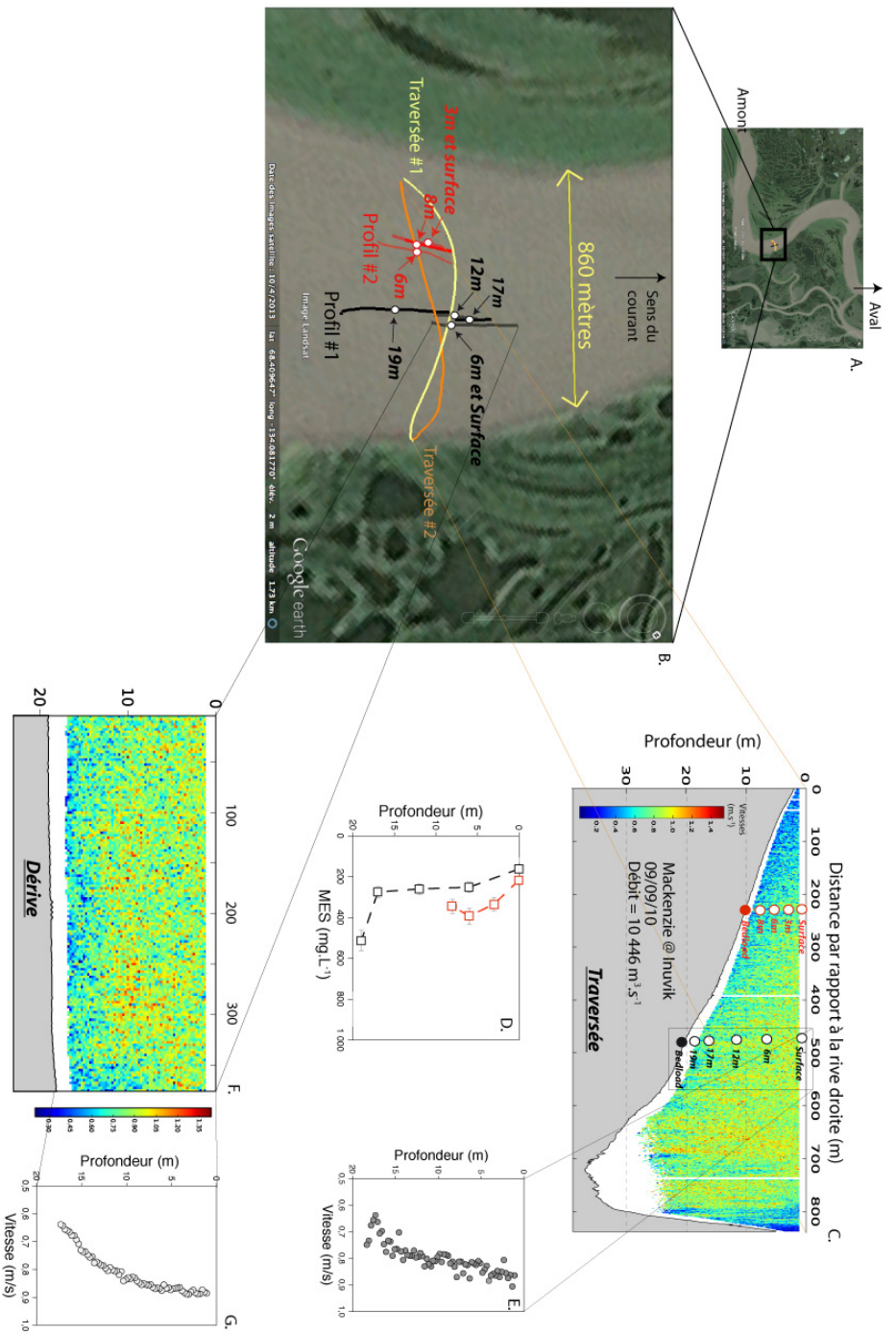


FIGURE 6.3 – Emplacement des différents profils de vitesses et prélèvement d'échantillons réalisés dans le delta du fleuve Mackenzie le 9 septembre 2010. A. Image Google Earth du chenal du Mackenzie dans le delta. B. Zoom au niveau de la zone d'échantillonnage. Deux mesures de profils de vitesses par "traversée" ont été réalisées et sont représentées par les tracés orange et jaunes. Les mesures de profils de vitesses par "dérive" sont représentées par les tracés noir pour le premier profil échantillonné et rouge pour le second avec l'emplacement des échantillons indiqué par les cercles noirs et rouges. C. Profil ADCP des vitesses d'écoulement obtenu par traversé avec l'emplacement des échantillons de sédiments. D. Concentrations des MES en fonction de la profondeur pour les profils 1 et 2. E. Valeurs des vitesses mesurées par traversé au niveau de la zone d'échantillonnage du profil 1. F. Profil ADCP des vitesses mesurées par dérive. G. Valeurs de vitesses d'écoulement du profil de dérive en fonction de la profondeur.

Lors de la mission de juillet 2009, seuls des profils de vitesse par traversée ont été réalisés. Nous avons donc extrait le profil des vitesses à l'emplacement où a été réalisé l'échantillonnage à différentes profondeurs (repéré par les coordonnées GPS) en moyennant les vitesses sur une largeur d'environ 20 à 30 m pour s'affranchir des hétérogénéités locales (Bouchez et al., 2011c). Lors des missions de 2010 et 2011, des profils de vitesses ont été mesurés à la fois par traversée et par dérive. Un exemple de comparaison des profils de vitesse entre les deux méthodes est représenté sur la Fig. (6.5). De manière qualitative, on peut voir que les profils obtenus par dérive et par traversée définissent des tendances similaires avec des valeurs de vitesses proches. On constate toutefois une plus grande dispersion des point de mesure dans le cas des profils mesurés par traversée par rapport aux profils de dérive.

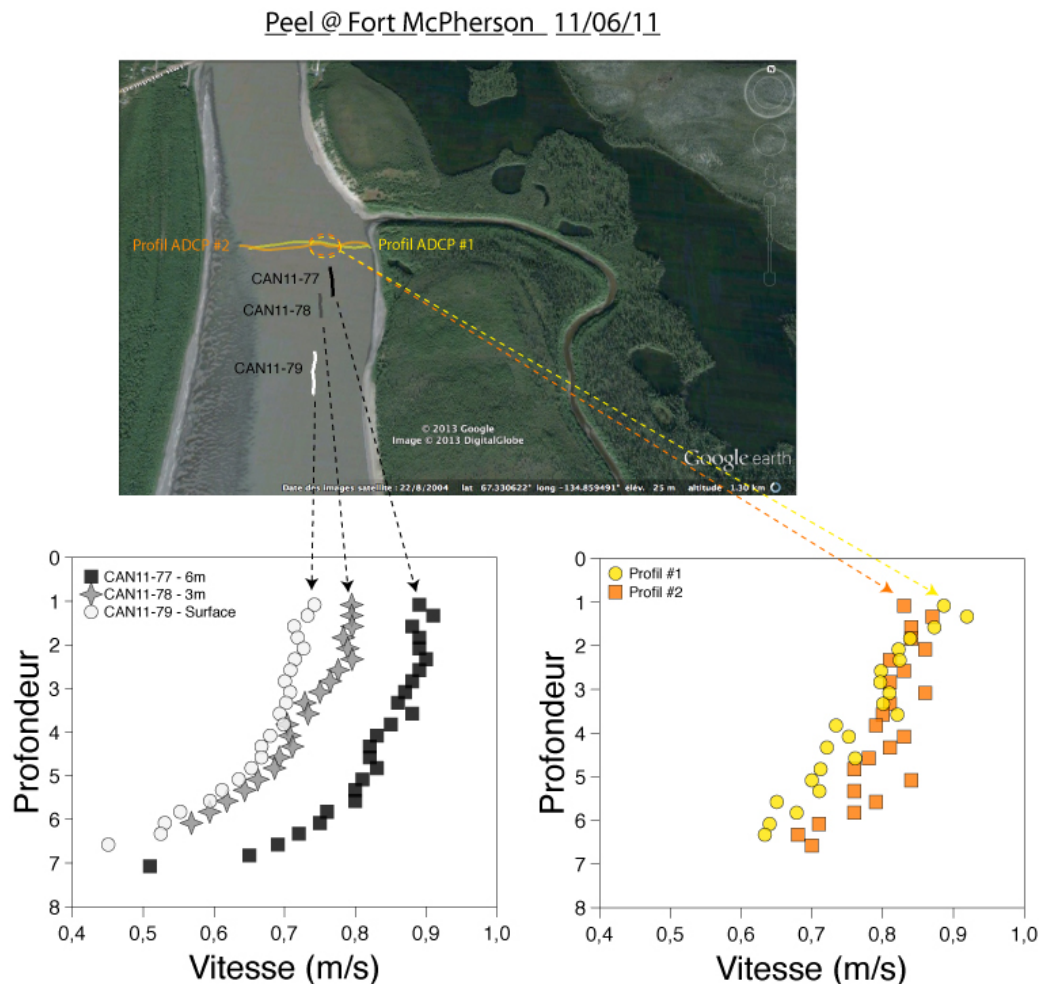


FIGURE 6.5 – Exemple de l'échantillonnage à différentes profondeurs et la mesure des profils de vitesse du courant de la rivière Peel le 11/06/11. En bas à gauche, les profils de vitesses de dérive mesurés pendant le prélèvement de chacun des 3 échantillons (6m - 3m et surface). En bas à droite les profils de vitesses verticaux extraits des traversées ADCP réalisées avant l'échantillonnage.

La Fig. (6.5) montre aussi la variabilité spatiale des profils de vitesse, sur la rivière Peel cette fois. Malgré l'utilisation d'un GPS pour positionner précisément le bateau, il n'est pas toujours possible d'effectuer les dérives et d'échantillonner les sédiments exactement au même endroit pour différentes profondeurs. Il est d'ailleurs intéressant de constater que le profil en noir (CAN11-77), réalisé à coté des transects ADCP correspond à des vitesses d'écoulement similaires à celles des profils par traversée.

De manière générale, les valeurs de vitesses moyennées sur toute la section des profils par traversée (Table. 6.1) vont de $1,63 \text{ m.s}^{-1}$ pour la Liard à Watson Lake à $0,29 \text{ m.s}^{-1}$ pour la rivière Red Arctic. Les vitesses moyennes calculées à partir des trois missions d'échantillonnage sont de $1,14 \pm 0,13$ pour la Liard à Fort Simpson, de $0,67 \pm 0,09$ pour la Peel à Fort Mcpherson, $1,15 \pm 0,12$ pour le Mackenzie à Tsiigehtchic, $0,85 \pm 0,14$ pour le Mackenzie dans le delta près d'Inuvik et enfin $0,35 \pm 0,07$ pour la Red Arctic à Tsiigehtchic. A titre de comparaison, ces valeurs sont équivalentes aux vitesses moyennes mesurées par Bouchez et al. (2011c) dans le fleuve Amazone à Obidos (de l'ordre de $1,0 \pm 0,10 \text{ m.s}^{-1}$) mais inférieures aux vitesses moyennes du Ganges proche de son embouchure ($0,50$ à $2,71 \text{ m.s}^{-1}$) (Lupker et al., 2011).

Concernant les profils de vitesses obtenus par dérive, donc en général au milieu du chenal là où les vitesses sont les plus élevées, les vitesses moyennes vont de $1,81 \text{ m.s}^{-1}$ pour le Mackenzie à Tsiigehtchic en juin 2011 à $0,43 \text{ m.s}^{-1}$ pour la Red Arctic à Tsiigehtchic.

6.3.2 Débits

Les mesures des vitesses du courant réalisées par traversée en tout point des sections permettent de calculer le débit de la rivière. Les débits mesurés au cours des différentes missions vont de $282 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour la rivière Red Arctic en 2010 à $17\,897 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ pour le Mackenzie à Tsiigehtchic en 2009. Ces débits mesurés peuvent être comparés à ceux fournis par Environnement Canada (Fig. 6.6) dont le protocole de mesure est brièvement décrit ci-dessous (Carson et al., 1998) : les niveaux d'eau journaliers sont relevés toutes les 15 minutes environ et le débit est calculé en multipliant la hauteur d'eau par la largeur et la vitesse moyenne de la section de mesure. Des mesures ADCP de vitesses d'écoulement, de largeur et de forme du chenal sont effectuées plusieurs fois dans l'année pour calibrer les mesures de hauteur d'eau.

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulières intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

Rivière	Lieu	Date	Sens	Profil	Profondeur moy. (m)	Largeur (m)	Aire section (m ²)	Vitesse moy (m/s)	Débit (m ³ /s)
Liard	Fort Simpson	7/15/09	D-G	1	4.6	1563	7262	1.05	6101
Liard	Fort Simpson	7/15/09	G-D	2	4.1	1645	6709	0.94	6300
Liard	Fort Simpson	9/13/10	D-G	1	2.6	848	2209	1.13	2350
Liard	Fort Simpson	9/13/10	G-D	2	2.5	847	2145	1.11	2269
Liard	Fort Simpson	6/4/11	G-D	1	4.0	1601	6339	1.25	6577
Liard	Fort Simpson	6/4/11	D-G	2	3.3	1696	5532	1.29	6745
Liard	Fort Simpson	6/4/11	G-D	3	4.1	1484	6084	1.24	6854
Peel	Fort McPherson	7/21/09	G-D	1	4.5	316	1434	0.63	831
Peel	Fort McPherson	7/21/09	D-G	2	4.8	303	1457	0.65	841
Peel	Fort McPherson	9/7/10	G-D	1	5.6	228	1284	0.79	1028
Peel	Fort McPherson	9/7/10	D-G	2	4.6	334	1520	0.77	927
Peel	Fort McPherson	6/11/11	D-G	1	5.4	316	1714	0.58	809
Peel	Fort McPherson	6/11/11	G-D	2	5.4	316	1712	0.60	951
Mackenzie	Tsiigehtchic	7/22/09	G-D	1	14.4	979	14120	1.26	17897
Mackenzie	Tsiigehtchic	7/22/09	D-G	2	13.9	1061	14722	1.28	17715
Mackenzie	Tsiigehtchic	9/7/10	G-D	1	11.3	1011	11386	1.05	11466
Mackenzie	Tsiigehtchic	9/7/10	D-G	2	11.4	1022	11644	1.03	11643
Mackenzie	Tsiigehtchic	9/7/10	G-D	3	11.4	1021	11664	1.00	11745
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	G-D	1	11.3	1141	12884	1.24	15806
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	D-G	2	11.7	1181	13756	1.18	15437
Mackenzie	Middle Channel	9/9/10	D-G	1	22.9	725	16605	0.76	10209
Mackenzie	Middle Channel	9/9/10	G-D	2	17.9	832	14916	0.71	10683
Mackenzie	Middle Channel	6/13/11	D-G	1	21.2	815	17235	0.95	13265
Mackenzie	Middle Channel	6/13/11	G-D	2	18.0	845	15241	0.98	13161
Liard	Upper Liard	6/7/11	G-D	1	4.3	166	707	1.63	1044
Red Arctic	Tsiigehtchic	7/22/09	D-G	1	4.6	280	1299	0.31	393
Red Arctic	Tsiigehtchic	7/22/09	G-D	2	4.5	286	1288	0.29	373
Red Arctic	Tsiigehtchic	9/7/10	G-D	1	4.2	162	675	0.42	282
Red Arctic	Tsiigehtchic	9/7/10	G-D	2	4.4	163	717	0.43	288
Red Arctic	Tsiigehtchic	6/11/11	G-D	1	4.1	246	1002	0.29	286

TABLE 6.1 – Liste et caractéristiques principales des profils de traversées effectués.

La comparaison entre les résultats des deux méthodes montre que la moitié des débits mesurés par les deux méthodes sont en bon accord à moins de 5%. Pour les autres, les débits que nous avons mesuré sont systématiquement inférieurs de 10 à 40% par rapport aux débits mesurés donnés par Environnement Canada. Il n’y a pas de biais systématique selon les rivières ou les dates de mesures. Ces différences peuvent donc être liées soit à la variabilité journalière des débits ou bien aux différences de méthodes de mesure. En effet, les débits déterminés par Environnement Canada n’ont en général pas été mesurés le même jour que notre échantillonnage par ADCP mais plutôt calculé à partir de la hauteur d’eau mesurée (et des courbes de calibrations). Dans la suite de ce travail, nous utiliserons donc une incertitude moyenne de 15% sur les valeurs des débits.

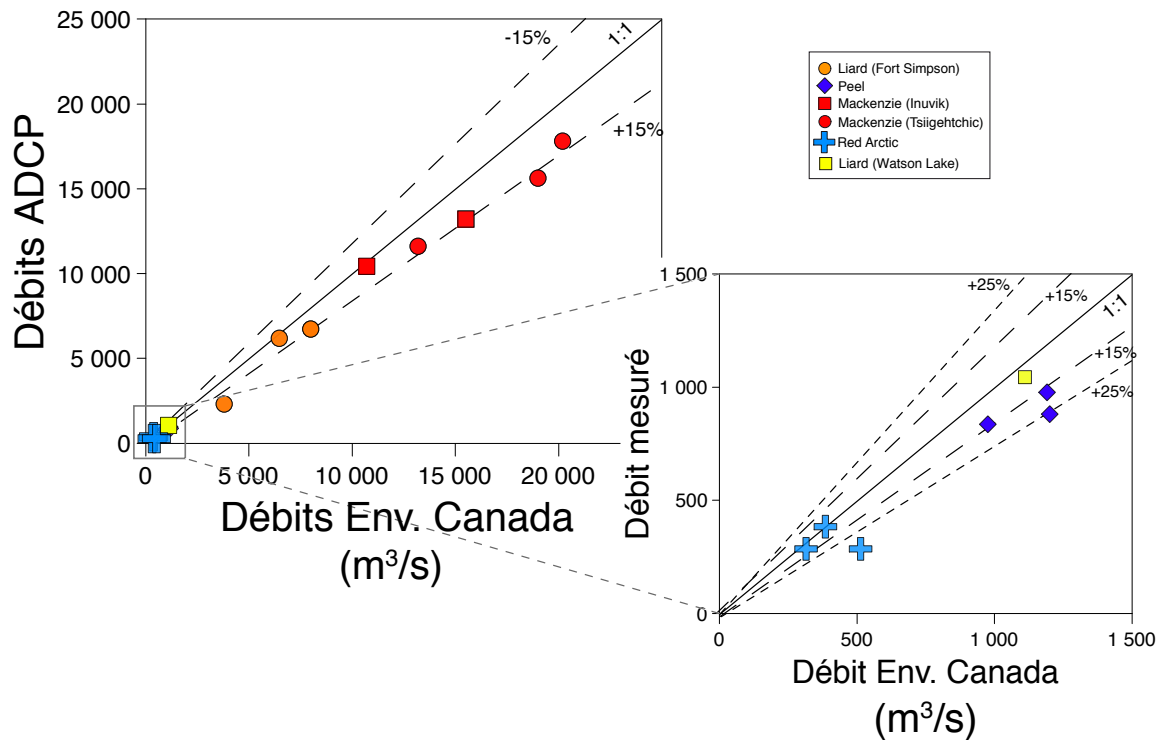


FIGURE 6.6 – Comparaison entre les débits mesurés par environnement Canada et les débit que nous avons mesurés par ADCP les mêmes jours.

6.3.3 Concentrations en matières en suspension

Les concentrations en matières en suspension mesurées vont de 39 à 941 mg/L et ne sont généralement pas homogènes à l'échelle de la section de rivière (Fig. 6.7) comme observé pour d'autres grands fleuves (Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2011c). Dans la majorité des cas, les profils de sédiments en suspension se caractérisent par une augmentation des concentrations en MES avec la profondeur, augmentation qui peut aller jusqu'à un facteur cinq. D'autres profils montrent des concentrations en MES homogènes sur toute la profondeur. Il n'y a pas de variation systématique de la forme des profils selon la période hydrologique. On constate toutefois que les concentrations en MES sont généralement plus importantes lors de la mission en hautes eaux réalisée en juin 2011. En plus de cette variabilité verticale des concentrations en MES, se surimpose une variabilité latérale (Fig. 6.7.C. et 6.7.D).

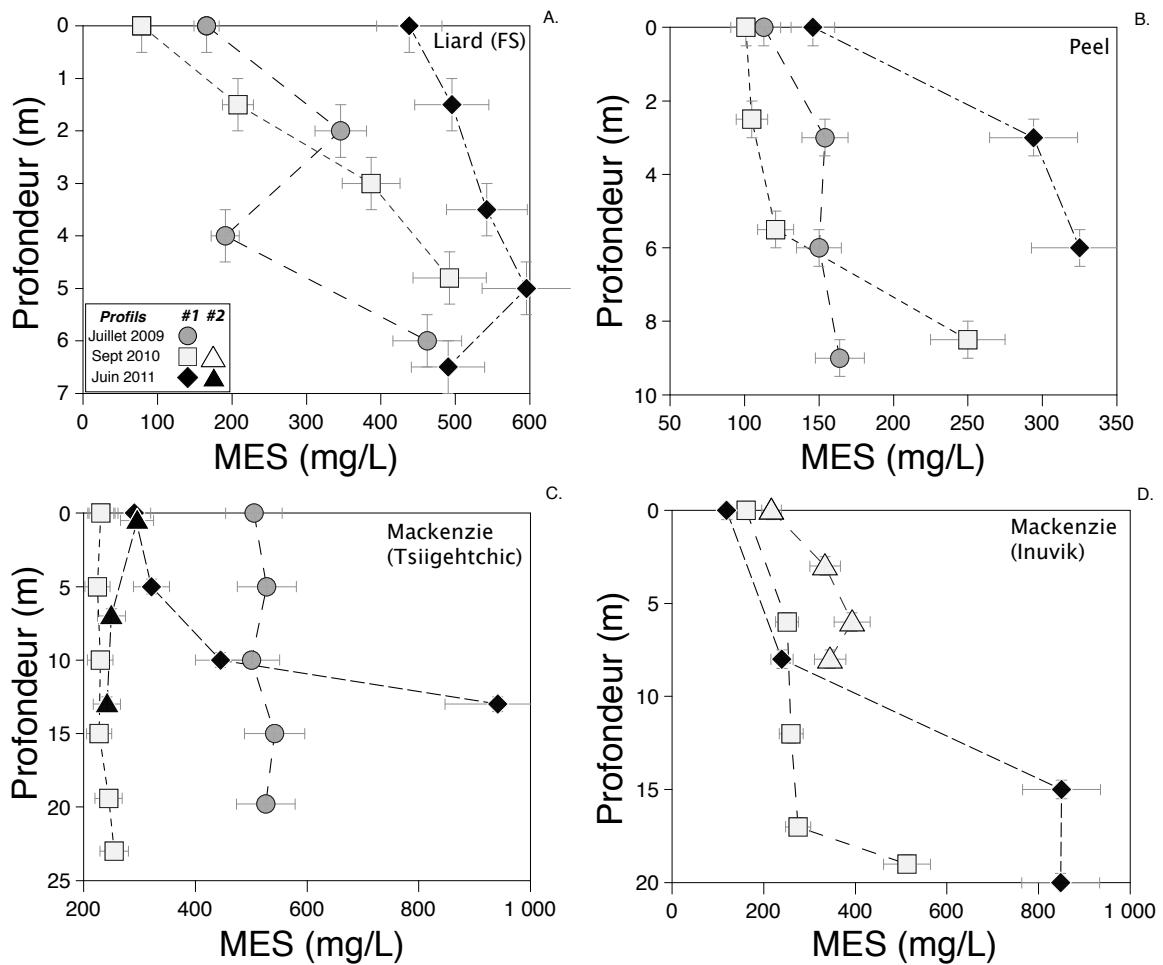


FIGURE 6.7 – Profils de concentration en MES en fonction de la profondeur pour les trois missions d'échantillonnages. L'incertitude sur la profondeur et les concentrations en MES sont respectivement de $\pm 0,5$ et 10%.

6.3.4 Granulométrie des sédiments

Plusieurs paramètres permettent de caractériser la granulométrie des sédiments (D_{90} , D_{50} , proportion de sables, mode principal etc...). Le D_{90} correspond au diamètre moyen des sédiments pour lesquels 90% du volume des grains ont une taille inférieure. Ce paramètre a l'avantage d'intégrer l'ensemble du spectre granulométrique des sédiments. La proportion de sables ("%" de sables") correspond ici à la proportion de particules ayant une taille supérieure à $63 \mu\text{m}$. Les valeurs de D_{90} et la proportion de sables dans les sédiments varient respectivement de 4 à $324 \mu\text{m}$ et de 0 à 100 %. Dans l'ensemble, les sédiments du Mackenzie ont une répartition bimodale avec un mode argilo-silteux centré à $4-8 \mu\text{m}$ (pic généralement compris entre 0 et $100 \mu\text{m}$) et un mode sableux à $100-300 \mu\text{m}$ (Fig. 6.8). Dans la majorité des cas, la taille des particules augmente avec la profondeur (Fig. 6.9) et passe d'un mode fin argilo-silteux en surface à un mode gros-

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulaires intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

sier vers le fond du chenal. A titre de comparaison, le mode fin de l'Amazonie à Obidos (Bouchez et al., 2011c) est compris entre 7 et 26 μm et donc légèrement plus grossier que le mode fin du Mackenzie à Tsiigehtchic.

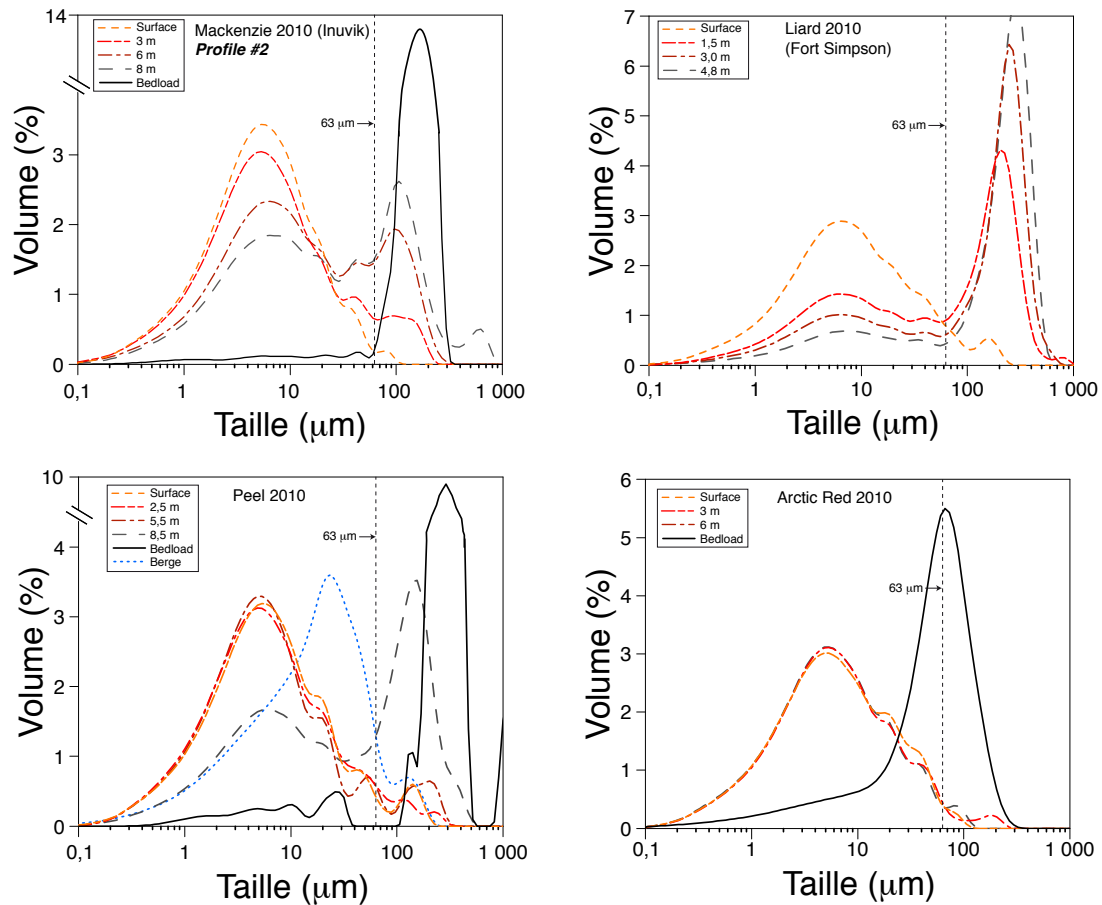


FIGURE 6.8 – Distribution granulométrique des profils de sédiments des rivières Mackenzie, Liard, Peel et Red Arctic de la mission de septembre 2010.

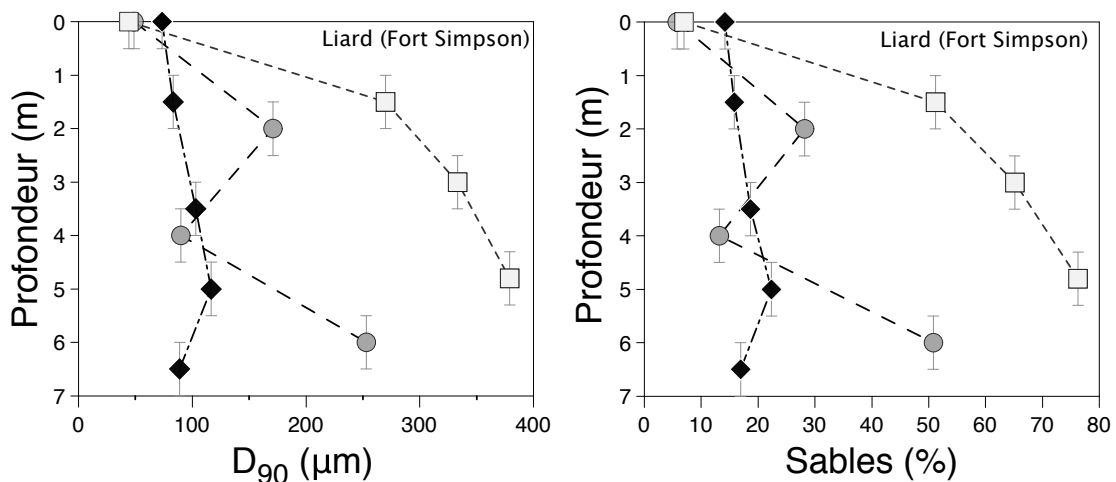


FIGURE 6.9 – Variation du D_{90} et de la proportion de sables en fonction de la profondeur de la rivière Liard à Fort Simpson lors des 3 missions d'échantillonnage.

Une autre manière d'étudier ces données est de comparer la répartition des différentes classes granulométriques en fonction de la profondeur (Fig. 6.10). Les concentrations correspondantes aux classes de particules inférieures à 63 μm (en gris sur la Fig. 6.10) sont relativement homogènes sur toute la profondeur tandis que les concentrations des classes granulométriques supérieures à 63 μm (en blanc) augmentent fortement avec la profondeur, notamment pour les particules dont le diamètre est supérieur à 122 μm . Ceci est d'autant plus visible lorsque les concentrations en MES sont normalisées aux concentrations de surfaces (Fig. 6.10.C. et D.). Il apparaît ainsi que les concentrations des classes de particules supérieures à 63 μm augmentent de plusieurs ordres de grandeurs (notamment pour les particules supérieures à 250 μm) par rapport aux concentrations de ces mêmes classes de sédiment en surface. Bien que l'augmentation soit la plus importante à proximité du fond, l'augmentation des concentrations de particules grossières en suspension devient déjà significative à quelques mètres sous la surface de l'eau. Parmi les particules fines, la classe de particule dominante est celle comprise entre 4 et 15 μm et qui correspond au mode fin précédemment décrit à partir des spectres granulométriques. De manière générale et parmi les rivières étudiées, l'augmentation de la taille des particules avec la profondeur est la plus marquée dans la rivière Liard (notamment en 2009 et 2010).

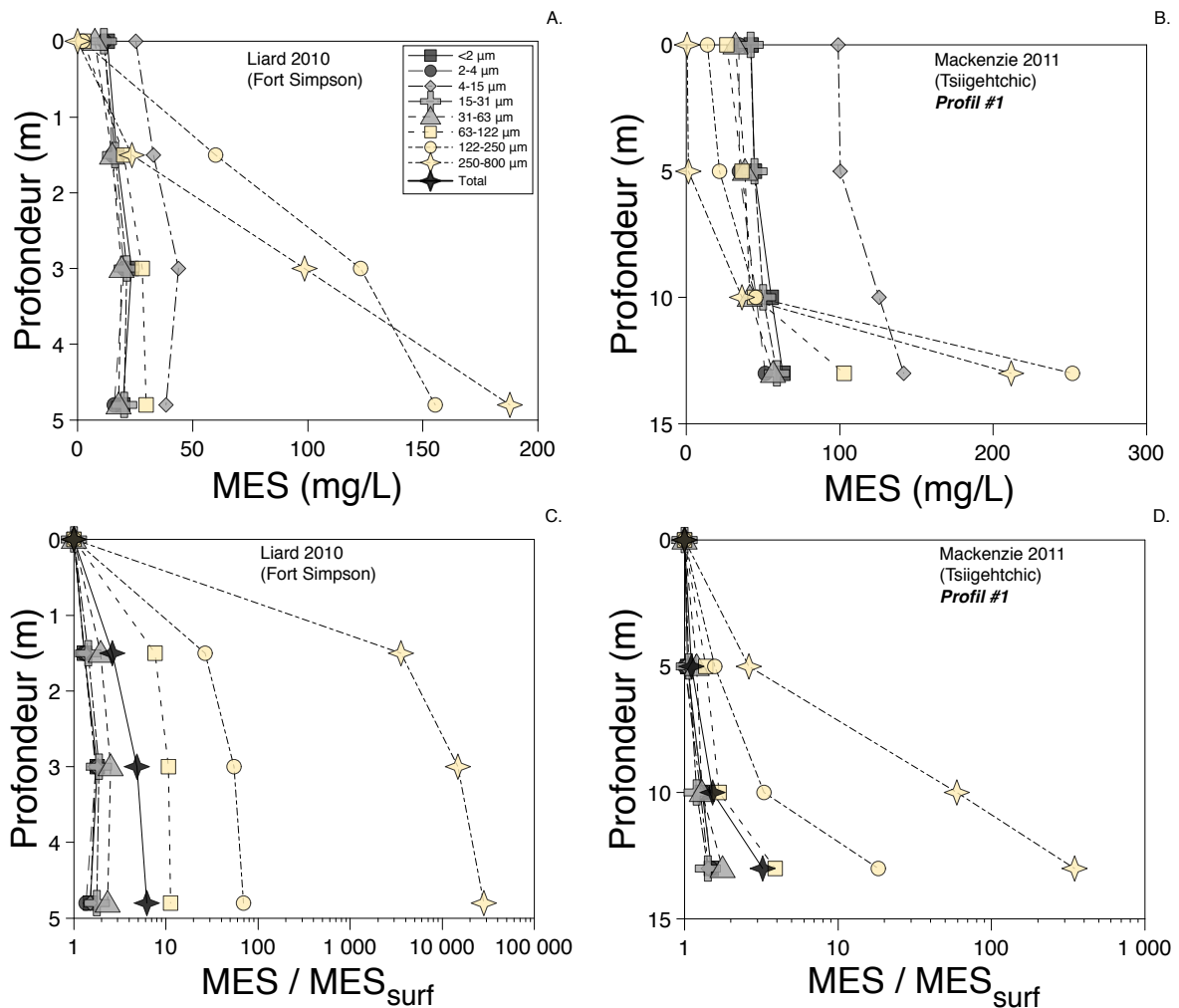


FIGURE 6.10 – A. et B. Concentrations en sédiments des différentes classes de particules en fonction de la profondeur pour deux profils correspondant aux rivières Mackenzie et Liard. C. et D. Les concentrations ont été normalisées aux concentrations en MES de surface.

6.3.5 Composition chimique des sédiments

L'augmentation des concentrations en MES et de la taille des particules avec la profondeur s'accompagne de variations géochimiques importantes. Comme observé pour l'Amazone, le Gange et le Brahmapoutre (Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2011a), le rapport Al/Si des sédiments du Mackenzie est très bien corrélé selon une fonction logarithmique au D_{90} avec un coefficient de corrélation de 0,82 (Fig. 6.11).

Ce rapport Al/Si trace, au premier ordre, la proportion de minéraux argileux fins (Al/Si élevé) par rapport aux grains de quartz grossiers (Al/Si faible). L'utilité de relier la granulométrie des sédiments à leur composition chimique tient du fait qu'il est plus simple de définir des relations de mélange en utilisant des concentrations chimiques

ou des rapports d'éléments plutôt qu'à partir des paramètres granulométriques. Il est intéressant de constater que la pente définie par les sédiments du Mackenzie dans ce diagramme est différente de celle de l'Amazone (Fig. 6.11.B.). Les deux fleuves ont un pôle grossier de commun (bien représenté par les sables de fond) correspondant à un D_{90} d'environ $500 \mu\text{m}$ et un $\text{Al/Si} \sim 0,075$ mais tendent vers des pôles fins différents où, pour une granulométrie donnée, les valeurs Al/Si des sédiments de l'Amazone sont plus élevés que ceux du Mackenzie. Cette différence peut être liée à la nature minéralogique des sédiments fins, avec plus de kaolinite (ayant un Al/Si proche de 1) pour l'Amazone (Guyot et al., 2007) que pour le Mackenzie où la fraction argileuse est essentiellement des illites (Dewis et al., 1972). Une autre interprétation possible est que pour une composition chimique (Al/Si) donnée, les sédiments du Mackenzie sont plus fins que ceux de l'Amazone. L'érosion glaciaire importante ayant prévalu dans le bassin du Mackenzie lors du dernier maximum glaciaire peut en effet résulter en un broyage mécanique important des sédiments ("communitation"), cet effet étant absent dans le bassin de l'Amazone.

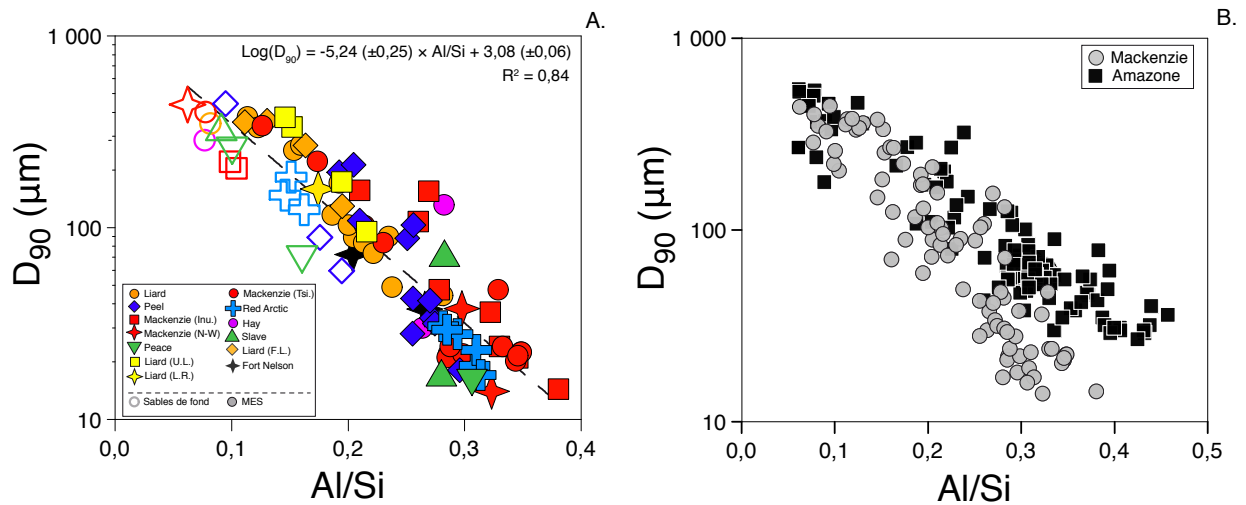


FIGURE 6.11 – Valeur du D_{90} en fonction du rapport Al/Si pour A. les différentes rivières du bassin du Mackenzie échantillonnée et B. la comparaison entre l'Amazone et le Mackenzie. Les données pour l'Amazone sont issues de Bouchez et al. (2012). Les concentrations en éléments majeurs et traces sont exprimées en ppm.

Sur la Fig. (7.2) sont représentées les concentrations de quelques éléments représentatifs en fonction du rapport Al/Si des tributaires principaux (les tendances sont les mêmes en fonction des concentrations en Al). Les éléments Li, K, Rb, Cs, Al, Ga, B, Be, Cr, Ge, Nb, Pb, Ta, Ti, W et les terres rares définissent des corrélations positives et communes à l'ensemble des rivières. Les éléments As, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn, U, V

et Zn définissent aussi des relations positives avec le rapport Al/Si, avec toutefois plus de dispersion entre les différentes rivières que pour le groupe d'élément précédent. Les rivières Peel et Red Arctic sont systématiquement plus enrichies en ces éléments pour une valeur du rapport Al/Si donnée. Les concentrations en Zr et Hf dans les sables et les MES grossiers sont très hétérogènes avec des enrichissements importants dans certains échantillons, probablement lié à la présence de zircons. Dans les sédiments fins au contraire, les concentrations en Zr et Hf sont très homogènes. Le sodium et le silicium définissent des corrélations négatives avec des enrichissements dans les phases grossières par rapport sédiments fins. Enfin, les éléments Ca, Mg, Sr et Mn qui sont portés partiellement ou principalement par les carbonates ne montrent aucune corrélation avec le rapport Al/Si. La discussion sur la composition chimique des sédiments du Mackenzie sera développée dans le chapitre suivant. Le but étant ici simplement de calculer des compositions chimiques moyennes intégrées avec la profondeur.

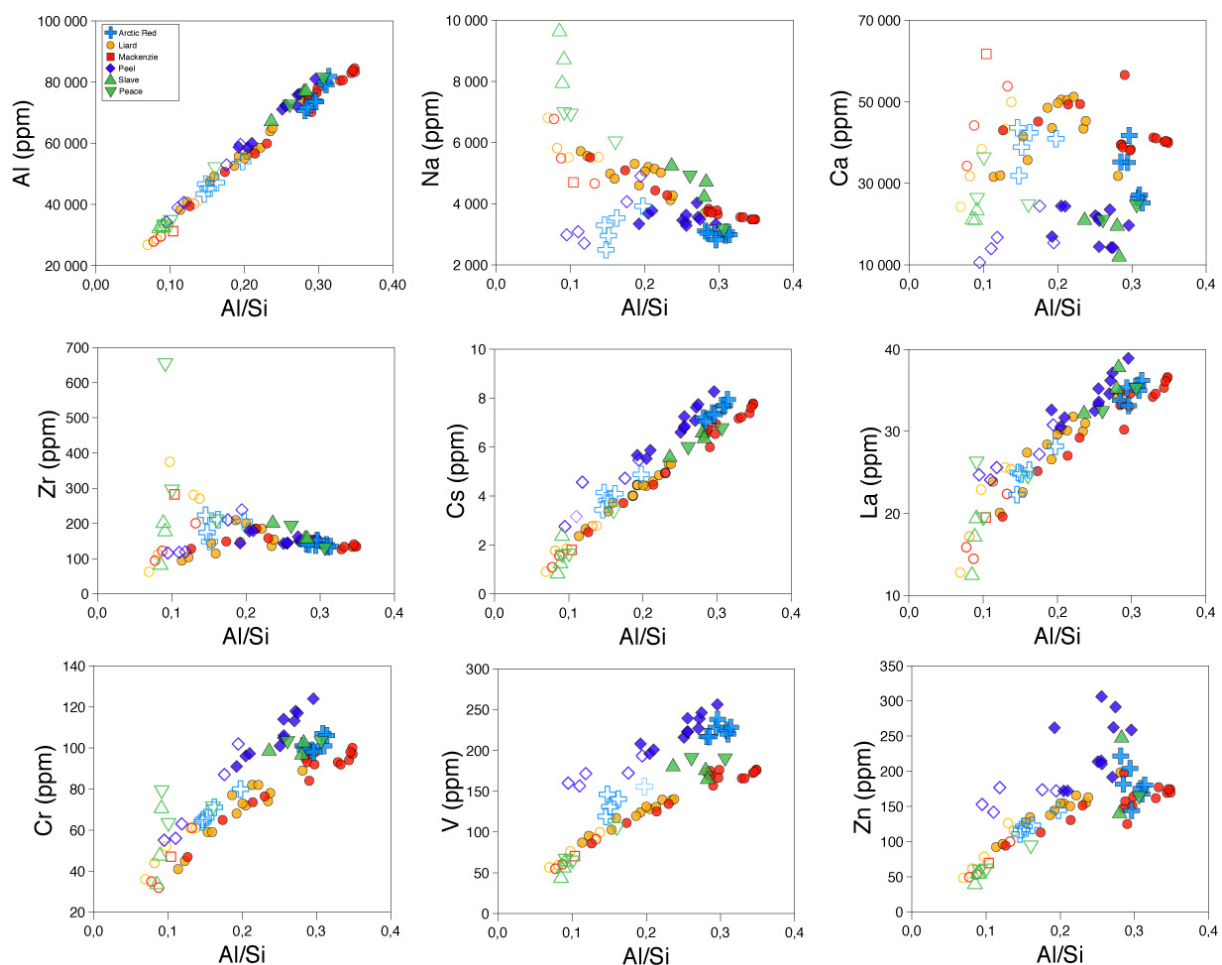


FIGURE 6.12 – Variabilité des concentrations dans les sédiments de certains éléments caractéristiques en fonction du rapport Al/Si.

6.4 Discussion

Dans la discussion à venir, le lecteur peut se référer au schéma explicatif de la Fig. (6.13) sur lequel sont représentées les différentes notations et des exemples théoriques de profil de vitesse, profil de concentrations en MES et profil de flux sédimentaire.

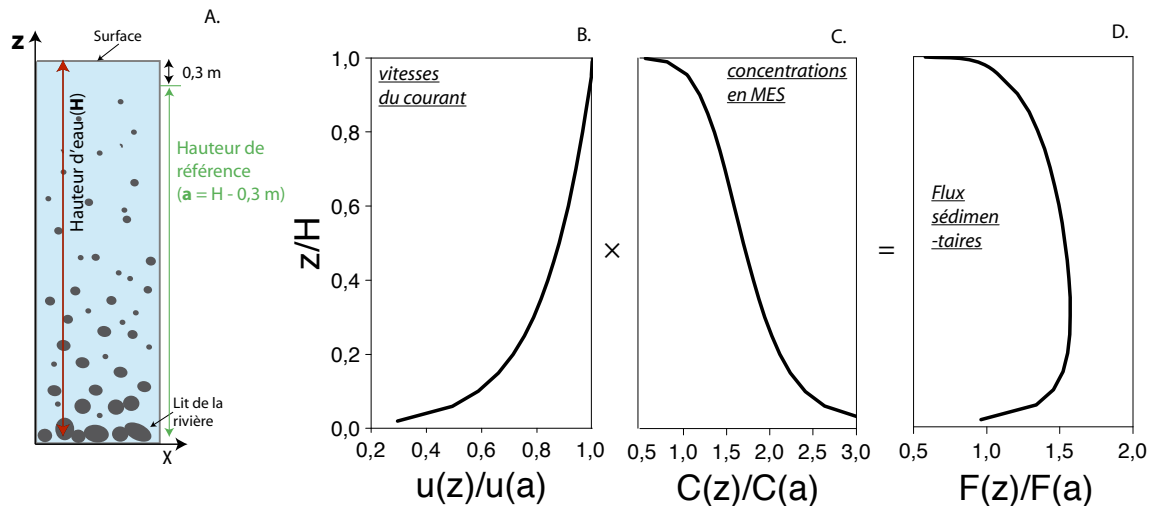


FIGURE 6.13 – A. Schéma d'une colonne d'eau de rivière, avec z l'axe des hauteurs d'eau au dessus du lit, H la hauteur d'eau totale, a une hauteur d'eau de référence correspondant à l'échantillon de surface prélevé à environ 30 cm de profondeur donc $a = H - 0,3$. B. Exemple de profil de vitesse ($u(z)$) normalisé à la vitesse en surface $u(a)$. C. Exemple de profil typique de concentrations en MES ($c(z)$) normalisé aux concentrations en MES en surface ($C(a)$). D. Exemple de flux sédimentaire ($F(z)$) normalisé au flux sédimentaire de surface ($F(a)$) en fonction de la profondeur.

6.4.1 Modélisation des profils de vitesse d'écoulement

Pour un écoulement turbulent comme celui d'une rivière, loin des bords la distribution des vitesses en fonction de la profondeur suit une loi logarithmique, la "loi du mur" :

$$\frac{u(z)}{u^*} = \frac{1}{\kappa} \times \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (6.1)$$

Avec $u(z)$ la vitesse de l'écoulement à une hauteur d'eau au dessus du lit donnée z (en m.s^{-1}), u^* la vitesse de cisaillement (en m.s^{-1}) qui est la vitesse de frottement de l'écoulement sur le fond de la rivière, κ la constante de von Kármán ($\kappa = 0,41$) et z_0 la rugosité du lit (en mètres) qui caractérise la résistance du lit à l'écoulement de l'eau

et dépend de la granulométrie des sédiments du lit de la rivière. Si la loi du mur est vérifiée, les points de mesure définissent une corrélation linéaire dans un diagramme représentant les vitesses d'écoulement en fonction du logarithme de la hauteur d'eau (Fig. 6.14). Dans ce diagramme, les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de u^* ($u^* = \kappa \times \text{Pente}$) et z_0 ($z_0 = \exp(\text{Ordonnée à l'origine} \times \kappa / u^*)$). Sur la Fig. (6.14) sont représentées à titre d'exemple les régressions linéaires pour le profil 1 du Mackenzie dans le delta en 2010. Dans la suite de cette étude, nous avons déterminé à partir de cette méthode les valeurs de u^* et z_0 pour chaque profil de vitesse afin de modéliser les profils d'écoulement. Cette méthode est appliquée aux données ADCP obtenues par "dérive" et par "traversée". Dans la section suivante, nous discutons et comparons les profils de vitesses obtenus par ces deux méthodes

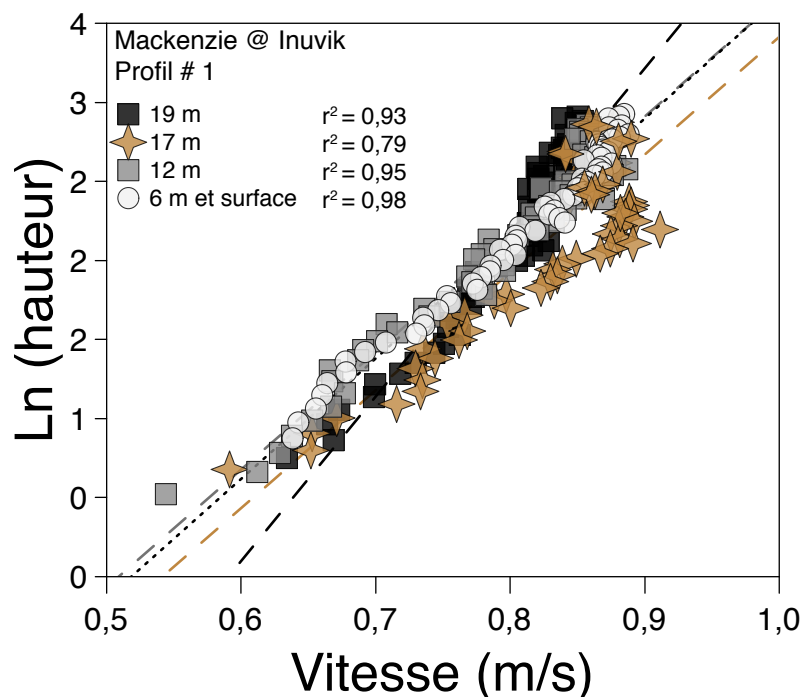


FIGURE 6.14 – Logarithme de la hauteur d'eau en fonction de la vitesse pour les différents profils de vitesse du Mackenzie dans le delta en 2010.

Profils de vitesse des dérives

Pour les profils d'écoulement obtenus par dérive, nous avons calculé un profil moyen de vitesses du courant par lieu d'échantillonnage lors de chaque mission. A chaque lieu

d'échantillonnage, entre 3 et 6 échantillons à différentes profondeurs ont été prélevés, donc entre 3 et 6 profils de vitesse de dérive on été mesurés. Ce sont ces 3 à 6 profils de vitesses qui sont groupés pour calculer un profil moyen des vitesses du courant en fonction de la profondeur. A partir de diagrammes similaires à celui de la Fig. (6.14), on détermine pour chaque profil de vitesses moyennes les valeurs de u^* et z_0 , qui sont reportées dans le tableau (6.4). Ces valeurs nous permettent de modéliser la distribution des vitesses moyennes sur toute la hauteur d'eau.

Au premier ordre, les profils obtenus reproduisent assez bien la distribution des vitesses d'écoulement mesurées en fonction de la profondeur (Fig. 6.15) et (6.16).

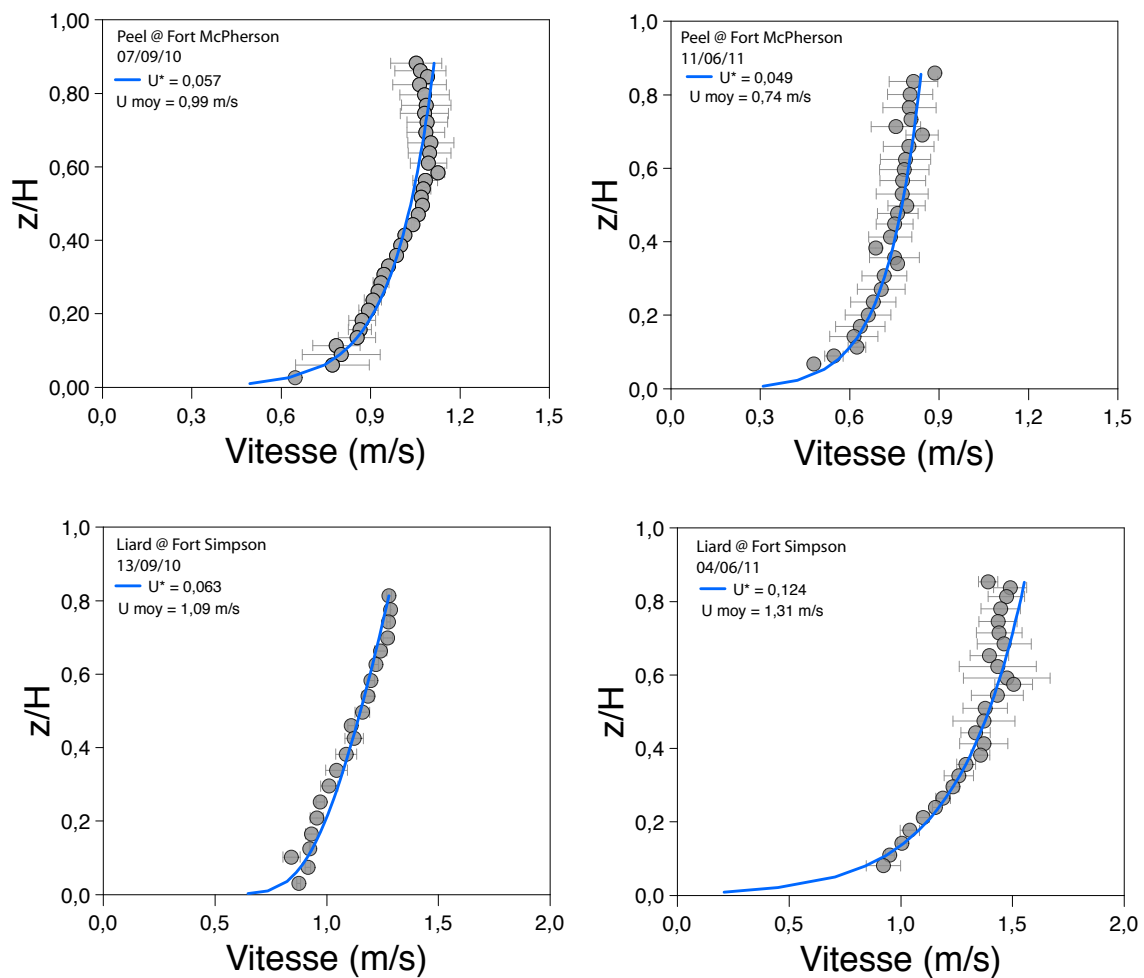


FIGURE 6.15 – Exemples de profils de vitesses moyens de dérive pour différentes rivières. La courbe en bleue représente le profil de vitesse modélisé par la loi du mur pour chaque rivière

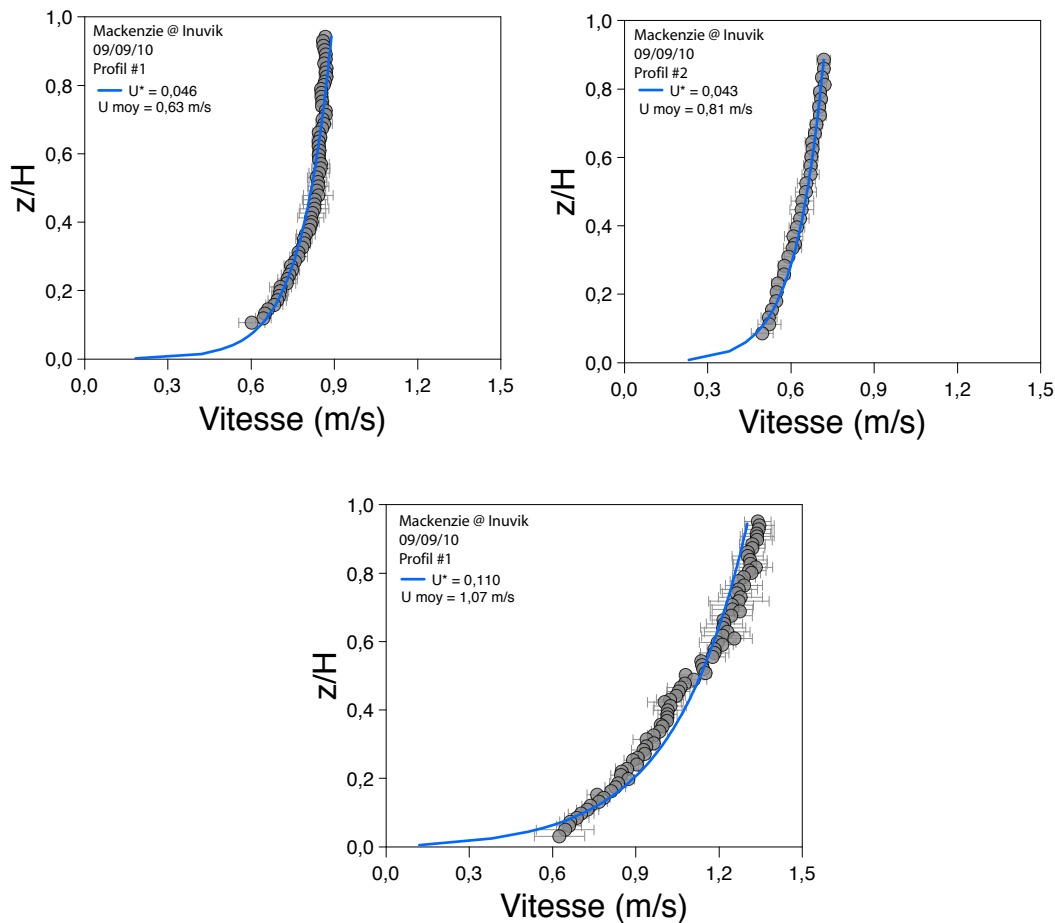


FIGURE 6.16 – Exemples de profils de vitesses moyens de dérives. La courbe en bleue représente le profil de vitesse modélisé par la loi du mur pour chaque rivière

Profils de vitesse de traversée

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible aussi de modéliser les profils de vitesses à partir des données ADCP obtenues par traversée. Contrairement aux mesures par dérives, ces dernières intègrent les vitesses en un temps court, de l'ordre de la seconde. Nous avons extrait les profils moyens des vitesses (moyenné sur une largeur de 30 à 50 mètres) correspondant à la zone du chenal où a été effectué l'échantillonnage. Lorsque plusieurs traversées ont été réalisées (entre 1 et 3 traversées en général), nous avons fait la moyenne de tous les profils de vitesses obtenus dans la zone d'échantillonnage. Sur la Fig. (6.17) est montré un exemple de comparaison des profils de vitesses par traversée et par dérives. Les deux profils sont similaires bien que la dispersion des données soit plus importante dans le cas des profils de vitesse de traversée. A titre d'exemple, pour les données de la Fig. (6.17), l'écart moyen des valeurs de vitesse mesurées par rapport au modèle théorique (ici la loi du mur) est deux fois plus im-

portant pour le profil de vitesse de traversée par rapport au profil de vitesse de dérive. D'autre part, sur la Fig. (6.17.B.), les profils de vitesses sont décalés en valeur absolue et de fait les vitesses moyennes et les vitesses de cisaillement calculées sont légèrement différentes entre les deux acquisitions. La raison est, comme nous l'avons dit précédemment, que les profils de traversée ne sont pas réalisés exactement au même endroit sur la rivière. Comme nous cherchons à déterminer le profil de vitesse qui prévaut pendant l'échantillonnage, il apparaît ainsi (et aussi pour les différentes raisons évoquées plus haut) plus pertinent d'utiliser les profils de vitesse de dérive pour la détermination des flux sédimentaires moyens.

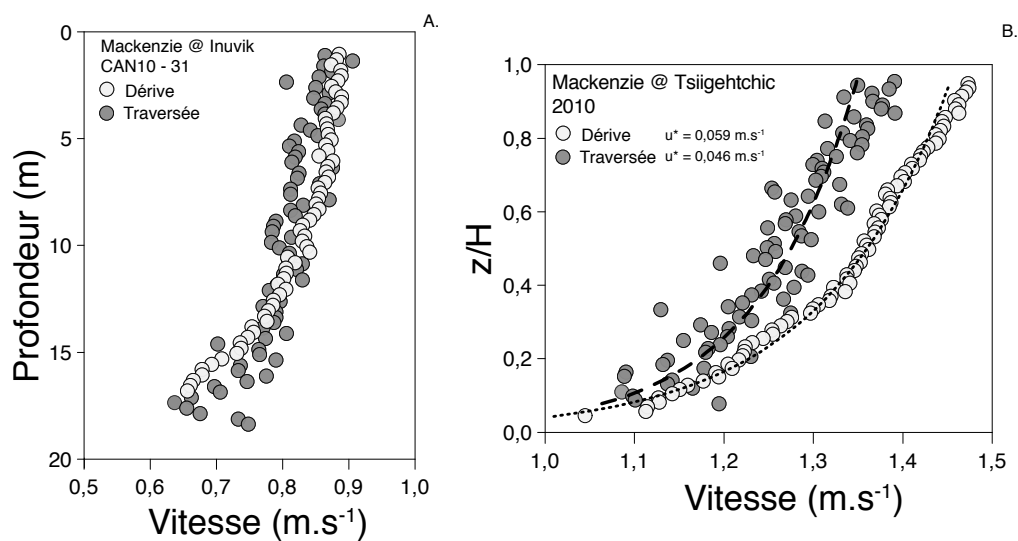


FIGURE 6.17 – Comparaison entre profils de vitesses obtenus par dérive et par traversée sur un profil unique en A. et sur des profils moyens en B. Ici l'incertitude sur la valeur de u^* déterminée par dérive est de 1,5%. Pour la valeur de u^* déterminée par traversée, l'incertitude est de 5%

6.4.2 Modélisation des profils de concentrations de MES en fonction de la profondeur

Les profils de Rouse

Pour établir des bilans sédimentaires justes, il faut prendre en compte l'augmentation des concentrations en MES avec la profondeur décrite précédemment. En appliquant les méthodologies développées à partir de l'étude des fleuves Amazone et Ganges, il est possible de calculer la concentration moyenne de sédiments en suspension intégrée avec la profondeur à partir des profils de Rouse. Ci-dessous, nous rappelons le principe et l'intérêt de la théorie de Rouse puis nous détaillons la méthode qui permet, à partir

de la théorie de Rouse, de déterminer les concentrations de MES sur toute la hauteur d'eau.

La théorie de Rouse suppose qu'une particule dans une colonne d'eau de rivière est soumise à deux flux de sens opposés que sont (i) un flux de sédimentation des particules vers le bas et (ii) un flux de diffusion turbulente vers le haut. A l'état stationnaire, les deux flux de sens opposés sont égaux et de fait, la distribution des concentrations de sédiments en suspension dans la colonne d'eau est simplement fonction de la profondeur du sédiment dans la colonne d'eau et d'un nombre adimensionnel, le nombre de Rouse (Z_R) :

$$\frac{C(z)}{C(a)} = \left(\frac{a \times (H - z)}{z \times (H - a)} \right)^{Z_R} \quad (6.2)$$

Avec :

- H : la profondeur du chenal (en m)
- z : la hauteur au dessus du lit (en m)
- a : une hauteur de référence au dessus du lit que nous prendrons ici en suivant Bouchez et al. (2011c) comme celle correspondant à l'échantillon de surface. Nous prenons ici une valeur de $a = H - 30$ cm (la hauteur du seau avec lequel l'échantillon de surface est prélevé).
- C(z) : la concentration de sédiments en suspension à la hauteur au dessus du lit z (en mg.L^{-1})
- C(a) : la concentration de sédiments en suspension en surface (en mg.L^{-1})

Par ailleurs le nombre de Rouse peut s'exprimer aussi comme étant simplement le rapport entre la vitesse de sédimentation des particules (w) et une vitesse de diffusion turbulente vers le haut ($\kappa \times u^*$) où u^* est la vitesse de cisaillement du fond de la rivière et κ la constante de Van Karman.

$$Z_R = \frac{w}{\kappa \times u^*} \quad (6.3)$$

L'avantage de la méthode de Rouse est qu'elle s'appuie sur des lois physiques (Bouchez et al., 2011c) et permet de modéliser les concentrations de MES sur toute la colonne d'eau y compris à proximité du fond, c'est à dire là où les concentrations sont les plus importantes et là où il est le plus difficile d'échantillonner.

Pour tester si la théorie de Rouse permet bien de reproduire l'évolution des concentrations de MES en fonction de la profondeur des rivières du Mackenzie, l'équation (6.2) peut être réécrite de la manière suivante :

$$\text{Log} \left(\frac{C(z)}{C(a)} \right) = Z_R \times \text{Log} \left(\frac{a \times (H - z)}{z \times (H - a)} \right) \quad (6.4)$$

Connaissant les concentrations de MES, les profondeurs d'échantillonnage et la profondeur du fond de la rivière, il est possible de représenter pour chaque profil de MES échantillonné, les valeurs du terme $\text{Log}[C(z)/C(a)]$ en fonction du terme $\text{Log}[(a \times (H - z))/(z \times (H - a))]$ (Fig. 6.18). Si la distribution des MES en fonction de la profondeur suit la théorie de Rouse, alors les points s'alignent et la valeur de la pente de la droite de régression qui passe par 0 est égale au nombre de Rouse. A titre d'exemple, les profils de MES de la rivière Liard à Fort Simpson durant les 3 missions d'échantillonnage sont représentés en Fig. (6.18). On obtient bien des tendances linéaires ($r^2 > 0,6$) avec des pentes et donc des nombres de Rouse distincts selon les différents profils.

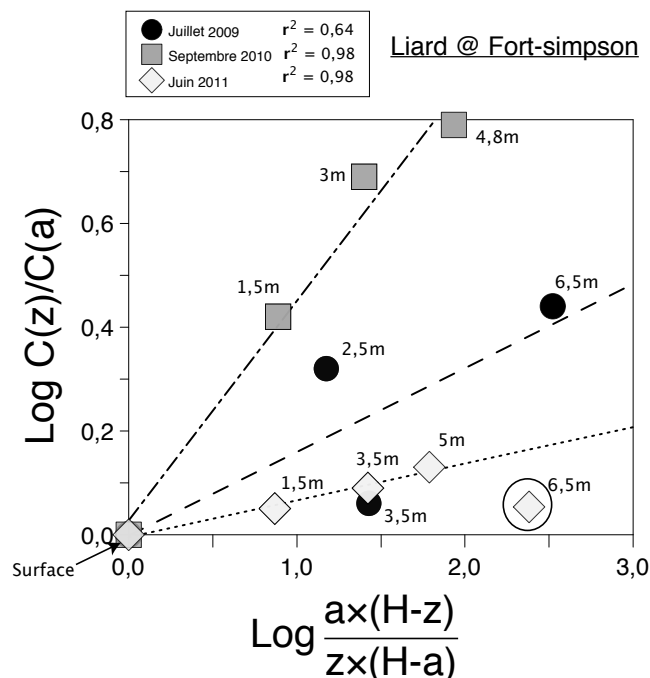


FIGURE 6.18 – Logarithme de la concentration en MES (normalisée à la concentration en MES en surface) des différents échantillons de chaque profil en fonction du terme $\text{Log}[(a \times (H - z))/(z \times (H - a))]$ pour la rivière Liard. La concentration en MES de l'échantillon à 6,5 m de la mission de juin 2011 n'est pas prise en compte dans la régression linéaire pour déterminer le nombre de Rouse.

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulières intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

En faisant la même chose pour les autres rivières, on peut calculer les nombres de Rouse (Table 6.2) et ainsi modéliser entièrement les profils de MES en fonction de la profondeur. Les données de concentrations en MES de différentes rivières et les profils de Rouse correspondants sont représentés sur la Fig. (6.19). Ces profils reproduisent bien la distribution des concentrations en MES avec la profondeur et notamment l'augmentation importante des concentrations à proximité du lit de la rivière. L'application de la méthode de Rouse aux rivières du fleuve Mackenzie est en bon accord avec les résultats obtenus sur l'Amazone par Bouchez et al. (2011c). Néanmoins, des différences apparaissent tout même entre les deux fleuves concernant la variabilité latérale des concentrations en MES. Dans l'étude de Bouchez et al. (2011c), plusieurs profils verticaux de MES ont été échantillonnés en différents endroits du chenal au cours de la même journée. Dans ce cas, un seul nombre de Rouse a été déterminé pour l'ensemble des différents profils.

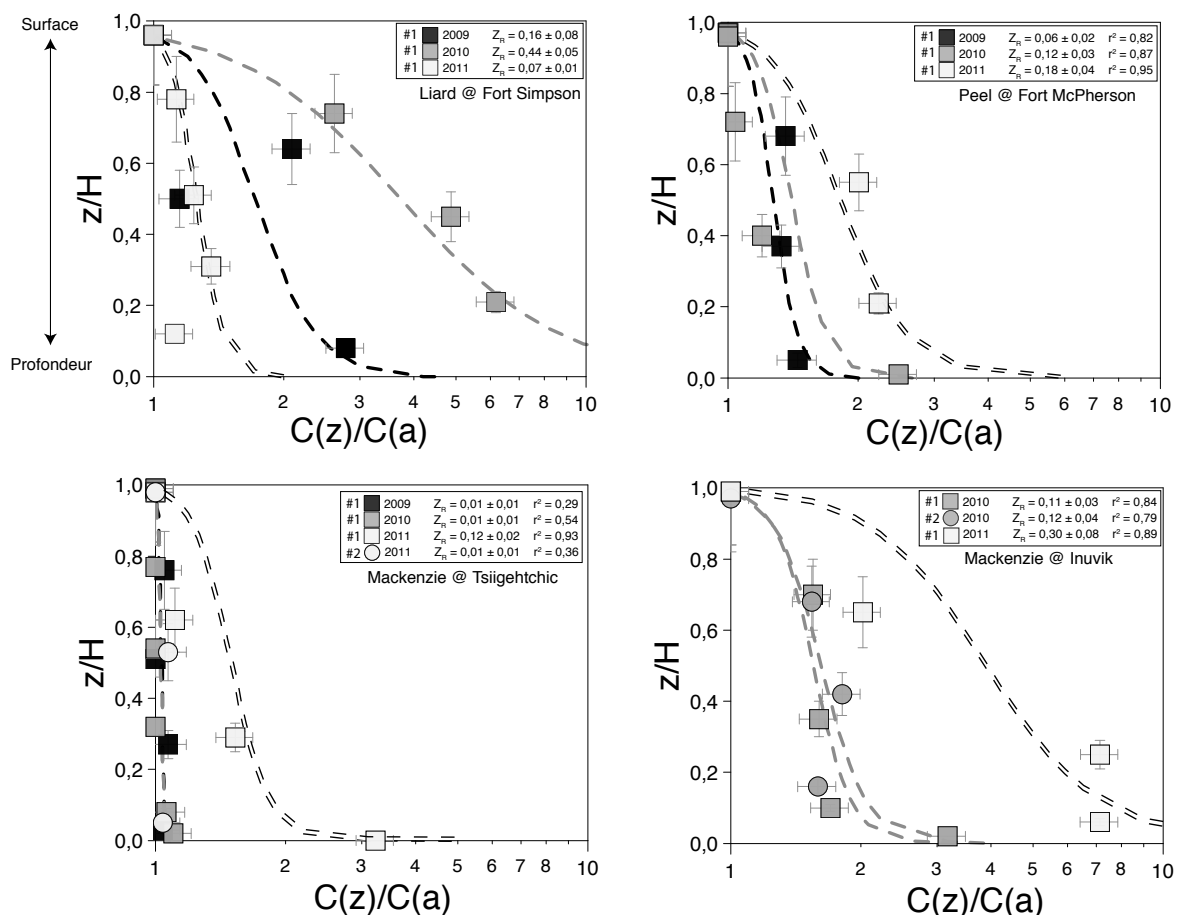


FIGURE 6.19 – Concentrations en MES normalisées aux concentrations en surface en fonction du rapport z/H (qui est la hauteur d'eau divisé par la profondeur du chenal). Sont représentés aussi les profils de Rouse modélisés pour chaque rivière et pour chaque mission d'échantillonnage.

Dans le cas du Mackenzie, seules deux rivières ont été échantillonnées en deux endroits du chenal au cours d'une même mission (Mackenzie à Tsiigehtchic en 2011 et Mackenzie à Inuvik en 2010, Fig. 6.7). Dans un cas (Mackenzie à Inuvik en 2010), les nombres de Rouse des deux profils sont identiques alors que dans l'autre, les nombres de Rouse sont très différents (Mackenzie à Tsiigehtchic en 2011). Cela montre que pour certaines sections de rivières, il existe une variabilité latérale importante des concentrations en MES qui ne permet donc pas d'utiliser un unique nombre de Rouse pour toute la section. Nous reviendrons sur ce problème de l'hétérogénéité latérale des concentrations en MES dans la partie sur le backscatter.

Les équations de Rouse peuvent aussi être utilisées pour modéliser la concentration des différentes classes granulométriques (celles représentées en Fig. 6.10) en fonction de la profondeur. On peut voir, conformément aux résultats sur l'Amazone et le Gange (Bouchez et al., 2011c; Lupker et al., 2011) que la valeur du nombre de Rouse augmente avec la taille des particules (Fig. 6.20). Connaissant le nombre de Rouse pour chaque classe de particule, il est aussi possible de déterminer la concentration de chaque classe de particule intégrée avec la profondeur de la même manière que pour les concentrations totales de sédiments. Ceci nous permet de déterminer la valeur du D_{90} et de la proportion moyenne de sables intégrée avec la profondeur (Bouchez et al., 2011b).

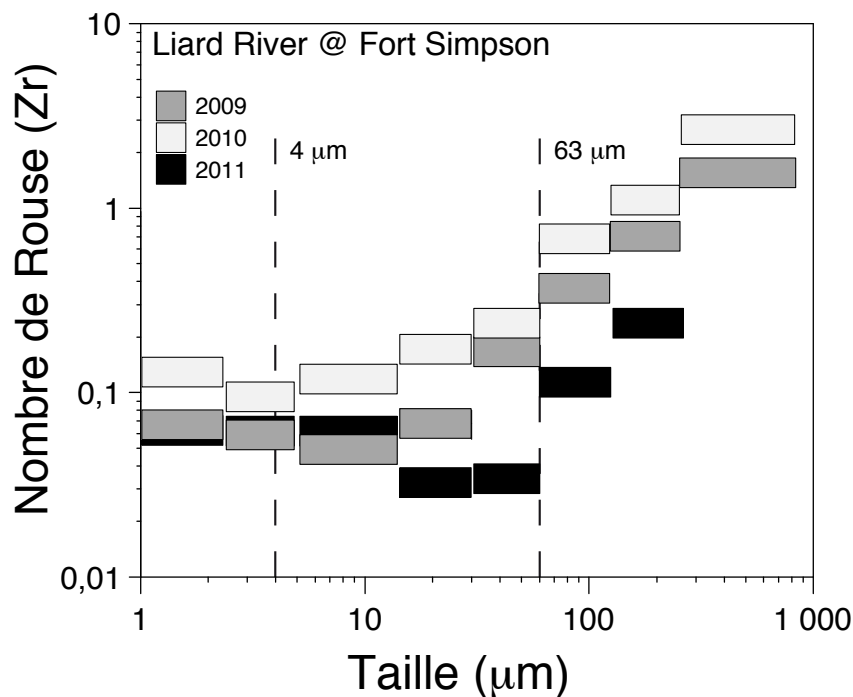


FIGURE 6.20 – Nombre de Rouse des différentes classes granulométriques de particules de la rivière Liard.

Rivière	Lieu	Date	Profil	Profondeur moy. max (m)	Zr	r ²
Liard	Fort Simpson	7/15/09	1	7.0	0.16 ± 0.08	0.64
Liard	Fort Simpson	9/13/10	1	5.8	0.44 ± 0.05	0.98
Liard	Fort Simpson	6/4/11	1	7.1	0.07 ± 0.01	0.98
Peel	Fort McPherson	7/21/09	1	9.5	0.06 ± 0.02	0.82
Peel	Fort McPherson	9/7/10	1	9.0	0.12 ± 0.03	0.87
Peel	Fort McPherson	6/11/11	1	7.0	0.18 ± 0.04	0.95
Mackenzie	Tsiigehtchic	7/22/09	1	24.0	0.01 ± 0.01	0.29
Mackenzie	Tsiigehtchic	9/7/10	1	23.5	0.01 ± 0.01	0.54
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	1	13.5	0.12 ± 0.02	0.93
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	2	14.0	0.01 ± 0.01	0.36
Mackenzie	Inuvik	9/9/10	1	19.3	0.11 ± 0.03	0.84
Mackenzie	Inuvik	9/9/10	2	9.6	0.12 ± 0.04	0.79
Mackenzie	Inuvik	6/13/11	1	21.9	0.30 ± 0.08	0.89
Liard	Upper Liard	6/7/11	1	4.0	0.19 ± 0.05	0.88
Red Arctic	Tsiigehtchic	7/22/09	1	4.5	0.03 ± 0.01	0.77
Red Arctic	Tsiigehtchic	9/7/10	1	6.5	0.01 ± 0.01	0.00
Red Arctic	Tsiigehtchic	6/11/11	1	5.0	0.13 ± 0.06	0.78
Liard	Fort Liard	6/8/11	1	5.5	0.19 ± 0.04	0.99

TABLE 6.2 – Valeurs des nombres de Rouse déterminés pour chaque profil.

Détermination des flux sédimentaires intégrés avec la profondeur

La valeur du flux sédimentaire à une profondeur donnée correspond au produit de la concentration en MES et de la vitesse d'écoulement à cette même profondeur. L'intégration des flux sédimentaires avec la profondeur permet d'obtenir le flux sédimentaire moyen sur une verticale :

$$\bar{F}_p = \int_z C(z) u(z) dz \quad (6.5)$$

En remplaçant l'expression de $C(z)$ par l'équation de Rouse et l'expression de $u(z)$ par la loi du mur on obtient :

$$\bar{F}_p = \int_z C(a) \times \left(\frac{a \times (H - z)}{z \times (H - a)} \right)^{Z_R} \times \frac{u^*}{\kappa} \times \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) dz \quad (6.6)$$

En divisant ce flux par l'intégrale des vitesses d'écoulement de l'eau sur la verticale, on détermine ainsi la concentration moyenne de sédiments en suspension intégrée avec la profondeur. La comparaison entre concentrations en MES intégrées avec la profon-

deur et concentrations en MES de surface sur (Fig. 6.21) montre que les concentrations intégrées avec la profondeur peuvent être jusqu'à 6 fois supérieures aux concentrations de surface (pour la Liard en septembre 2010 et le Mackenzie au niveau du delta en juin 2011) et sont cohérentes avec les résultats sur le fleuve Amazone (Bouchez et al., 2011c) et Gange (Lupker et al., 2011). Globalement, cela montre que l'estimation des bilans sédimentaires à partir des MES de surface sous-estime les flux sédimentaires totaux d'un facteur pouvant aller jusqu'à cinq.

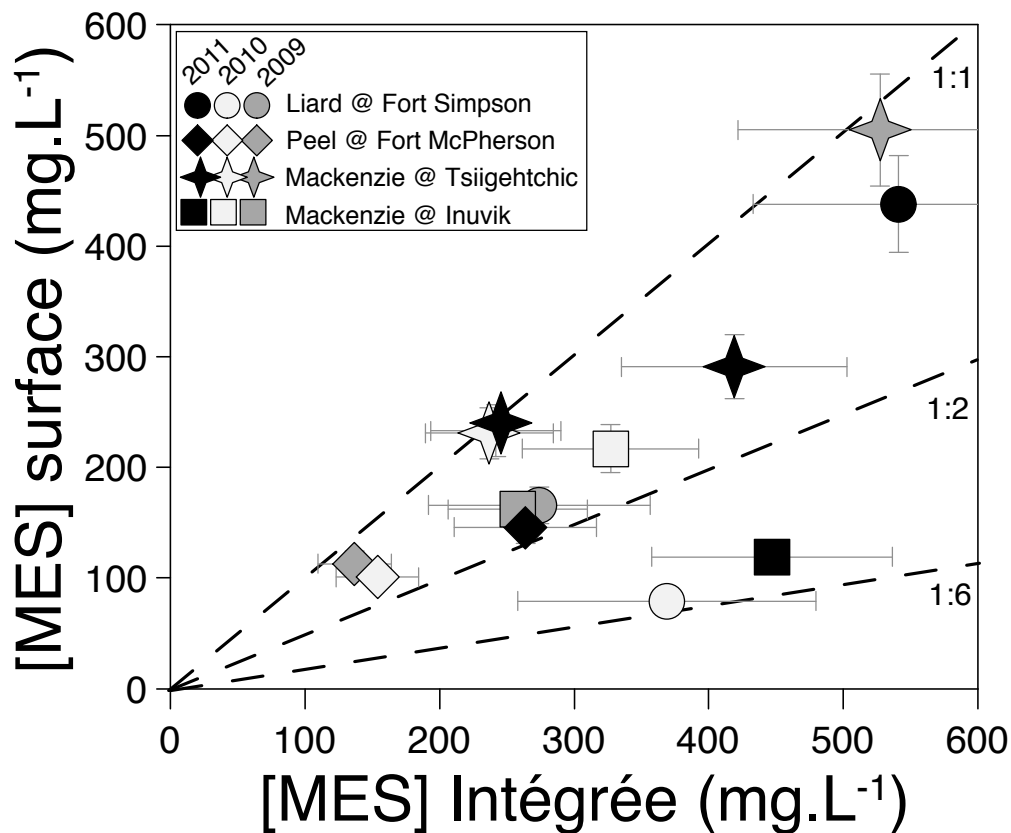


FIGURE 6.21 – Comparaison entre les concentrations en MES intégrées avec la profondeur (par la méthode de Rouse) en fonction en MES de surface.

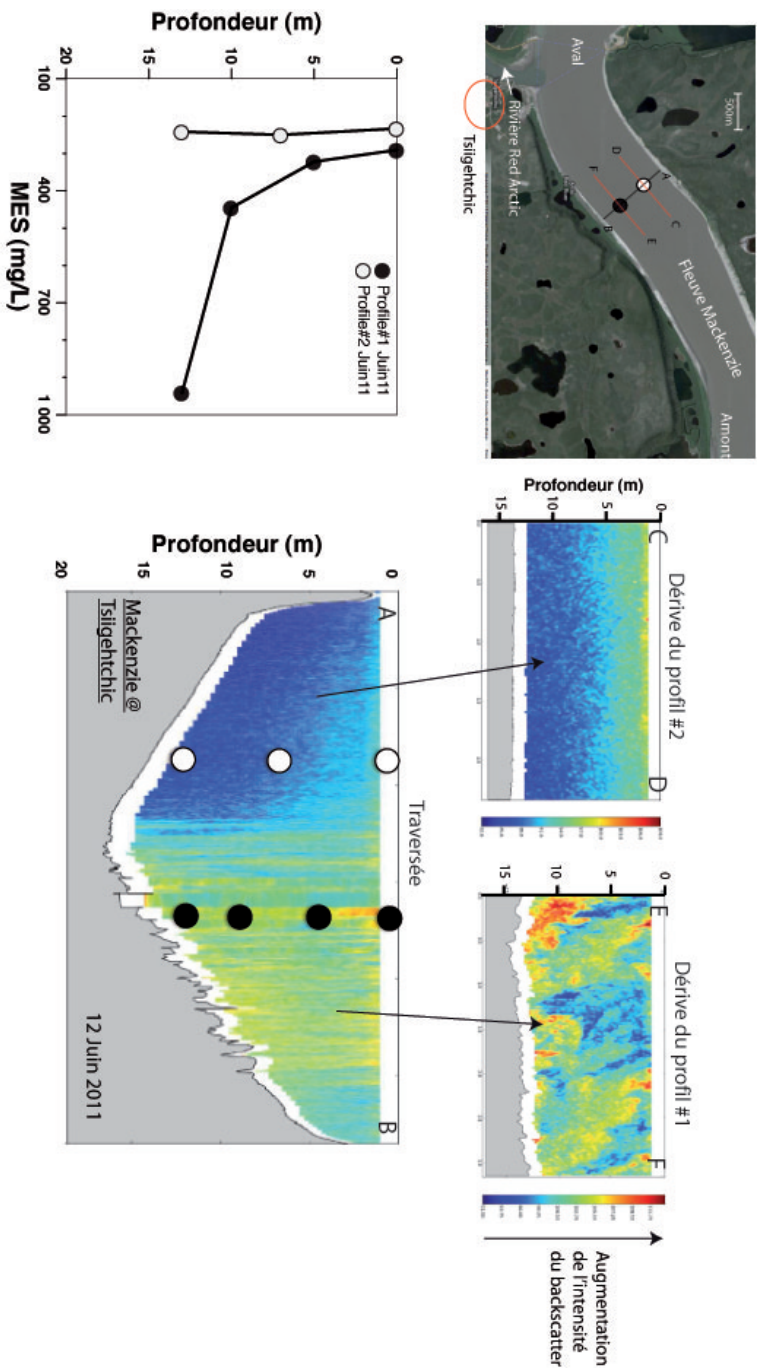


FIGURE 6.22 – Exemple de variabilité latérale des concentration en MDS dans le Mackenzie à Tsiigehtchic. Le profil en bas à droite représente le profil vertical des intensités de l'écho réfléchi et la localisation des 2 profils de MDS échantillonnés. Les deux profils en haut à gauche représentent des coupes longitudinales (dans l'axe de la rivière) de l'intensité de l'écho réfléchi. L'intensité de l'écho réfléchi est une bonne indication qualitative de la turbidité du fleuve. Ces profils montrent que le côté droit du fleuve (points noirs) est beaucoup plus turbide que le côté gauche. Sur le profil longitudinal de droite on voit très bien la mise en suspension des sédiments de fond. Enfin, les concentrations en MDS mesurées confirment bien qu'il y a une variabilité latérale importante des concentration en MDS.

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulières intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

Rivière	Lieu	Date	C _{rouse}	C _{surface}	D ₉₀	D ₅₀	% Sables	Débit ADCP	Débit Env. Canada
Liard	Fort Simpson	7/15/09	274	166	119	22	21	6201	6470
Liard	Fort Simpson	9/13/10	369	79	254	176	50	2310	3800
Liard	Fort Simpson	6/4/11	541	438	89	13	17	6725	7990
Peel	Fort McPherson	7/21/09	137	113	35	6	0.6	836	976
Peel	Fort McPherson	9/7/10	154	101	76	10	14.5	977	1190
Peel	Fort McPherson	6/11/11	264	146	137	20	25.7	880	1200
Mackenzie	Tsiigehtchic	7/22/09	527	505	22	5	0.1	17806	20200
Mackenzie	Tsiigehtchic	9/7/10	237	231	29	6	3.0	11618	13200
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	419	291	152	26	25	15621	19000
Mackenzie	Tsiigehtchic	6/11/11	242	233					
Mackenzie	Inuvik	9/9/10	258	162	79	10	14.8	10446	10700
Mackenzie	Inuvik	9/9/10	327	217	82	10	7.1	13213	15500
Mackenzie	Inuvik	6/13/11	447	119					

TABLE 6.3 – Tableau des valeurs moyennes intégrées avec la profondeur des concentrations en MES (C_{rouse} et C_{surface}) et des paramètres granulométriques. Les concentrations en MES sont exprimées en mg.L⁻¹, les valeurs de D₉₀ et D₅₀ en μm .

Le problème de la variabilité latérale des concentrations en MES

Lorsque deux profils de sédiments ont été échantillonnés dans la section d'une même rivière à une date donnée, nous avons constaté que les concentrations en MES et la forme des profils sont très variables (Fig. 6.7). Cette variabilité latérale des concentrations en MES est confirmée par les données d'intensité du signal retro-diffusé ("Backscatter" en anglais, obtenus lors des profils par traversée) (Fig. 6.22). La valeur de l'intensité du train d'onde (envoyé par l'ADCP) retrodiffusé par les particules en suspension dépend de l'atténuation acoustique par la colonne d'eau (qui augmente avec la profondeur), de la concentration en particules et de leur granulométrie. L'intensité du signal retro-diffusé est donc un indicateur qualitatif de la turbidité de la rivière (Filizola and Guyot, 2004; Kostaschuk et al., 2005). Sur le profil de la Fig. (6.7), on peut voir de part et d'autre de la section la coexistence de deux "chenaux" non mélangés ayant des intensités du Backscatter très différentes. Sur le coté gauche du chenal, les concentrations en sédiments mesurées sont faibles et homogènes (Fig. 6.22) et la diminution de l'intensité du Backscatter avec la profondeur (dérive du profil numéro 2 sur la Fig. 6.22) traduit essentiellement l'atténuation du signal acoustique par la colonne d'eau. Sur le coté droit du chenal, les concentrations en MES sont plus élevées et augmentent fortement avec la profondeur. Les valeurs d'intensité du Backscatter sont très hétérogènes et font ressortir clairement l'influence de la turbulence sur le transport des sédiments en suspension. Les sections des rivières Liard et Peel montrent aussi (à un degré moindre) le même genre

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulières intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

d'hétérogénéité latérale des concentrations en MES. Nous n'avons à ce stade pas d'explications pour expliquer l'origine de cette hétérogénéité latérale des concentrations en MES. Il apparaît donc difficile pour les rivières du Mackenzie d'extrapoler latéralement les profils de concentrations en MES calculés sur une verticale comme le font Bouchez et al. (2011c) pour l'Amazonie. Une perspective importante de cette étude sera donc de définir s'il est possible de corréliser les données d'intensité du Backscatter aux concentrations en sédiment que nous avons mesuré afin d'imager les concentrations en MES sur toute une section de rivière. La calibration des mesures de backscatter pour déterminer de manière précise les concentrations en MES est très variable d'une rivière à l'autre et n'est pas satisfaisante pour toutes les rivières (Kostaschuk et al., 2005).

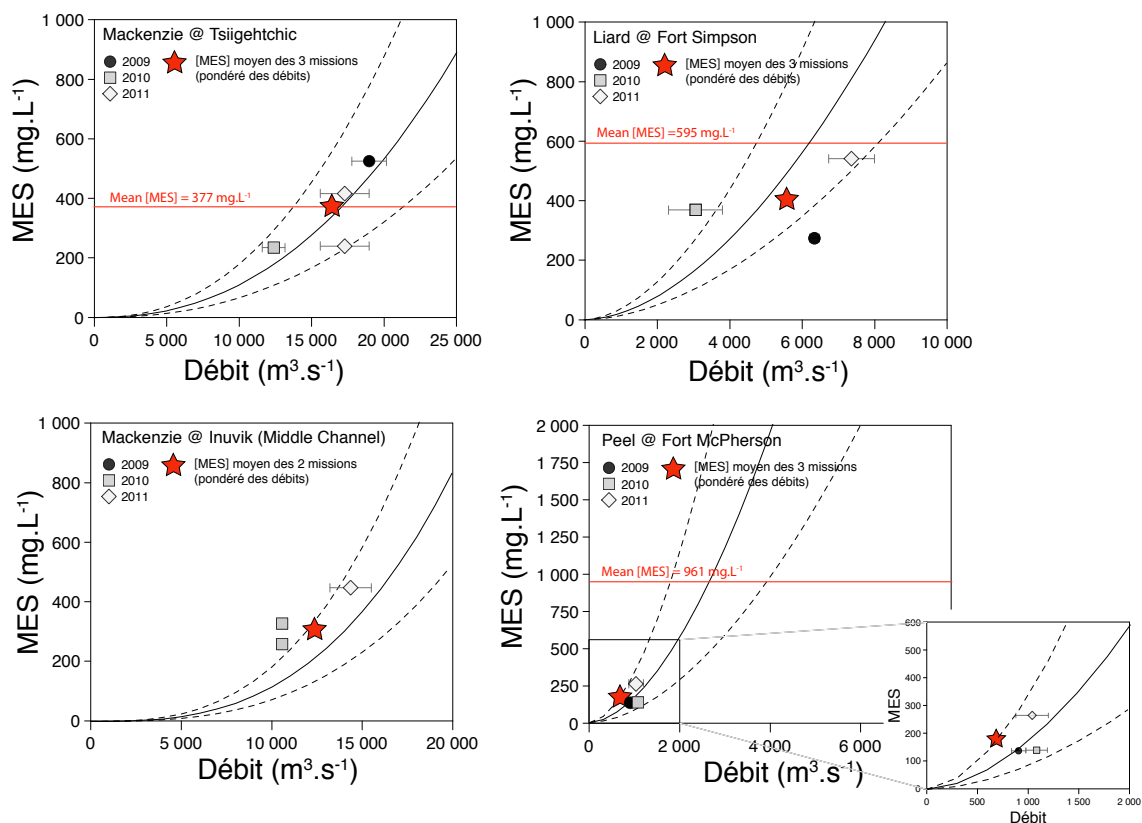


FIGURE 6.23 – Concentrations de MES (en mg.L⁻¹) en fonction du débit des rivières. Sont reportées aussi sur ces graphiques les rating curves de Carson et al. (1998) (en trait plein) avec leurs incertitudes (en tireté). Les concentrations en MES données par Carson et al. (1998) sont indiquées par le trait rouge. La moyenne des concentrations en MES intégrées avec la profondeur pour les 3 missions d'échantillonnage est indiquée par l'étoile rouge.

Comparaison avec les données de la littérature

Les concentrations en MES dans les rivières du Mackenzie ont été mesurées pendant près de 20 ans par Environnement Canada et sont reportées par Carson et al. (1998). Dans cette étude, les auteurs déterminent les flux de sédiments intégrés sur tout le cycle hydrologique à partir de "rating curves" définies par les corrélations logarithmiques entre les débits et les concentrations en sédiments en suspension mesurées. Ces données ont été acquises à partir d'un "depth-integrated sampler" qui prélève les sédiments le long d'une verticale, de la surface vers le fond (l'échantillonneur est descendu et remonté à une vitesse constante) et donc intègre la variabilité des concentrations avec la profondeur. Nous pouvons ainsi comparer les concentrations que nous avons mesurées et calculées au cours des trois missions afin de comparer les méthodes d'analyse et de tester la représentativité de nos échantillons vis à vis du cycle hydrologique. Ceci est important dans l'optique d'établir une composition chimique moyenne des sédiments des tributaires principaux du bassin du Mackenzie.

La Fig. (6.23) reporte les concentrations intégrées avec la profondeur en fonction du débit et les rating curves de Carson et al. (1998) pour les rivières Mackenzie, Peel et Liard. Pour le Mackenzie à Tsiigehtchic, les concentrations mesurées sont en très bon accord avec la rating curve. La moyenne des concentrations des 3 missions (pondérées des débits mesurés) est identique à la concentration moyenne calculée par Carson et al. (1998), autour de 380 mg.L^{-1} . De plus, la proportion moyenne de sables dans les MES du Mackenzie que nous avons calculé (10%) est identique à celle donnée par Carson et al. (1998). Toutes ces caractéristiques montrent que du point de vue des concentrations et de la granulométrie, notre échantillonnage est représentatif de la composition moyenne des sédiments. Ceci a d'importantes implications pour la détermination de la composition chimique moyenne des sédiments du Mackenzie et montre que la moyenne des concentrations peut être considérée comme représentative.

Pour la rivière Liard, l'accord entre les concentrations que nous avons déterminées et la rating curve est un peu moins bon mais reste globalement correct. La concentration moyenne que nous avons calculé n'est inférieure que de 30% par rapport à celle de Carson et al. (1998). Du point de vue granulométrique, seule la proportion de particules de taille supérieure à $125 \mu\text{m}$ (11%) est indiquée par Carson et al. (1998). Cette valeur est donc une valeur minimale de la proportion de sables et n'est pas très différente de

la proportion de nous calculons (24%). Bien que l'accord avec les données de Carson et al. (1998) soit moins bon que pour le Mackenzie, nous pouvons considérer notre composition moyenne comme globalement représentative de la composition moyenne des sédiments de la rivière Liard.

Enfin, pour la rivière Peel, les données obtenues sont bien situées dans l'enveloppe définie par la rating curve. Néanmoins, la concentration moyenne calculée est bien inférieure à celle de Carson et al. (1998) de près d'un facteur 5. Ceci peut s'expliquer par la dynamique hydrologique et sédimentaire particulière de la rivière Peel (Fig. 6.2). Les débits et flux sédimentaires augmentent de manière très importante au moment de la débâcle au début du mois de juin et redescendent à un faible niveau beaucoup plus rapidement que les rivières Liard et Mackenzie. Puisque nous n'avons pas pu échantillonner cette rivière durant la période de hautes eaux, la concentration moyenne que nous calculons sous-estime la concentration moyenne réelle. Nous ne pouvons donc pas considérer notre échantillonnage comme représentatif de la moyenne pour la rivière Peel.

La prédiction des profils de MES à partir des paramètres hydrologiques

Il est aussi possible de calculer la valeur du nombre de Rouse à partir de la vitesse de sédimentation des particules (w en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), la constante de von Kármán ($\kappa = 0,41$) et la vitesse de cisaillement (u^* en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) :

$$Z_R = \frac{w}{u^* \times \kappa} \quad (6.7)$$

Ainsi, en déterminant la valeur de la vitesse de cisaillement à partir des données ADCP, il est théoriquement possible de déterminer la valeur du nombre de Rouse et ainsi de prédire la distribution des concentrations en sédiments dans la colonne d'eau (Bouchez et al., 2011c). Néanmoins, plusieurs problèmes viennent compliquer l'utilisation de cette méthode pour prédire les concentrations en MES. D'une part, il existe plusieurs manières différentes de déterminer la valeur du u^* (Wilcock, 1996) à partir des vitesses d'écoulement et donc il y a une incertitude importante sur la détermination de ce paramètre. D'autre part, comme l'ont montré Bouchez et al. (2011c), les

phénomènes de floculation des particules compliquent la prédiction des concentrations de MES à partir des équations de Rouse. Toutefois, en suivant la démarche de Bouchez et al. (2011c), nous pouvons calculer à partir du nombre de Rouse et de la loi de Stokes, la valeur théorique du diamètre médian (D_{50}) des particules transportées en suspension et le comparer au diamètre médian mesuré. Précisons ici que nous comparons les diamètres médians moyens intégrés avec la profondeur.

Pour calculer les valeurs de la vitesse de cisaillement u^* à partir des données ADCP, les différentes méthodes sont les suivantes : d'une part, il est possible d'ajuster la loi du mur aux données de vitesses d'écoulement et d'utiliser la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire pour déterminer les valeurs de u^* et z_0 . En théorie, la loi du mur s'applique uniquement à la couche limite de l'écoulement qui est la hauteur d'eau délimitée vers en bas par le fond du chenal où dominant les forces visqueuse et vers le haut par la zone proche de la surface où les vitesses d'écoulement ne sont pas influencées par la parois que représente le fond du chenal. Les données expérimentales montre que cette zone est comprise entre le fond du chenal et 20% de la hauteur d'eau (0,2H). Néanmoins, pour certaines rivières peu profondes (Liard, Peel ou Red Arctic), le nombre de données de vitesses dans cette zone est très faibles (entre 4 et 6 valeurs) ce qui ne permet pas d'obtenir une bonne précision sur la régression linéaire. Nous avons donc choisi de calculer les valeurs de u^* et z_0 par les deux méthodes (sur 0-H et 0-0,2H). Une troisième méthode possible pour déterminer la valeur des u^* est d'utiliser la vitesse moyenne du profil de vitesse (Wilcock, 1996), selon la formule (Lupker et al., 2011) :

$$u^* = \frac{u_{\text{moyen}} \times \kappa}{\ln(H/(e \times z_0))} \quad (6.8)$$

Où u_{moyen} est la vitesse moyenne d'un profil de vertical de vitesse donné, H est la hauteur d'eau et "e" est la fonction exponentielle du nombre 1. D'après Wilcock (1996), la valeur de z_0 peut se calculer selon l'expression $z_0 = 0,095 \times D_{90}$ où le paramètre D_{90} correspond au D_{90} des sables de chaque rivière. Contrairement à la méthode d'ajustement par la loi du mur, qui requiert de bien mesurer les vitesses à proximité du fond, la méthode de la vitesse moyenne ne nécessite que de déterminer la vitesse moyenne du profil de vitesse, plus facile à obtenir que les vitesses au fond du chenal. Les valeurs de u^* calculées par les différentes méthodes sont reportées dans la tableau (6.4).

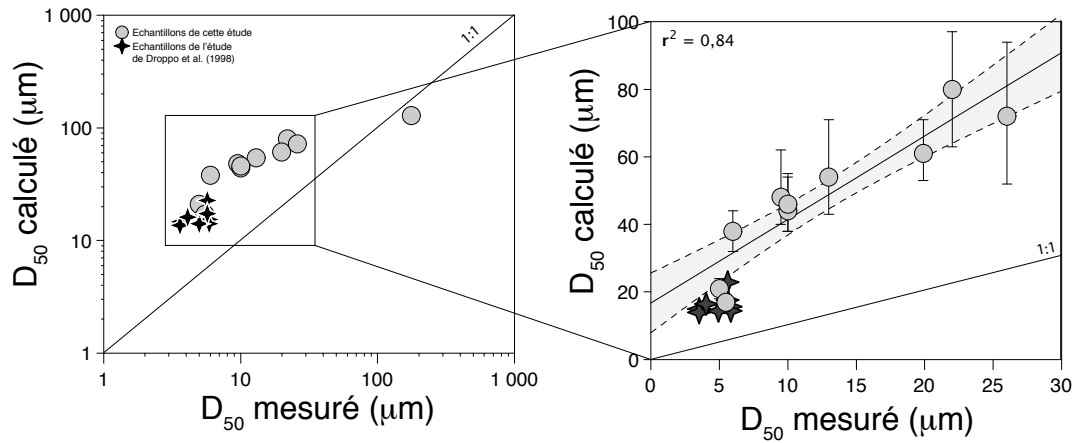


FIGURE 6.24 – Comparaison entre les valeurs de D_{50} mesurées et calculés. Les étoiles noires correspondent valeurs des échantillons de Droppo et al. (1998)

Ainsi, à partir des valeurs de u^* calculées, de l'équation (6.7) et de la loi de Stokes, nous avons déterminé la valeur théorique moyenne du D_{50} des particules transportées pour chaque rivière et chaque campagne d'échantillonnage. La comparaison entre les D_{50} calculés et mesurés est représentée sur la Fig. (6.24). Les incertitudes sur le D_{50} calculé correspondent à l'incertitude de la valeur de u^* déterminée par différentes méthodes. L'information de premier ordre de cette figure est que les D_{50} calculés sont significativement supérieurs aux D_{50} mesurés. La seule exception étant la Liard en 2010 dont le D_{50} est très grossier comparativement aux autres rivières. L'information de second ordre est que en dépit du décalage important par rapport à la droite 1 :1, les D_{50} calculés sont corrélés aux D_{50} mesurés.

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particulières intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

Rivière	Lieu	Date	Profil de type "traversée"			Profil de type "dérive"			U moy	U moy	U* moyen
			u* (Loi du mur sur H)	z0 (Loi du mur sur H)	u* (u moyen)	z0 (u moyen)	u* (Loi du mur sur H)	z0 (Loi du mur sur H)			
Liard	Fort Simpson	7/15/09	0.10	0.027654	0.04	0.000033	1.17	-	-	0.07 ±	
	Fort Simpson	9/13/10	0.14	0.109348	0.04	0.000033	1.03	0.000033	1.09	0.06 ±	
	Fort Simpson	6/4/11	0.08	0.003377	0.05	0.000033	1.23	0.004099	1.31	0.07 ±	
Peel	Fort McPherson	7/21/09	0.05	0.06788	0.03	0.000036	0.85	-	-	0.04 ±	
	Fort McPherson	9/7/10	0.02	0.000038	0.02	0.000038	0.66	0.000714	0.99	0.04 ±	
	Fort McPherson	6/11/11	0.04	0.003211	0.03	0.000038	0.78	0.011268	0.74	0.04 ±	
Mackenzie	Tsigehchic	7/22/09	0.09	0.05053	0.06	0.000030	1.73	-	-	0.07 ±	
	Tsigehchic	9/7/10	0.05	0.00197	0.04	0.000038	1.26	0.000352	1.31	0.05 ±	
	Tsigehchic	6/11/11	0.13	0.082896	0.05	0.000038	1.30	0.021578	1.12	0.08 ±	
Mackenzie	Tsigehchic	6/11/11	0.10	0.004135	0.06	0.000038	1.73	0.058009	1.81	0.10 ±	
Mackenzie	Inuvik	9/9/10	0.03	0.000628	0.02	0.000038	0.63	0.031077	0.63	0.04 ±	
	Inuvik	9/9/10	0.03	0.000297	0.03	0.000038	0.80	0.000099	0.81	0.03 ±	
	Inuvik	6/13/11	0.11	0.189791	0.03	0.000038	1.02	0.009773	1.07	0.07 ±	

TABLE 6.4 – Tableau des valeurs des paramètres hydrologiques des profils de vitesses.

L'écart entre D_{50} mesuré et calculé va dans le même sens que les résultats de Bouchez et al. (2011c) sur l'Amazonie. Cela semble donc confirmer l'hypothèse de Bouchez et al. (2011c) selon laquelle les particules fines sont transportées sous forme d'agrégats dans la rivières. A l'appui de cette hypothèse, l'étude de Droppo et al. (1998) a montré à partir d'expérience de sonication que presque 100% du volume de particules transportées à la surface des rivières du Mackenzie sont des agrégats ayant un mode à 15-20 μm tout en étant constitués de particules dont le diamètre médian est de l'ordre de 5 μm . Nous avons représenté sur la Fig. (6.24) les mesures effectuées par Droppo et al. (1998) avec le D_{50} mesuré correspondant au diamètre des particules après sonication et le diamètre théorique correspond aux la taille des agrégats. On peut voir que ces valeurs sont compatibles avec nos données ce qui semble confirmer clairement l'hypothèse de la floculation des particules. D'autre part, nous avons vu que les diamètres médian calculés sont corrélés aux diamètres médian mesurés bien que décalés par rapport à la droite 1 :1. Cela montre que la détermination des valeurs de u^* par les données ADCP permet tout de même de prédire de manière relative (entre les différentes rivières) la granulométrie des sédiments transportés. Il conviendra, comme perspective de ce travail, d'essayer de déterminé si une correction ou une prise en compte de la floculation des particules permettrait de prédire à partir des données de vitesses d'écoulement de manière vraiment quantitative et juste le diamètre médian des sédiments transportés.

6.4.3 Détermination des flux géochimiques particulières

Dans cette partie, la composition chimique moyenne des sédiments est calculée en intégrant les concentrations sur toute la gamme granulométrique des sédiments. La méthode de calcul est inspirée des études de Lupker et al. (2011) et Bouchez et al. (2011b). Le D_{90} de l'ensemble des sédiments des rivières du Mackenzie est très bien corrélé au rapport Al/Si ($R^2 = 0,84$) (6.11) et aux concentrations en Al ($R^2 = 0,83$). D'autre part, les concentrations de la plupart des éléments sont aussi très bien corrélées au rapport Al/Si et aux concentrations en Al. Ici nous préférons utiliser les corrélations avec l'aluminium plutôt que le rapport Al/Si car les corrélations linéaires entre [Al] et [X] (où X est un élément chimique) peuvent être modélisées par des lois de mélange simples tandis que dans les diagrammes Al/Si en fonction des éléments, les relations de mélange sont des hyperboles et non des droites. D'autre part, la granulométrie n'ayant

pas été mesurée sur tous les échantillons, il est plus précis de combiner les corrélations D_{90} -[Al] et [X]-[Al] comme le font Bouchez et al. (2011b) que de définir directement des corrélations D_{90} -[X] (Lupker et al., 2011). Les concentrations chimiques moyennes des sédiments de chaque mission sont reportées dans le tableau (6.5) pour les rivières Liard, Peel et le Mackenzie à Tsiigehtchic et Inuvik. Nous avons, pour ces quatre rivières, déterminer le D_{90} et la proportion de sables moyenne en calculant les moyennes pondérées des débits et des concentrations en sédiments, pour chaque mission. La différence entre les concentrations chimiques moyennes des MES de surface et des MES intégrés avec la profondeur est de l'ordre de 15 à 25% pour les éléments alcalins ce qui est une différence significative (Fig. 6.25).

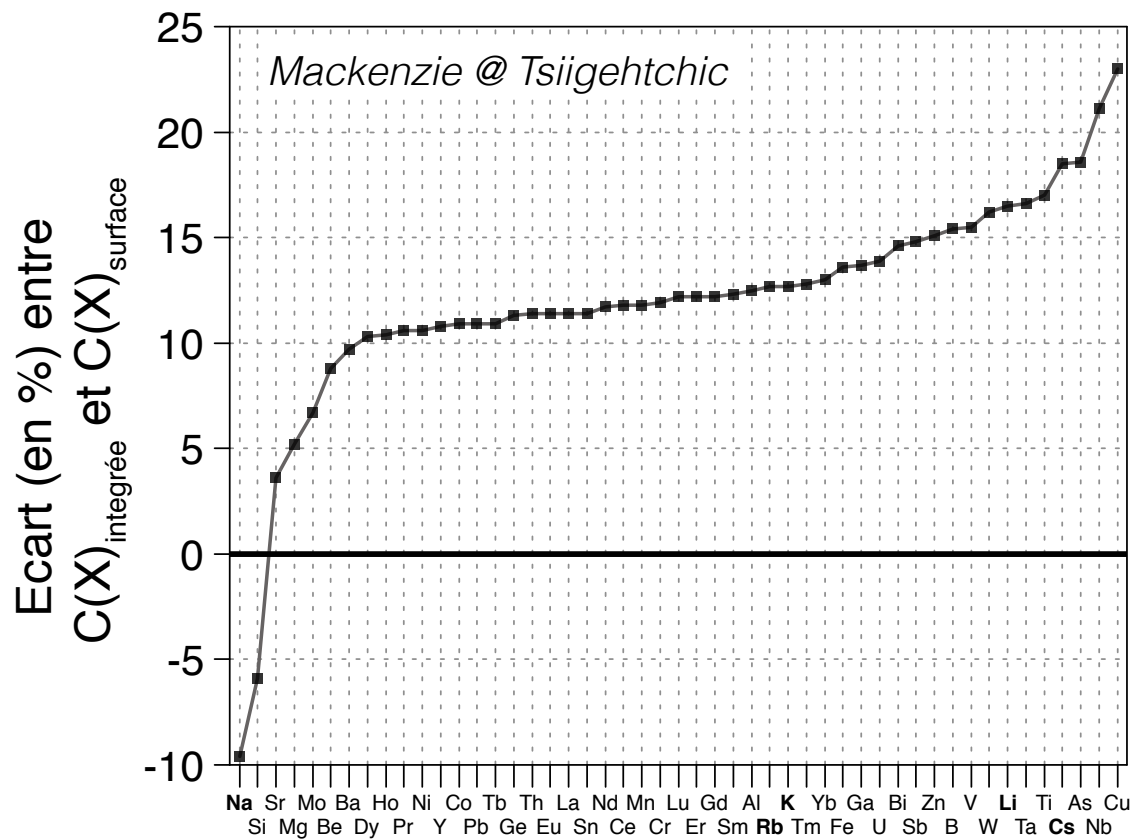


FIGURE 6.25 – Ecart (en %) entre les concentrations des éléments dans les sédiments de surface par rapport aux concentrations intégrées avec la profondeur.

6.5 Conclusions

L'échantillonnage des sédiments en suspension des rivières du fleuve Mackenzie montre que de manière similaire à ce qui a été observé pour les fleuves Amazone et

Gange, les sédiments ne sont pas distribués de manière homogène dans la colonne d'eau. Il existe en effet une hétérogénéité verticale, latérale et temporelle importante des concentrations, tailles de grain, et compositions chimiques des sédiments. Afin de prendre en compte cette variabilité dans le calcul des flux géochimiques particulaires, nous avons appliqué les méthodes développés sur les fleuves Gange et Amazone aux rivières du bassin du Mackenzie. Les résultats importants qui en découlent sont les suivants :

1. Les profils de vitesses d'écoulement en fonction de la profondeur mesurés par ADCP sont bien reproduit par la loi du mur ce qui permet de modéliser la distribution des vitesses dans toute la colonne d'eau
2. Les profils de concentrations en MES et de granulométrie des sédiments en fonction de la profondeur sont bien ajustés par la loi de Rouse ce qui permet de modéliser, à partir d'un nombre limité d'échantillons, la distribution des concentrations en MES sur toute la colonne d'eau, y compris à proximité du fond.
3. Les concentrations et les flux de MES moyens intégrés avec la profondeur sont supérieurs (jusqu'à un facteur six) aux concentrations et flux de MES de surface ce qui confirme la nécessité d'échantillonner les sédiments à différentes profondeurs.
4. La concentration moyenne et la granulométrie des sédiments en suspension (intégrées avec la profondeur) des rivières Mackenzie et Liard que nous avons déterminé à partir de nos 3 missions d'échantillonnage est proche des valeurs estimées par Carson et al. (1998) à partir des données acquises par Environnement Canada sur une période de 20 ans. En conséquence, nous pouvons considéré que les flux particulaires géochimiques que nous avons calculé à partir de nos échantillons sont, au premier ordre, représentatifs de l'ensemble du cycle hydrologique de ces deux rivières.
5. Par rapport aux sédiments de surface, les concentrations géochimiques particulaires intégrées sur toute la colonne d'eau sont différentes de 5 à 25% ce qui montre la nécessité de prendre en compte la variabilité des concentrations avec la profondeur dans l'estimation des flux géochimiques particulaires des grands systèmes fluviaux.

Chapitre 6. Détermination des flux géochimiques particuliers intégrés avec la profondeur des rivières du fleuve Mackenzie

Rivières	Peel (DI)	Liard (DI)	Liard Surface	Mackenzie @ Tsiigehtchic (DI)	Mackenzie (Surface)	Mackenzie (Gaillardet et al. 1999b)	Mackenzie @ Inuvik (DI)
Débit	1010	5583		16241			12465
MES	181	409	273	384	369	296	312
D ₉₀	85	130	66	70	40		81
Sables	14	24	12	10	5		10
Al	60722	53248	60777	64003	71976	70200	61536
As	17	10	13	10	12		11
B	103	69	79	84	97		78
Ba	1215	878	977	848	930	853	840
Be	1.77	1.60	1.84	1.80	1.95		1.79
Bi	0.24	0.22	0.28	0.23	0.26		0.22
Ca	18718	41149	48908	42807	41977	56540	44750
Cd	0.87	0.87	1.02	0.57	0.64	1.02	0.64
Ce	59	52	60	56	63	59	55
Co	14	11	13	12	13	14	12
Cr	95	69	81	80	90	84	76
Cs	5.7	4.1	5.0	5.4	6.4	6.0	5.5
Cu	35	22	23	27	33	27	27
Dy	4.3	3.4	3.9	3.6	3.9	4.3	3.6
Er	2.40	1.89	2.18	2.02	2.27	2.52	2.00
Eu	1.20	0.94	1.06	1.03	1.14	1.07	1.02
Fe	37615	28126	32181	32721	37169	36850	32312
Ga	15	13	15	16	18	17	16
Gd	4.82	3.80	4.36	4.00	4.49	4.72	3.97
Ge	1.90	1.53	1.59	1.65	1.83	1.80	1.69
Hf	4.07	4.21	4.43	3.95	3.98	4.68	3.75
Ho	0.85	0.66	0.75	0.71	0.78	0.89	0.69
K	17973	16274	17863	18485	20833	18678	18004
La	31	28	32	29	33	30	29
Li	57	40	47	53	62	58	53
Lu	0.38	0.30	0.35	0.33	0.37	0.37	0.32
Mg	13463	14801	17443	17530	18441	20803	17673
Mn	431	447	525	415	464	387	381
Mo	3.1	2.4	2.7	2.1	2.3		2.2
Na	3550	5067	4772	4252	3842	3710	4003
Nb	11	9	11	10	12	13	9
Nd	28	23	27	25	28	27	25
Ni	52	39	45	42	46	45	43
P	1178	832	884	762	868	786	689
Pb	19	16	17	17	18	16	16
Pr	7	6	7	7	7	7	7
Rb	90	76	87	94	106	104	95
Sb	1.42	1.09	1.27	0.90	1.03	1.12	0.87
Si	300069	294117	266419	272735	256540	242013	267930
Sm	5.5	4.5	5.1	4.8	5.4	5.2	4.7
Sn	2.8	2.2	2.5	2.5	2.8	2.5	2.5
Sr	119	162	184	160	166	184	159
Ta	0.9	0.8	1.0	0.8	1.0		0.8
Tb	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.7	0.6
Th	9	8	10	9	10	10	9
Ti	3778	2941	3419	3419	4000	4477	3313
Tm	0.36	0.28	0.32	0.30	0.34	0.36	0.30
U	4	3	3	3	3	3	3
V	205	120	141	139	160	157	140
W	1.24	1.12	1.45	1.13	1.31		1.10
Y	27	21	24	21	24	24	21
Yb	2.4	1.9	2.2	2.1	2.4	2.4	2.1
Zn	208	136	166	138	158	125	135
Zr	158	166	176	152	151	154	141

TABLE 6.5 – Tableau des concentrations chimiques moyennes des rivières Liard, Peel et Mackenzie intégrée avec la profondeur (DI) et de surface. Les concentrations chimiques sont exprimées en ppm, la proportion de sables en %, le D₉₀ en μm et les concentrations en mg.L^{-1} .

Bibliographie

- Barroux, G., Sonke, J. E., Boaventura, G., Viers, J., Godderis, Y., Bonnet, M.-P., Sondag, F., Gardoll, S., Lagane, C., Seyler, P., 2006. Seasonal dissolved rare earth element dynamics of the Amazon River main stem, its tributaries, and the Curuaí floodplain. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 7 (12).
- Bayon, G., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., Toucanne, S., Bermell, S., 2012. Intensifying weathering and land use in Iron Age Central Africa. *Science* 335 (6073), 1219–1222.
- Bouchez, J., 2009. Relations entre dynamique sédimentaire et altération dans les grands fleuves : exemple de l'Amazone. Ph.D. thesis, Université Paris Diderot - Institut de Physique du Globe de Paris.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011a. Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12 (3), Q03008.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S., 2012. Floodplains of large rivers : Weathering reactors or simple silos ? *Chemical Geology*.
- Bouchez, J., Lajeunesse, E., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Dutra-Maia, P., Maurice, L., 2010. Turbulent mixing in the Amazon River : The isotopic memory of confluences. *Earth and Planetary Science Letters* 290 (1), 37–43.
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., 2011b. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth ? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 6955–6970.
- Bouchez, J., Métivier, F., Lupker, M., Maurice, L., Perez, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., 2011c. Prediction of depth-integrated fluxes of suspended sediment in the Amazon river : particle aggregation as a complicating factor. *Hydrological Processes*.
- Carson, M., Jasper, J., Conly, F., 1998. Magnitude and sources of sediment input to the Mackenzie Delta, Northwest Territories, 1974–94. *Arctic*, 116–124.
- Curtis, W. F., Meade, R. H., Nordin, C. F., Price, N. B., Sholkovitz, E. R., 1979. Non-uniform vertical distribution of fine sediment in the Amazon River.
- Devol, A. H., Forsberg, B. R., Richey, J. E., Pimentel, T. P., 1995. Seasonal variation in chemical distributions in the Amazon (Solimoes) River : a multiyear time series. *Global Biogeochemical Cycles* 9 (3), 307–328.
- Dewis, F., Levinson, A., Bayliss, P., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada-IV. Boron-salinity-clay mineralogy relationships in modern deltas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (12), 1359–1375.
- Dosseto, A., Bourdon, B., Turner, S. P., 2008. Uranium-series isotopes in river materials : Insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth and Planetary Science Letters* 265 (1), 1–17.

- Droppo, I., Jeffries, D., Jaskot, C., Backus, S., 1998. The prevalence of freshwater flocculation in cold regions : a case study from the Mackenzie River Delta, Northwest Territories, Canada. *Arctic*, 155–164.
- Filizola, N., Guyot, J. L., 2004. The use of Doppler technology for suspended sediment discharge determination in the River Amazon. *Hydrological sciences journal* 49 (1), 143–153.
- France-Lanord, C., Derry, L. A., 1997. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature* 390 (6655), 65–67.
- Frank, M., 2002. Radiogenic isotopes : tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of Geophysics* 40 (1), 1–1.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1999a. Geochemistry of large river suspended sediments : Silicate weathering or recycling tracer ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (23-24), 4037–4051.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (17), 3469–3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999b. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1-4), 3–30.
- Galy, A., France-Lanord, C., 2001. Higher erosion rates in the Himalaya : Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology* 29 (1), 23–26.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450 (7168), 407–410.
- Goldstein, S., O'nions, R., Hamilton, P., 1984. A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* 70 (2), 221–236.
- Goldstein, S. J., Jacobsen, S. B., 1988. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material : implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 87 (3), 249–265.
- Guyot, J.-L., Jouanneau, J., Soares, L., Boaventura, G., Maillet, N., Lagane, C., 2007. Clay mineral composition of river sediments in the Amazon basin. *Catena* 71 (2), 340–356.
- Holmes, R. M., McClelland, J. W., Peterson, B. J., Tank, S. E., Bulygina, E., Eglinton, T. I., Gordeev, V. V., Gurtovaya, T. Y., Raymond, P. A., Repeta, D. J., et al., 2012. Seasonal and annual fluxes of nutrients and organic matter from large rivers to the Arctic Ocean and surrounding seas. *Estuaries and coasts* 35 (2), 369–382.
- Huh, Y., Birck, J.-L., Allègre, C. J., 2004. Osmium isotope geochemistry in the mackenzie river basin. *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1), 115–129.

- Hydat, C., 1998. Surface water and sediment data. Atmospheric Environment Program, Water survey of Canada, Environment Canada.
- Kostaschuk, R., Best, J., Villard, P., Peakall, J., Franklin, M., 2005. Measuring flow velocity and sediment transport with an acoustic Doppler current profiler. *Geomorphology* 68 (1), 25–37.
- Laraque, A., Moquet, J.-S., Alkattan, R., Steiger, J., Mora, A., Adèle, G., Castellanos, B., Lagane, C., Lopez, J. L., Perez, J., et al., 2013. Seasonal variability of total dissolved fluxes and origin of major dissolved elements within a large tropical river : the Orinoco, Venezuela. *Journal of South American Earth Sciences*.
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 245 (1-2), 174–189.
- Liu, Y., Metivier, F., Gaillardet, J., Ye, B., Meunier, P., Narteau, C., Lajeunesse, E., Han, T., Malverti, L., 2011. Erosion rates deduced from Seasonal mass balance along an active braided river in Tianshan. *Solid Earth Discussions* 3, 541–589.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lavé, J., Kudrass, H., 2013. Increasing chemical weathering in the Himalayan system since the Last Glacial Maximum. *Earth and Planetary Science Letters* 365, 243–252.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métiévier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B., Mugnier, J., 2011. A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments : Application to the Ganga basin. *Journal of Geophysical Research* 116 (F4), F04012.
- Mackay, J. R., 1970. Lateral mixing of the Liard and Mackenzie rivers downstream from their confluence. *Canadian Journal of Earth Sciences* 7 (1), 111–124.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* 7 (3), 173–206.
- McClelland, J. W., Holmes, R. M., Peterson, B. J., Amon, R., Brabets, T., Cooper, L., Gibson, J., Gordeev, V. V., Guay, C., Milburn, D., et al., 2008. Development of a pan-Arctic database for river chemistry. *Eos, Transactions American Geophysical Union* 89 (24), 217–218.
- McLennan, S. M., 1993. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, 295–303.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (4).
- Métiévier, F., Gaudemer, Y., Tapponnier, P., Klein, M., 1999. Mass accumulation rates in asia during the Cenozoic. *Geophysical Journal International* 137 (2), 280–318.
- Milliman, J. D., Farnsworth, K. L., 2011. River discharge to the coastal ocean : a global synthesis. Cambridge University Press.

- Milliman, J. D., Meade, R. H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *The Journal of Geology*, 1–21.
- Millot, R., 2002. Etude chimique et isotopique des produits d'érosion des grands fleuves canadiens. Ph.D. thesis.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 2003. Northern latitude chemical weathering rates : Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (7), 1305–1329.
- Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (14), 3897–3912.
- Moquet, J.-S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W. S. L., et al., 2011. Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology* 287 (1), 1–26.
- Mortatti, J., Probst, J.-L., 2003. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry : seasonal and spatial variations. *Chemical Geology* 197 (1), 177–196.
- Rathbun, R., Rostad, C., 2004. Lateral mixing in the Mississippi river below the confluence with the Ohio river. *Water resources research* 40 (5).
- Reiners, P. W., Brandon, M. T., 2006. Using thermochronology to understand orogenic erosion. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 34, 419–466.
- Shiller, A. M., 1997. Dissolved trace elements in the Mississippi River : Seasonal, interannual, and decadal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (20), 4321–4330.
- Sholkovitz, E. R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements : fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114 (1), 77–84.
- Tipper, E. T., Calmels, D., Gaillardet, J., Louvat, P., Capmas, F., Dubacq, B., 2012. Positive correlation between Li and Mg isotope ratios in the river waters of the Mackenzie Basin challenges the interpretation of apparent isotopic fractionation during weathering. *Earth and Planetary Science Letters* 333, 35–45.
- Turowski, J. M., Rickenmann, D., Dadson, S. J., 2010. The partitioning of the total sediment load of a river into suspended load and bedload : a review of empirical data. *Sedimentology* 57 (4), 1126–1146.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *Science of the Total environment* 407 (2), 853–868.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, C., 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 549–563.

- 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), 462–479.
- Wilcock, P. R., 1996. Estimating local bed shear stress from velocity observations. *Water Resources Research* 32 (11), 3361–3366.

Chapitre 7

Géochimie des sédiments du bassin du fleuve Mackenzie et implications sur les processus d'altération chimique et de recyclage sédimentaire

Ce chapitre présente la caractérisation géochimique des différentes tailles de grain des matières en suspension et des sables transportés par le fleuve Mackenzie et ses plus grands tributaires (Liard, Peel, Red Arctic, Hay, Peace et Slave). Les différentes tailles de grains sont échantillonnées le long de profils verticaux dans le fleuve car la rivière trie naturellement les particules. Les résultats montrent que les éléments alcalins et le bore ont des comportements contrastés et sont fractionnés entre les phase dissoutes et particulaires et entre les différentes classes granulométriques. Nous montrons qu'une part importante de ces fractionnements géochimiques est héritée du recyclage des roches sédimentaires et non du cycle d'altération moderne et qu'il est possible de quantifier l'influence du tri granulométrique, de l'altération chimique et du recyclage sédimentaire sur la composition chimique des sédiments. Il apparaît ainsi que les particules fines transportées par les rivières du Mackenzie sont majoritairement issues du recyclage des roches sédimentaires enrichies en Cs, Li et B tandis que les particules grossières dérivent à la fois des roches granitiques du bassins et des roches sédimentaires. En corrigeant du recyclage sédimentaire, il est ainsi possible de calculer l'appauvrissement en éléments solubles dans les sédiments résultant uniquement du cycle d'altération moderne.

7.1 Introduction

Les grands fleuves recueillent, transportent et trient les produits de la dénudation des continents. Alors que la phase dissoute des rivières renseigne sur les sources et les flux d'altération correspondant au à une échelle de temps courte ($< 10^2$ ans), la phase particulaire intègre l'intégralité de l'histoire sédimentaire des particules (Gaillardet et al., 1999). Les récentes études sur les fleuves Amazone, Gange et Brahmapoutre (Galy et al., 2007; Granet et al., 2010; Bouchez et al., 2011a,b; Lupker et al., 2011) ont montré, à partir d'un échantillonnage des matière en suspension (MES) à différentes profondeurs, que la composition chimique des sédiments est fonction de la granulométrie des particules. La caractérisation de l'ensemble du spectre granulométrique des sédiments de l'Amazone et du Gange montre ainsi que leur composition chimique est contrôlée par l'influence respective des processus de tri granulométrique, de mélange de sources lithologiques différentes et d'altération chimique (Bouchez et al., 2011a; Lupker et al., 2012). En particulier, il apparaît qu'une partie de l'appauvrissement/enrichissement dans les sédiments en certains éléments solubles est hérité de cycles sédimentaires précédents et donc trace le recyclage sédimentaire plutôt que le cycle d'altération actuel (Gaillardet et al., 1999; Bouchez et al., 2011a). Néanmoins, jusqu'ici il n'a pas été possible de quantifier précisément l'influence de ce recyclage sédimentaire qui pourtant est un pré-requis indispensable si l'on veut utiliser la composition chimique des sédiments pour dériver les flux d'altération actuels et passés.

Nous nous proposons ici d'étendre la systématique d'étude de tout le spectre granulométrique des produits solides d'érosion de grands fleuves en s'intéressant au fleuve Mackenzie (nord-ouest du Canada). Le bassin du Mackenzie est le laboratoire idéal de l'étude du recyclage sédimentaire car (i) sa lithologie est constituée en grande partie de roches sédimentaires et (ii) les flux d'altération des silicates y sont très faibles (Millot et al., 2003). On s'attend donc à ce que la composition chimique des sédiments soit peu différente des roches mères et trace préférentiellement le recyclage sédimentaire. Ce chapitre se focalise ainsi sur la caractérisation des profils de sédiments en suspension et des sables de fond des tributaires les plus importants du fleuve Mackenzie. Ceci vient compléter les travaux antérieurs de la thèse de Romain Millot (2002) sur la phase dissoute et les sédiments de surface du Mackenzie. Par rapport aux travaux de Romain Millot, nous explorons l'information fournie par les profils d'échantillonnage de sédiments à différentes profondeurs.

7.2 Caractéristiques du fleuve Mackenzie

7.2.1 Hydrologie et dynamique sédimentaire du Mackenzie

Le fleuve Mackenzie s'écoule du sud vers le nord et se jette dans la mer de Beaufort. Il a un débit moyen annuel à l'embouchure de $9700 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui en fait l'un des 15 plus grands fleuves du monde en terme de débit et le quatrième parmi les fleuves arctiques. La surface du fleuve est en partie gelée de mi-octobre à fin mai. Lors de la débâcle (qui correspond au dégel), en général début juin, le débit monte à son maximum puis diminue progressivement jusqu'en octobre. Le flux de matières en suspensions (MES) à l'embouchure du Mackenzie a été bien contraint par Carson et al. (1998) et est égal à 103 Mt/an ce qui fait du Mackenzie le contributeur de sédiments à l'océan arctique le plus important (Holmes et al., 2002). La concentration en MES varie beaucoup au cours du cycle hydrologique : les concentrations en MES sont inférieures à 5 mg/L lorsque la surface du fleuve est gelée et peuvent aller jusqu'à plusieurs g/L pendant la débâcle quand l'érosion des berges par les blocs de glace est importante (Carson et al., 1998). Néanmoins, il n'existe que très peu de données de concentration en MES pendant la débâcle car il est très difficile d'échantillonner durant cette période (Carson et al., 1998). Tous les sédiments du Mackenzie à l'embouchure proviennent de la partie nord du bassin puisque les sédiments produits dans la partie sud sont piégés dans le Lac des Esclaves.

7.2.2 Géologie et climat

Le bassin du Mackenzie peut être subdivisé d'est en ouest en trois zones physiographiques distinctes :

- Le bouclier canadien : situé à l'est du bassin, il est constitué de roches métamorphiques de composition diverses datées du précambrien. Les terrains sont faiblement accidentés et les écoulements spécifiques (runoff) sont les plus faibles de tout le bassin avec les valeurs allant de 50 à 165 mm/an (Milot et al., 2003). La proportion d'élément dissous et particulaires provenant du bouclier est négligeable à l'échelle du bassin (Milot et al., 2003).
- Les plaines : la région des plaines est située au centre du bassin avec une altitude pouvant aller jusqu'à 500 mètres. Les plaines sont constituées de roches sédimentaires mal consolidées de type shale déposés au cours du phanérozoïque et couverts de dépôts glaciaires qui peuvent être importants en certains endroits.

Les roches sédimentaires des plaines se sont déposées du cambrien au crétacé supérieur avec quelques affleurement de sédiments plus récents d'âge oligocène dans le bassin de l'Athabasca et de la Peace. Les écoulements spécifiques sont plus importants que dans le bouclier canadien et vont de 100 à 550 mm/an

- Les montagnes rocheuses et montagnes Mackenzie : situées à l'ouest du bassin, il s'agit des zones de relief du bassin du Mackenzie. La géologie correspond à un mélange de shales, calcaires, dolomies et quelques roches métamorphiques. Des plutons granitiques d'âge crétacé affleurent (pluton du Cassiar dans le domaine Omineca notamment) dans les tête de bassin des rivières Liard et South-Nahanni (Milot et al., 2003). Ces roches correspondent à des granites de type-I avec quelques granites de type-S et leur composition est globalement intermédiaire entre une granodiorite et un granite (voir (Johnston, 2008) et les références à l'intérieur). Les écoulements spécifiques sont les plus importants de tout le bassin (300-1700 mm/an).

Les roches ignées affleurantes dans le bassin du Mackenzie correspondent essentiellement au batholithe de Cassiar dans les rocheuses. Ces roches ont une composition intermédiaire entre des granodiorites et des granites-I avec une faible proportion de granite-S (Driver et al., 2000; Johnston, 2008).

7.2.3 Principaux tributaires

Les principaux tributaires de la partie sud du Mackenzie sont les rivières Athabasca ($623 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de débit moyen) et Peace ($2,100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui se rejoignent pour former la rivière Slave ($3,414 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui se déverse dans le lac des esclaves. Au nord du Lac des esclaves, le tributaire principal est la rivière Liard ($2,434 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui draine à la fois les rocheuses et les plaines et rejoint le Mackenzie à la sortie du lac des esclaves au niveau de la ville de Fort Simpson dans les territoire du Nord-Ouest. Plus au nord, les rivières Peel ($689 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et Red Arctic ($161 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) rejoignent le Mackenzie juste avant l'embouchure avec l'océan Arctique. La rivière Liard fournit près de la moitié des sédiments du Mackenzie à l'embouchure (Carson et al., 1998).

7.2.4 Échantillonnage et méthodes analytiques

Dans le cadre de cette thèse, le fleuve Mackenzie et ses affluents ont été échantillonnés par notre équipe durant 3 années consécutives à 3 périodes hydrologiques

distinctes : à débit moyen en Juillet 2009, à bas débit en Septembre 2010 et à haut débit en juin 2011 juste après la débâcle. Nous avons prélevé des échantillons d'eau filtrée, de MES, des sables de fond et de berge, des galets déposés sur les berges et enfin des roches mères du bassin. Pour le prélèvement des MES nous avons effectué deux types d'échantillonnages : un échantillonnage de MES à différentes profondeurs (profils de MES) et un échantillonnage des MES de surface quand il n'était pas possible de prélever à différentes profondeurs.

La première étape de l'échantillonnage correspond à la mesure des vitesses de l'eau dans toute la section de la rivière grâce à un ADCP fixé sur un bateau. Le bateau fait deux traversées de la rivière en allant d'un bord à l'autre pour mesurer les vitesses de l'eau sur toute la largeur de la section. Cela permet aussi de repérer l'endroit de la section le mieux adapté pour l'échantillonnage des MES. Ensuite, le prélèvement des MES se fait à l'aide d'un échantillonneur de 5 à 7 Litres correspondant à un cylindre ouvert ayant un bouchon de chaque coté et lesté avec un saumon d'environ 25 kg. L'échantillonneur est immergé à une profondeur donnée, puis fermé et ensuite remonté sur le bateau. L'échantillon est alors transféré dans un sac en polyéthylène en faisant bien attention à récupérer tous les sédiments. Le soir même, les échantillons sont filtrés avec des filtres de 90 mm de diamètre en polysulfone (PSE) dans des unités de filtration ayant un revêtement interne en teflon. Enfin, les sédiments sont décollés du filtre avec de l'eau filtrée de la rivière et transférés dans des bouteilles en verre de 125 mL. Au laboratoire, les bouteilles en verre sont finalement évaporées ou lyophilisées pour sécher et récupérer les sédiments.

7.3 Résultats

Dans cette partie sont décrits les résultats concernant les concentrations des éléments majeurs et traces dans les sédiments des rivières du fleuve Mackenzie.

7.3.1 Concentrations de matières en suspension et granulométrie

Les concentrations de matières en suspension (MES) vont de 39 à 941 mg/L pour l'ensemble des tributaires échantillonnés et augmentent de la surface vers le fond de la rivière d'un facteur allant de 1 à 5. Cette variabilité s'accompagne d'un changement de granulométrie du haut vers le bas de la colonne d'eau avec, en surface un composant principalement argilo-silteux dont le mode est compris entre 3 et 10 μm et en

profondeur un composant sableux, dont le mode est supérieur à $63 \mu\text{m}$. La plupart des rivières échantillonnées ont un spectre granulométrique (au premier ordre) unimodal ou bimodal.

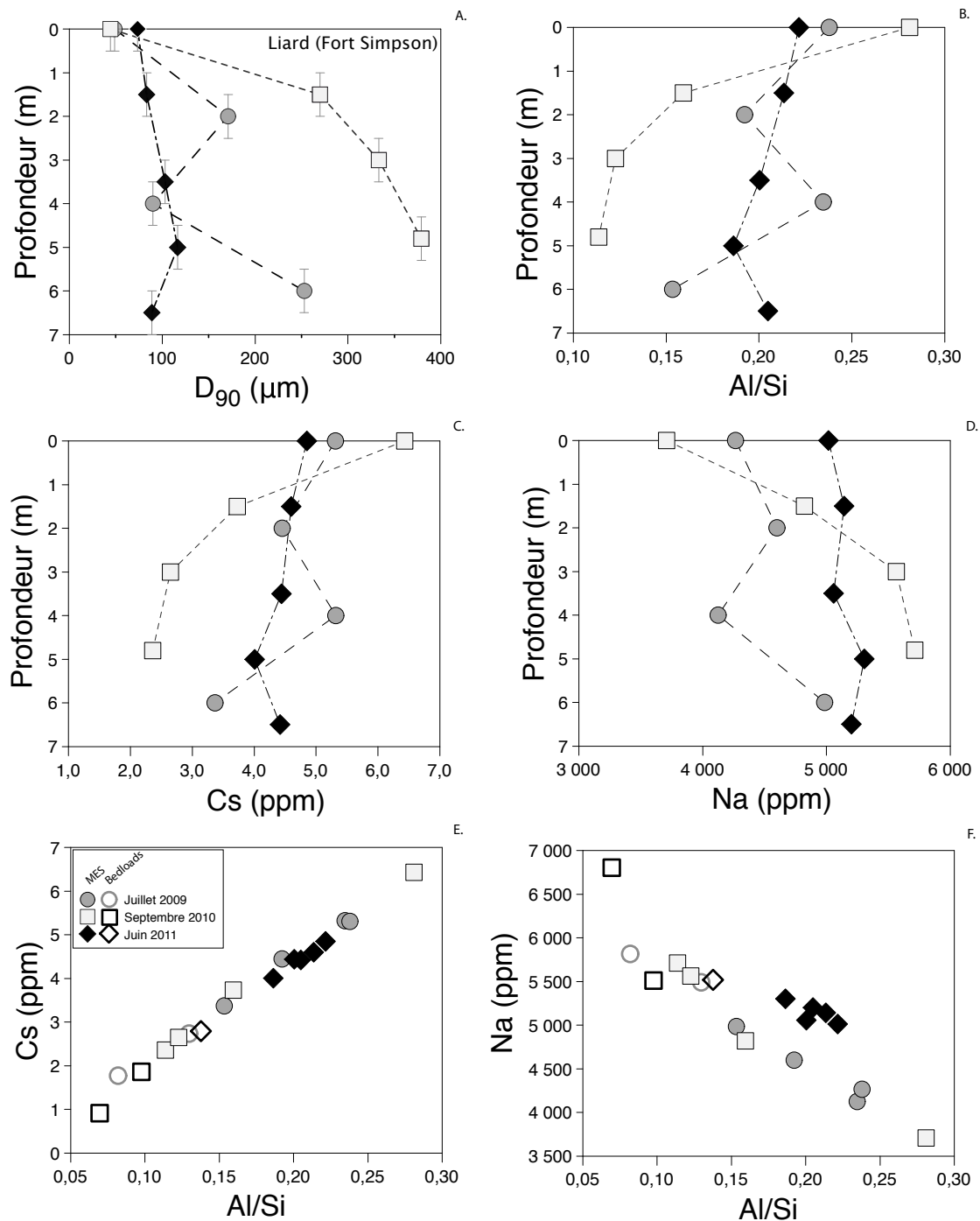


FIGURE 7.1 – Variation de la granulométrie et des concentrations de quelques éléments (Al, Si, Na, Cs) dans les profils verticaux de matières en suspension de la rivière Liard à Fort Simpson. A noter l'opposition forte entre le sodium et le césium qui sont pourtant deux alcalins.

7.3.2 Variabilité des concentrations chimiques des éléments en fonction de la granulométrie

De manière générale, l'augmentation de la taille des particules avec la profondeur s'accompagne de variations géochimiques importantes. Pour illustrer cela, sont représentées à titre d'exemple sur la Fig. (7.1), les variations du D_{90} , du rapport Al/Si et des concentrations en Na et Cs (deux éléments alcalins) avec la profondeur. Les trois profils représentés correspondent aux trois missions d'échantillonnage à différents stades hydrologiques. Cette figure montre que, du haut vers le bas de la colonne d'eau, le rapport Al/Si et les concentrations en Cs diminuent tandis que les concentrations en Na augmentent. Bien que la forme de chaque profil soit différente, les concentrations en Cs et Na de l'ensemble des sédiments définissent une tendance unique d'augmentation (pour le Cs) ou de diminution (pour le Na) avec le rapport Al/Si (Fig. 7.1.E et F). Ces corrélations entre concentration d'un élément chimique et le rapport Al/Si sont similaires à ce qui a été observé pour l'Amazone, le Gange et le Brahmapoutre (Galy et al., 2007; Bouchez et al., 2011a). Ces corrélations montrent bien que la famille des alcalins, chimiquement homogène, n'a pas un comportement unique. Si l'on considère maintenant l'ensemble des tributaires du Mackenzie étudiés, il apparaît que le rapport Al/Si des sédiments du Mackenzie est très bien corrélé avec le logarithme du D_{90} (Fig. 6.11 du chapitre précédent). Dans la suite de cette discussion, nous utiliserons ainsi le rapport Al/Si comme un marqueur géochimique de la granulométrie.

En généralisant à l'ensemble des éléments majeurs et traces mesurés, on observe que la grande majorité d'entre eux définissent des corrélations positives (plus ou moins bonnes selon les éléments) avec Al/Si (Fig. 7.2). La plupart des éléments sont donc enrichis dans les sédiments fins par rapport aux sédiments grossiers (transportés principalement au fond de la rivière), et ce jusqu'à un facteur quatre pour certains éléments comme le césium (Fig. 7.2). Les seules exceptions sont : (i) les éléments Ca, Mg, Sr et Mn qui sont portés partiellement ou principalement par les carbonates et ne montrent aucune corrélation avec le rapport Al/Si, (ii) les éléments Zr et Hf qui ont des concentrations élevées et hétérogènes dans les bedloads et les MES grossiers et enfin (iii) les éléments Na et Si qui définissent des corrélations négatives avec le rapport Al/Si. Au deuxième ordre, nous observons que les corrélations définies par les différents tributaires ont pour certains éléments des pentes différentes. Les rivières Peel et Red Arctic ont en effet souvent des concentrations plus élevées que les autres rivières pour une même valeur de rapport Al/Si.

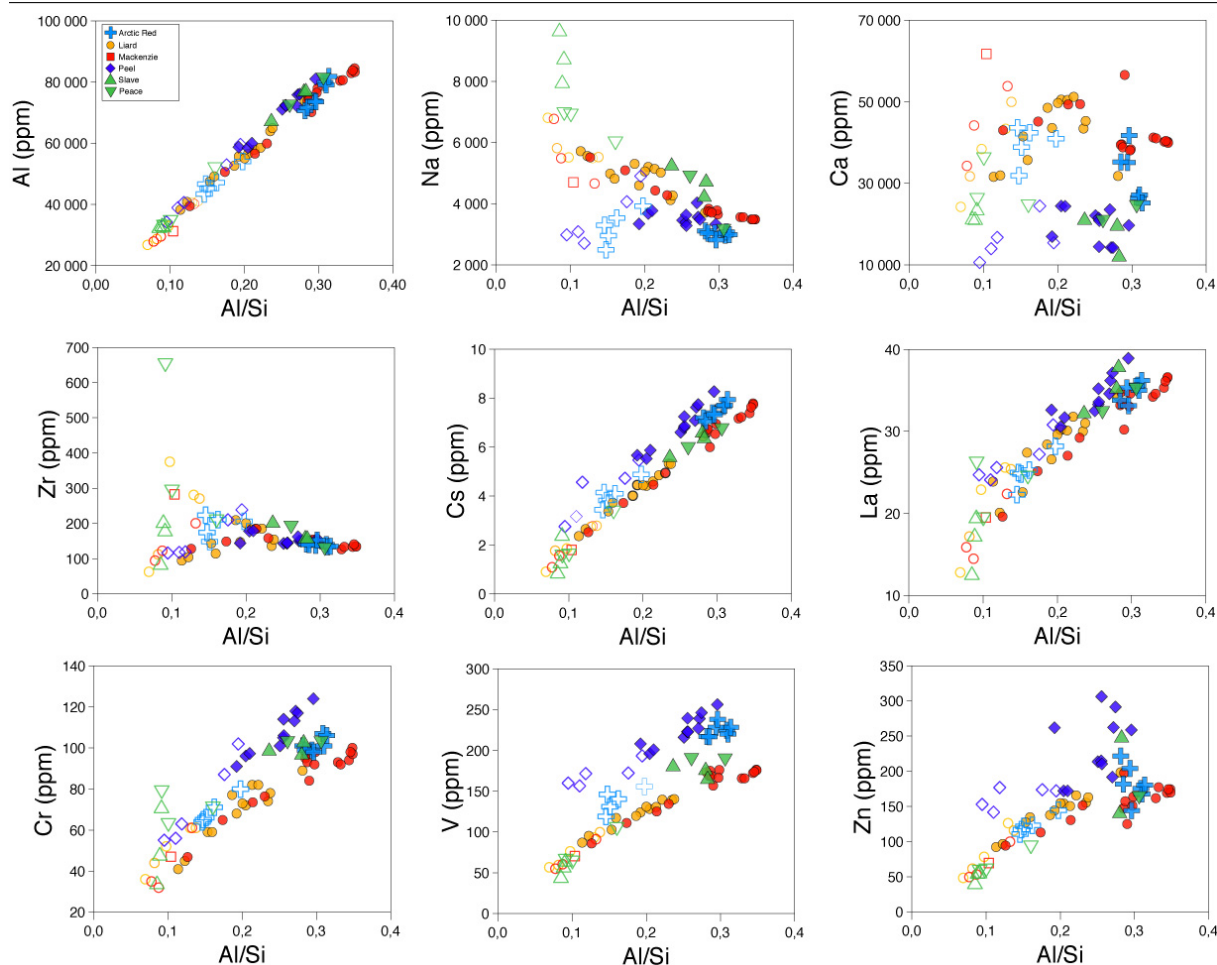


FIGURE 7.2 – Concentrations de différents éléments majeurs et traces en fonction du rapport Al/Si

Pour définir de manière concrète la composition chimique des pôles granulométriques fins et grossiers des sédiments, nous pouvons remarquer que la proportion de sables (taille granulométrique supérieure à $63 \mu\text{m}$) est corrélée linéairement aux concentrations en aluminium (Fig. 7.3). Dans ce diagramme, une corrélation linéaire peut être modélisée par un mélange binaire entre (i) **un pôle fin argilo-silteux** ayant une concentration en Al de 80000 ± 5000 ppm et ne contenant pas de sables et (ii) **un pôle grossier constitué uniquement de sables** et dont les concentrations en Al sont égales 30000 ± 5000 ppm. Ceci est en accord avec les observations granulométriques décrites précédemment concernant la répartition bi-modale des sédiments du Mackenzie. Les concentrations des autres éléments dans les pôles grossiers et fins sont déterminés en utilisant les corrélations de ces éléments avec l'aluminium. La corrélation de la Fig. (7.3) nous permet donc de définir précisément la composition chimique des sables et des sédiments fins (argilo-silteux) transportés par les rivières du Mackenzie quelque soit la représentativité de notre échantillonnage. Il convient tout de même de

remarquer que la corrélation n'est pas parfaite et les données montrent une dispersion liée à l'incertitude sur les analyses granulométrique ou à la présence de phases ne contenant pas d'aluminium comme les carbonates ou la matière organique (près de 15% pour carbonates + matière organique).

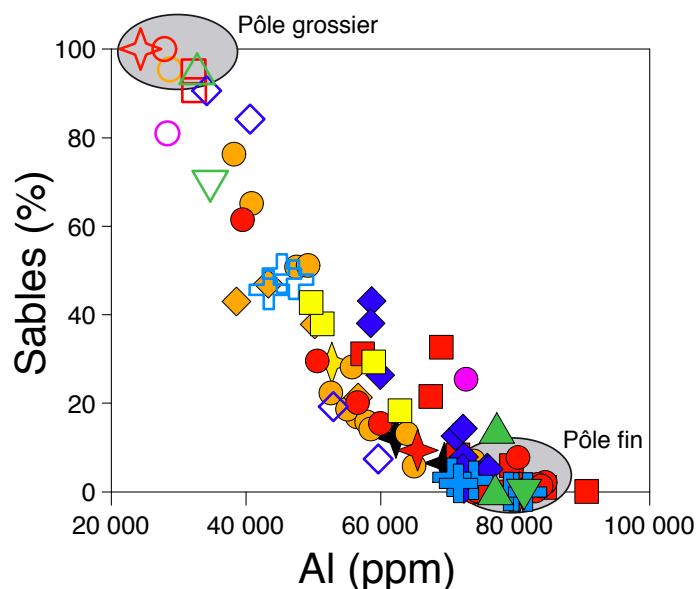


FIGURE 7.3 – Corrélation globale entre la concentration en aluminium dans les sédiments et la proportion de sables (taille supérieure à 63 μm).

L'échantillonnage de profils verticaux de matières en suspension fait donc apparaître une variabilité géochimique importante liée à la présence de deux classes de particules (fines et grossières) de composition chimique distinctes.

7.3.3 Spectres d'éléments majeurs et traces normalisés à la croûte continentale supérieure moyenne

Une approche couramment utilisée dans l'étude des sédiments de fleuves (voir par exemple Dupré et al. (1996) est de comparer la composition chimique des sédiments (ici les pôles fins et grossiers définis précédemment) à la valeur moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC) telle que définie par Taylor and McLennan (1985) ou à une composition chimique typique de shales, ici le "Post Archean Australian Shale" (PAAS), (Nance and Taylor, 1976; Taylor and McLennan, 1985; McLennan, 2001). C'est ce qui est fait sur la Fig. (7.4) pour la phase dissoute (en ppb/ppm) et les pôles fins grossiers et fins (en ppm/ppm). Les éléments sont classés de la gauche vers la droite

par ordre d'enrichissement dans la croûte continentale par rapport au manteau primitif. Dans ces diagrammes, les observations sont d'ordre qualitative car les valeurs absolues n'ont pas beaucoup de sens.

La comparaison entre la phase dissoute et l'UCC permet de distinguer au premier ordre deux catégories d'éléments : (i) les éléments solubles qui sont enrichis dans la phase dissoute, c'est à dire la majorité des éléments alcalins et alcalino-terreux (K, Ba, Sr, Na, Li, Ca et Mg), certains métaux de transitions (Cd, Cu, Ni, Mo) et les éléments B, U, As, et Sb. (ii) les éléments insolubles appauvris dans la phase dissoute : Cs, Rb, Th, Ta, Nb, Sn, Hf, Zr, Y, Ti, Al, V, Mn, Fe, Co, Cr et les terres rares. Les degrés d'enrichissement des éléments dans la phase dissoute par rapport à l'UCC sont similaires entre les différents tributaires du Mackenzie. Ceci n'est en revanche pas le cas pour les éléments appauvris, notamment les éléments Th, Zr, Y et les terres rares dont les abondances varient sur un ordre de grandeur avec les concentrations les plus importantes dans la rivières Hay et les plus faibles dans le Mackenzie à l'embouchure et les rivières Peel et Red Arctic.

Dans les particules grossières, la majorité des éléments majeurs et traces sont appauvris par rapport à l'UCC (Fig. 7.4). Les seules exceptions sont les éléments Ba, B, As, V et Sb qui sont enrichis par rapport à l'UCC mais appauvris par rapport aux shales (ici le PAAS), et les éléments Cd et Si qui sont très enrichis par rapport à l'UCC et au PAAS. A noter toutefois que les éléments Ba et Mo sont très enrichis par rapport au PAAS et à l'UCC dans les rivières Peel et Red Arctic. L'enrichissement en Si dans les sédiments grossiers est une caractéristique commune à l'ensemble des fleuves mondiaux et s'explique par la prédominance du quartz dans les sables de rivières (Potter, 1978). Le quartz représente en général plus de 50% de la minéralogie des sédiments. De fait, la variabilité des concentrations en quartz influence beaucoup les concentrations des autres éléments dans les sédiments grossiers. Au second ordre, certains tributaires montrent des enrichissements importants par rapport à l'UCC pour les éléments Mo, Zr, Hf, Zn, Ca, Mg. Les autres éléments sont appauvris à des degrés variables avec les appauvrissements les moins marqués dans les rivières Peel, Red Arctic et Peace et les plus marqués dans le Mackenzie à Norman wells. Deux éléments sont particulièrement appauvris dans la phase grossière, il s'agit du sodium et de l'étain (Sb).

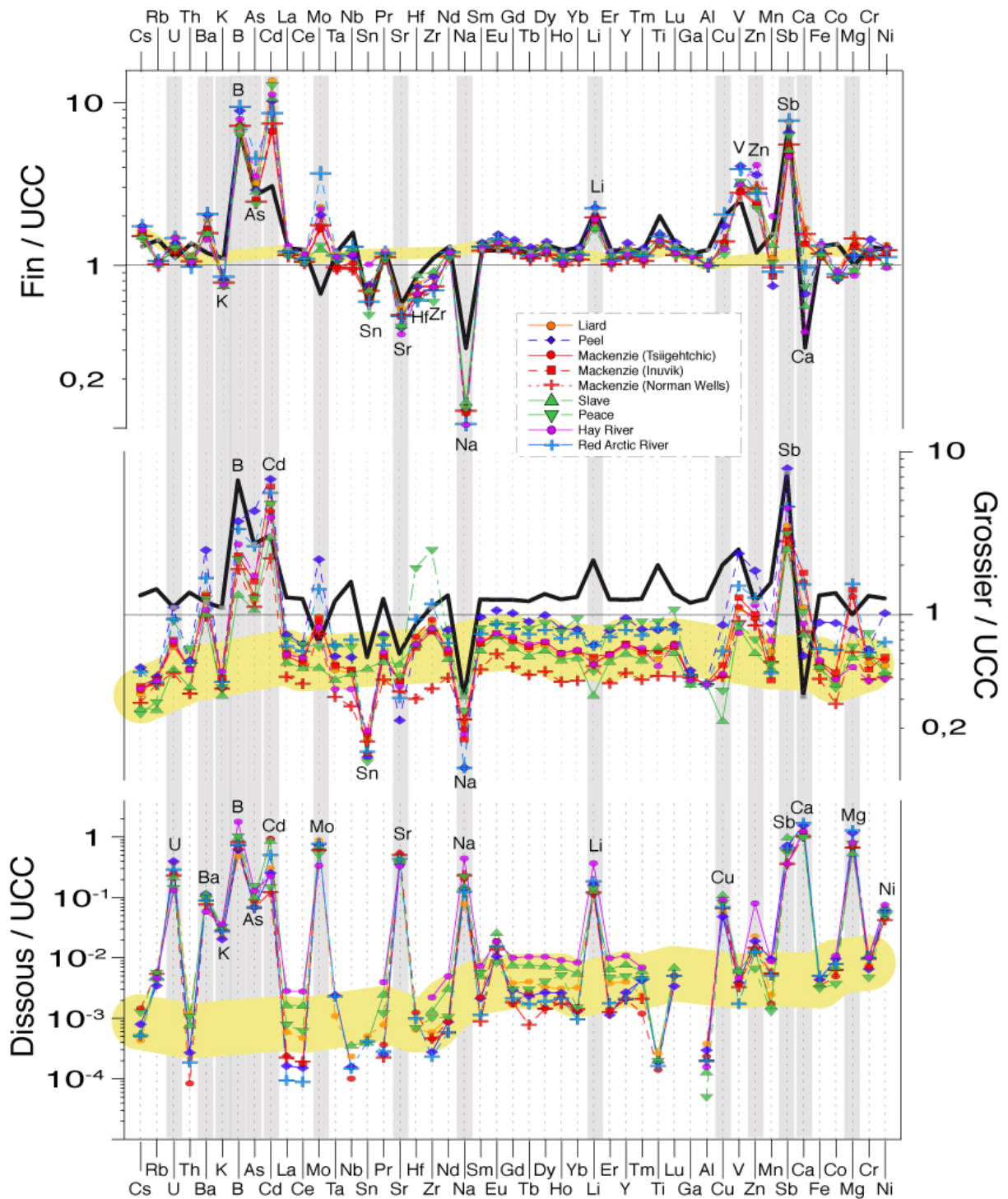


FIGURE 7.4 – Spectres d'éléments majeurs et traces normalisés à la croûte continentale supérieure (UCC) dans les phases dissoutes, les sédiments fins et grossiers des rivières du Mackenzie. Les éléments sont classés de gauche à droite selon leur abondance dans la croûte continentale supérieure par rapport au manteau primitif. Les bandes verticales grisées correspondent aux éléments enrichis dans la phase dissoute par rapport à UCC. La bande horizontale jaune représente les abondances de certains éléments insolubles (Cs, Th, Cr et les terres rares). Le trait noir épais correspond à la composition chimique moyenne du PAAS.

Contrairement aux sédiments grossiers, les spectres d'éléments majeurs et traces des sédiments fins des différentes rivières sont très homogènes. Les éléments Cs, Th, Ta, Nb, Fe, Cr et les terres rares (ligne jaune sur le diagramme) sont légèrement enrichis (d'un facteur 1,5) dans la phase fine par rapport à l'UCC et leur spectre est identique à celui du PAAS. Les éléments Hf, Zr, Co, K, Sr et Na sont appauvris dans la phase fine par rapport à l'UCC et au PAAS. Les éléments U, B, As, Li, Ti, Cu et Sb sont enrichis dans la phase fine par rapport à l'UCC et ont une composition proche de celle du PAAS. Enfin, les éléments Cd, Mo, V et Zn sont très enrichis dans les sédiments fins par rapport à l'UCC et au PAAS. Un enrichissement important en ces éléments dans les sédiments de fleuve peut être attribué soit à une source d'origine anthropique ou à la contribution de roches particulièrement riches en ces éléments (Viers et al., 2009). Le bassin du Mackenzie, et notamment sa partie nord en aval du Lac des Esclaves n'est que très peu densément peuplée et donc peu anthropisée. Par conséquent, la source de cet enrichissement est probablement liée à la présence de black shales dans le bassin du Mackenzie (Reeder et al., 1972; Millot et al., 2003; Huh et al., 2004; Lacelle et al., 2007) plutôt qu'aux apports anthropiques. Les black shales sont des roches sédimentaires formées en conditions réductrices et riches en matière organiques (> 0,5 % de matière organique) et sulfures (Piper and Calvert, 2009). Ils sont donc habituellement très enrichis en éléments associés à la matière organique, aux sulfures ainsi qu'en éléments sensibles aux conditions d'oxydo-reduction (Piper and Calvert, 2009). La Fig. (7.5) montre que les éléments As, Mo, Cd, U, V, Cu, B et Zn qui sont enrichis dans les black shales par rapport à l'UCC et au PAAS sont aussi enrichis (à un degré moindre) dans les sédiments fins des rivières du Mackenzie.

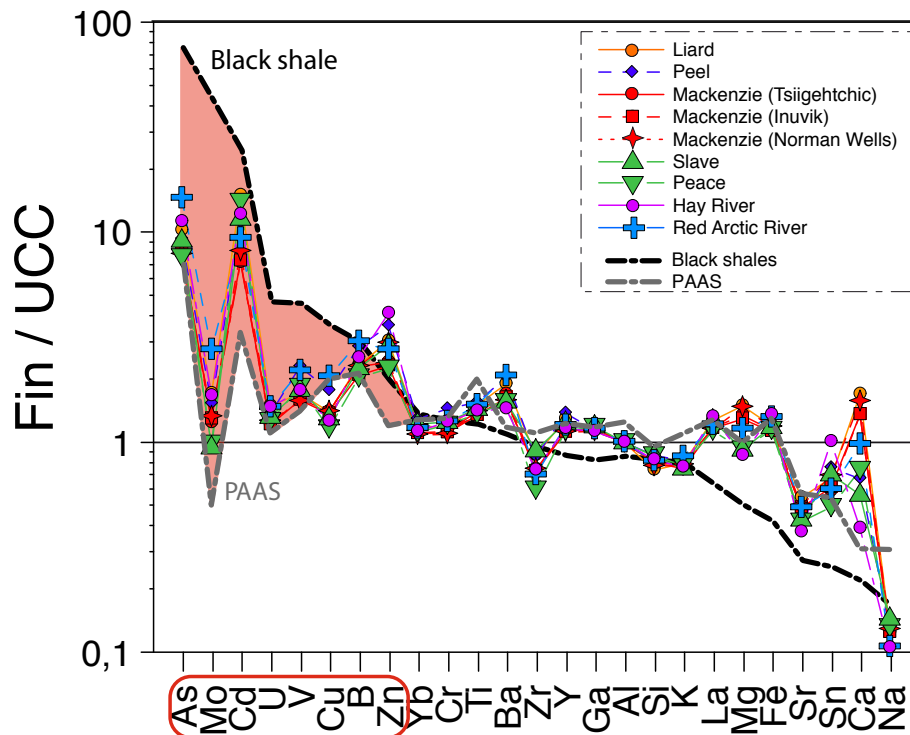


FIGURE 7.5 – Spectres d'éléments majeurs et traces des sédiments fins du Mackenzie normalisés à l'UCC. Sont aussi représentés le spectre du PAAS (en gris) et celui d'un black shale de référence (en noir) issu de Li (2000). Les éléments sont classés de gauche à droite dans l'ordre d'abondance dans les black shales par rapport à la croûte continentale supérieure. La zone rouge marque les éléments enrichis dans les sédiments fins du Mackenzie et les black shales par rapport au PAAS et à l'UCC.

La comparaison des concentrations des éléments dans les trois phases définies précédemment fait ressortir plusieurs groupes d'éléments différents. Les éléments habituellement insolubles (Cs, Th, Ti, Nb, Ta, Al, Ga, Fe, Y et les terres rares) sont appauvris dans la phase dissoute et la phase grossière des sédiments et enrichis dans les sédiments fins. Les éléments Na, Sr et K sont enrichis dans la phase dissoute et appauvris dans les sédiments fins et grossiers. Certains éléments (B, As, Cd et Sb) sont très enrichis dans les trois compartiments (dissous, fin et grossier) par rapport à l'UCC alors que d'autres comme les éléments U, Mg, Mo, Li et Cu sont enrichis dans les phases dissoutes et fines mais appauvris dans la phase grossière. Si l'on néglige la contribution des aérosols atmosphériques et que l'on considère que la croûte du Mackenzie a une composition chimique de type UCC, alors les trois réservoirs (dissous, grossier et fin) doivent être complémentaires en terme d'enrichissement/appauvrissement par rapport à l'UCC. Le fait que certains éléments soient enrichis dans les trois réservoirs vis à vis de l'UCC indique soit (i) que la contribution des apports atmosphériques pour ces éléments est importante, ou (ii) que la composition chimique de l'UCC n'est pas représentative de la

croûte moyenne échantillonnée par les fleuves pour ces éléments. En ce sens, les shales et les black shales présents dans le bassin apparaissent comme des sources possibles de ces éléments.

En résumé, beaucoup d'éléments définissent des anomalies négatives ou positives dans les différents compartiments (dissous, fin et grossier) par rapport à la croûte continentale supérieure. Cela montre que dans le bassin du Mackenzie, les processus de tri granulométrique et d'altération fractionnent les éléments chimiques entre les différents réservoirs. Toutefois, la complémentarité entre les différents réservoirs (vis à vis de la croûte continentale supérieure moyenne) n'est pas toujours respectée ce qui montre que l'enrichissement/appauvrissement en certains éléments est partiellement hérité de la diversité des lithologies du bassin. En particulier, les roches sédimentaires recyclées (shales et les black shales) très présentes dans le bassin du Mackenzie, définissent des spectres d'éléments très différents de celui de l'UCC et sont à l'origine d'une partie des anomalies observées.

7.4 Discussion

Compte tenu des observations précédentes, l'un des objectifs principaux de la discussion ci-dessous est de distinguer et quantifier l'influence respective des processus de tri granulométrique, d'altération chimique et de recyclage sédimentaire sur la composition chimique des sédiments.

7.4.1 Influence du tri granulométrique

Pour étudier l'influence du tri granulométrique sur la composition chimiques des sédiments, nous reprenons la méthodologie et la classification définie par Bouchez et al. (2011a) à partir des MES (sans les bedloads) de l'Amazone. Cette approche consiste à comparer les concentrations normalisées des éléments chimiques en fonction du rapport Al/Si utilisé ici comme un traceur géochimique de la taille des particules. Les sédiments du Mackenzie sont constitués d'un mélange de silicates (plus de 80%), carbonates (5 à 15%) et de matière organique (moins de 3%). La normalisation des concentrations en éléments majeurs et traces à un autre élément permet de s'affranchir des effets de dilution par la matière organique, les carbonates et le quartz (Bouchez et al., 2011a). Dans l'Amazone, deux types de tendances ont été identifiées : (i) certains éléments définissent des spectres horizontaux en fonction du rapport Al/Si (Fig. 7.6). Leur varia-

bilité est donc uniquement contrôlée par la dilution par le quartz. (ii) d'autres éléments définissent des corrélations positives ou négative avec Al/Si et sont donc triés par les processus de transport sédimentaires dans la rivière (Fig. 7.6).

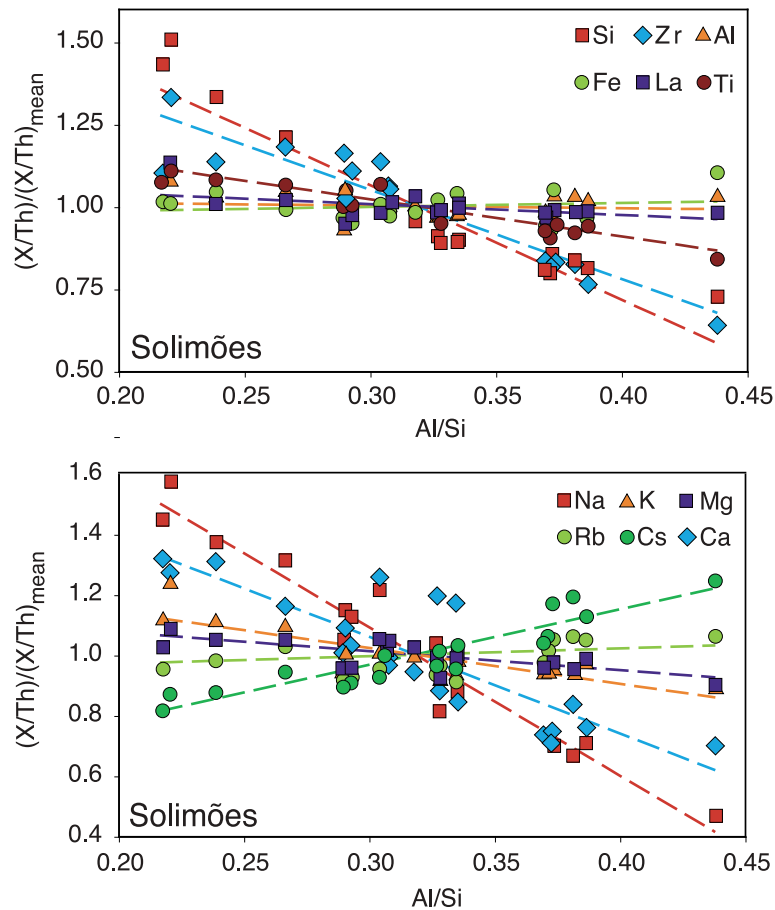


FIGURE 7.6 – Figure tirée de l'étude de Bouchez et al. (2011a) représentant les concentrations de différents éléments normalisées une première fois au thorium puis une seconde fois au rapport X/Th moyen de chaque élément.

Par rapport à l'étude de Bouchez et al. (2011a), nous avons choisi d'une part, d'inclure les bedloads dans ces diagrammes car ils sont dans la continuité des tendances, et d'autre part de normaliser les concentrations à l'aluminium car ce dernier, tout en étant insoluble comme le thorium, n'est pas contenu dans les minéraux lourds ou accessoires et donc n'est pas sujet aux artefacts de normalisation liés à la présence de ces minéraux dans certains échantillons grossiers. La normalisation à l'aluminium permet de mettre en évidence plusieurs types de relations en fonction du rapport Al/Si. Sur la base ces relations, nous distinguons par la suite 3 catégories d'éléments : (i) les éléments Zr, Nb, Hf, Ta, Ti, Th, Cr, Pb et les terres rares qui forment le groupe des éléments insolubles (ii) les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore (iii) les éléments enrichis dans les

black shales As, Mo, Cd, U, V, Cu, Zn, Sb. Les caractéristiques de chacun de ces trois groupes sont discutées ci-dessous.

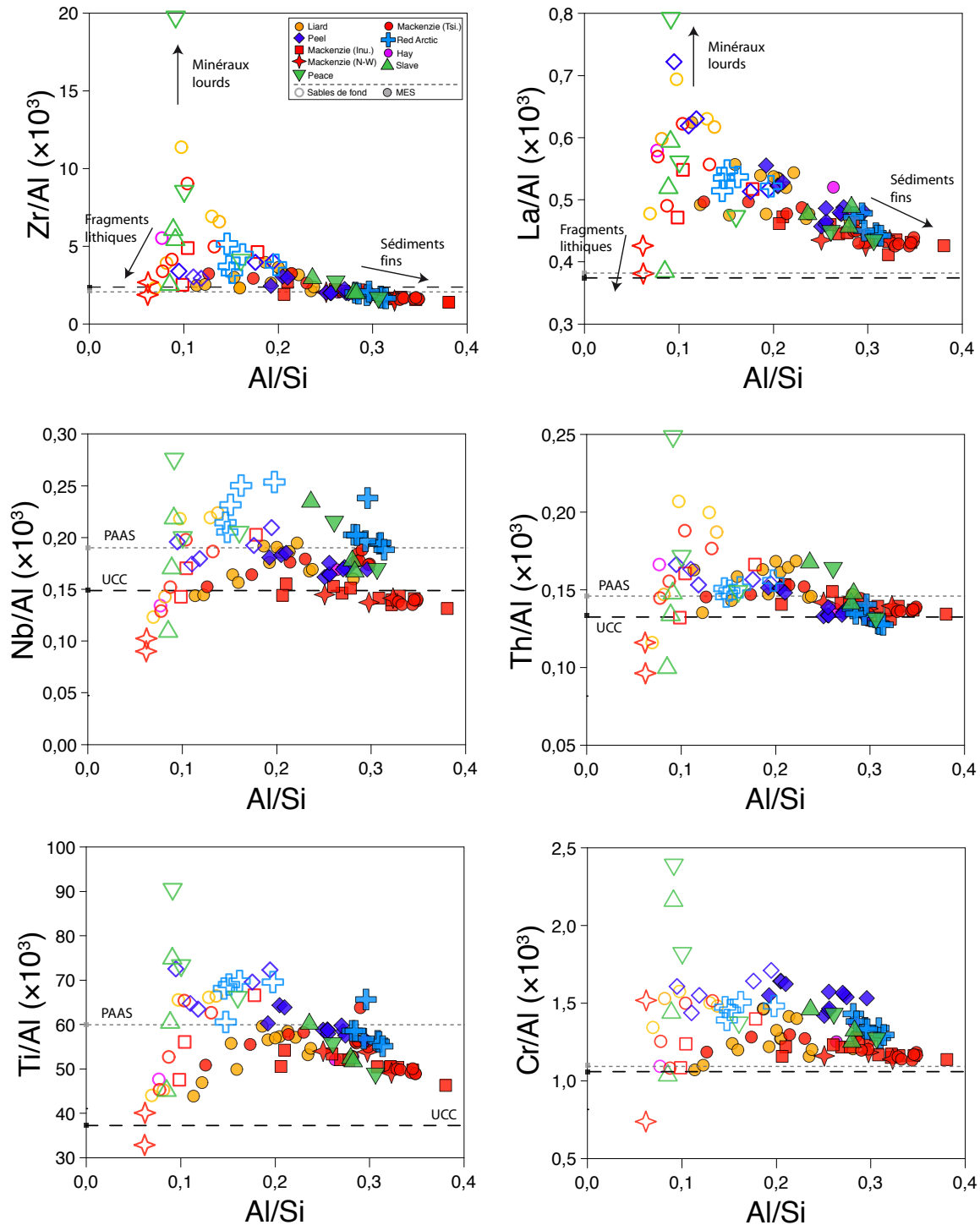


FIGURE 7.7 – Variabilité des concentrations d'éléments insolubles normalisés aux concentrations en Al en fonction du rapport Al/Si. Le lanthane est représentatif de l'ensemble des terres rares. Sont représentés aussi la valeur de l'UCC et du PAAS pour chaque élément.

Les éléments insolubles

Contrairement aux sédiments de l'Amazonie, ces éléments ne définissent pas de corrélation bien définies avec le rapport Al/Si (Fig. 7.7). En effet, les sédiments grossiers présentent une forte variabilité des rapports normalisés à l'aluminium par rapport aux sédiments plus fins. Certains échantillons de sables sont très enrichis en ces éléments (notamment en Zr) dont la raison est probablement la présence de minéraux lourds (zircons, monazite, allanite etc...). La présence de minéraux lourds enrichis en ces éléments dans les bedloads a été observée dans d'autres systèmes fluviaux par de nombreuses études (Potter, 1978; Vital et al., 1999; Garzanti et al., 2010; Garçon et al., 2011). Certains échantillons grossiers (notamment ceux du Mackenzie à Norman wells) ne montrent pas d'enrichissement, voire sont appauvris par rapport aux sédiments fins. On peut faire l'hypothèse que ces échantillons contiennent peu ou pas de minéraux lourds et que leur composition chimique est plutôt contrôlée par la nature des fragments lithiques et des minéraux primaires contenus dans les sédiments grossiers.

A contrario, dans les sédiments fins il y a une homogénéisation des valeurs des rapports d'éléments normalisés à l'Al ($Al/Si > 0,3$). Cette homogénéisation traduit l'absence de minéraux lourds dans la phase fine des sédiments où ces éléments sont portés par les minéraux argileux (Taylor and McLennan, 1985; Condie, 1991). Les valeurs des rapports Th/Al, Zr/Al et REE/Al dans les sédiments fins sont identiques pour l'ensemble des tributaires. A l'inverse, pour les éléments Cr, Ti et Nb, on constate que les rivières Peel et Red Arctic (qui ont la particularité par rapport aux autres tributaires de drainer presque exclusivement des roches sédimentaires) ont des rapports Cr/Al, Ti/Al et Nb/Al dans les sédiments fins plus élevés que les autres tributaires.

En résumé, la variabilité des rapports d'éléments insolubles/Al peut s'expliquer par un mélange entre trois composants qui sont (i) un pôle fin argileux de composition relativement homogène pour les différentes rivières (ii) un pôle grossier très enrichi en ces éléments (notamment en Zr et Hf) par rapport à l'aluminium et contenant une proportion importante de minéraux lourds accessoires et (iii) un pôle grossier légèrement appauvri en ces éléments par rapport aux sédiments fins et ne contenant peu ou pas de minéraux lourds.

Les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore

Les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore sont des éléments habituellement mobiles lors des processus d'altération (Nesbitt et al., 1980; Gaillardet et al., 2003).

Ils n'ont qu'un seul état d'oxydation dans les conditions dites "naturelles", et ne sont peu ou pas contenus dans les minéraux lourds (Vital et al., 1999; Garçon et al., 2011). Dans la suite nous effectuons deux types de comparaisons : (i) une comparaison entre les différents éléments alcalins et alcalino-terreux pour une rivière donnée. Ceci afin de définir le comportement de ces différents éléments lors du tri granulométrique dans le bassin du Mackenzie. (ii) Une comparaison entre les différentes rivières pour un élément donné afin de dégager les spécificités de chaque système fluvial.

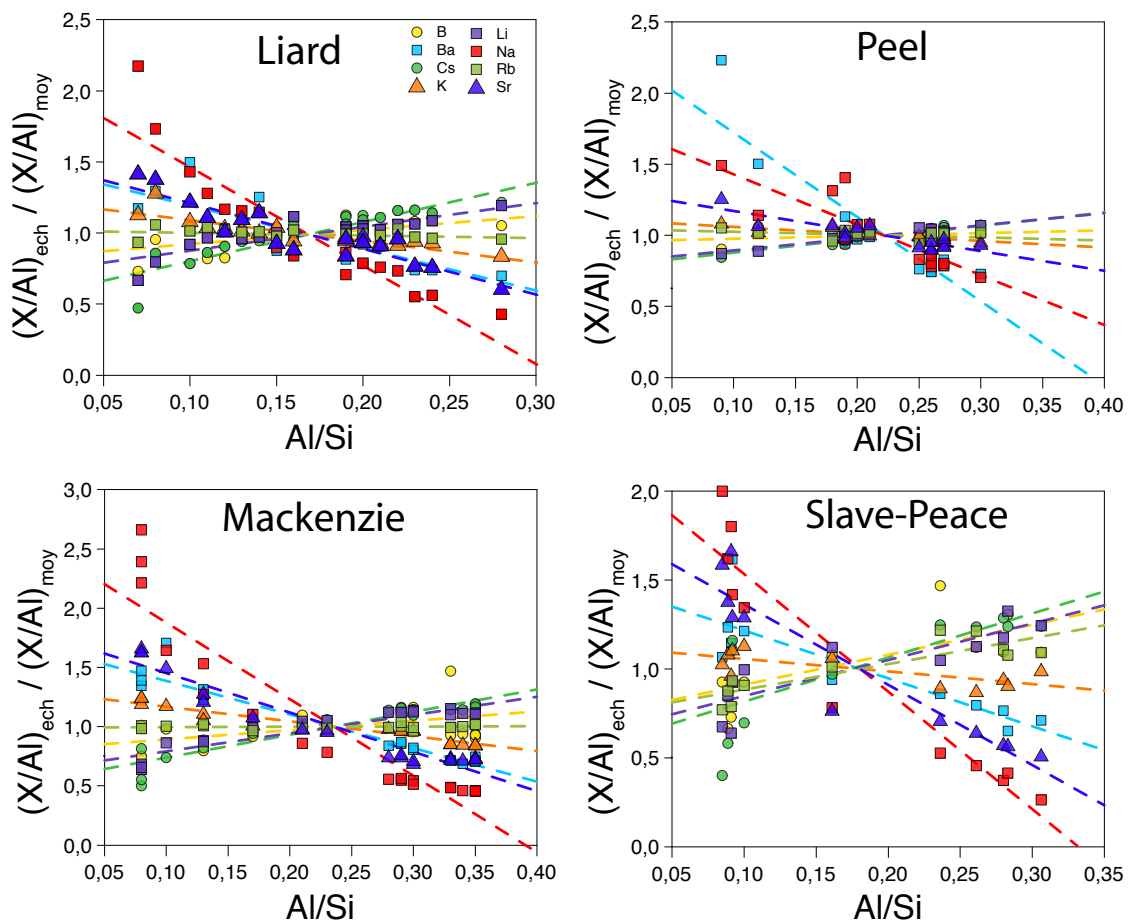


FIGURE 7.8 – Diagrammes "papillon" de double normalisation des éléments alcalins et B, Sr et Ba normalisés à l'Aluminium en fonction du rapport Al/Si pour quatre rivières représentatives du bassin du fleuve Mackenzie. Les concentrations sont normalisées une première fois à l'aluminium puis une seconde fois à la moyenne de tous les échantillon afin de représenter l'ensemble des éléments sur un même diagramme. Bien que dans ce genre de diagramme, les mélanges définissent des hyperboles, nous avons tracé des droite de régression à titre indicatif simplement pour faire ressortir les différences entre les éléments.

La variabilité des rapports normalisés à l'aluminium des éléments alcalins (Li, Na, K, Rb, Sr), alcalino terreux (Sr et Ba) et du bore en fonction du rapport Al/Si est représentée dans un "diagramme papillon" (Fig. 7.8) similaire à ceux de Bouchez et al. (2011a) de la Fig. (7.6). Ce type de diagramme permet de comparer la distribution des différents éléments pour une rivière donnée. Les éléments Ca et Mg se sont pas représentés car ils ne définissent aucune tendance significative avec le rapport Al/Si puisque ces éléments sont en partie portés par les carbonates. Il serait nécessaire de faire des attaques ménagées (à l'acide acétique par exemple) pour dissoudre la fraction carbonatée des sédiments et déterminer les concentrations en Ca, Mg (et Sr) uniquement dans la phase silicatée des sédiments.

Les éléments alcalins, excepté le Rb, ont des rapports normalisés à l'Al qui co-varient avec le rapport Al/Si (Fig. 7.8) ce qui montre comme l'a suggéré Bouchez et al. (2011a) que la variabilité des concentrations des éléments alcalins dans les sédiments de rivières n'est pas contrôlée uniquement par la dilution par le quartz. Quelles que soient les rivières étudiées, les éléments Cs, Li et B sont systématiquement enrichis dans les sédiments fins par rapport aux grossiers tandis que les éléments Na, K, Ba et Sr sont eux appauvris dans les phases fines par rapport aux grossières. La valeur du rapport Rb/Al est constante sur toute la gamme de variation des Al/Si (Fig. 7.8) sauf pour les rivières Peace-Slave (que nous avons ici regroupées ensemble) où il est enrichi dans la fraction fine. De manière générale, le Rb est systématiquement très bien corrélé à l'aluminium dans les sédiments du Mackenzie. L'ordre d'enrichissement/appauvrissement des éléments dans la phase fine des sédiments par rapport aux grossiers (qui correspond ici à la pente des droites de corrélation avec Al/Si) est toujours le même. Pour les éléments alcalins, cet ordre est le même que dans les rivières amazoniennes et correspond, des plus enrichis aux plus appauvris dans la phase fine à : $Cs > Li > Rb > K > Na$. Ceci montre que le comportement des éléments alcalins lors du tri granulométrique est le même dans ces deux systèmes pourtant très différents géologiquement et géomorphologiquement et donc semble être une caractéristique globale. Les rivières Red Arctic (non montrée ici) et Peel présentent deux caractéristiques originales par rapport aux autres systèmes : d'une part le barium est plus appauvri que le Sr et le Na contrairement aux autres rivières et d'autre part, les éléments Cs et Li ont le même degré d'enrichissement dans la phase fine alors que dans les autres rivières, le Cs est systématiquement plus enrichi que Li dans la phase fine.

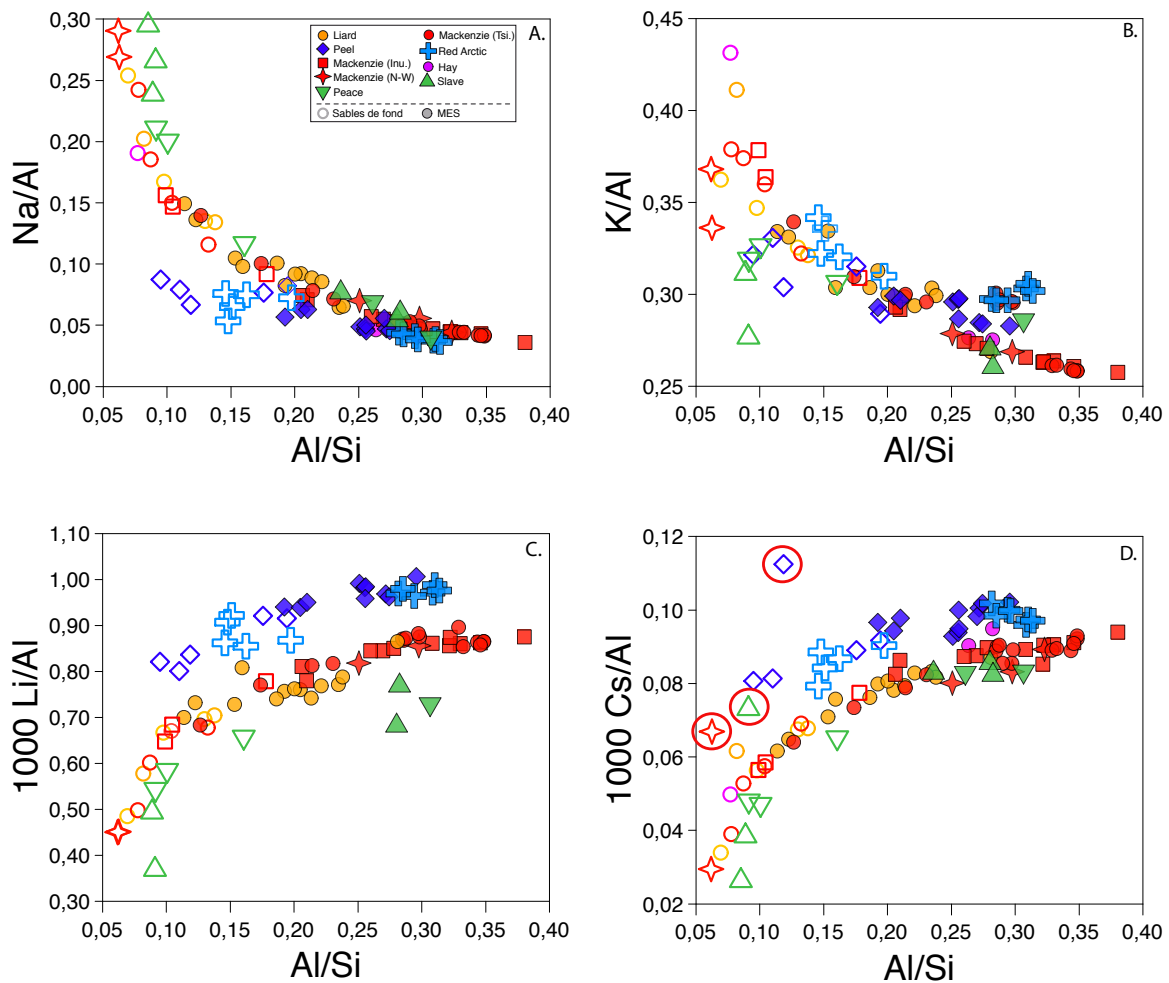


FIGURE 7.9 – Variabilité des concentrations des éléments alcalins (Li, Na, K, Cs) normalisées à l'aluminium pour l'ensemble des tributaires étudiés en fonction du rapport Al/Si. Certains échantillons ayant des rapports Cs/Al qui sortent complètement des tendances ont été entourés en rouge. Les raisons pour lesquelles ces échantillons sortent des tendances peuvent être dues à des artefacts analytiques ou bien à la présence de phases très particulières riches en Cs dans ces échantillons.

Si l'on compare maintenant la variabilité du rapport X/Al d'un élément donné entre les différents tributaires du Mackenzie, on peut voir que les rivières définissent généralement des tendances de formes hyperboliques dont les extremums, qui correspondent aux pôles fins et grossiers de chaque rivière ont des compositions chimiques très différentes (Fig. 7.9 7.10). Sur toute la gamme granulométrique de leurs sédiments, les rivières Peel et Red Arctic sont plus enrichies en Li, Cs, B et Ba et plus appauvries en Na et Sr que les autres rivières. A l'inverse, les sédiments des rivières Peace et Slave sont les plus enrichies en Na et les plus appauvries en Li, Cs et Ba. Les rivières Liard et Mackenzie définissent des tendances communes (bien que les sédiments du Mackenzie soient globalement plus fins que ceux de la Liard) intermédiaires entre les autres tributaires.

S'agissant du rubidium, toutes les rivières exceptée la Peace et la Slave ont un rapport Rb/Al constant et compris entre $1,40 \cdot 10^{-3}$ et $1,55 \cdot 10^{-3}$ quelque soit le rapport Al/Si (Fig. 7.10). A contrario les sables des rivières Slave et Peace ont un rapport Rb/Al de $0,95-1,20 \cdot 10^{-3}$, bien plus inférieur à celui les autres rivières.

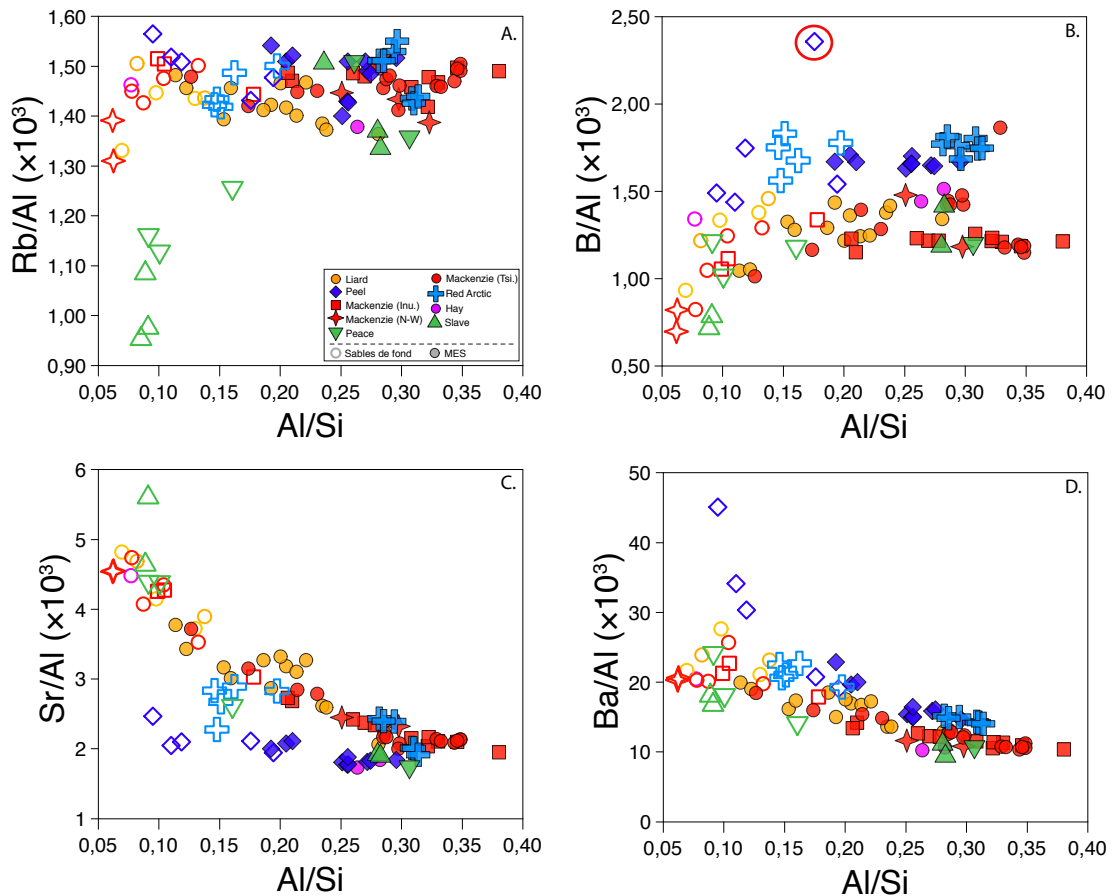


FIGURE 7.10 – Concentrations des éléments Rb, Sr, Ba et B normalisées à l'aluminium en fonction du rapport Al/Si

En résumé, les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore sont fortement fractionnés par le tri sédimentaire (à l'exception du Rb) dans la rivière. Leurs abondances relatives dans les phases fines et grossières sont similaires à celles décrites par Bouchez et al. (2011a) pour l'Amazone. Si l'on se réfère aux éléments Na, K, Ba et Sr, les sédiments grossiers sont moins appauvris en ces éléments et ont donc un degré d'altération plus faible que les sédiments fins. A contrario, les éléments Li et B qui sont aussi des éléments habituellement solubles, y compris dans le Mackenzie, sont quant à eux enrichis dans les sédiments fins par rapport aux sédiments grossiers. Ceci constitue un paradoxe intéressant qui trouve son explication dans le fait que ces éléments sont sans doute hérités d'un enrichissement dans les roches sources dont sont issus les sédiments. Cela sera discuté dans la section 4.2.

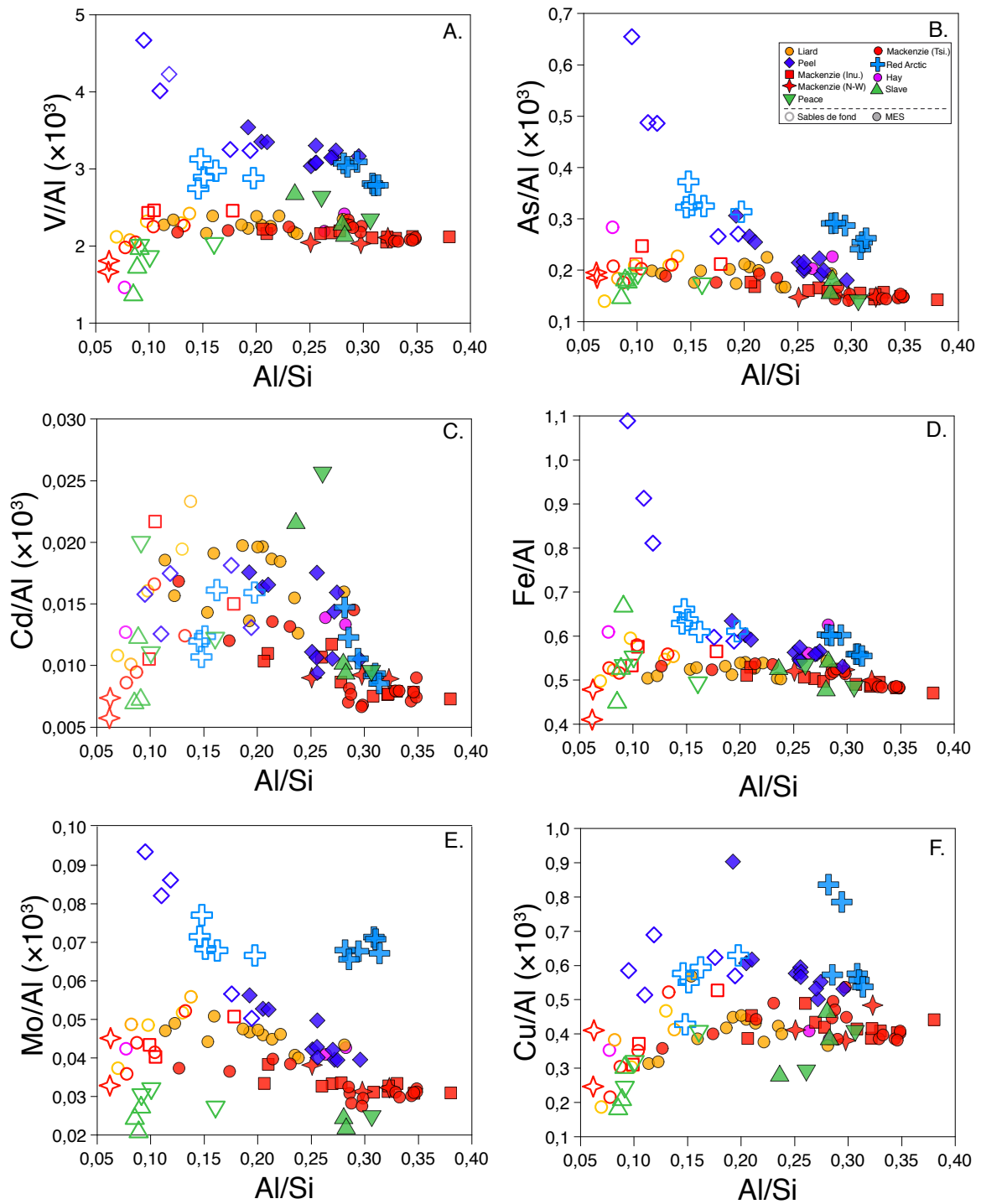


FIGURE 7.11 – Variabilité des concentrations éléments V, As, Cd, Fe, Mo et Cu normalisés à l'aluminium en fonction du rapport Al/Si.

Les éléments associés aux black shales

Nous avons choisi de distinguer ce groupe d'élément car les sédiments des rivières du Mackenzie sont relativement riches en certains métaux de transitions et éléments sensibles aux conditions d'oxydo-reductions habituellement très concentrés dans les black shales. Sur la Fig. (7.11) sont comparés pour chaque élément, les rapports élémentaires dans les différentes rivières. Si l'on excepte la rivière Peel, les rapports normalisés à l'Al de ce groupe d'éléments ne varient pas de manière importante en fonction de la granulométrie. Toutefois, les bedloads apparaissent tout de même légèrement appauvris en V, Fe et Cu notamment par rapport aux sédiments fins. Pour la rivière Peel et dans une moindre mesure la rivière Red Arctic, les éléments V, As, P, Cu, Fe, Sb sont systématiquement très enrichis dans les sables par rapport aux autres rivières et aux sédiments fins. Enfin, une particularité de la rivière Red Arctic est son enrichissement important en molybdène dans les fines par rapport aux autres rivières. Si l'on met de côté la rivière Peel, ces éléments ne sont donc que faiblement triés dans les sédiments du Mackenzie par rapport aux éléments alcalins notamment. La rivière Peel et dans une moindre mesure la rivière Red Arctic quant à elles sont caractérisées par des enrichissements très importants en ces éléments dans les sédiments grossiers par rapport aux sédiments fins et aux autres rivières.

7.4.2 Influence de la lithologie et mise en évidence de l'hétérogénéité de la croûte du bassin du Mackenzie

Pour estimer la quantité d'éléments solubles perdus lors des processus d'altération actuels (pédogenèse) à partir de la composition chimique des sédiments, il est nécessaire de connaître la composition chimique de la croûte soumise à altération. Une caractéristique importante des grands bassins est la diversité géologique et géochimique des roches mères comparativement par exemple aux petits bassins monolithologiques (Louvati and Allègre, 1997; Gaillardet et al., 1999). A priori, ceci rend difficile l'estimation d'une composition chimique moyenne des roches du bassin. Néanmoins, la taille importante des grands bassins a aussi un avantage puisque ces derniers intègrent et moyennent cette diversité géochimique pour s'affranchir des hétérogénéités locales afin de ne faire ressortir que les types de roches importants (roches ignées, roches sédimentaires ou métamorphiques).

Chapitre 7. Géochimie des sédiments du bassin du fleuve Mackenzie et implications sur les processus d'altération chimique et de recyclage sédimentaire

Shales	Na/Al	K/Al	Li/Al	Cs/Al	Rb/Al	B/Al	Al/Si	N
PAAS ^a	0.089	0.31	0.75	0.06	1.60	1.00	0.34	23
NASC ^b	0.100	0.33	-	0.06	1.40	-	0.29	40
Shales Condie ^c	0.086	0.34	-	-	1.72	-	0.32	>100
Shales Ronov ^d	0.075	0.36	0.95	-	-	-	-	6804
Shales Hu et Gao ^e	0.070	0.37	0.62	0.11	1.90	1.07	0.31	21
Shales Liard basin ^f	0.051	0.30	-	0.10	1.44	-	0.28	50
Roches sedim. Ronov ^g	0.115	0.29	-	-	-	-	0.28	
Roches sedim. Condie ^h	0.089	0.34	-	-	1.71	-	0.26	

TABLE 7.1 – Rapports chimiques moyens de la littérature pour les éléments Na, K, Li, B, Cs, Rb et Si dans les shales. La colonne "N" correspond au nombre d'échantillons analysés dans chacune des études.

^aComposition moyenne du "Post Archean Australian Shale" issues des études de Nance and Taylor (1976), Taylor and McLennan (1985) et McLennan (2001).

^bComposition moyenne du "North American Shale Composite" issue des études de Gromet et al. (1984) et Condie (1993).

^cComposition moyenne des shales post-archéens de l'étude de Condie (1993).

^dComposition moyenne des shales phanérozoïque des études de Ronov (1982) et Ronov and Yaroshevsky (1976) rapportées par Holland (1984).

^eComposition moyenne des shales de l'étude de Hu and Gao (2008).

^fComposition moyenne des shales situés dans le bassin de la rivière Liard de l'étude de Ross and Bustin (2009).

^gComposition moyenne des roches sédimentaires correspondant à un mélange de 31% de grés et 69% de shales des études de Ronov (1982) et Ronov and Yaroshevsky (1976) rapportées par Holland (1984).

^hComposition moyenne des roches sédimentaires correspondant à un mélange de 16% de grés et 84% de shales de l'étude de Condie (1993).

Quelles sont les méthodes possibles pour estimer la composition de la croûte d'un bassin versant ?

Dans de précédentes études sur les systèmes fluviaux, la composition chimique de la croûte continentale de chaque bassin avant altération a été estimée selon plusieurs méthodes différentes :

1. Dans la première méthode, Gaillardet et al. (1999) utilisent la composition chimique moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC) telle que définie par Taylor and McLennan (1985) et considèrent qu'elle est représentative de la composition chimique de chaque bassin avant altération. Ceci part de l'hypothèse que la grande taille des bassins versants intègre une diversité de roche équivalente à la croûte totale. Néanmoins, cette même étude conclut à partir d'un bilan géochimique à l'état stationnaire, que la composition chimique de l'UCC n'est peut être pas représentative de la croûte échantillonnée par les grands systèmes fluviaux. En effet, la croûte continen-

talé échantillonné par les grands fleuves pourrait contenir un composant sédimentaire recyclé déjà appauvri en éléments solubles par de précédents cycles d'altération.

2. La seconde approche est celle suivie par Galy and France-Lanord (2001) et Lupker et al. (2012) pour le bassin du Gange. Ils subdivisent la croûte continentale du Gange en plusieurs composants géographiquement et géochimiquement distincts et utilisent une large base de donnée d'échantillons de roche mères de chaque zone pour caractériser la composition chimique moyenne des différents composants. La contribution des différents composants au bilan d'érosion est déterminée à partir de la composition isotopique en Sr-Nd des sédiments transporté car ces différentes zones ont des signatures en Sr-Nd distinctes.

3. Enfin, une troisième méthode différente est utilisée par Louvat and Allègre (1997, 1998) et Louvat et al. (2008) pour des petits bassins versants constitués uniquement de roches volcaniques plus ou moins différenciées. Dans ces études, la proportion de roches différenciées (par rapport aux basaltes) présente dans chaque bassin est déterminée à partir des rapports d'éléments insolubles (non fractionnés par l'altération et marqueurs de la cristallisation fractionnée) dans les matières en suspension. En effet, certains éléments insolubles ont des concentrations très différentes dans les roches différenciées et les basaltes ce qui permet quantitativement de les discriminer.

Dans la suite de cette partie, nous montrons que l'étude des sédiments grossiers des différents tributaires et les rapports d'éléments insolubles dans les sédiments fins permettent de caractériser la composition de la croûte continentale de chacun des tributaires du Mackenzie. La méthodologie développée ici s'inspire des trois méthodes décrites précédemment.

Les sédiments grossiers comme intégrateurs des roches du bassin

Les sables de fond et de berges sont généralement les échantillons les plus grossiers des sédiments de fleuve. Bien que la composition pétrologique des échantillons du Mackenzie n'ait pas été observée ici, les études de Potter (1978) et Franzinelli and Potter (1983) ont montré qu'en dehors des grains de quartz qui sont majoritaires, les sables de grand fleuves sont composés principalement de fragments lithiques de roches peu ou pas altérés et dans une moindre mesure de feldspaths. Ceci est cohérent avec les observations précédentes selon lesquelles le pôle grossier des sédiments des rivières du Mackenzie est moins altéré que le pôle fin du point de vue des éléments Na, K, Ba et Sr. A l'inverse, il a été montré par de nombreuses études que les sédiments fins sont

appauvris en éléments solubles par le cycle d'altération moderne (Nesbitt et al., 1980; Louvat and Allègre, 1997, 1998).

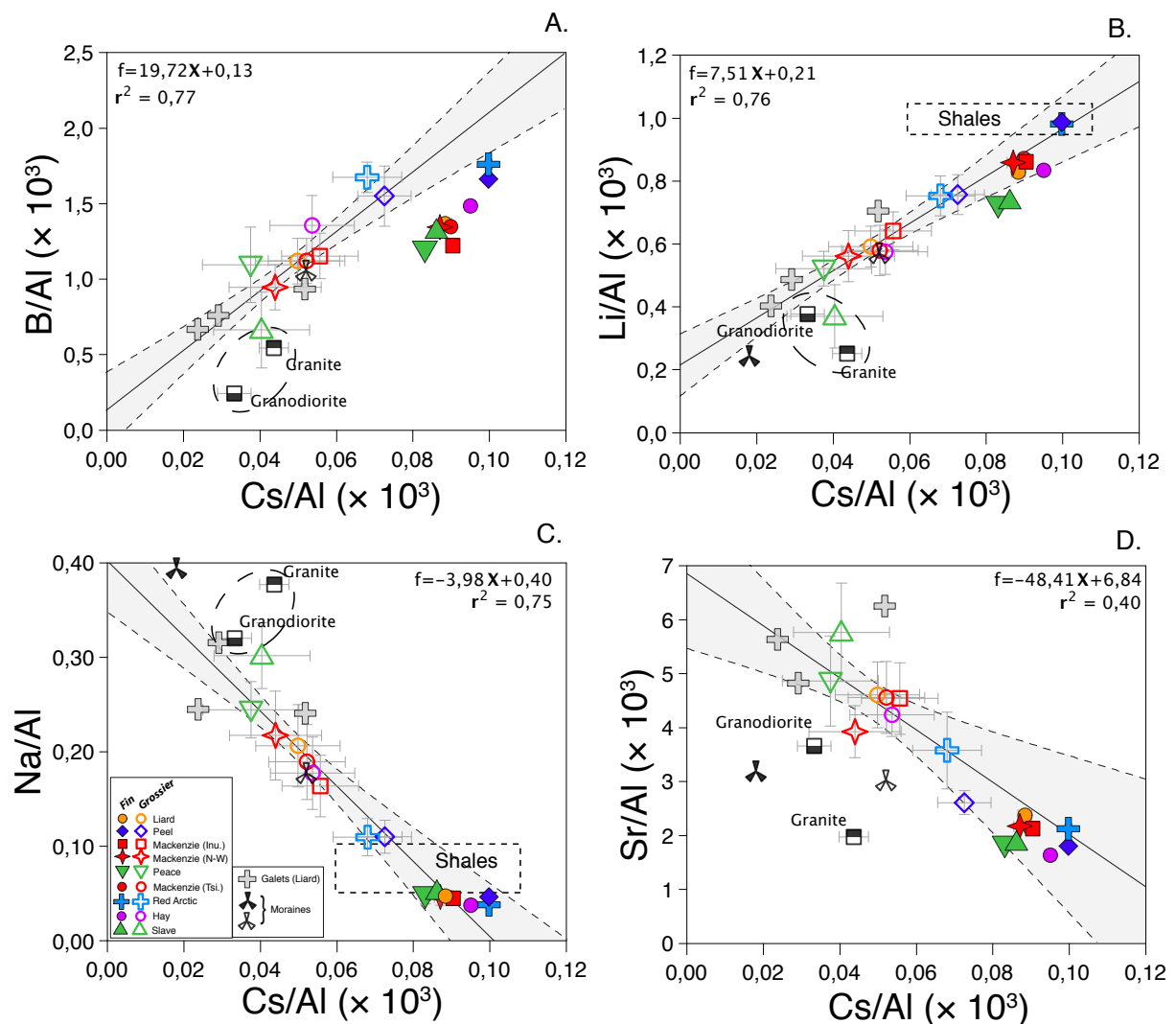


FIGURE 7.12 – Représentation des rapports d'éléments alcalins et du bore des composants grossiers et fins des rivières définis précédemment. Sont représentés aussi trois échantillons de galets de la rivière Liard, deux échantillons de moraines prélevés dans le bassin du fleuve Mackenzie et les valeurs moyennes des granites et granodiorites compilées à partir de la base de donnée Georoc (2000).

De fait, si les sables de rivières sont le pur produit de l'érosion mécanique des roches (sans altération), alors ils intègrent et moyennent la variabilité des lithologies de chaque bassin. Deux remarques importantes s'imposent alors :

- Les sables résultent de l'érosion mécanique des particules grossières provenant des sols et/ou de l'érosion des escarpements de roches à nue. Cela exige des temps de résidence dans les sols "courts" sinon les particules grossières seraient altérées. Ces temps de résidence courts n'empêchent toutefois pas certains minéraux dont la ci-

nétiq ue d'altération est rapide de disparaître. L'altération de ces phases minérales ayant une cinétique d'altération rapide peut diminuer légèrement les concentrations en éléments soluble dans les sables sans toutefois modifier de manière significative la composition chimique de la roche originelle.

- En supposant que les sédiments grossiers ne soient pas altérés, la composition chimique des sables d'une rivière donnée n'est pas pour autant égale à la composition chimique moyenne des roches du bassin puisque une majeure partie des sédiments est transportée sous forme de suspensions. Par contre, si différents bassins versants échantillonnent les mêmes lithologies (comme c'est le cas dans le Mackenzie) dans des proportions différentes, alors les sables de différents tributaires peuvent définir des tendances de mélanges entre les différents pôles lithologiques dans les diagrammes géochimiques. Ces tendances peuvent être utilisées pour estimer la composition chimique moyenne des principales roches contribuant au bilan d'érosion et d'altération.

Les tendances lithologiques définies par les sédiments grossiers

Dans cette section nous étudions la variabilité des rapports d'éléments alcalins et du bore dans les sédiments grossiers des différentes tributaires pour déterminer les pôles de mélange lithologiques.

Sur la Fig. (7.12), sont représentées les concentrations en B, Li, Na, Sr et Cs (normalisées à l'aluminium) des phases fines et grossières des tributaires principaux du Mackenzie. Sont représentés aussi trois échantillons de galets (qui peuvent être considérés aussi comme un bon intégrateur de la variabilité géologique du bassin) de la rivière Liard ainsi que deux échantillons de moraines et farines glaciaires du bassin. Enfin sont représentés aussi les concentrations moyennes des roches granitiques et granodioritiques compilées à partir de la base de données Georoc (2000). Dans ces diagrammes, les rapports Li/Al, B/Al, Cs/Al, Na/Al et Sr/Al du pôle grossier sont corrélés entre eux. Les échantillons de galets ainsi que les moraines se disposent sur les même tendances. Les sables des rivières Peel et Red Arctic sont systématiquement plus enrichis en Cs-Li-B et appauvris en Na et Sr comparativement aux autres rivières. Les conditions d'altération actuelle n'étant pas différentes entre les différents tributaires étudiés (Millot et al., 2003), nous proposons que l'appauvrissement en sodium des sédiments grossiers des rivières Peel et Red Arctic par rapport aux autres rivières est hérité des roches mères plutôt que le résultat de l'altération actuelle. Ainsi, les tendances observées peuvent

s'interpréter comme des tendances de mélange binaire entre :

1. Un composant recyclé appauvri en Na et Sr par de précédents cycles d'altération et enrichi en Cs, Li et B. Ce pôle recyclé a une composition chimique proche de celle des shales. En effet, la valeur du rapport Na/Al moyen des compilations de données de shales de la littérature va de 0,07 à 0,10 selon les estimations (Table 7.1). Pour le Li, la base de donnée la plus complète est celle de Ronov and Korzina (1970) reportée dans Holland (1984) et qui donne un rapport Li/Al moyen de $0,95 \cdot 10^{-3}$ (Table 7.1). Concernant le Cs et le B, bien que plusieurs études aient rapporté des enrichissements en Cs et en B dans les roches sédimentaires par rapport aux roches ignées, il existe très peu de données dans la littérature. Pour les rapports Cs/Al, les valeurs moyennes rapportées vont de 0,06 à 0,11. La limite haute de ces estimations est compatible avec la valeur du pôle recyclée définie par les droites de mélanges des échantillons grossiers. Concernant le strontium, les sédiments du Mackenzie contiennent 10-15% de carbonates donc une partie du Sr n'est pas contenu dans les minéraux silicatés. Comme nous l'avons dit précédemment, il faudra dans la suite de ce travail déterminer les concentrations en Sr uniquement dans la phase silicatée en faisant des attaques ménagées, ce que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de faire.

2. Un composant primaire plus riche en Na-Sr et appauvri en Li-B-Cs par rapport au composant recyclé. Ce composant a une signature géochimique proche de celles des roches ignées de composition granitique comme on peut le voir à partir des valeurs moyennes de granite et granodiorites reportées sur la Fig. (7.12). Toutefois, nous pouvons remarquer que les compositions chimiques moyennes des granites et granodiorites sont très légèrement décalées par rapport aux droites de mélanges des sédiments grossiers. Notamment, les rapports Cs/Al moyen des granites et granodiorites sont légèrement plus élevé que le pôle des tendances de mélange. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce décalage : (i) les minéraux les plus fragiles du pôle granitiques que sont les biotites ou les minéraux traces calciques (Oliva et al., 2004; Fletcher et al., 2006; Buss et al., 2008) ont été en partie dissous par l'altération. Si ces phases ont un rapport Cs/Al élevé par exemple, alors le résidu d'altération du granite (une sorte d'arène granitique ayant perdu les phyllosilicates) aura un rapport Cs/Al plus faible que celui du granite ou de la granodiorite. (ii) Les compositions chimiques moyennes des granites et granodiorite sont des moyennes globales et il est fortement possible que les roches granitiques du Mackenzie aient une signature moyenne légèrement différente de la moyenne globale. Qu'elle qu'en soit la raison, cela ne change pas l'information de premier ordre que la croûte continentale du bassin du Mackenzie contient un composant

sédimentaire recyclé appauvri en éléments solubles par de précédents cycles d'altération. Ceci est en bon accord avec les conclusions de l'étude des isotopes du Li dans les sables de rivières (voir chapitre 3).

Pour les éléments Rb et K, les sables ne définissent pas de droites de mélange uniques contrairement aux autres éléments. Le rapport Rb/Al des sables varie peu avec le rapport Cs/Al excepté pour la rivière Slave dont les rapports Rb/Al et K/Al sont plus faible que pour les autres rivières. Ces différences peuvent s'expliquer par une source différente de roches ignées dans ce bassin. En effet, contrairement aux éléments discutés précédemment (B, Li, Na, Sr et Cs), les rapports Rb/Al et K/Al des granites et granodiorites sont assez différents et il n'y a donc pas un pôle "roches felsique" de composition homogène pour les rapports Rb/Al et K/Al. Les sables des rivières Slave et Peace ont une composition presque purement granodioritique tandis que les sables des autres rivières sont constituées des deux types de roches. Toutefois cette différence pourrait aussi être le résultat d'un fractionnement minéralogique avec un enrichissement/appauvrissement en feldspath alcalin dans les sables. Sont représentés aussi sur la Fig. (7.13) le champs des valeurs de shales moyennes compilées de la littérature (Table 7.1). Comme pour les éléments précédents, les composants grossiers des rivières Peel et Red Arctic ont une composition chimique plus proche de celle du pôle recyclé que les autres rivières.

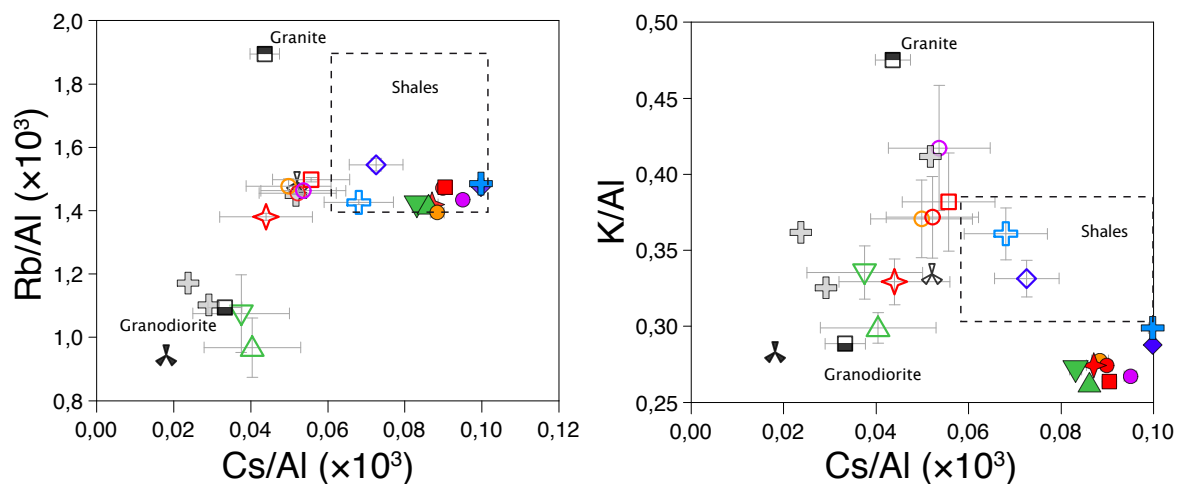


FIGURE 7.13 – Rapports élémentaires Rb/Al, K/Al et Cs/Al des pôles grossiers et fins des sédiments du Mackenzie. Les champs en pointillés sont définis à partir des données de la table (7.1).

Les composants fins des différentes rivières ont des valeurs de Cs/Al supérieures à celles des sédiments grossiers et se disposent généralement légèrement en dessous des corrélations définies par les sédiments grossiers. Nous discuterons la signification

des rapports chimiques des composants fins en lien avec l'altération chimique dans la section 4.3.

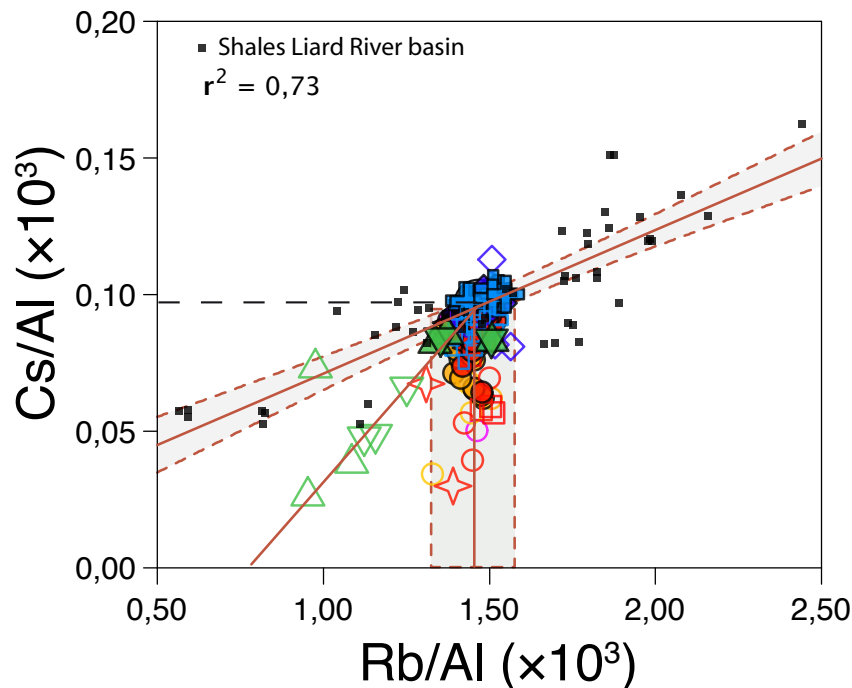


FIGURE 7.14 – Variabilité des rapports Rb/Al en fonction du rapport Cs/Al des sédiments du bassin du Mackenzie et des shales du bassin de la Liard de Ross and Bustin (2009). Est représenté aussi la droite de régression ($r^2 = 0,73$) définie par les données de shales de Ross and Bustin (2009). L'intersection entre cette droite et la tendance des sédiments de fleuve définit à la composition les rapports Cs/Al et Rb/Al moyen des shales du bassin du Mackenzie.

Comparaison avec les données de composition chimique des roches du bassin du Mackenzie

Contrairement aux études sur le bassin du Gange - Brahmapoutre par exemple (Galy and France-Lanord, 2001; Lupker et al., 2012), nous ne disposons pas d'une base de données importante de composition chimique de roches du bassin permettant de calculer la composition chimique des différentes unités géologiques. Seuls les études de Garzzone et al. (1997); Ross and Bustin (2009) reportent des compositions chimiques de roches sédimentaires du bassin du Mackenzie. Toutefois la base de donnée de Ross and Bustin (2009) des shales d'âge dévonien-carbonifère est toute de même conséquente et donne quelques contraintes intéressantes sur la composition chimique du pôle recyclé du bassin du Mackenzie. La Fig. (7.14) reporte la variabilité des rapports Cs/Al et Rb/Al des shales d'âge dévonien du bassin de la Liard ainsi que les compositions chimiques des sédiments des rivières du Mackenzie. Nous utilisons ici les éléments Cs, Al et Rb car ils

peuvent être considérés ici comme des éléments insolubles (Fig. 7.4). Ces deux rapports d'éléments sont donc peu influencés par les processus d'altération. Il est intéressant de constater que les tendances des différents tributaires recourent la tendance des shales pour des valeurs de Cs/Al et Rb/Al égales respectivement environ à $0,0975 \times 10^{-3}$ et $1,49 \times 10^{-3}$. Ces deux valeurs sont dans la gamme de variation des moyennes mondiales de shales de la littérature (Table 7.1). Ceci confirme que le pôle sédimentaire recyclé est enrichi en césium par rapport aux roches ignées. Cette valeur est identique à celle du pôle fin des rivières Peel et Red Arctic ce qui montre que les particules fines de ces deux rivières dérivent uniquement d'un pôle sédimentaire recyclé. Le césium apparaît donc ici clairement comme un traceur de l'érosion des roches sédimentaires. Ce point est discuté plus en détail dans la section suivante.

L'utilisation du rapport Cs/Al comme traceur de source

Comme nous l'avons vu précédemment, les composants grossiers de chaque rivière définissent des tendances lithologiques pour certains éléments (Cs, Na, Li, B). Les éléments Cs et Al ont des concentrations dissoutes très faibles et donc peuvent être considérés comme très insolubles dans le bassin du Mackenzie. Bien qu'il n'existe que peu d'études sur le comportement du Cs lors de l'altération et de données de concentrations en Cs dans les roches sédimentaires, il est admis que cet élément a une très forte affinité vis à vis des minéraux argileux auxquels il s'absorbe souvent de manière irréversible (Sawhney, 1972; Cermers et al., 1988). Le Cs initialement présent dans un minéral est donc complètement transféré dans les produits secondaires lors de l'altération de ce minéral (Nesbitt et al., 1980). Au premier ordre, le rapport Cs/Al d'une roche n'est donc pas modifié par l'altération et peut être considéré comme conservatif. De plus, le Cs est enrichi dans les shales par rapport aux roches ignées et à la croûte continentale supérieure moyenne (Plank and Langmuir, 1998; McLennan, 2001; Hu and Gao, 2008). De fait, dans le bassin du Mackenzie, le rapport Cs/Al peut être utilisé pour discriminer les composants sédimentaires et granitiques, et donc comme un traceur de source (au même titre que les isotopes radiogéniques comme le Sr et Nd par exemple) à condition que les éléments Cs et Al ne soient pas redistribués entre différentes phases par les processus d'altération. En effet, si le Cs adsorbé à la surface des particules fines qui dérivent des roches ignées, s'échange avec le Cs issu des roches ignées, alors le signal de source sera partiellement effacé. Le Cs étant généralement incorporé/adsorbé de manière irréversible, il faut des changements de conditions de pH ou de force ionique

importantes pour le désorber. Ceci a peu de chance de se produire lors du transport dans la rivière où le pH est généralement supérieur à 5 mais pourrait avoir lieu par exemple dans les plaines d'inondations si des conditions de faibles pH se développent. Il existe à priori peu de zones de ce type dans le bassin du fleuve Mackenzie. Nous faisons donc ici l'hypothèse que le rapport Cs/Al d'une particule trace sa roche source (sédimentaire ou ignée) et n'est pas modifié par les processus d'échanges au cours du transport. Il convient de noter que cette hypothèse n'est peut être pas être valide dans d'autres systèmes fluviaux.

Caractérisation du composant black shales

De la même manière que pour les éléments alcalins et le bore, les rapports d'éléments métalliques ou éléments sensibles au redox dans les sédiments grossiers définissent des corrélations pour les éléments Ni, As, Zn, Mo, V, Sb, U, Fe (Fig. 7.15). Les sédiments fins de leur côté se disposent soit sur les tendances des grossières (Zn, Cu) ou plus généralement sous les tendances définies par les grossières (Ni, Mo, As, Fe, U, Sb). A l'extrémité des tendances correspondant aux faibles rapports X/Al (Fig. 7.15), se disposent les échantillons de galets, les roches granitique moyenne et le PAAS (hexagone gris sur la Fig. 7.15). Nous avons aussi placé sur ces diagrammes les sédiments (MES + Sables) de l'Amazone qui sont appauvris en ces éléments par rapport au Mackenzie. Ainsi, tous les sédiments du Mackenzie sont enrichis en ces éléments à des degrés divers par rapport aux différents pôles silicatés définis précédemment. On voit donc que contrairement aux éléments alcalins et alcalino-terreux, la distribution des ces éléments métalliques et sensibles au redox n'est pas explicable par un mélange entre des roches granitiques et des shales.

L'autre extrémité des tendances (Fig. 7.15) correspond à un pôle très enrichis en ces éléments et est matérialisé par le composant grossier de la rivière Peel, enrichi en ces éléments d'un facteur cinq. De fait, ces tendances peuvent être interprétées comme des tendances de mélange binaire entre un pôle de silicates non enrichis en ces éléments et un pôle très enrichi en ces éléments et correspondant aux black shales riches en matière organique et sulfures. Cela est cohérent avec la présence d'importants affleurements de black shales d'âge dévonien et néoprotérozoïque qui affleurent dans le bassin du Mackenzie (Reeder et al., 1972; Huh et al., 2004), notamment dans le bassin de la rivière Peel (Lacelle et al., 2007). Les black shales présentent des enrichissements importants en éléments traces métalliques et éléments sensibles aux conditions d'oxydo-réduction

tandis que d'autres familles d'éléments comme les éléments alcalins ne présentent pas d'enrichissement particuliers en ces éléments par rapports aux shales dits "normaux".

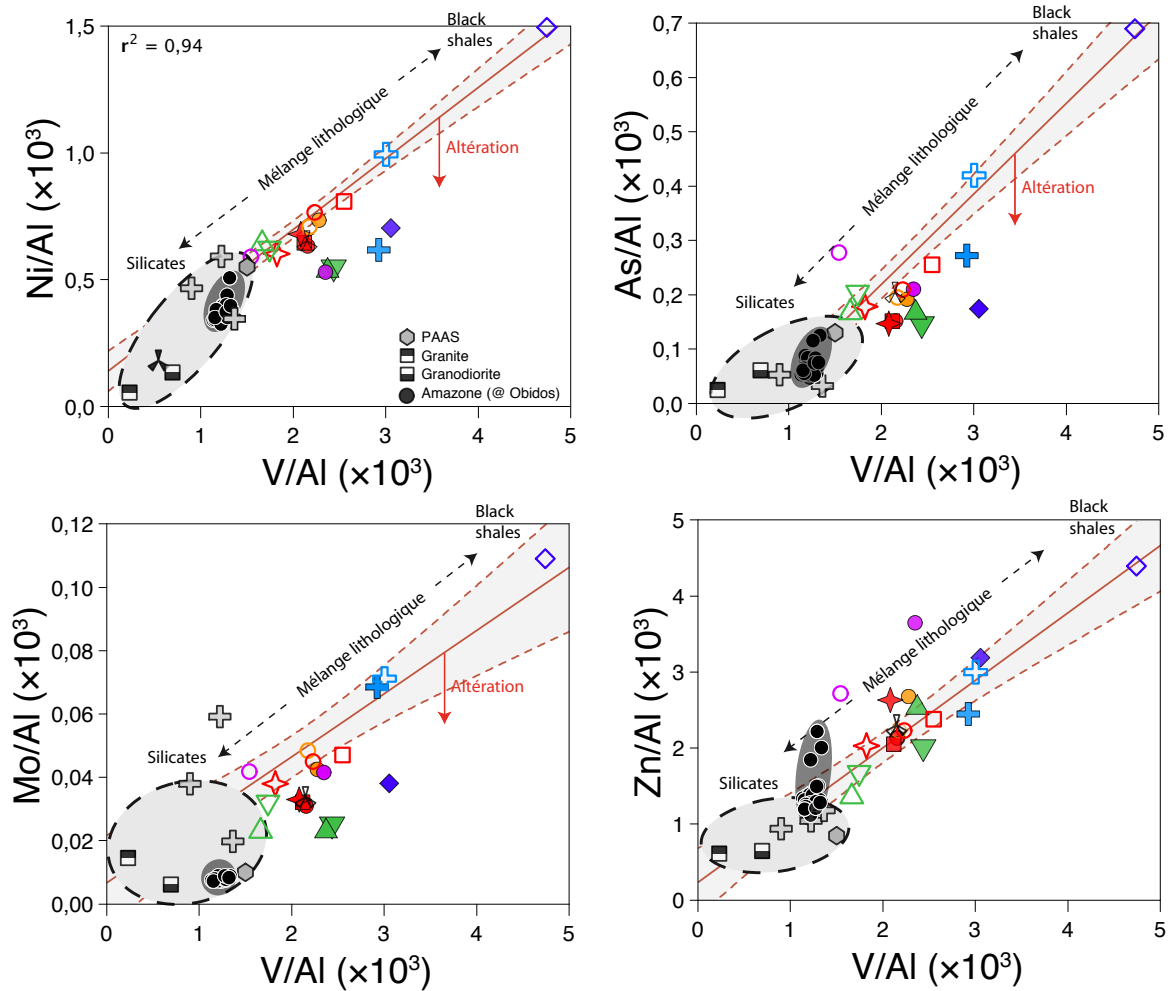


FIGURE 7.15 – Rapports élémentaires Ni/Al, As/Al, Mo/Al et Zn/Al en fonction du rapport V/Al. Sont représentés aussi la composition chimique moyenne du PAAS et les sédiments de l'Amazone à l'embouchure dont les données proviennent de Bouchez et al. (2011a). Les tendances représentées en rouges correspondent à la regression linéaires des échantillons grossiers uniquement. L'enveloppe correspond à l'incertitude à 1σ. Les cercles gris dont le contour est en pointillé définissent un pôle de silicates "normaux" c'est à dire n'ayant pas d'enrichissement particulier en ces éléments

	UCC	PAAS	Granite	Granodiorite	Moyenne Granitoides
Al	80287	100059	73352	82256	77804 ± 4452
B	47	100	40	20	30 ± 10
Ca	29946	9292	10224	24282	17253 ± 7029
Ce	64	80	62	53	57 ± 4.6
Cr	85	110	9	28	18.5 ± 9.5
Cs	4.6	6.0	3.2	2.7	3.0 ± 0.2
Dy	3.50	4.68	4.15	2.75	3.45 ± 0.70
Er	2.30	2.85	2.40	1.55	1.975 ± 0.425
Eu	0.88	1.08	0.74	1	0.87 ± 0.13
Fe	34901	45451	15260	28000	21630 ± 6370
Ga	17	20	18	18	18 ± 0.0
Gd	3.80	4.66	4.28	3.58	3.93 ± 0.35
Ge	1.60	1.60	1.40	1.23	1.315 ± 0.085
Ho	0.80	0.99	0.84	0.6	0.72 ± 0.12
K	28142	30830	34860	23738	29299 ± 5561
La	30	38	30	26	28 ± 2.0
Li	35	75	18.50	31	24.75 ± 6.25
Lu	0.32	0.43	0.40	0.29	0.345 ± 0.055
Mg	13267	13266	2520	9060	5790 ± 3270
Na	28858	8903	27676	26344	27010 ± 666
Nd	26	34	26	21	24 ± 2.3
Pb	17	20	18	15	16 ± 1.3
Pr	7.1	8.8	7.4	5.4	6.4 ± 1.0
Rb	112	160	139	90	115 ± 24
Si	307993	293067	313040	288100	300570 ± 12470
Sm	4.50	5.55	5.00	4.1	4.55 ± 0.45
Sr	350	200	145	301	223 ± 78
Tb	0.64	0.77	0.76	0.55	0.655 ± 0.105
Th	11	15	14	9	12 ± 2.4
Ti	2997	5995	1500	2940	2220 ± 720
Tm	0.33	0.41	0.40	0.26	0.33 ± 0.07
Y	22	27	27	18	23 ± 4.5
Yb	2.20	2.82	2.50	1.65	2.075 ± 0.425

TABLE 7.2 – Moyenne des concentrations en éléments majeurs et traces dans différents type de roches mères. Les données de granites et granodiorites sont issues de la base de donnée Georoc (moyennes calculées sur environ 5000 échantillons).

Les rapports d'éléments insolubles dans les sédiments fins

Comme nous l'avons vu précédemment, les sédiments grossiers sont constitués d'une faible proportion de minéraux lourds qui concentrent de manière importante certains éléments insolubles. Il apparaît donc difficile d'utiliser les concentrations de ces éléments dans les sédiments grossiers pour caractériser leur provenance. A l'inverse, la composition chimique des sédiments fins ne semble pas influencée par la présence de ces minéraux lourds (Fig. 7.7). Les rapports d'éléments insolubles non fractionnés par les processus d'altération peuvent donc être utilisés pour tracer la source des sédiments comme cela est classiquement fait pour les roches sédimentaires fines (Taylor and McLennan, 1985) ou les sédiments de terrains volcaniques (Louvat and Allègre, 1997, 1998; Louvat et al., 2008).

Nous avons vu que, malgré l'existence d'une diversité importante des compositions chimique de shales, les sables de rivières tendent vers un pôle unique de shales du point de vue des éléments alcalins, alcalino-terreux et du bore (Fig.7.12). En ce qui concerne les éléments insolubles, les spectre d'abondance des sédiments fins des différentes rivières normalisés au PAAS ou à celui de la moyenne des shales dévonien-carbonifère du bassin de la Liard de Ross and Bustin (2009) sont représentés en Fig. (7.16). Les éléments Nb et Ta ne sont pas représentés car leur gamme de variation de concentrations dans les roches granitiques est très importante. Les éléments Zr et Hf ne sont pas représentés non plus car ils sont tellement concentrés dans les minéraux que par effet de bilan ils sont appauvris dans les sédiments fins. Deux observations principales peuvent être dégagées de ces deux figures :

1. d'une part, le spectre de distribution des sédiments fins des différentes rivières est très similaire à celui du PAAS, et encore plus à celui des shales du Mackenzie. Cela est particulièrement visible pour les éléments Cr, Ti, Cs, Pb et Eu qui ont des abondances très différentes dans les shales et dans les roches granitiques. On peut donc en déduire que, contrairement aux sédiments grossiers, les sédiments fins des rivières étudiées proviennent majoritairement des roches sédimentaires et non des roches ignées. Dans le détail, des petites différences existent pour les éléments Cr, Cs, Li, Pb et certaines terres rares par rapport au PAAS.

2. Toutes les rivières définissent globalement le même spectre de distribution des éléments ce qui tend à suggérer que la composition chimique moyenne du pôle sédimentaire des différents tributaires du Mackenzie est homogène et représentative de l'ensemble du bassin du Mackenzie.

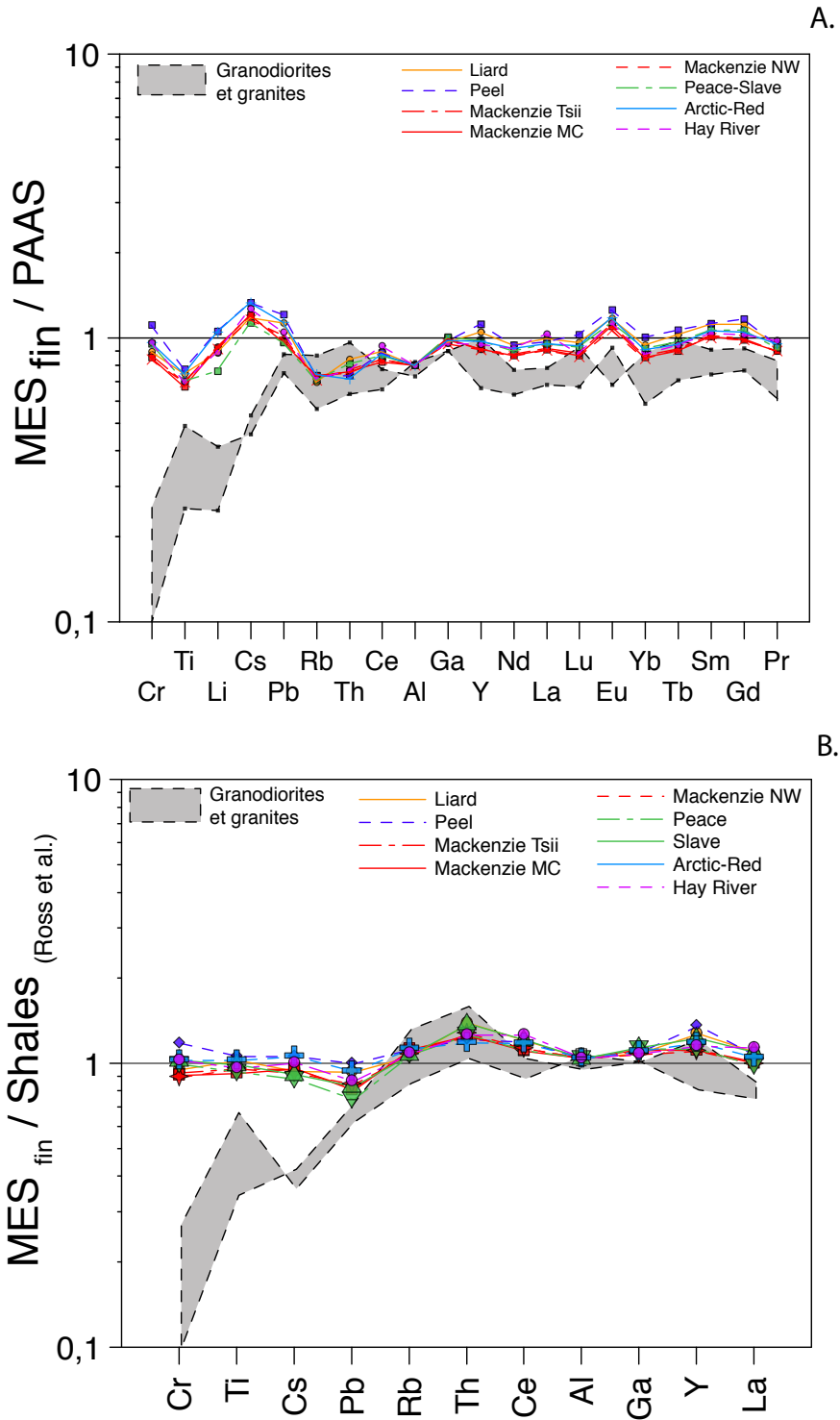


FIGURE 7.16 – A. Spectre d'éléments insolubles (sauf le Li) des composants fins de chaque rivière normalisés à A. la valeur moyenne de du PAAS et B. La valeur moyenne des shales du bassin de la Liard de la compilation de Ross and Bustin (2009) (n = 50). Sont représentées en gris la composition chimique moyenne des roches granitiques issues de la base de donnée Georoc (les limites supérieures et inférieures correspondent aux granodiorite et granites). Les éléments sont classés de la gauche vers la droite dans l'ordre d'enrichissement dans les shales par rapport aux granites.

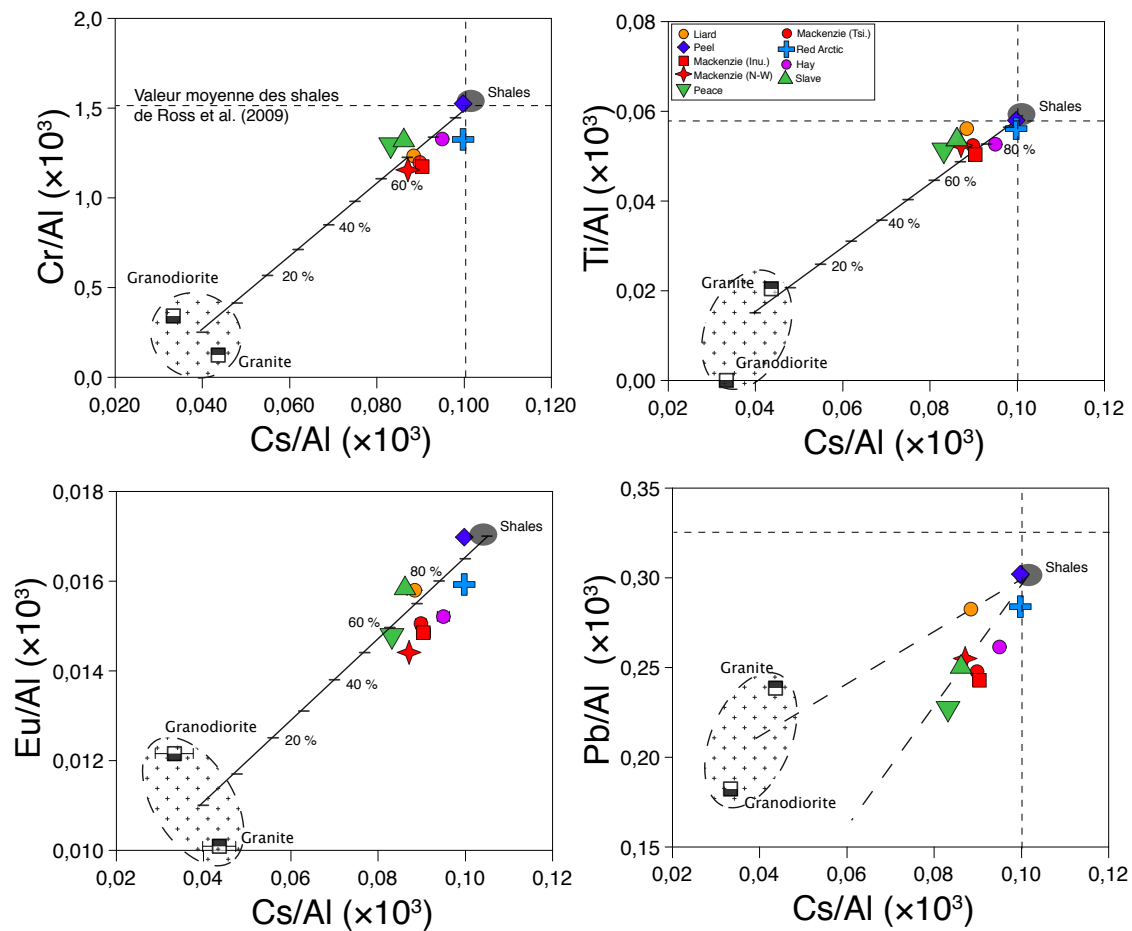


FIGURE 7.17 – Rapports Cr/Al, Ti/Al, Pb/Al et Eu/Al en fonction du rapport Cs/Al des composants fins de chaque rivières. Ces rapports d'éléments sont ceux qui discriminent le mieux les roches granitiques et les roches sédimentaires du Mackenzie d'après la Fig. (7.16). Les droites en trait pleins sont les droites de mélange théoriques entre le pôle ignée et le pôle sédimentaire dont la composition moyenne ici est considérée comme étant égale à celle des sédiments fin de la rivière Peel.

Une des raisons à cela est peut être liée au fait que tous les tributaires principaux recoupent et s'écoulent perpendiculairement à l'orientation (globalement nord-sud) des séries sédimentaires de la cordillère nord américaine et des plaines. Au premier ordre, tous les tributaires principaux étudiés drainent les mêmes roches sédimentaires. Il est tout de même possible au second ordre, que la contribution relative des différentes unités géologiques soit différente d'un bassin à l'autre. Ainsi, d'après la carte géologique du Canada, la contribution des sédiments d'âge jurassique-crétacé que constituent les sédiments des plaines est probablement plus faible dans les bassins de la Peel et la Red Arctic alors que la contribution des séries proterozoïque (windermere) contenant beaucoup de niveaux de black shales est plus importante dans ces bassins. Une étude de la composition isotopiques du Sr et du Nd des sédiments en relation avec celle des

roches sédimentaire permettrait de mieux préciser cette hypothèse (Garzzone et al., 1997).

Les sédiments fins de la rivière Peel sont systématiquement les plus enrichis en éléments insolubles par rapport aux autres rivières. De plus, les sédiments grossiers de la Peel ont une composition proche de celle des shales pour les éléments alcalins (voir Fig. 7.12). Enfin, la valeur du rapport Cs/Al du pôle fin de la Peel ($0,1 \times 10^{-3}$) est similaire à la valeur définie précédemment correspondant à l'intersection entre la tendance des shales et celles des rivières. Pour toutes ces raisons, nous pouvons donc considérer au premier ordre la composition chimique du pôle fin de la rivière Peel comme représentatif du pôle sédimentaire recyclé dans tout le bassin du Mackenzie. On peut dès lors interpréter le décalage vertical entre les spectres des différentes rivières sur la Fig. (7.17) comme résultant du mélange avec des particules fines issues des roches granitiques. Cela apparaît d'autant plus clairement sur la Fig. (7.17) pour les éléments Cs, Cr, Ti, Eu et (dans une moindre mesure) Pb qui discriminent bien les deux sources de sédiments dans le bassin. On peut voir que la contribution des roches ignées au pôle fin est au maximum de 20 à 40% pour les sédiments des rivières Slave et Peace.

En résumé, en combinant : (i) l'étude de la variabilité des rapports chimiques des éléments alcalins et du bore dans les sédiments grossiers (ii) l'étude des éléments insolubles dans les sédiments fins (iii) les concentrations géochimiques moyennes de la littérature des lithologies représentatives dans le bassin du Mackenzie et (iv) les informations sur la géologie du bassin, nous caractérisons les différents composants lithologiques du bassin du Mackenzie (roches granitiques, shales et black shales) et leur contribution relative dans les sédiments fins et grossiers. Il apparaît ainsi que la source des sédiments grossiers est principalement d'origine ignée pour les rivières Slave, Liard et Mackenzie et sédimentaire pour les rivières Peel et Red Arctic. Par contre, les sédiments fins proviennent majoritairement (pour les rivières Mackenzie, Liard et Slave) ou exclusivement (rivières Peel et Red Arctic) des roches sédimentaires recyclées du bassin. Cela permet d'expliquer le paradoxe de l'enrichissement en Cs, B et Li (qui sont pour les deux derniers des éléments solubles) dans les sédiments du Mackenzie par la présence d'un composant sédimentaire recyclé appauvri en Na et enrichi en Cs, B et Li dans la croûte continentale du Mackenzie et confirme donc l'hypothèse de Gaillardet et al. (1999). Enfin, l'enrichissement en certains métaux de transition et éléments sensibles au redox s'explique par la présence d'affleurements de black shales, notamment dans le bassin de la rivière Peel.

7.4.3 Influence de l'altération chimique

Nous avons montré comment caractériser la variabilité chimique des sédiments héritée de la lithologie, nous allons pouvoir désormais tenter de quantifier la perte en éléments solubles des sédiments par altération chimique. Pour ce faire, une méthode graphique proposée à l'origine par Gaillardet et al. (1995) consiste à calculer la perte en élément soluble des sédiments en comparant la concentration d'un élément soluble dans les sédiments à sa concentration dans la croûte continentale supérieure soumise à l'érosion. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment, une partie de l'appauvrissement/enrichissement en élément solubles des sédiments est hérité du recyclage des roches sédimentaires et non du cycle d'altération actuel. Nous proposons donc ici de tenir compte de ce recyclage afin de quantifier l'appauvrissement en éléments solubles résultant uniquement du cycle d'altération contemporain. Dans la suite nous nous focalisons uniquement sur les éléments solubles contenus dans les silicates (Na, Li, K et B).

L'appauvrissement en éléments solubles dans les sédiments fins résultant du cycle d'altération actuel

Sur les Fig. (7.12) et (7.13), l'altération des particules devrait se traduire par une diminution des rapports Li/Al, B/Al, Na/Al et K/Al sans changement du rapport Cs/Al puisque nous faisons l'hypothèse ici que ce rapport n'est pas modifié par les processus d'altération. En l'absence d'altération, les MES fins devraient à contrario se disposer sur les droites de mélanges entre shales et roches granitiques. On peut donc interpréter le décalage vertical vers le bas des pôles fins par rapport aux droites de mélange lithologiques comme reflétant la mise en solution des éléments solubles lors de l'altération.

Il apparaît qualitativement que les rapports Li/Al des sédiments sont, dans les incertitudes, similaires à ceux de la tendance lithologique sauf pour les rivières Peace, Slave et Hay qui montrent une perte de Li (Fig. 7.12). De la même manière, les rapports Na/Al des sédiments ne sont pas distincts de la tendance lithologique. Néanmoins, compte tenu des incertitudes importantes sur cette tendance et des faibles concentrations en Na dans le pôle recyclé, cela ne signifie pas nécessairement que les particules n'ont pas perdu de Na, mais plutôt que l'estimation de la perte de Na des sédiments fins est entachée d'une incertitude importante. En comparaison, toutes les rivières montrent des appauvrissements en bore plus ou moins importants par rapport à la tendance lithologique ce qui montre qu'il y a eu dissolution de bore par altération. Pour ce qui est

du potassium, les sédiments fins ont des rapports K/Al plus faibles que le champs des compositions définis par les shales et les roches ignées (Fig. 7.13). Cela indique aussi qu'il y a eu une perte de potassium par altération. Enfin, les faibles concentrations en Rb dans la phase dissoute et l'homogénéité du rapport Rb/Al dans les sédiments (si l'on excepte la rivière Slave) suggère que la perte de Rb par altération est restée très limitée voire nulle.

Méthode graphique de détermination des intensités d'altération du pôle fin

Pour quantifier de manière plus précise cette perte en élément soluble, on peut de définir en suivant Gaillardet et al. (1999), la notation $(S^*/Al)_{fin}$ qui correspond au rapport élémentaire $(S/Al)_{fin}$ que devraient avoir les sédiments fins en l'absence d'altération (où "S" réfère ici à un élément soluble). C'est à dire ici le rapport $(S/Al)_{fin}$ sur la tendance de roches mères correspondant au Cs/Al des sédiments fins (Fig. 7.18). L'appauvrissement en élément soluble de la fraction fine, que l'on appellera "indice d'altération des sédiments fins", se définit de la manière suivante :

$$\alpha_S^{fin} = \left(\frac{S}{Al} \right)_{fin} / \left(\frac{S^*}{Al} \right)_{fin} \quad (7.1)$$

et par ailleurs la roche mère peut être décomposée en un composant ignée et un composant sédimentaire. :

$$\left(\frac{S^*}{Al} \right)_{fin} = \left(\frac{S}{Al} \right)_{sha} \times \alpha_{Al}^{sha} + \left(\frac{S}{Al} \right)_{ign} \times (1 - \alpha_{Al}^{sha}) \quad (7.2)$$

Avec $(S/Al)_{sha}$ et $(S/Al)_{ign}$ les rapports élémentaires des pôles shales et ignées, que l'on contraint à partir des tendances lithologiques et des valeurs de la littérature. Le terme α_{Al}^{sha} correspond à la proportion d'aluminium dans les particules fines qui provient des roches sédimentaires. Un exemple de la détermination graphique des valeurs de $(S^*/Al)_{fin}$ et de α_S^{fin} pour les éléments Li et K est montré sur la Fig. (7.18). La même méthodologie est appliquée aux éléments sodium et bore.

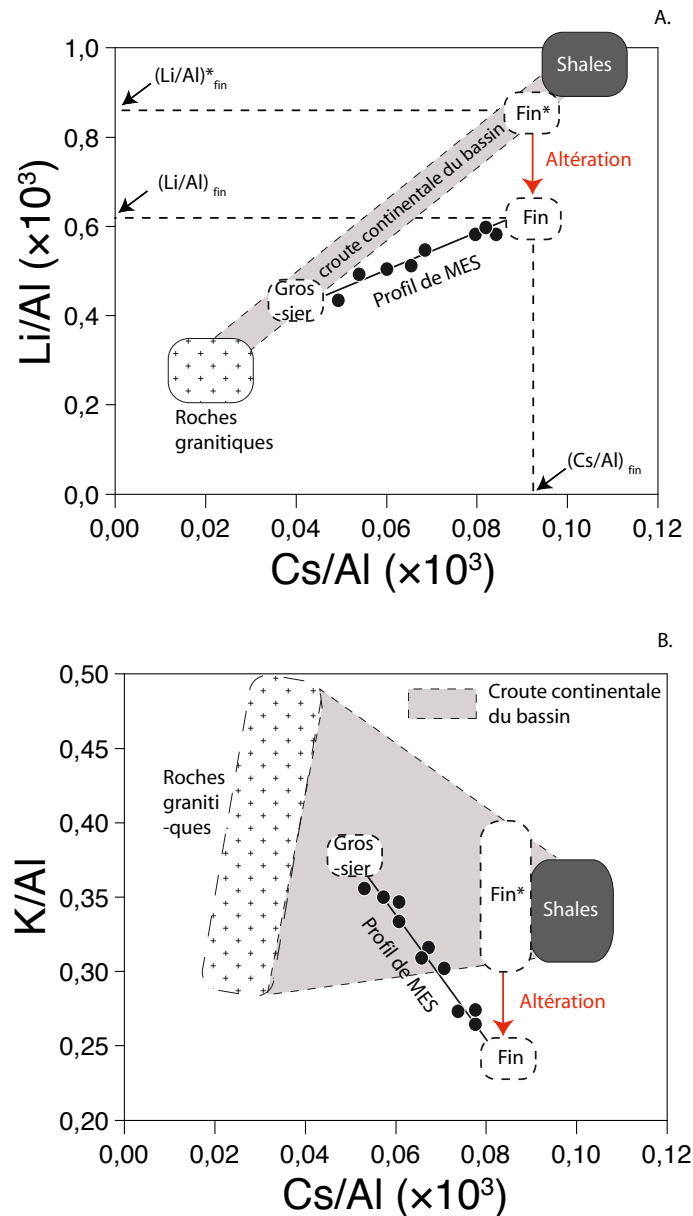


FIGURE 7.18 – Diagrammes schématiques représentant les rapports Li/Al et K/Al en fonction du rapport Cs/Al des profils de MES et des sables. La croûte continentale de chaque bassin correspond au mélange entre des shales et des roches granitiques (bande grisée). Le rapport $(S^*/Al)_{fin}$ est simplement la projection du rapport $(Cs/Al)_{fin}$ sur la tendance des roches mères. Pour le potassium, compte tenu de la variabilité importante de la composition du composant ignée, l'incertitude sur la valeur du $(S^*/Al)_{fin}$ est importante.

L'erreur associée à la détermination graphique de α_S^{fin} correspond à la propagation des incertitudes sur les valeurs de $(S/Al)_{fin}$ et $(Cs/Al)_{fin}$ et les incertitudes sur la composition des pôles de mélange lithologiques. En prenant l'exemple de la rivière Liard, les rapports $(X/Al)_{fin}$ et $(X^*/Al)_{fin}$ normalisés au rapport (X/Al) de l'UCC sont représentés dans la Fig. (7.19). Les éléments insolubles n'étant pas affectés par l'altération, les

valeurs de $(I/Al)_{fin}$ et $(I^*/Al)_{fin}$ sont identiques (avec "I" pour les éléments insolubles). On peut remarquer par contre que le rapport $(Na^*/Al)_{fin}$ est plus faible que celui de l'UCC ce qui montre encore une fois que les intensités d'altération calculées à partir de la composition de l'UCC surestiment l'appauvrissement en éléments solubles des sédiments fins du Mackenzie. L'ensemble des valeurs de α_S^{fin} sont reportées dans le tableau (7.3).

Les indices d'altération des sédiments fins sont les plus faibles (perte la plus importante en éléments solubles) pour le sodium et les plus élevés pour le Li (faible appauvrissement en Li par altération). Le bore et le potassium ont des indices d'altération intermédiaire avec un appauvrissement légèrement plus prononcé pour le bore. La comparaison entre les différentes rivières montre que les sédiments fins des rivières Peel et Red Arctic sont les moins appauvris en éléments solubles et les rivières Peace et Slave les plus appauvries. La meilleure corrélation obtenue entre les indices d'altération des différents éléments est pour le bore et le potassium ($r^2 = 0,60$) et le sodium et le bore ($r^2 = 0,59$). Par rapport aux données de la littérature, les sédiments fins du Mackenzie sont moins appauvris en sodium et potassium que les rivières Congolaises et les rivières de plaines Amazoniennes (Gaillardet et al., 1995, 1997) ou que les rivières des Açores et de Java (Louvat, 1997), mais plus appauvris que les rivières islandaises et de la Réunion (Louvat, 1997) ou que le Gange (Lupker et al., 2012).

Rivières	(Na*/Al) _{fin}	α_{Na}^{fin}	(K*/Al) _{fin}	α_K^{fin}	(B*/Al) _{fin}	α_B^{fin}	(Li*/Al) _{fin}	α_{Li}^{fin}
Liard	0.14	± 0.34	0.20	± 0.81	1.86	± 0.74	0.14	± 0.95
Peel	0.08	± 0.61	0.25	± 0.85	2.10	± 0.79	0.16	± 1.02
Mackenzie Tsii	0.14	± 0.32	0.19	± 0.77	1.90	± 0.71	0.13	± 0.98
Mackenzie MC	0.14	± 0.32	0.19	± 0.74	1.90	± 0.64	0.12	± 0.97
Mackenzie NW	0.14	± 0.33	0.20	± 0.77	1.84	± 0.73	0.14	± 0.99
Peace	0.18	± 0.26	0.16	± 0.83	1.77	± 0.67	0.11	± 0.86
Slave	0.18	± 0.29	0.17	± 0.80	1.82	± 0.72	0.11	± 0.86
Arctic-Red	0.08	± 0.51	0.25	± 0.88	2.10	± 0.84	0.16	± 1.02
Hay River	0.09	± 0.45	0.27	± 0.79	2.00	± 0.74	0.13	± 0.90

TABLE 7.3 – Table des valeurs de (X/Al)* et des indices d'altérations des éléments Na, K, B, Li dans les sédiments fins des rivières du Mackenzie.

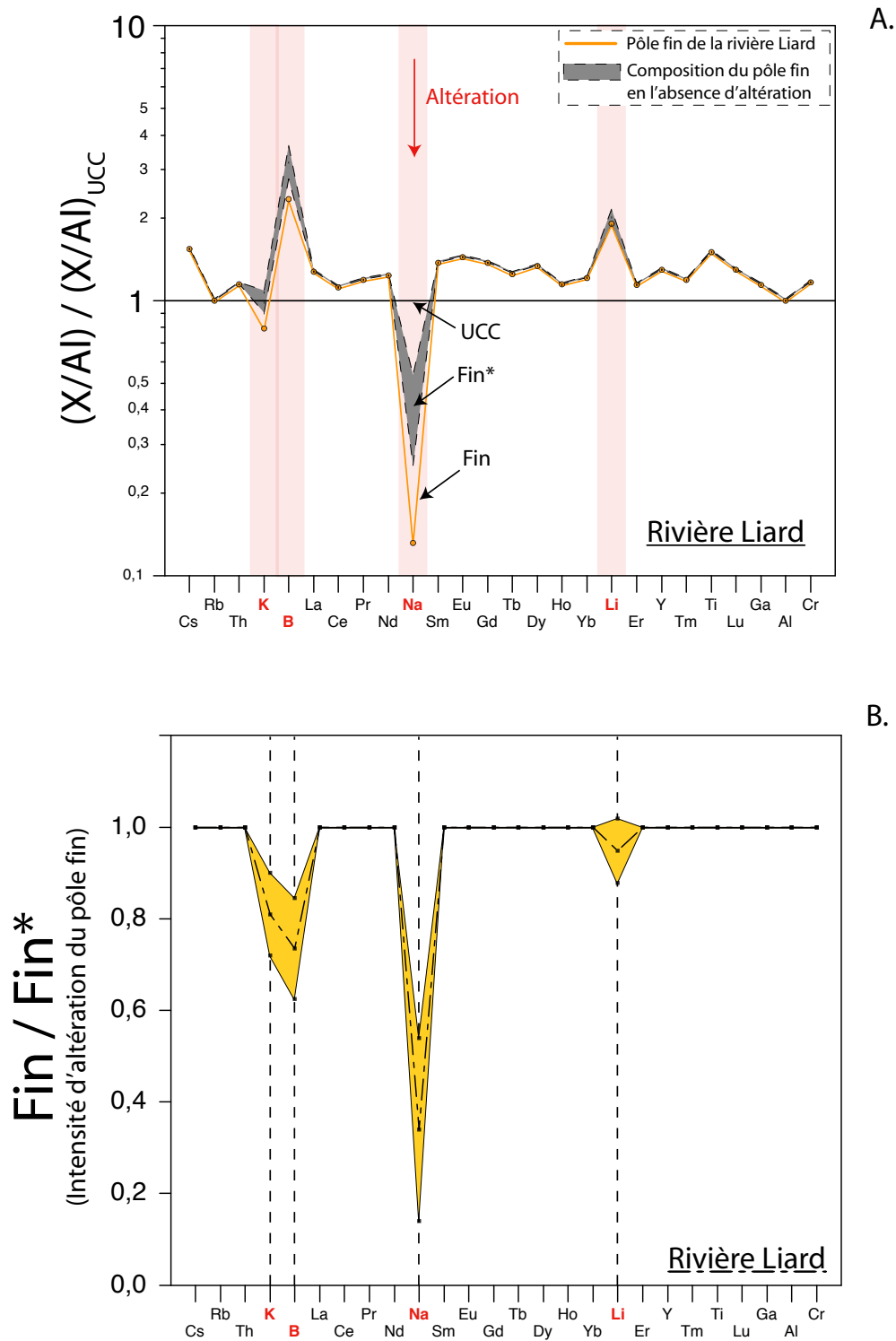


FIGURE 7.19 – A. Spectre des rapports élémentaires $(X/Al)_{fin}$ et $(X^*/Al)_{fin}$ normalisés à $(X/Al)_{UCC}$ de la rivière Liard. Les éléments solubles (Na, K, Li et B) sont indiqués en rouge. B. Intensité d'altération des éléments majeurs et traces du pôle fin de la rivière Liard (α_S^{fin}). La bande jaune représente l'incertitude sur la détermination de α_S^{fin} .

7.5 Conclusions

Cette étude montre que les produits d'érosion et d'altération transportés par les différentes rivières du fleuve Mackenzie ont des signatures géochimiques très distinctes. Dans la phase particulaire, les concentrations chimiques sont contrôlées au premier ordre par la dilution par le quartz qui est le minéral majoritaire. Une fois corrigé de cette dilution en normalisant les concentrations à l'aluminium, il apparaît que les fractionnements géochimiques des éléments, notamment ceux des éléments alcalins, résultent de la combinaison des processus de tri granulométrique dans la colonne d'eau, d'altération chimique et de recyclage des roches sédimentaires. Les conclusions importantes de ce chapitre sont les suivantes :

- Le tri granulométrique des particules se traduit par une stratification géochimique des sédiments dans la colonne d'eau des rivières du Mackenzie comme ce qui a été observé pour l'Amazone et le Gange. En particulier, les éléments alcalins, alcalino-terreux et le bore sont très fractionnés avec des enrichissements dans les sédiments fins pour les éléments Cs, Li, B, Rb et des enrichissements dans les phases grossières pour les éléments Na, K, Ba, Sr. Les éléments Zr, Nb, Hf, Ta, Ti, Th, Cr, Pb et les terres rares qui correspondent aux éléments insolubles dans le bassin du Mackenzie ne définissent pas de corrélation simple avec la taille des particules. Ces éléments sont très enrichis dans certains échantillons de bedload du à la présence de minéraux lourds.

- Les profils de sédiments en suspension et les bedloads définissent un continuum entre un composant fin argilo-silteux (taille $< 63 \mu\text{m}$) et un composant grossier sableux (taille $> 63 \mu\text{m}$) qui est transporté préférentiellement au fond du chenal. En utilisant les fractionnements des éléments alcalins et des éléments insolubles, nous montrons que ces deux composants proviennent de sources différentes et n'ont pas la même intensité d'altération. Le composant fin provient majoritairement de l'érosion des roches sédimentaires et est partiellement appauvri en éléments solubles (Na, K, B et Li) tandis que le composant grossier transporté au fond des rivières est peu altéré et dérive à la fois des roches sédimentaires et des roches ignées.

- Nous montrons ainsi qu'une grande partie de l'appauvrissement en sodium et de l'enrichissement en Li, Cs et B des sédiments du Mackenzie est hérité du recyclage des roches sédimentaires et non des processus d'altération actuels dans le bassin. Ce résultat confirme l'hypothèse de Gaillardet et al. (1999) à propos de l'importance du recyclage sédimentaires dans les flux particulaires aux océans.

- Les sédiments grossiers des rivières du Mackenzie, notamment ceux des rivières

Peel et Red Arctic sont très enrichis en certains métaux de transition et éléments sensibles aux conditions d'oxydo-reduction par rapport aux sédiments de l'Amazone et aux roches silicatées. Cet enrichissement est probablement dû à l'érosion des black shales, particulièrement abondants dans les bassins des rivières Peel et Red Arctic.

- Enfin, nous proposons une méthode basée sur l'utilisation du rapport Cs/Al comme un traceur de source pour corriger des fractionnement géochimiques hérités du recyclage sédimentaire. Ceci permet de calculer l'appauvrissement en éléments solubles des sédiments fins résultant uniquement du cycle d'altération actuel (c'est à dire correspondant à ce qui est parti dans la phase dissoute). Le sodium est l'élément le plus appauvri dans les particules suivi du bore, du potassium et du lithium.

Bibliographie

- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011a. Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12 (3), Q03008.
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., 2011b. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? clues from amazon river depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 6955–6970.
- Buss, H. L., Sak, P. B., Webb, S. M., Brantley, S. L., 2008. Weathering of the Rio Blanco quartz diorite, Luquillo Mountains, Puerto Rico : coupling oxidation, dissolution, and fracturing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (18), 4488–4507.
- Carson, M., Jasper, J., Conly, F., 1998. Magnitude and sources of sediment input to the Mackenzie Delta, Northwest Territories, 1974–94. *Arctic*, 116–124.
- Cermers, A., Elsaen, A., De Preter, P., Maes, A., 1988. Quantitative analysis of radio caesium adsorption in soils. *Nature* 335, 247–249.
- Condie, K., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust : contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104 (1-4), 1–37.
- Condie, K. C., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (9), 2527–2531.
- Driver, L. A., Creaser, R. A., Chacko, T., Erdmer, P., 2000. Petrogenesis of the Cretaceous Cassiar batholith, Yukon–British Columbia, Canada : Implications for magmatism in the North American Cordilleran Interior. *Geological Society of America Bulletin* 112 (7), 1119–1133.

- 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.
- Fletcher, R., Buss, H., Brantley, S. L., 2006. A spheroidal weathering model coupling porewater chemistry to soil thicknesses during steady-state denudation. *Earth and Planetary Science Letters* 244 (1), 444–457.
- Franzinelli, E., Potter, P., 1983. Petrology, chemistry, and texture of modern river sands, Amazon River system. *The Journal of Geology*, 23–39.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments : Silicate weathering or recycling tracer ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (23-24), 4037–4051.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142 (3-4), 141–173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C. J., 1995. A global geochemical mass budget applied to the congo basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (17), 3469–3485.
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry* 5, 225–272.
- Galy, A., France-Lanord, C., 2001. Higher erosion rates in the Himalaya : Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology* 29 (1), 23–26.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450 (7168), 407–410.
- Garçon, M., Chauvel, C., Bureau, S., 2011. Beach placer, a proxy for the average nd and hf isotopic composition of a continental area. *Chemical Geology* 287 (3), 182–192.
- 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), 368–381.
- Garzzone, C. N., Patchett, P. J., Ross, G. M., Nelson, J., 1997. Provenance of Paleozoic sedimentary rocks in the Canadian Cordilleran miogeocline : a Nd isotopic study. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34 (12), 1603–1618.
- Georoc, 2000. <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>. Database.
- 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.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., Dymek, R. F., 1984. The "North American shale composite" : Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (12), 2469–2482.

- Holland, H., 1984. The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton Univ Pr.
- Holmes, R., McClelland, J., Peterson, B., Shiklomanov, I., Shiklomanov, A., Zhulidov, A., Gordeev, V., Bobrovitskaya, N., 2002. A circumpolar perspective on fluvial sediment flux to the Arctic Ocean. *Global biogeochemical cycles* 16 (4), 1098.
- Hu, Z., Gao, S., 2008. Upper crustal abundances of trace elements : a revision and update. *Chemical Geology* 253 (3), 205–221.
- Huh, Y., Birck, J.-L., Allègre, C. J., 2004. Osmium isotope geochemistry in the Mackenzie River basin. *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1), 115–129.
- Johnston, S. T., 2008. The cordilleran ribbon continent of North America. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 36, 495–530.
- Lacelle, D., Doucet, A., Clark, I. D., Lauriol, B., 2007. Acid drainage generation and seasonal recycling in disturbed permafrost near Eagle Plains, northern Yukon Territory, Canada. *Chemical geology* 243 (1), 157–177.
- Li, Y.-H., 2000. A compendium of geochemistry : from solar nebula to the human brain. Princeton University Press.
- Louvat, P., 1997. Etude géochimique de l'érosion fluviale d'îles volcaniques à l'aide des bilans d'éléments majeurs et traces. Ph.D. thesis.
- Louvat, P., Allègre, C., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (17), 3645–3669.
- Louvat, P., Allègre, C. J., 1998. Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipelago. *Chemical Geology* 148 (3), 177–200.
- Louvat, P., Gislason, S. R., Allègre, C. J., 2008. Chemical and mechanical erosion rates in Iceland as deduced from river dissolved and solid material. *American Journal of Science* 308 (5), 679–726.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lave, J., Gaillardet, J., Gajurel, A. P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S. K., Sinha, R., 2012. Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 410–432.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métivier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B., Mugnier, J., 2011. A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments : Application to the Ganga basin. *Journal of Geophysical Research* 116 (F4), F04012.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (4).
- Millot, R., 2002. Etude chimique et isotopique des produits d'érosion des grands fleuves canadiens. Ph.D. thesis.

- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 2003. Northern latitude chemical weathering rates : Clues from the Mackenzie River Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (7), 1305–1329.
- Nance, W., Taylor, S., 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution-i. Australian post-archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40 (12), 1539–1551.
- Nesbitt, H. W., Markovics, G., et al., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44 (11), 1659–1666.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., Viers, J., 2004. The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (estibere, france) : chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (10), 2223–2243.
- Piper, D., Calvert, S., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews* 95 (1), 63–96.
- Plank, T., Langmuir, C. H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145 (3), 325–394.
- Potter, P. E., 1978. Petrology and chemistry of modern big river sands. *The Journal of Geology*, 423–449.
- Reeder, S., Hitchon, B., Levinson, A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the mackenzie river drainage basin, canada-i. factors controlling inorganic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (8), 825–865.
- Ronov, A., Yaroshevsky, A., 1976. A new model for the chemical structure of the earth's crust. *Geochem. Int* 13 (6), 89–121.
- Ronov, A. B., 1982. The Earth's sedimentary shell (quantitative patterns of its structure, compositions, and evolution) The 20th VI Vernadskiy Lecture, March 12, 1978. *International geology review* 24 (11), 1313–1363.
- Ronov, A.B., M.-A. A. V. N. T., Korzina, G., 1970. Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. *Geochemistry international* 7, 75–102.
- Ross, D. J., Bustin, R. M., 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata : Examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin. *Chemical Geology* 260 (1), 1–19.
- Sawhney, B., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review. *Clays Clay Miner* 20, 93–100.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution*.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *Science of the Total environment* 407 (2), 853–868.

Vital, H., Stattegger, K., Garbe-Schoenberg, C.-D., 1999. Composition and trace-element geochemistry of detrital clay and heavy-mineral suites of the lowermost Amazon River; a provenance study. *Journal of Sedimentary Research* 69 (3), 563–575.

Chapitre 8

Conclusions et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

En guise de conclusion de cette seconde partie, nous ré-abordons la problématique du modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale à la lumière des nouveaux résultats obtenus sur la caractérisation de la composition chimique et granulométrique des sédiments du fleuve Mackenzie. Le but ici est simplement de montrer quelques exemples de bilan de masse à l'état stationnaire à partir des résultats obtenus sur les éléments alcalins dans les chapitres précédents.

8.1 Introduction sur le modèle d'érosion à l'état stationnaire et la complémentarité entre phase dissoutes et particulaires

L'étude des grands systèmes fluviaux permet d'intégrer la variabilité des processus d'altération chimique et d'érosion physique à une échelle continentale pour en définir des lois d'altération globales. L'analyse de la composition chimique de la phase dissoute des grands fleuves a ainsi permis de calculer les flux de dénudation chimiques de la croûte silicatée et de définir le rôle respectif de la lithologie, l'érosion mécanique et du climat sur les vitesses d'altération actuelles (Stallard and Edmond, 1983; Gaillardet et al., 1999b). A contrario, peu d'études se sont attachées à définir l'influence de l'alté-

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

ration sur la composition chimique des sédiments de grands fleuves (Martin and Meybeck, 1979; Louvat and Allègre, 1997; Gaillardet et al., 1999a). En effet, si définir une intensité d'altération à partir de la composition chimique des sédiments de rivière est relativement aisé à faire (à condition de connaître le matériel de départ), il n'en est pas de même si l'on veut calculer les flux d'altération. Le passage de l'intensité d'altération au flux d'altération nécessite de choisir un modèle conceptuel reliant les flux d'altération chimique (dissolution des éléments solubles) et ceux de l'érosion mécanique, c'est à dire le transport solide dans les bassins versants. Le plus simple des modèles est un modèle à l'état stationnaire (Martin and Meybeck, 1979; Gaillardet et al., 1995) supposant une complémentarité entre phase dissoute (altération chimique) et phase solide (érosion mécanique). En calculant des bilans de masse dissous-particulaire à l'état stationnaire, Gaillardet et al. (1999a) ont montré que érosion et altération ne sont pas à l'état stationnaire dans la plupart des grands bassins fluviaux vis à vis d'une croûte continentale de composition chimique de type UCC (Taylor and McLennan, 1985). Autrement dit, les flux de sédiments mesurés actuellement sont soit supérieurs ou plus rarement inférieurs aux flux de sédiments prédits par le modèle d'état stationnaire, ce qui signifie que le système exporte trop de solides (ou pas assez de substances dissoutes) et qu'il n'est à priori pas durable.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce déséquilibre :

1. Le système n'est pas à l'état stationnaire. Il a pu être perturbé récemment par des événements d'ampleur suffisante pour faire varier transitoirement l'altération ou l'érosion. Par exemple, un changement climatique (Vigier et al., 2001; Dosseto et al., 2006b) peut déstabiliser un système en équilibre car une baisse des températures inhibe l'altération chimique ou une augmentation des précipitations provoque l'érosion du matériel solide des sols. La perturbation peut également être tectonique ou anthropique (Galy, 2007). Il suffit qu'elle soit suffisamment importante par rapport aux constantes de temps caractéristiques du système d'altération ou d'érosion. Les constantes de temps de l'altération chimique sont plus courtes que celles de l'érosion mécanique car le matériel particulaire créé par l'altération chimique s'accumule dans les sols ou les plaines d'inondation, alors que les produits chimiques formés par les réactions d'altération sont évacués rapidement des bassins versants.
2. Il se peut également que la composition chimique moyenne de UCC ne soit pas représentative de la croûte altérée. Outre la diversité des roches granitiques et vol-

caniques, il existe à l'affleurement une proportion variable d'un bassin à l'autre de roches sédimentaires. Ces roches sont recyclées c'est à dire déjà appauvries en éléments solubles par de précédents épisodes d'altération qui les ont formés (Gaillardet et al., 1999a; Dosseto et al., 2006a). La composition chimique d'un shales moyen montre parfaitement que les éléments les plus solubles, dont une partie des alcalins sont appauvris par rapport à la composition chimique typique d'une croûte granodioritique. Ainsi, dans les grands bassins, la composition chimique moyenne de la croûte continentale est généralement mal connue car elle dépend de la proportion de roches ignées et de roches sédimentaires recyclées (Gaillardet et al., 1999a).

3. Le flux de bedload qui est très difficile à mesurer est très mal contraint et généralement négligé ou estimé à 10% du flux de matières en suspension (Turowski et al., 2010; Gaillardet et al., 1997) mais pourrait en fait en représenter jusqu'à 50% (Galy and France-Lanord, 2001). En ne le prenant pas en compte dans les bilans dissous-particulaire, nous faisons une erreur qui peut être importante.
4. La non-représentativité des échantillons utilisés pour le calcul de l'état stationnaire. Jusque là, ce calcul était généralement basé sur un seul échantillon particulier qui peut ne pas être représentatif de la variabilité des compositions chimiques au cours du cycle hydrologique et en fonction de la profondeur (car la vitesse du courant varie dans l'espace et dans le temps) (Bouchez et al., 2011b).
5. La contribution des eaux souterraines est négligée dans ce bilan (Vigier et al., 2001; Dosseto et al., 2006a). Ces dernières peuvent avoir des temps de résidence long dans la croûte et ainsi être bien plus concentrées en éléments majeurs que les eaux superficielles (Calmels et al., 2011).

L'étude des séries de l'uranium dans les phases dissoutes et particulières des rivières Amazoniennes a permis de tester l'hypothèse d'état stationnaire sans avoir besoin de connaître la composition des roches mère. En effet, dans ce cas, la composition de la roche mère est parfaitement connue car le rapport d'activité (par ex. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) est égal à 1, ce qui enlève l'inconnue de la composition de la croûte continentale. Dosseto et al. (2006a,b) ont ainsi suggérer que le déséquilibre entre altération chimique et érosion mécanique dans l'Amazonie (caractérisé par un transport particulaire trop fort par rapport à la charge en solution) était du à une perturbation climatique récente dans les Andes. Autrement dit, des sols formés et accumulés dans les périodes climatiques anciennes sont en train de se "vider" actuellement, provoquant le déséquilibre observé.

Néanmoins, ces études ne sont basés que sur des échantillons collectés en surface des rivières et au cours d'une seule campagne de prélèvements. De plus, la chimie de l'uranium et du thorium apparait plus complexe que prévu dans le milieu naturel et les échanges entre phases dissoutes et particulaire ne sont pas assez bien connus (Chabaux et al., 2003).

Cette thèse intègre les derniers développements sur cette question de l'état stationnaire.

Les études récentes sur les fleuves Amazone et Gange-Brahmapoutre et maintenant du Mackenzie ont montré une augmentation des concentrations en MES avec la profondeur, qui s'accompagne de variations granulométriques, géochimiques et isotopiques importantes. Cette observation est capitale. La prise en compte de cette variabilité géochimique avec la granulométrie a permis de quantifier les flux d'altération des sédiments dans les plaines d'inondations (Bouchez et al., 2012; Lupker et al., 2012), de remonter aux paléo-flux d'altération et de piégeage de carbone organique à partir d'archives sédimentaires (Galy et al., 2007; Lupker et al., 2013) et de mieux contraindre le comportement géochimique des éléments solubles et insolubles dans les processus de surface (Bouchez et al., 2011a). Plus encore, les profils échantillonnés permettent comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, d'accéder à des informations nouvelles que seul un échantillon de surface ne permet pas d'obtenir. Ainsi, nous sommes en mesure de démontrer le recyclage sédimentaire et de calculer les proportions de matériel ignée et sédimentaire transportés sous forme solide dans la rivière. Les profils avec la profondeur et les fractionnements des éléments alcalins permettent donc d'aborder le problème de l'état stationnaire de l'érosion sous un angle tout à fait nouveau. Le système est également contraint, comme nous l'avons montré dans cette thèse par les isotopes du Li.

8.2 Présentation du modèle général de dénudation à l'état stationnaire

8.2.1 Principes de l'état stationnaire

Ce bilan de masse est inspiré des études de Gaillardet et al. (1995) et Louvat and Allègre (1997). On considère une zone d'altération d'une épaisseur donnée (Z) dans laquelle du matériel non altéré entre dans par le bas (flux de production du regolithe) et

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

est exporté hors du système en haut de la colonne de regolithe par érosion et altération (dont la somme correspond à la dénudation) (Fig. 8.1). Le regolithe peut être considéré comme un système ouvert avec échange de matière avec l'extérieur. A l'état stationnaire, le flux de dénudation est égal au flux de production du regolithe et l'épaisseur de la zone d'altération, tout comme les flux sont constants au cours du temps. Les produits de la dénudation du regolithe sont ensuite recueillis par les systèmes fluviaux et apportés à l'océan. S'il n'y a pas de stockage important ni de réactions d'altération des sédiments au cours du transport, alors la complémentarité entre la croûte altérée et les phases dissoutes et particulaires transportées par les fleuves implique qu'à l'état stationnaire :

$$M_{\text{croûte silicatée}} = M_{\text{Produits Solides}} + M_{\text{Produits Dissous}}$$

Avec "M" représentant la masse de chaque réservoir. Il est possible de réécrire ce bilan à partir des éléments majeurs et traces (que l'on notera "i") sous la forme :

$$\tau^{\text{sil}} \cdot C_c^{\text{sil}}(i) = P \cdot C_p^{\text{sil}}(i) + C_w^{\text{sil}}(i) \quad (8.1)$$

Avec :

- τ^{sil} : le taux de dénudation de la croûte silicatée (en kg/L/an par exemple)
- P : le taux d'érosion total (suspension + transport de fond) de la croûte silicatée (en kg/L/an)
- $C_c^{\text{sil}}(i)$: la concentration de l'élément i dans la croûte silicatée (en ppm)
- $C_p^{\text{sil}}(i)$: la concentration de l'élément i dans la fraction silicatée des sédiments (en ppm)
- $C_w^{\text{sil}}(i)$: la concentration de l'élément i dans la phase dissoute provenant de l'altération des silicates (en ppb)

8.2.2 Rapports élémentaires

Pour s'affranchir des effets de dilution, on préfère souvent exprimer les compositions chimiques des réservoirs en terme de rapport de concentrations plutôt que de concentrations absolues. En normalisant à un autre élément, on peut réécrire l'équation (8.1) sous la forme :

$$\left(\frac{X}{Y}\right)_c = \left(\frac{X}{Y}\right)_w \cdot \gamma^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_p \cdot (1 - \gamma^Y) \quad (8.2)$$

Avec le terme γ^Y correspondant à la proportion de l'élément Y transportée sous forme dissoute ou en d'autres termes l'intensité d'altération de l'élément Y. L'expression de γ^Y est :

$$\gamma^Y = \frac{\left(\frac{X}{Y}\right)_c - \left(\frac{X}{Y}\right)_p}{\left(\frac{X}{Y}\right)_w - \left(\frac{X}{Y}\right)_p} = \frac{C_w^{\text{sil}}(Y)}{C_c^{\text{sil}}(Y) \cdot \tau^{\text{sil}}} \quad (8.3)$$

A partir de là, on peut en déduire la concentration théorique de matières particulaires (en g/L par exemple) transportées par la rivière à l'état stationnaire :

$$P = \frac{[Y]_{\text{dis}} \cdot (1 - \gamma_{\text{dis}}^Y)}{[Y]_{\text{part}} \cdot \gamma_{\text{dis}}^Y} \quad (8.4)$$

Cette expression permet ainsi de calculer le taux d'érosion d'un bassin donné. Elle dépend d'après les équations (8.3 et 8.4) de trois paramètres principaux que sont : (i) la composition chimique moyenne de la croûte continentale silicatée du bassin versant, (ii) la composition chimique moyenne des sédiments transportés et (iii) la composition chimique de la phase dissoute. Pour déterminer les taux d'érosion, il faut donc caractériser de manière suffisamment précise la composition chimique de la croûte, des sédiments et de la phase dissoute. Ceci est discuté en détail dans la suite de ce chapitre.

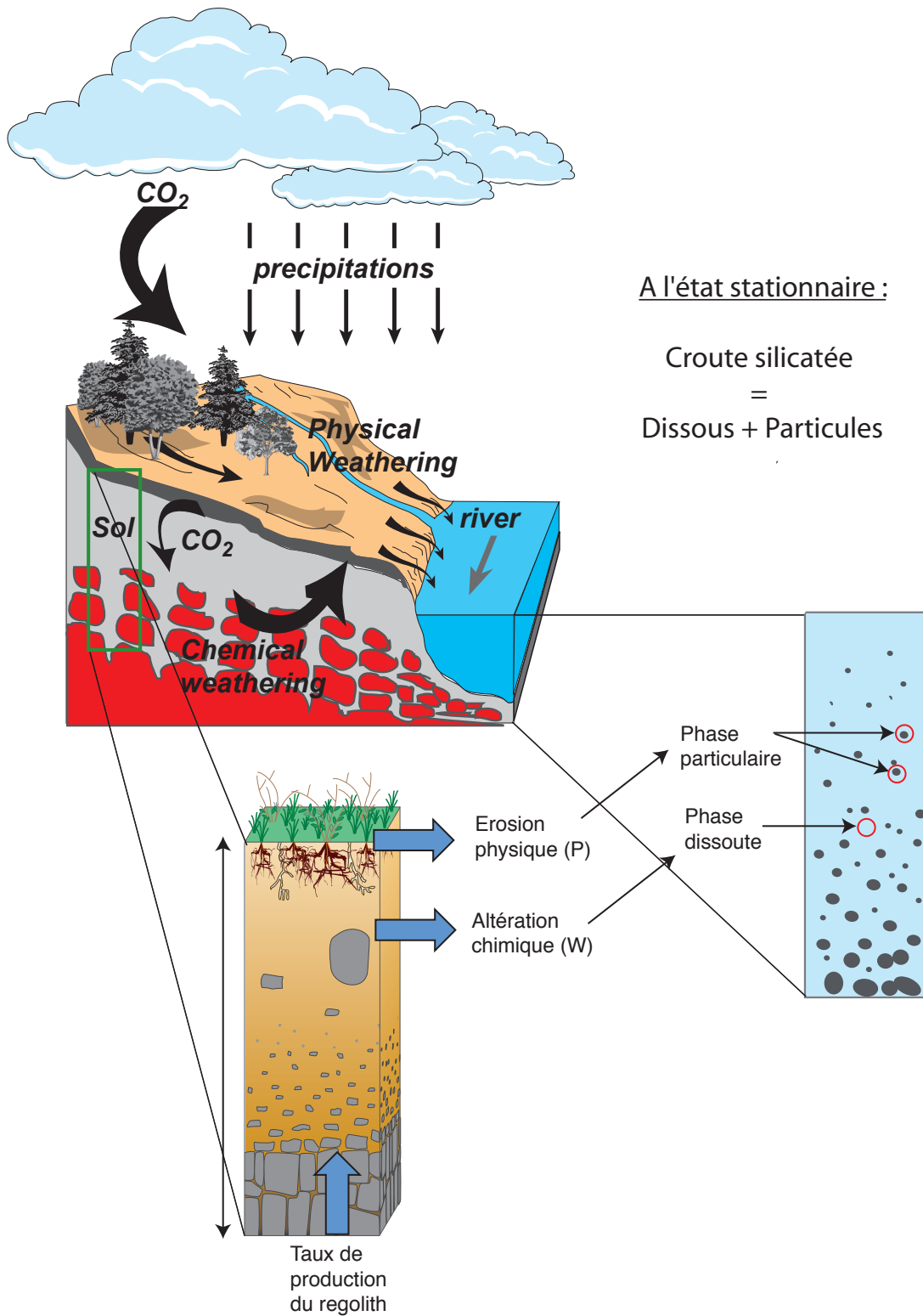


FIGURE 8.1 – Schéma représentant la complémentarité entre érosion et altération à l'échelle du regolithe et de la rivière

8.2.3 Rapports isotopiques

On peut aussi écrire l'équation (8.2) en utilisant les compositions isotopiques de certains éléments. Il suffit de trouver un rapport isotopique qui est différent entre la roche mère d'une part, et les phase dissoutes et particulières d'autre part. Un avantage de l'utilisation des composition isotopique est qu'elles sont indépendantes des concentrations et donc insensibles aux effets de dilution. Dans de précédentes études, les rapports isotopiques qui ont été utilisé dans le modèle d'état stationnaire sont (i) les isotopes radiogéniques (Sr, Nd, U-Pb) (Allègre et al., 1996) et (ii) les chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium (Vigier et al., 2001, 2005; Dosseto et al., 2006a,b). Jusque ici les isotopes stables non traditionnels n'ont été que très peu utilisés et appliqués uniquement à des petits bassins versants (Vigier et al., 2009; Bouchez et al., 2013). Nous proposons ici de tester l'état stationnaire à partir des composition isotopique du Li. La composition isotopique de l'élément X peut ainsi s'exprimer sous la forme δ^X :

$$\delta_c^X = \delta_w^X \cdot \gamma^X + \delta_p^X \cdot (1 - \gamma^X) \quad (8.5)$$

Que l'on peut aussi exprimer l'équation en utilisant le rapport d'élément (X/Y) :

$$\gamma^X = \frac{(X/Y)_w}{(X/Y)_c} \cdot \frac{C_w^{\text{sil}}(Y)}{C_c^{\text{sil}}(Y) \cdot \tau^{\text{sil}}} = \frac{(X/Y)_w}{(X/Y)_c} \cdot \gamma^Y \quad (8.6)$$

8.3 Les nouvelles contraintes

8.3.1 La Composition chimique de la croûte continentale de chaque bassin et le recyclage sédimentaire

Comme nous l'avons montré dans les précédents chapitres, le bassin du Mackenzie est constitué de deux composants lithologiques principaux ayant des compositions chimiques et isotopiques très distinctes : les roches ignées et les roches sédimentaires recyclées appauvris en certains éléments solubles. L'étude des fractionnements géochimiques des éléments solubles et insolubles nous a permis de bien caractériser la composition de ces deux réservoirs. Nous pouvons ainsi préciser la composition chimique moyenne de la croûte de chaque bassin comme étant un mélange entre un composant igné et un composant sédimentaire :

$$\left(\frac{X}{Y}\right)_c = \left(\frac{X}{Y}\right)_{r.sed} \cdot \gamma_{r.sed}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{r.ign} \cdot (1 - \gamma_{r.sed}^Y) \quad (8.7)$$

Avec :

$$\gamma_{r.sed}^Y = \gamma_{r.sed} \cdot \frac{C_{r.sed}^{sil}(Y)}{C_c^{sil}(Y)} \quad (8.8)$$

Où le paramètre $\gamma_{r.sed}$ est la proportion (en %) de roches recyclées dans la croûte continentale silicatée de chaque bassin versant.

8.3.2 La proportion de matériel fin et grossier dans les sédiments

L'étude des profils de sédiments nous a permis de montrer que le tri granulométrique des sédiments au sein d'une même rivière résulte au premier ordre du mélange entre des particules fines de nature argilo-silteuse (taille inférieure à 63 μm) et des particules grossières de type sables (taille supérieure à 63 μm). Ces deux classes de particules ont des compositions chimiques et isotopiques distinctes car elles sont issues de sources lithologiques différentes et n'ont pas subi le même degré d'altération. Il est donc indispensable de prendre en considération cette dualité fines-grossières dans le bilan d'érosion à l'état stationnaire. Cela peut être fait en écrivant que la composition chimique des sédiments est :

$$\left(\frac{X}{Y}\right)_p = \left(\frac{X}{Y}\right)_{fin} \cdot \gamma_{fin}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{gro} \cdot (1 - \gamma_{fin}^Y) \quad (8.9)$$

Avec :

$$\gamma_{fin}^Y = \gamma_{fin} \cdot \frac{C_{fin}(Y)}{C_p(Y)} \quad (8.10)$$

Où le paramètre γ_{fin} est la proportion (en %) de particules fines transportées par chaque rivière.

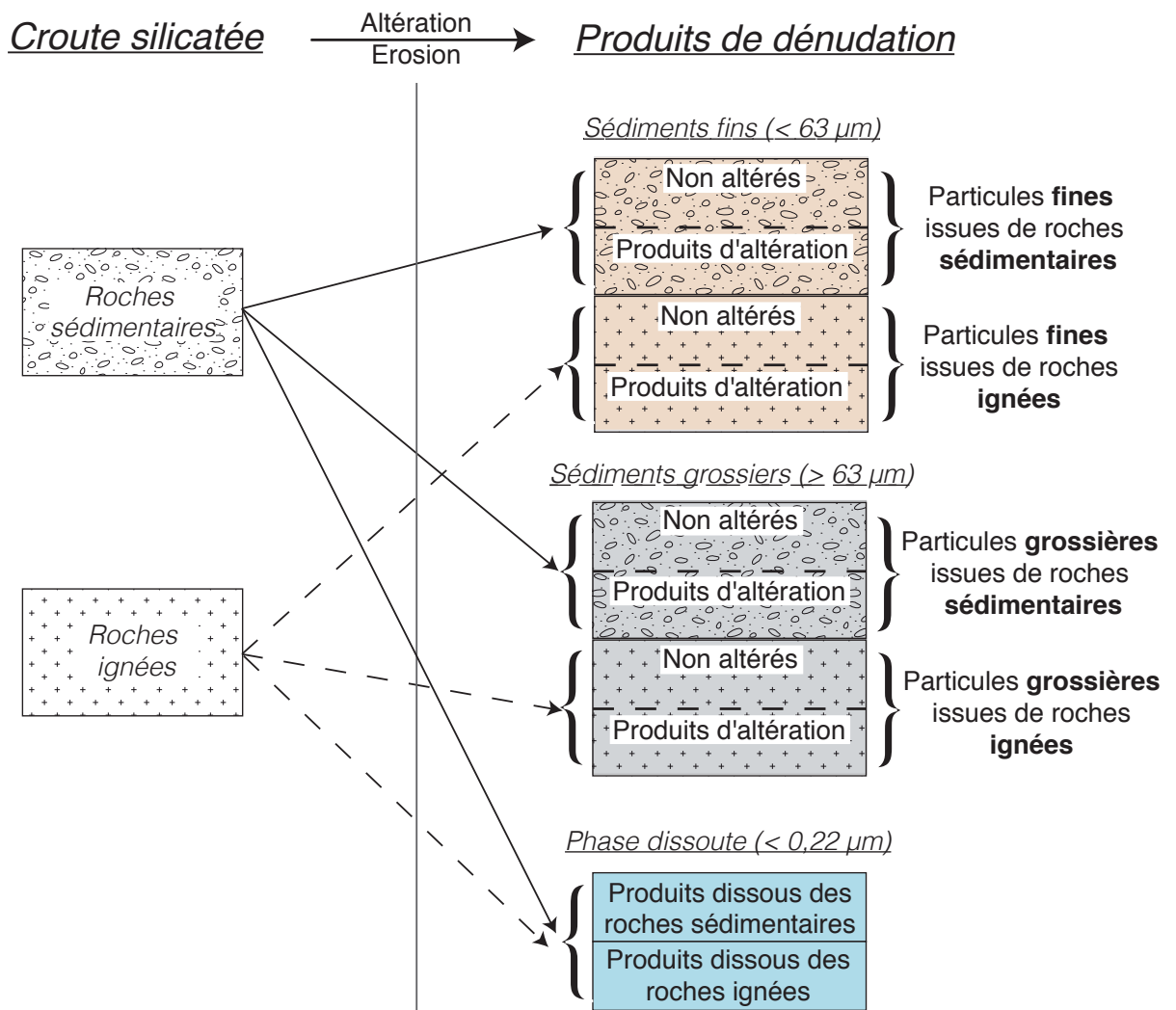


FIGURE 8.2 – Schéma montrant les différents composants pris en compte dans le bilan de masse de l'érosion à l'état stationnaire.

8.3.3 Équation générale avec les nouvelles contraintes

En combinant les équations (8.2, 8.8 et 8.9), on obtient l'équation suivante pour le modèle d'érosion à l'état stationnaire :

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{X}{Y}\right)_{r.sed} \cdot \gamma_{r.sed}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{r.ign} \cdot (1 - \gamma_{r.sed}^Y) \\
 & = \left(\frac{X}{Y}\right)_w \cdot \gamma^Y + \left[\left(\frac{X}{Y}\right)_{fin} \cdot \gamma_{fin}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{gro} \cdot (1 - \gamma_{fin}^Y) \right] \cdot (1 - \gamma^Y) \quad (8.11)
 \end{aligned}$$

Cette équation prend en compte l'hétérogénéité de la croûte continentale de chaque bassin et de la granulométrie des les sédiments. Ceci est schématisé de manière simple sur la Fig. (8.2).

8.3.4 Simplification du bilan pour les éléments insolubles

Si l'on considère que X et Y sont des éléments insolubles, alors $\gamma^Y = 0$ et l'on peut réécrire l'équation précédente de la manière suivante :

$$\left(\frac{X}{Y}\right)_{r.sed} \cdot \gamma_{r.sed}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{r.ign} \cdot (1 - \gamma_{r.sed}^Y) = \left(\frac{X}{Y}\right)_{fin} \cdot \gamma_{fin}^Y + \left(\frac{X}{Y}\right)_{gro} \cdot (1 - \gamma_{fin}^Y) \quad (8.12)$$

L'équation (8.12) est applicable aux éléments insolubles contenus dans les minéraux silicatés principaux. Cela exclut de fait une partie des éléments insolubles (Th, Zr, Nb, Ta, terres rares) qui sont partiellement portés par les minéraux lourds. Ci-dessous nous proposons une méthode graphique permettant de déterminer au premier ordre la proportion de roches recyclées dans chaque bassin ($\gamma_{r.sed}^Y$) et la proportion de matériels fins et grossiers transportés par chaque rivière (γ_{fin}^Y) à partir des éléments Cs, Al et Si. Connaissant ces valeurs, il est ensuite possible de recalculer la composition chimique moyenne de la croûte continentale pour l'ensemble des éléments, d'en déduire l'appauvrissement en éléments solubles des sédiments pour finalement déterminer des taux d'érosion par bilan géochimique.

8.4 Méthode graphique de détermination de la croûte continentale supérieure moyenne de chaque bassin

Sur la Fig. (8.3), sont représentés les rapports Cs/Al des sédiments des rivières du Mackenzie en fonction du rapport Al/Si. Le Cs étant insoluble, la variabilité des rapports Cs/Al est influencée uniquement par les processus de tri granulométrique et de mélange lithologique entre roches granitiques et roches sédimentaires recyclées (pas d'influence de l'altération).

Les valeurs des rapports Cs/Al des roches ignées et sédimentaires ont été estimées à partir des données de la littérature et des tendances de mélanges discutées précédemment. Le rapport Al/Si moyen des roches sédimentaires a été déterminé à partir des estimations de la littérature. Jusque ici, nous avons utilisé les données de concentrations

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

moyennes de shales compilés dans la littérature. Néanmoins, les roches sédimentaires silicatées ne sont pas constituées uniquement de shales mais aussi de grés et dans une moindre mesure de greywackes. De manière simple, il existe deux estimations principales (par deux études indépendantes) de la proportion de shales et de grés dans les roches sédimentaires silicatés à l'échelle globale. La valeur la plus couramment utilisée (Condie, 1993; McLennan, 2001) est celle issue de l'étude de Garrels and Mackenzie (1971) et correspond à 15% de grés pour 85% de shales. En utilisant ces proportions et les compositions chimiques moyennes des grés et shales de Condie (1993), on obtient une valeur de Al/Si de 0,26. A titre indicatif, l'étude de Reeder et al. (1972) donne une valeur proche de 16% de grés pour 74% de shales parmi les roches sédimentaires silicatées dans le bassin du Mackenzie. L'autre estimation est celle de Ronov and Yaroshovsky (1976) et Ronov (1982) à partir d'une base de donnée conséquente (plus de 30 000 échantillons) d'échantillons de roches sédimentaire de la plate-forme sédimentaire russe. Cette estimation est rapportée par Li (2000) et correspond à 69% de shales et 31% de grés. A partir de ces proportions et des compositions chimiques moyennes des shales et grés de la plate-forme russe Li (2000), on obtient un Al/Si moyen de 0,28. Enfin, une autre estimation indépendante qui mérite d'être regardée est celle de la composition chimique moyenne des sédiments marins des zones de subduction (le "GLOSS") de Plank and Langmuir (1998) qui donne un Al/Si de 0,23. A titre de comparaison, le Al/Si moyen de l'UCC est de 0,26. On considérera donc par la suite un Al/Si moyen des roches sédimentaire de $0,25 \pm 0,03$ qui intègre l'ensemble des différentes estimations. A noter que les grés ont des concentrations très faibles en éléments majeurs et traces excepté en Si et dans une moindre mesure en Na. La prise en compte de la contribution de 15-30% de grés dans composition chimique moyenne des roches sédimentaire ne change pas significativement les valeurs des rapports X/Al déterminées précédemment.

Ceci étant dit, nous pouvons voir sur la Fig. (8.3) que les tendances de tri et de lithologie (représentées par les flèches noires) se recoupent en un point unique qui correspond simplement à la composition chimique moyenne des sédiments et donc de la croûte de chaque bassin puisque le Cs est un élément insoluble. A partir de cette figure, il est donc possible de déterminer graphiquement la proportion de roches recyclées dans chaque bassin. Cette proportion va de 65% pour la rivière Slave à 95% pour la Peel avec une valeur de 70 ± 10 % pour l'ensemble du bassin du Mackenzie. La croûte continentale du fleuve Mackenzie a donc une composition chimique dominée par les roches recyclées (75%) avec seulement 25% de roches primaires de composition granitique. Cette composition chimique moyene est donc très différente de celle de l'UCC.

De plus, il apparaît que le tri granulométrique des sédiments dans la rivière concentre les particules dérivant des roches ignées vers le fond de la rivière (dans les sédiments grossiers) tandis que les particules fines dérivent principalement des roches sédimentaires. Le fractionnement granulométrique qui s'opère dans la rivière est donc fonction de la lithologie. En conséquence, il apparaît clairement que les particules provenant de l'érosion des roches ignées sont sur-représentées dans les bedloads du fleuve Mackenzie par rapport à leur abondance dans la croûte totale. Il serait intéressant de tester si cette caractéristique s'applique aussi aux autres grands bassins fluviaux.

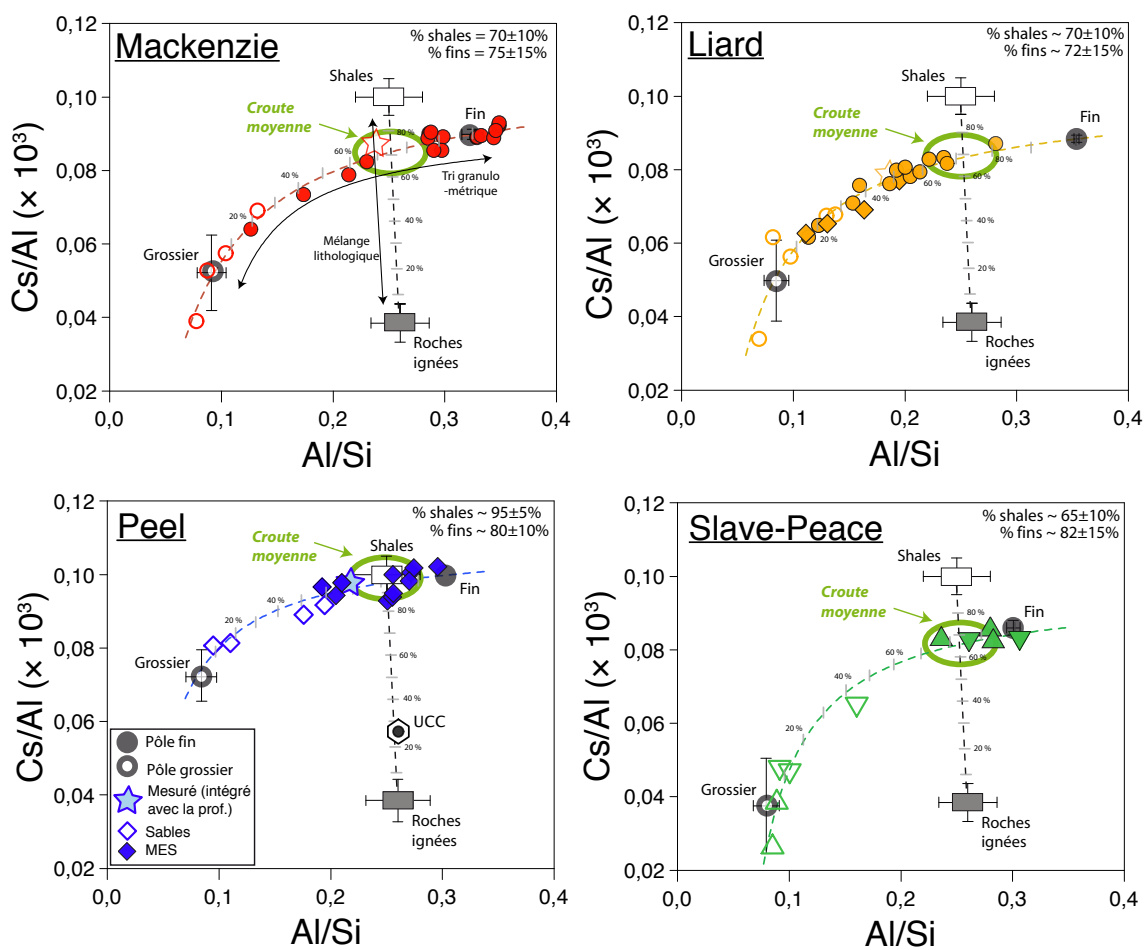


FIGURE 8.3 – Représentation des tendances de tri granulométrique et des tendances lithologiques dans les diagrammes Cs/Al en fonction de Al/Si pour les rivières Mackenzie, Liard, Peel et Slave-Peace. La valeur des roches ignées, sédimentaire, grossier et fins et leur incertitude ont été discutés précédemment. L'intersection entre les deux tendances donne la composition chimique moyenne des sédiments et donc de la croûte silicatée puisque le Cs est un élément insoluble.

Le même genre de diagramme peut être appliqué aux autres éléments (Li, Na, B,

K) à condition de corriger de l'appauvrissement en éléments solubles des sédiments. Le lithium (caractérisé par des intensités d'altération très faibles dans le bassin du Mackenzie) donne des résultats similaires au césium (non représenté ici).

8.5 Proportion de particules fines et grossières dans les sédiments du Mackenzie

A partir de ces mêmes graphiques, il est aussi possible de déterminer la proportion de particules fines (argilo-silteuses) et grossières (sables) transportées par chaque rivière. On peut voir ainsi que les fleuves du Mackenzie transportent majoritairement des sédiments fins (70-80%). La proportion de sédiments grossier n'est tout de même pas négligeable (20-30%). Ces sédiments grossiers peuvent être transportés à la fois en suspension et sous forme de charge de fond. Il ne nous est pas possible ici de déterminer la proportion relative de ces deux types de transport. Si l'on fait l'hypothèse que tous les sédiments fins (taille inférieure à 63 μm) sont transportés en suspension, alors on en déduit que la proportion de sédiments transportés sous forme de bedload n'excède pas 20-30% du transport total des sédiments dans le Mackenzie. La mesure des flux de transport par charge de fond étant très difficile à obtenir, le bilan géochimique effectué ici permet de déterminer une borne supérieure à ce flux d'une manière totalement indépendante. De plus, les chiffres de proportions de sables et de matériel argilo-silteux que nous calculons par bilan géochimique peuvent être comparés à (i) la proportion moyenne de sables dans les sédiments en suspension que nous avons calculé dans le chapitre sur les flux sédimentaires (Chapitre 6), et à (ii) la proportion de sables mesurée sur une cinquantaine d'échantillons par Environnement Canada et rapportée par l'étude de Carson et al. (1998) (voir le tableau 8.1). Nous pouvons ainsi remarquer que dans les incertitudes du calcul, la proportion de sables que nous avons calculée par bilan géochimique est équivalente (mais systématiquement légèrement supérieure) à la proportion de sables mesurée (par notre étude et par Environnement Canada). Ce résultat est important car il montre qu'il est possible de calculer par bilan géochimique la proportion de sables transporté par une rivière, de manière totalement indépendante des mesures effectuées.

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

Rivières	Peel	Liard	Mackenzie (Tsiigehtchic)	Reference
% Sables	14	24	10	Cette étude (flux sédimentaires)
% Argiles-silts	86	76	90	
% Sables	6	-	9	Carson et al. (1998)
% Argiles-silts	94	-	91	
% Sables	20 ± 10	28 ± 15	25 ± 15	Cette étude (Bilan géochimique)
% Argiles-silts	80 ± 10	72 ± 15	75 ± 15	

TABLE 8.1 – Comparaison entre les différentes méthodes d'estimation des proportions de sables et d'argiles-silts transportées par les rivières Peel, Mackenzie et Liard.

8.6 Taux d'érosion calculés par bilan géochimique

Maintenant que nous avons déterminé les proportions de matériels ignées et sédimentaires dans la croûte de chaque bassin, nous pouvons en déduire la composition chimique moyenne de la croûte continentale supérieure de ces bassins. Connaissant la composition chimique moyenne des sédiments, il est possible de calculer l'indice d'altération moyen des sédiments pour chaque élément soluble. Ceci permet en retour de déterminer les taux d'érosion mécanique (bedload + suspension) à partir d'un bilan de complémentarité entre phase dissoute et particulaire à l'état stationnaire (Gaillardet et al., 1995, 1999a). Pour un élément donné, le taux de dénudation (τ) est relié au transport particulaire par l'équation suivante :

$$\tau^{\text{sil}}(i) = P \times C_P(i) + C_W^{\text{sil}}(i) \quad (8.13)$$

Avec P la concentration de sédiment (bedload + suspension) transportés par litre d'eau de rivière (en g/L), $C_P(i)$ et $C_W^{\text{sil}}(i)$ les concentrations de l'élément i dans les phases particulaires et dissoutes (provenant des silicates). En introduisant la notation $C_P(i)^*$ définie précédemment comme étant la concentration que devrait avoir l'élément i dans les sédiments en l'absence d'altération, l'équation (8.13) peut se réécrire pour les éléments de la manière suivante :

$$\frac{C_P(i)}{C_P(i)^*} = 1 - \frac{C_W^{\text{sil}}(i)}{C_P(i)^*} \times P \quad (8.14)$$

Ainsi, dans un diagramme représentant le rapport $C_P(i)/C_P(i)^*$ en fonction du rapport $C_W^{\text{sil}}(i)/C_P(i)^*$, les différents éléments s'alignent le long d'une droite qui recoupe l'axe des abscisses ($C_P(i)/C_P(i)^* = 0$) au point $C_W^{\text{sil}}(i)/C_P(i)^* = P$ correspondant à la

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

concentration de sédiments transportés par la rivière. Cette méthode graphique permet donc de déterminer le taux d'érosion mécanique de chaque rivière à partir des concentrations chimiques des éléments solubles dans les produits d'érosion. Les éléments insoluble quand à eux ont un rapport $C_W^{sil}(i)/C_P(i)^* = 0$ et un rapport $C_P(i)/C_P(i)^* = 1$. Nous avons ainsi représenté les rapports $C_P(i)/C_P(i)^*$ en fonction de $C_W^{sil}(i)/C_P(i)^*$ des rivières Peel, Liard et Mackenzie à titre d'exemple (Fig. 8.4). Nous pouvons voir que les différents éléments s'alignent bien sur ce diagramme bien que seul le sodium soit significativement appauvri dans les particules. Il faut donc garder en tête que la pente définie par les différents éléments est fortement contrôlée par le sodium plutôt que par les autres éléments. A ce stade il sera intéressant en perspective de ce travail de placer sur ce diagramme les éléments Sr, Ca et Mg corrigés des carbonates car ils ont généralement une solubilité intermédiaire entre celle du Na et des autres éléments solubles (Gaillardet et al., 1995, 1997; Louvat and Allègre, 1997).

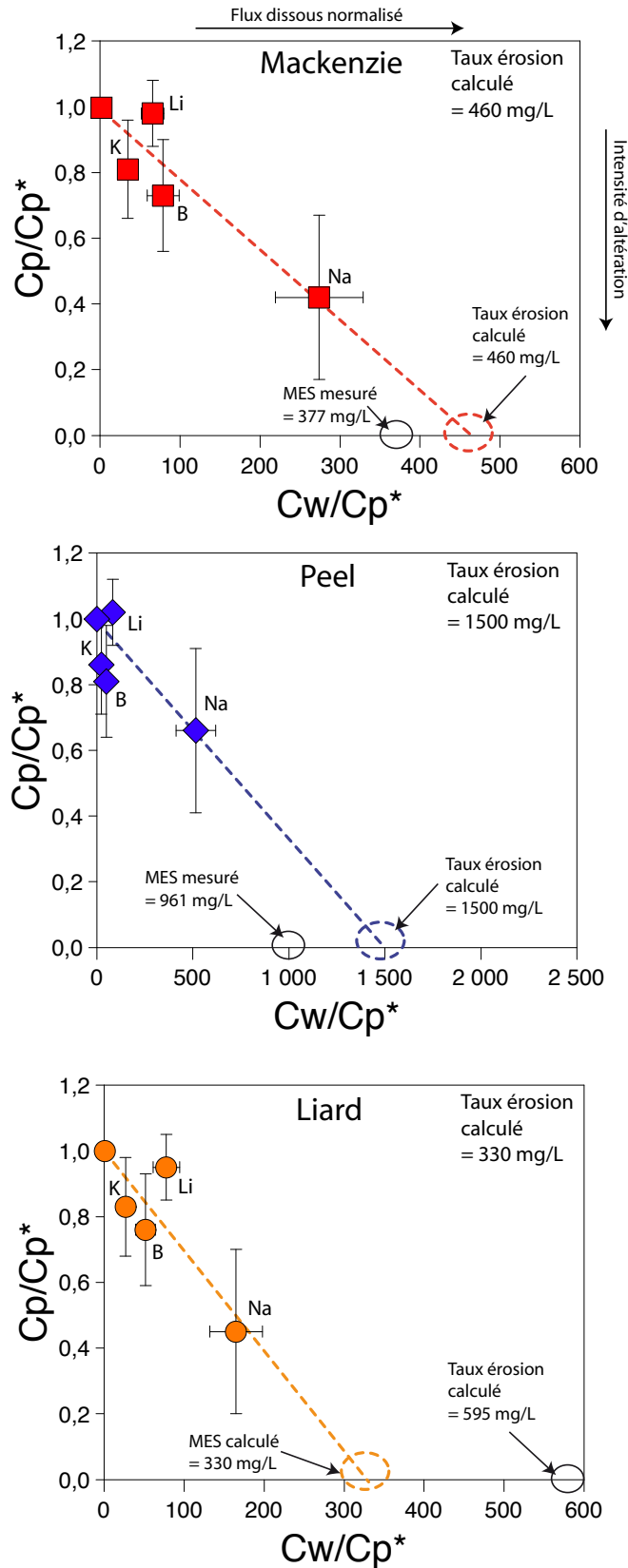


FIGURE 8.4 – Diagrammes représentant les rapports $C_P(i)/C_P(i)^*$ en fonction du rapport $C_W^{sil}(i)/C_P(i)^*$ des rivières Mackenzie, Liard et Peel.

Chapitre 8. Conclusion et implications de la seconde partie : les nouvelles contraintes apportées par les alcalins sur le modèle d'état stationnaire de l'érosion continentale

Pour le Mackenzie et la Peel, les taux d'érosion calculés sont respectivement de 460 et 1500 mg.L⁻¹ et sont relativement proches tout en étant légèrement supérieurs de 20 à 50% aux taux d'érosion mesurés (377 et 961 mg.L⁻¹) par Carson et al. (1998) à partir de l'échantillonnage pendant 20 ans des MES. Cela indique qu'au premier ordre et compte tenu des incertitudes, il y a un bon accord entre taux d'érosion calculés et mesurés ce qui montre que l'érosion physique et chimique dans les rivières Peel et Mackenzie sont proches de l'état stationnaire. Une chose importante à noter ici est que nous avons calculé un flux d'érosion total (suspension + bedload) alors que l'estimation de Carson et al. (1998) ne prend en compte que le transport en suspension. De plus, il faut aussi prendre en considération le fait que tous les sédiments de la partie sud du bassin sont piégés dans le Lac des Esclaves et donc n'atteignent jamais l'océan Arctique. En l'absence de ce piégeage, la concentration en MES à l'embouchure devrait être plus importante puisque dans ce cas de figure il faudrait ajouter les 348 mg.L⁻¹ de la rivière Slave qui se jette dans le Lac des Esclaves. Ainsi, la concentration en MES du Mackenzie à l'embouchure devrait être de 725 mg.L⁻¹ (377 + 348). On voit donc que dans ce cas-ci, le taux d'érosion physique prédit par le modèle d'état stationnaire (460 mg.L⁻¹) est inférieur de moins d'un facteur deux par rapport au taux d'érosion mesuré. Enfin, pour la rivière Liard, le taux d'érosion calculé par bilan géochimique est aussi inférieur de près d'un facteur 2 par rapport au flux d'érosion déterminé par Carson et al. (1998), mais en revanche assez proche du taux d'érosion que nous avons mesuré dans cette étude (autour de 400 mg/L).

En résumé, les taux d'érosion physique que nous calculons par bilan géochimique à l'état stationnaire avec les éléments alcalins sont du même ordre de grandeur que les taux d'érosion mesurés ce qui montre que dans le bassin du fleuve Mackenzie, l'érosion physique et chimique sont proches de l'état stationnaire. Cependant, dans le détail, il apparaît tout de même que les concentrations mesurées dans les rivières Mackenzie et Liard sont deux fois supérieures aux concentrations en sédiments prédites par le modèle d'état stationnaire. Cela pourrait indiquer qu'il existe tout de même un léger déséquilibre et que ces rivières exportent plus de sédiments que ce qui est produit par altération. Toutefois, il faut rester prudent car les incertitudes associées au calcul du taux d'érosion par bilan géochimique sont à ce stade relativement larges et ne permettent pas conclure de manière significative quant à un déséquilibre ou non. Il convient tout de même de noter que les taux d'érosion que nous calculons sont tous inférieurs aux taux d'érosion déterminés à partir des séries de l'uranium par Vigier et al. (2001). Ceci est probablement dû au fait que (i) les taux d'érosion calculés par Vigier et al. (2001) sont basés

uniquement sur les matières en suspension de surface (ii) que les rapports d'activité des séries de l'uranium varient en fonction de la taille des particules comme le montre la Fig. (8.5) où sont représentés les rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ que nous avons mesuré sur certains échantillons des rivières du Mackenzie et (iii) que l'uranium est en partie porté par les carbonates et pas seulement les silicates. Une perspective de cette thèse sera donc de re-calculer les taux d'érosion à partir des séries de l'uranium selon la méthode développée dans Vigier et al. (2001) mais en tenant compte de la variabilité des rapports d'activité des sédiments avec la profondeur.

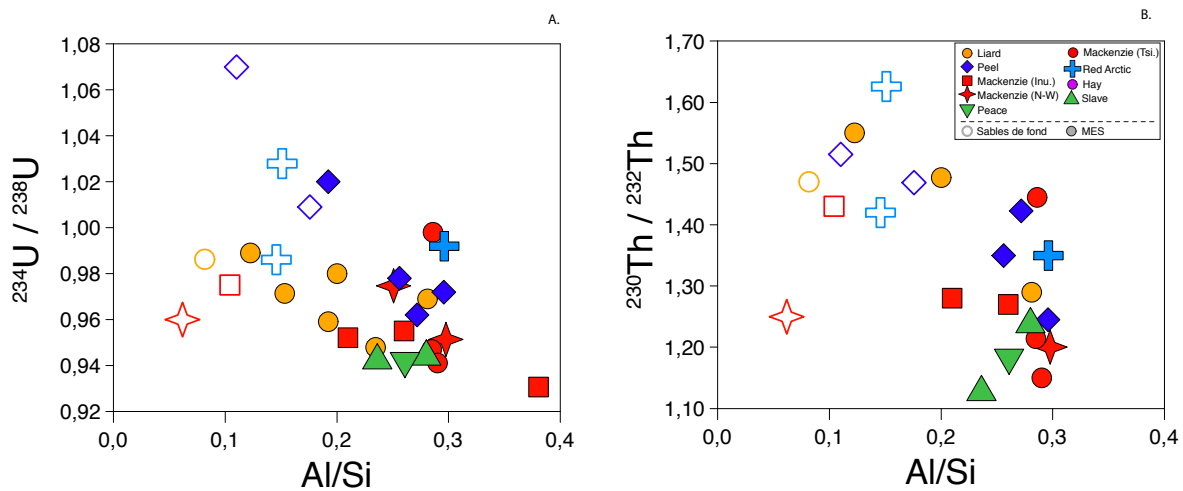


FIGURE 8.5 – Diagrammes représentant les rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ en fonction du rapport Al/Si des sédiments du Mackenzie.

8.7 Conclusions et perspectives

Grâce à l'étude des profils verticaux de matières en suspension, nous avons pu apporter de nouvelles contraintes au modèle d'érosion et d'altération à l'état stationnaire. Il a ainsi été possible de d'estimer graphiquement à partir de bilans géochimiques :

- le degré de recyclage sédimentaire de chaque bassin
- la proportion de matériels fins et grossiers transportés par les différentes rivières
- la proportion maximale de sédiments transportés sous forme de bedload
- les taux d'érosion mécaniques totaux (suspension + bedload)

Nous montrons ainsi que l'érosion dans le bassin du Mackenzie est dominée par le recyclage des roches sédimentaires (70% des sédiments contre 30% de sédiments issus de l'érosion des roches ignées), que la proportion de sables transportés par le fleuve est de l'ordre de 25% et donc que le flux de bedload ne dépasse pas les 25% du flux

d'érosion total dans le bassin du Mackenzie. Enfin les taux d'érosion calculés par bilans géochimiques sont très proches des taux d'érosion mesurés actuellement ce qui indique que dans le bassin du Mackenzie érosion physique et chimiques sont proches de l'état stationnaire.

Dans la suite de ce travail, il conviendra d'affiner ces bilans de masse en résolvant le système d'équation par une méthode inverse (Gaillardet et al., 1995). En effet, l'inversion est particulièrement bien adapté pour résoudre un système d'équation surdéterminé comme c'est le cas ici puisque nous disposons de plus d'éléments chimiques que d'inconnues et notre degré de connaissance des valeurs à priori des paramètres est entaché d'une erreur plus ou moins grande.

Bibliographie

- Allègre, Claude J. D. B., Négrel, P., Gaillardet, J., 1996. Sr-Nd-Pb isotope systematics in Amazon and Congo river systems : constraints about erosion processes. *Chemical Geology* 131 (1), 93–112.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., Dutra-Maia, P., 2011a. Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 12 (3), Q03008.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., Moquet, J.-S., 2012. Floodplains of large rivers : Weathering reactors or simple silos ? *Chemical Geology*.
- Bouchez, J., Lupker, M., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., 2011b. How important is it to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth ? Clues from Amazon River depth-profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 6955–6970.
- Bouchez, J., von Blanckenburg, F., Schuessler, J. A., 2013. Modeling novel stable isotope ratios in the weathering zone. *American Journal of Science* 313 (4), 267–308.
- Calmels, D., Galy, A., Hovius, N., Bickle, M., West, A. J., Chen, M.-C., Chapman, H., 2011. Contribution of deep groundwater to the weathering budget in a rapidly eroding mountain belt, Taiwan. *Earth and Planetary Science Letters* 303 (1), 48–58.
- Carson, M., Jasper, J., Conly, F., 1998. Magnitude and sources of sediment input to the Mackenzie Delta, Northwest Territories, 1974–94. *Arctic*, 116–124.
- Chabaux, F., Riotte, J., Dequincey, O., 2003. U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Reviews in Mineralogy and geochemistry* 52 (1), 533–576.
- Condie, K., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust : contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology* 104 (1-4), 1–37.

- Dosseto, A., Bourdon, B., Gaillardet, J., Allègre, C., 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), 759–771.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers : Erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et cosmochimica acta* 59 (17), 3469–3485.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C., 1999a. Geochemistry of large river suspended sediments : Silicate weathering or recycling tracer ? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (23-24), 4037–4051.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C., Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical Geology* 142 (3-4), 141–173.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., Allegre, C., 1999b. Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology* 159 (1-4), 3–30.
- Galy, A., France-Lanord, C., 2001. Higher erosion rates in the Himalaya : Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology* 29 (1), 23–26.
- Galy, V., 2007. Source, transport et enfouissement du carbone organique lors de l'érosion continentale : exemple du système himalayen. Ph.D. thesis.
- Galy, V., France-Lanord, C., Beyssac, O., Faure, P., Kudrass, H., Palhol, F., 2007. Efficient organic carbon burial in the Bengal fan sustained by the Himalayan erosional system. *Nature* 450 (7168), 407–410.
- Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., 1971. *Evolution of sedimentary rocks*. Vol. 577. Norton New York.
- Li, Y.-H., 2000. *A compendium of geochemistry : from solar nebula to the human brain*. Princeton University Press.
- Louvat, P., Allègre, C., 1997. Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (17), 3645–3669.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lave, J., Gaillardet, J., Gajurel, A. P., Guilmette, C., Rahman, M., Singh, S. K., Sinha, R., 2012. Predominant floodplain over mountain weathering of Himalayan sediments (Ganga basin). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 410–432.
- Lupker, M., France-Lanord, C., Galy, V., Lavé, J., Kudrass, H., 2013. Increasing chemical weathering in the Himalayan system since the Last Glacial Maximum. *Earth and Planetary Science Letters* 365, 243–252.

- Martin, J., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* 7 (3), 173–206.
- McLennan, S. M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (4).
- Plank, T., Langmuir, C. H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* 145 (3), 325–394.
- Reeder, S., Hitchon, B., Levinson, A., 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the mackenzie river drainage basin, canada. factors controlling inorganic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (8), 825–865.
- Ronov, A., Yaroshevsky, A., 1976. A new model for the chemical structure of the earth's crust. *Geochem. Int* 13 (6), 89–121.
- Ronov, A. B., 1982. The Earth's sedimentary shell (quantitative patterns of its structure, compositions, and evolution) The 20th VI Vernadskiy Lecture, March 12, 1978. *International geology review* 24 (11), 1313–1363.
- Stallard, R., Edmond, J., 1983. Geochemistry of the Amazon : 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of Geophysical Research : Oceans* (1978–2012) 88 (C14), 9671–9688.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. The continental crust : its composition and evolution.
- Turowski, J. M., Rickenmann, D., Dadson, S. J., 2010. The partitioning of the total sediment load of a river into suspended load and bedload : a review of empirical data. *Sedimentology* 57 (4), 1126–1146.
- Vigier, N., Bourdon, B., Lewin, E., Dupré, B., Turner, S., Chakrapani, G., Van Calsteren, P., Allègre, C., 2005. Mobility of U-series nuclides during basalt weathering : an example from the Deccan traps (India). *Chemical geology* 219 (1), 69–91.
- Vigier, N., Bourdon, B., Turner, S., Allègre, C., 2001. Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 549–563.
- Vigier, N., Gislason, S., Burton, K., Millot, R., Mokadem, F., 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 287 (3-4), 434–441.

Conclusions générales

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié le comportement des éléments alcalins et des isotopes du lithium dans les profils verticaux de sédiments en suspension, les sables de fond et la phase dissoute des grands fleuves afin de tracer les processus d'altération, d'érosion et de recyclage sédimentaire à une échelle continentale. En particulier, l'échantillonnage de profils verticaux de matières en suspension permet d'accéder à l'ensemble du spectre granulométrique des particules transportées par les grands fleuves. L'étude des fractionnements des éléments alcalins et des isotopes du Li dans ces profils de sédiments s'avère être un outil puissant pour mettre en évidence les relations de mélange entre les différents composants granulométrique et géochimiques transportés par les grands fleuves.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'étude des isotopes du lithium dans les produits de dénudation des grands fleuves afin de caractériser les changements chimiques et isotopiques causés par l'altération et le tri sédimentaire. Peu d'études jusqu'à présent s'étaient attachées à comprendre la signification géochimique des fractionnements isotopiques du Li dans les sédiments de rivière. Nous montrons, dans notre étude, que la composition isotopique du Li des profils de sédiments des fleuves Amazone, Mackenzie et Gange-Brahmapoutre diminue avec la granulométrie des particules et trace à la fois la source et les processus d'altération. Sur la base des compositions isotopiques du Li et des concentrations en Li, Al et Na des sédiments, il est possible de distinguer et quantifier : d'une part, la proportion de sédiments provenant des roches ignées ou des roches sédimentaires et, d'autre part, la proportion de minéraux secondaires produits par le cycle d'altération moderne par rapport aux sédiments non altérés issus de l'érosion physique des roches. Nous montrons ainsi que les fleuves Amazone, Mackenzie et Gange-Brahmapoutre transportent majoritairement (plus de 60%) des particules non altérées qui proviennent pour l'essentiel de l'érosion de roches meta-sédimentaires appauvries en éléments solubles par rapport aux roches ignées par de précédents cycles sédimentaires. Ceci confirme que l'érosion continentale

actuelle est cannibalistique, c'est à dire que qu'elle recycle les sédiments produits lors de cycles sédimentaires précédents.

Afin d'apporter de nouvelles contraintes sur les paramètres qui contrôlent la composition isotopique du lithium de la phase dissoute des grands fleuves, nous nous sommes intéressé aux rivières du bassin Amazonien. Nous montrons que la majorité du lithium dissous (> 90%) provient de l'altération des silicates. Un résultat important est que les rivières andines du haut Rio Béni définissent la même gamme de composition isotopique du Li (+4 à +18‰) que les rivières drainant la plaine et le bouclier Amazonien (+1 à +16‰) bien que ces deux types de rivières soient caractérisées par des régimes d'altération très différents. La composition isotopique des tributaires principaux du bassin du Madeira drainant à la fois les Andes et les plaines est en revanche plus élevée (> 20‰) et ne peut donc pas être expliquée simplement par un mélange entre les rivières andines et les rivières de plaines. Il apparait ainsi que la source de lithium lourd est issue des processus d'altération et d'érosion dans les plaines d'inondation du bassin Amazonien. Pour l'ensemble des rivières du bassin, la composition isotopique du Li de la phase dissoute est contrôlée au premier ordre par la quantité de Li incorporé dans les minéraux secondaires lors de l'altération. La composition isotopiques du Li dissous permet de mettre en évidence les zones où la formation de phases secondaires est importante (sols latéritiques, plaine d'inondation), les zones d'altération extrêmes où les phases secondaires initialement formées sont re-dissoutes (podzols du bassin du Rio Negro) et les zones où la précipitation des phases secondaires est limitée par les forts taux d'érosion (bassin du haut Rio Beni). Les isotopes du lithium de la phase dissoute apparaissent donc comme un bon traceur des régimes d'altération dans le bassin amazonien, et permettent de mettre en évidence les processus se produisant dans les plaines d'inondation qui ne peuvent pas être identifiés simplement sur la base des concentrations.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressé à l'étude des produits d'érosion du fleuve Mackenzie sur toute leur gamme granulométrique. La dynamique sédimentaire du fleuve a pu être appréhendée à travers la mesure précise des profils du courant avec un ADCP et le prélèvement de profils verticaux de sédiments en suspension au cours de trois missions d'échantillonnage réalisées à différents stades hydrologiques. Nous montrons que les méthodes de détermination des flux sédimentaires développées sur les fleuves Amazone et Gange s'appliquent bien au fleuve Mackenzie

ce qui nous a permis de dériver la composition chimique et granulométrique moyenne intégrée avec la profondeur des sédiments apportés à l'océan Arctique. Nous avons toutefois observé de fortes hétérogénéités latérales de concentrations en sédiments dans la section de certaines rivières ce qui ne nous a pas permis d'extrapoler les flux sédimentaires mesurés sur une verticale à toute la tranche d'eau du fleuve. Une perspective importante de ce travail sera donc d'essayer d'intégrer les flux sédimentaires sur toute la largeur de la section des rivières en utilisant notamment les données d'intensité du backscatter de l'ADCP.

La caractérisation des concentrations en éléments majeurs et traces dans les produits de dénudation du fleuve Mackenzie fait apparaître des fractionnements géochimiques importants entre les différents composants et par rapport à la croûte continentale supérieure moyenne. Nous montrons que les profils de sédiments forment un continuum entre des particules fines argilo-silteuse (taille $< 63\mu\text{m}$) principalement transportées à la surface du fleuve et des particules grossières sableuses (taille $> 63\mu\text{m}$) concentrées au fond du chenal. Ces composants fins et grossiers sont géochimiquement distincts car ils proviennent de sources lithologiques différentes et n'ont pas subi le même degré d'altération. Le composant grossier est constitué du mélange entre des fragments lithiques et des minéraux primaires de roches ignées et sédimentaires ayant subi peu ou pas d'altération et des minéraux lourds ayant de fortes concentrations en certains éléments traces. Les sédiments fins sont enrichis en certains éléments alcalins (Li et Cs notamment) et appauvris en d'autres (Na et K) car ils dérivent principalement ($> 60\%$) des roches sédimentaires silicatées de types shales et ont perdu une partie de leur éléments soluble lors du cycle d'altération actuel. Nous montrons ainsi qu'une partie de l'appauvrissement/enrichissement en éléments alcalins des sédiments est hérité du recyclage des roches sédimentaires du bassin. En corrigeant de ce recyclage, il est possible de quantifier la perte en éléments solubles résultant uniquement du cycle d'altération actuel.

Pour finir, nous proposons, à partir des observations nouvelles obtenues par l'étude des compositions isotopiques du lithium et des fractionnements des éléments alcalins, d'apporter de nouvelles contraintes au modèle d'érosion et altération à l'état stationnaire. En prenant en compte la diversité granulométrique des particules et la diversité lithologique de la croûte continentale des grands systèmes fluviaux, nous montrons qu'il est possible de calculer par bilan géochimique : le degré de recyclage de l'érosion

continentale, la composition chimique moyenne de la croûte de chaque bassin, la granulométrie moyenne des sédiments transportés et les taux d'érosion physique moyens. Les résultats montrent que dans le fleuve Mackenzie, l'érosion des roches du bassin est dominée par le recyclage des roches sédimentaires (> 75 %), que la proportion de particules grossières n'excède pas 20-30 % du transport sédimentaire total et les taux d'érosion calculés par bilan géochimiques sont proches à moins d'un facteur deux des taux d'érosion mesurés par échantillonnage et donc que l'érosion et l'altération dans le bassin du Mackenzie sont proches de l'état stationnaire. Ceci signifie que dans le fleuve Mackenzie, les produits dissous provenant de l'altération chimique des silicates sont en quantité compatible avec la quantité de matières solides transportées dans le système. Comme ces quantités sont relativement grandes, ce résultat implique que le degré d'altération des solides est faible. Le fleuve transporte beaucoup de produits solides peu altérés et la charge chimique mesurée semble complémentaire.

La synthèse de ces différents chapitres met en relief l'importance du recyclage sédimentaire dans les grands systèmes fluviaux et montre que les isotopes du lithium et le fractionnement des éléments alcalins dans les sédiments de rivières sont de bons traceurs de l'altération et du recyclage sédimentaire. L'idée que les fleuves recyclent du matériel déjà altéré chimiquement dans le passé géologique, et donc, peu enclin à libérer des cations et consommer de l'acidité atmosphérique n'est pas nouvelle, mais nous l'avons démontré et quantifié. Le résultat final que les produits solides ne sont pas le complément de l'altération chimique du dernier cycle d'altération mais le résultat intégré de l'histoire géologique de l'altération à l'échelle du bassin versant a des conséquences importantes qui permettront d'apporter un regard nouveau sur ces objets passionnants que sont les fleuves.

Annexe A

Tableaux de données

TABLE A.1 – Compositions isotopiques des sédiments des rivières du fleuve Mackenzie, du Gange et du Brahmapoutre.

Sample	Date	River	Location	Lat.	Lon.	Type	Depth (m)	SPM (mg/L)	Al (ppm)	Li (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)	$\delta^{17}\text{Li}$ (‰)
CAN09-49	22/7/2009	Red Arctic	Tsigehchic	67.429	133.782	Bed sands			43372	37	3294	297504	0.3
CAN09-50	22/7/2009	Red Arctic	Tsigehchic	67.426	133.779	SPM	4	416	79837	78	2875	258931	-2.5
CAN09-51	22/7/2009	Red Arctic	Tsigehchic	67.426	133.779	SPM	2	417	79022	78	3079	254831	-2.4
CAN09-01	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.838	121.284	SPM	6	462	47527	35	4985	309788	0.0
CAN09-02	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.838	121.284	SPM	4	191	63896	49	4125	272384	-1.1
CAN09-03	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.837	121.285	SPM	2	346	55730	42	4600	289898	-0.7
CAN09-04	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.836	121.285	SPM	0	166	64955	51	4266	273169	-1.3
CAN09-11	16/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.842	121.296	Bed sands			28744	17	5816	350604	4.0
CAN09-12	16/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.845	121.316	Bed sands			40620	28	5490	313359	0.9
CAN10-46	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.823	121.298	SPM	4.8	492	38265	27	5712	338460	1.5
CAN10-47	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.823	121.298	SPM	3	387	40858	30	5564	332907	0.9
CAN10-48	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.823	121.298	SPM	1.5	208	49220	40	4822	308928	-0.3
CAN09-54	22/7/2009	Mackenzie	Tsigehchic	67.454	133.707	Bed sands			40244	27	4659	304057	0.8
CAN09-44	22/7/2009	Mackenzie	Tsigehchic	67.458	133.724	SPM	15	542	73873	64	3754	259239	-1.3
CAN09-45	22/7/2009	Mackenzie	Tsigehchic	67.459	133.724	SPM	10	501	77953	68	3657	261362	-1.5
CAN09-46	22/7/2009	Mackenzie	Tsigehchic	67.458	133.723	SPM	5	528	74407	65	3732	258730	-1.5
CAN09-47	22/7/2009	Mackenzie	Tsigehchic	67.458	133.723	SPM	0	505	76477	67	3783	257323	-1.7
CAN10-23	8/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.433	134.225	Bed sands			49321	38	4525	277002	-0.4
CAN10-28	9/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.409	134.080	SPM	19	513	56947	46	4229	276161	-0.9
CAN10-29	9/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.409	134.082	SPM	17	275	77165	67	3635	250498	-1.9
CAN10-32	9/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.409	134.080	SPM	0	162	90608	79	3264	238298	-1.7
CAN10-35	9/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.407	134.082	SPM	6	393	67427	57	3858	259333	-1.0
CAN10-37	9/9/2010	Mackenzie	Inuvik	68.407	134.082	SPM	0	217	84363	73	3635	244095	-1.6
CAN09-33	18/7/2009	Peace	Peace-Point	59.122	112.447	Bed sands			34708	20	6914	345411	3.5
CAN09-28	18/7/2009	Slave	Fort Smith	60.017	111.890	SPM			77069	53	4251	275099	-1.3
CAN10-66	15/9/2010	Slave	Fort Smith	67.333	134.869	Bed sands			33168	17	7960	373060	4.1
CAN09-37	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.332	134.869	SPM	9	164	71094	71	3457	283326	-2.2
CAN09-38	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.332	134.869	SPM	6	150	72364	71	3398	283574	-2.2
CAN09-39	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.332	134.869	SPM	3	154	72285	71	3286	282261	-2.1
CAN09-40	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.332	134.869	SPM	0	113	80981	82	3331	273819	-2.1
CAN09-41	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.332	134.869	Bed sands			40620	34	2708	342723	-0.3
CAN09-42	22/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.330	134.330	Bed sands			52983	49	4065	301411	-1.5
CAN10-03	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.330	134.330	SPM	8.5	250	58694	55	3338	305188	-1.8
CAN10-04	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.330	134.865	SPM	5.5	121	72401	69	3635	283312	-2.5
CAN10-05	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.329	134.865	SPM	2.5	105	75842	74	3561	279059	-2.7
CAN10-07	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.330	134.865	Bed sands			34205	28	2982	360439	0.1
BR8218	7/1/08	Ganga	Harding bridge			SPM	2	1390	73670	41	8140	292340	-0.5
BR8217	7/1/08	Ganga	Harding bridge			SPM	4	1590	69430	40	8140	298920	-0.3
BR8216	7/1/08	Ganga	Harding bridge			SPM	7	1590	69430	35	8880	299390	-0.3
BR8215	7/1/08	Ganga	Harding bridge			SPM	12	3300	55120	28	9620	332760	0.3
BR8221	7/1/08	Ganga	Harding bridge			Bed sands			46110	21	11100	369420	0.4
IND99-19 S		Ganga	Harding bridge			Bed sands			47145	19	11093		0.4
IND99-19 MES		Ganga	Harding bridge			SPM			94322	55	4748	233473	-1.0
BR8210	8/31/08	Brahmaputra	Jamuna bg.			SPM	0	1000	86920	47	11840	282940	-1.4
BR8211	8/31/08	Brahmaputra	Jamuna bg.			SPM	2.5	1400	77380	32	13320	300330	-0.7
BR8208	8/31/08	Brahmaputra	Jamuna bg.			SPM	5	1700	74200	40	13320	309730	-1.1
BR8207	8/31/08	Brahmaputra	Jamuna bg.			SPM	10	3600	65190	28	14060	337930	-0.7
BR8213	8/31/08	Brahmaputra	Jamuna bg.			Bed sands	10		53530	14	11100	312550	0.7
IND99-20 S		Brahmaputra	Jamuna bg.			Bed sands			72063	30	14707		0.1

TABLE A.2 – Compositions isotopiques du lithium des sédiments de l'Amazone. Les concentrations en lithium sont issues de la thèse de Julien Bouchez.

Sample	Date	River	Location	Type	Depth (m)	SPM (mg/L)	Al (ppm)	Li (ppm)	Na (ppm)	Si (ppm)	$\delta^7\text{Li}$
AM05-15	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	SPM	23	94	103611	90	5312	271259	-3.33
AM05-17	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	SPM	12	74	106544	94	4956	263317	-3.53
AM05-18	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	SPM	8	61	110435	101	5090	252910	-3.45
AM05-19	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	SPM	3	49	111822	99	5194	245341	-3.38
AM05-20	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	Bed sands	28		35756	34	4971	395817	0.30
AM05-24	6/6/05	Madeira	Foz Madeira	SPM	21		73191	67	5105	321001	-2.85
AM06-33	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	12	1269	72339	65	5513	326125	
AM06-34	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	6	524	86554	77	5646	300939	-3.18
AM06-35	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	0	219	105221	91	5312	266672	
AM06-36	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	15	455	85336	77	5483	300295	-2.79
AM06-37	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	10	473	85590		5468	300328	-2.73
AM06-39	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	11	461	88597		5438	296842	-2.82
AM06-43	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	SPM	0	303	100324		5453	280915	-2.9
AM06-44	3/19/06	Madeira	Foz Madeira	Bed sands			25094		2723	403643	0.69
AM05-4	6/4/05	Solimoes	Manacapuru	SPM	28	283	69358		10387	319256	-0.51
AM05-6	6/4/05	Solimoes	Manacapuru	SPM	14	136	84081	45	9860	290607	-1.39
AM06-1	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			25698	11	6188	411180	
AM06-2	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			36842	15	8777	391216	3.10
AM06-3	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			31426	13	7486	401534	3.85
AM06-4	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			25481	11	6180	405258	
AM06-5	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			47017	19	11040	361844	1.45
AM06-6	3/15/06	Solimoes	Manacapuru	Bed sands			32538	14	7983	399317	
AM06-7	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	20	425	70306	35	10714	319079	-1.04
AM06-9	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	0	131	98042	57	7783	264077	
AM06-10	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	22	302	86019	49	8925	280224	-2.09
AM06-11	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	15	277	88745		8762	279417	-2.50
AM06-12	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	10	209	87231	50	9207	283710	
AM06-13	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	5	141	97613	54	7568	264213	-2.83
AM06-14	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	0	79	100535	58	7301	260358	-2.60
AM06-15	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	25	333	79539	42	10402	298769	-2.14
AM06-16	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	18	143	90349	52	8080	275627	
AM06-17	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	12	92	98074	57	6915	262999	
AM06-18	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	6	73	99450	57	6729	260993	
AM06-19	3/16/06	Solimoes	Manacapuru	SPM	0	54	105972	63	5023	242023	
AM06-55	3/22/06	Amazonas	Obidos	SPM	55	341	69395	48	7427	324567	
AM06-58	3/22/06	Amazonas	Obidos	SPM	10	124	92652	68	6707	279930	
AM06-60	3/23/06	Amazonas	Obidos	SPM	35	482	84939	60	7523	291335	
AM06-63	3/23/06	Amazonas	Obidos	SPM	45	250	90032	64	7167	285591	-3.09
AM06-64	3/23/06	Amazonas	Obidos	SPM	20	141	98688		6395	271325	-2.99
AM06-65	3/23/06	Amazonas	Obidos	SPM	0	81	107370	81	5483	253531	-3.58
AM05-35	6/8/05	Amazonas	Obidos	SPM	58	318	65234		8354	332229	
AM05-36	6/8/05	Amazonas	Obidos	SPM	45	297	67961	40	8577	325313	-1.79
AM05-37	6/8/05	Amazonas	Obidos	SPM	30	175	75907		8332	312522	-2.11
AM05-44	6/9/05	Amazonas	Obidos	SPM	42		29234		5646	359973	1.94
AM05-46	6/9/05	Amazonas	Obidos	SPM	51		29531	15	6870	403312	1.67
AM07-1	5/5/07	Beni	Rurrenabaque	SPM	4.5	666	58225	59	4125	349421	
AM07-2	5/5/07	Beni	Rurrenabaque	SPM	3	236	91466	84	5743	298027	
AM07-3	5/5/07	Beni	Rurrenabaque	SPM	1.5	222	92928	87	5809	289123	
AM07-4	5/5/07	Beni	Rurrenabaque	SPM	0	109	95289	87	6025	289193	-3.09
AM07-5	5/5/07	Beni	Rurrenabaque	Bed sands			37991	41	3005	391375	-0.86
AM01-14	2/18/01	Beni	Rurrenabaque	Bed sands			67655	65	5920		-1.39
AM07-6	5/7/07	Beni	Riberalta	SPM	7	2551	68469	65	5023	335487	-2.35
AM07-7	5/7/07	Beni	Riberalta	SPM	5	3373	64212	62	4971	341768	
AM07-8	5/7/07	Beni	Riberalta	SPM	2.5	2213	72805	68	5208	322919	
AM07-9	5/7/07	Beni	Riberalta	SPM	0	1003	83319	78	5231	302321	-2.88
AM07-10	5/7/07	Beni	Riberalta	Bed sands			35248	37	3124	394053	-0.62
AM01-16	2/21/01	Beni	Riberalta	SPM	0	1036	107113	93	5550	273587	-2.99
AM08-10	4/25/08	Ucayali	Jenaro Herrera	SPM	23	641	84229	54	10120	288269	-1.85
AM08-13	4/25/08	Ucayali	Jenaro Herrera	SPM	0	490	85664	58	9964	278353	-1.9
AM08-14	4/25/08	Ucayali	Jenaro Herrera	Bed sands			48182	20	12620	385261	1.27
AM08-17	4/25/08	Ucayali	Jenaro Herrera	SPM	23	2065	63805	33	12902	340102	-1.02
AM08-36	5/4/08	Pastaza	Mouth	SPM	0	102	97031	26	15840	246652	-0.18
AM08-37	5/4/08	Pastaza	Mouth	Bed sands			79814	12	26955	291835	3.31
Napo 3		Napo		Bed sands < 125 ?m			80349	18	22052		1.01
Napo 4		Napo		Bed sands < 125 ?m			78077	21	19235		1.32
Coca 1		Napo		Bed sands < 125 ?m			78875	27	14584		0.54

TABLE A.3 – Caractéristiques des rivières amazoniennes étudiées.

Samples	Rivers	Type	Date	Surface (km ²)	Sampling day discharge (m ³ .s ⁻¹)	Temperature (°C)
<i>Madeira Basin</i>						
AM01-01	Huarinilla	@ -	Andes	2/14/01	-	N.D.
AM01-02	Yara	@ -	Andes	2/14/01	-	N.D.
AM01-03	Yara	@ -	Andes	2/14/01	-	N.D.
AM01-04	Coroico	@ Guanay	Andes	2/14/01	5353	458
AM01-05	Tipuani	@ Guanay	Andes	2/15/01	1540	240
AM01-06	Challana	@ Guanay	Andes	2/15/01	1762	520
AM01-07	Mapiri	@ Guanay	Andes	2/15/01	10900	1170
AM01-08	Alto Beni	@	Andes/foreland	2/16/01	21197	-
AM01-09	Quendeque	@ Mouth	Andes/foreland	2/16/01	1483	-
AM01-10	Chepete	@ Mouth	Andes/foreland	2/16/01	117	-
AM01-11	Suapi	@ Mouth	Andes/foreland	2/16/01	23	-
AM01-12	Quiquibey	@ Mouth	Andes/foreland	2/18/01	2875	171
AM01-13	Tuichi	@ Mouth	Andes/foreland	2/18/01	9522	484
AM01-14	Beni	@ Rurrenabaque	Andes/foreland	2/18/01	69910	7635
AM07-04	Beni	@ Rurrenabaque	Andes/foreland	5/5/07	69910	1490
AM01-16	Beni	@ Riberalta	Main tributary	2/21/01	117034	3940
AM07-09	Beni	@ Riberalta	Main tributary	5/7/07	117034	2533
AM01-15	Madre de Dios	@ Riberalta	Main tributary	2/21/01	125772	10460
AM07-14	Madre de Dios	@ Riberalta	Main tributary	5/8/07	125772	4720
AM01-17	Orthon	@ Mouth	Lowland	2/21/01	33725	230
AM01-18	Yata	@ Mouth	Lowland	2/22/01	20770	-
AM01-19	Mamore ?	@ Guayaramerin	Main tributary	2/23/01	604015	-
AM07-19	Mamomé	@ Guayaramerin	Main tributary	5/9/07	604015	15465
AM6/1-6	Parana Madeirinha	@ Mouth	Lowland	May 2001	-	-
AM6/1-11	Parana do Ramos	@ Mouth	Lowland	May 2001	-	-
AM01-20	Jaciparana	@ Mouth	Lowland/Shield	2/23/01	60068	-
AM01-21	Madeira	@ Porto Velho	Foreland/shield	2/23/01	954290	-
AM06-35	Madeira	@ Foz Madeira	Main tributary	3/19/06	1420000	47175
AM05-16	Madeira	@ Foz Madeira	Main tributary	6/7/05	1420000	21796
Madeira 7	Madeira	@ Foz Madeira	Main tributary	May 1989	1420000	-
<i>Solimoes Basin</i>						
AM08-33	Maranon	@ Borja	Andes/Foreland	5/3/08	114237	5906
AM08-34	Morona	@ Mouth	Andes/Foreland	5/3/08	16100	1648
AM08-36	Pastaza	@ Mouth	Andes/Foreland	5/4/08	39000	4147
AM08-38	Huallaga	@ Mouth	Andes/Foreland	5/4/08	85000	2445
AM08-40	Tigre	@ Nueva York	Andes/Foreland	5/5/08	42850	-
AM08-05	Amazonas	@ Tamshiyacu	Andes/Foreland	4/23/08	722089	44634
AM08-24	Maranon	@ San Regis	Andes/Foreland	4/27/08	357255	23719
AM08-13	Ucayali	@ Jenaro Herrera	Andes/Foreland	4/25/08	352593	-
AM05-4	Solimoes	@ Manacapuru	Main tributary	6/4/05	2147740	124733
Solimoes 4	Solimoes	@ Manacapuru	Main tributary	May 1989	2147740	-
AM06-15	Solimoes	@ Manacapuru	Main tributary	3/16/06	2147740	109161
<i>Amazon river mainstream</i>						
AM05-39	Amazonas	@ Obidos	Main tributary	6/8/05	4618750	128824
AM05-13	Amazonas	@ Iracema	Main tributary	6/5/05	-	163273
AM06-63	Amazonas	@ Obidos	Main tributary	3/23/06	4618750	168920
AM05-37	Amazonas	@ Obidos	Main tributary	6/8/05	4618750	128824
AM05-35	Amazonas	@ Obidos	Main tributary	6/8/05	4618750	128824
Amazon 20	Amazonas	@ Obidos	Main tributary	May 1989	4618750	-
<i>Others lowland rivers</i>						
AM6/1-20	Tapajo ?s	@ Mouth	Shield	May 2001	490000	-
Tapajos 19	Tapajo ?s	@ Mouth	Shield	May 1989	490000	-
AM6/1-13	Trombetas	@ Mouth	Shield	May 2001	250000	-
Trombetas 15	Trombetas	@ Mouth	Shield	May 1989	250000	-
Urucara 10	Urucara	@ Mouth	Shield	May 1989	150000	-
AM6/1-2	Rio Negro	@ Paricatuba	Shield	May 2001	696810	-
AM06-20	Rio Negro	@ Paricatuba	Shield	3/17/06	696810	27991
AM01-22	Rio Negro	@ Paricatuba	Shield	-	696810	-

TABLE A.4 – Compositions chimiques et isotopiques des échantillons dissous des rivières amazoniennes.

Echantillon	Rivières	pH	Surface SPM (mg/L)	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cations	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Anions	NICB	SiO ₂	TDS	δ ⁷ Li	Al (ppb)
AM01-01	Huarinilla			0.36	51	8	97	41	333	207	3.8	15	49	324	3	210	36	11.8	17.0
AM01-02	Yara			0.56	44	3	34	17	148		1.4	16	44	105			7		15.2
AM01-03	Yara			0.82	90	16	120	90	527	197	7.4	24	143	514	2	267	51	7.3	22.1
AM01-04	Coroico	6.5	387	0.87	62	12	78	55	340	116	2.4	14	95	322	5	246	37		14.1
AM01-05	Tipuani	5.7	1518	0.68	31	16	28	14	131	9	2.3	5	57	131	0	181	20	5.3	3.6
AM01-06	Challana	6.4	1610	0.87	37	12	28	12	129	16	1.2	15	48	127	1	206	20	3.8	15.4
AM01-07	Mapiri	7.2	1620	0.80	44	16	75	119	449		5.9	6	6	18		200	21	8.5	9.5
AM01-08	Alto Beni	7.8	8399	1.62	282	57	359	416	1889	875	25.3	7	443	1794	5	224	144	13.4	20.3
AM01-09	Quendeque	7.4		0.10	34	24	59	228	633	484	1.7	12	67	632	0	161	58		32.2
AM01-10	Chepere	7.2	1111	0.26	222	32	60	105	584	461	12.1	5	53	584	0		46	17.0	8.0
AM01-11	Suspi	7.2	141	0.15	39	36	45	202	569	415	2.6	12	52	533	6	222	55		13.6
AM01-12	Quiquibey	7.5	1895	0.28	106	43	80	324	959	821	3.2	10	54	943	2	74	74	17.4	10.9
AM01-13	Tuichi	6.4	3590	0.53	44	25	54	106	389	100	2.2	3	142	388	0	156	37		8.1
AM01-14	Beni	7.4	5265	0.89	138	38	199	328	1229	575	12.8	12	310	1220	1		88	12.8	21.1
AM07-04	Beni	6.4	109	1.67	164	25	204	286	1167	520	33.8	7	283	1131	3	159	91	8.2	
AM01-16	Beni	7.0	1036	0.65	119	48	212	290	1170	640	11.2	14	231	1128	4	247	98	13.9	
AM07-09	Beni	6.7	1003	0.48	87	33	125	197	764	442	14.8	9	104	678	11	129	59	15.5	
AM01-15	Madre de Dios	6.9	950	0.24	72	30	61	171	567	435	3.1	11	57	564	1	250	58	21.5	
AM07-14	Madre de Dios	5.9	437	0.19	77	28	63	190	612	451	5.6	10	43	555	9	130	52	21.0	
AM01-17	Orthon	6.6	460	0.31	66	41	39	62	309	256	3.9	4	3	269	13		23	11.5	35.6
AM01-18	Yata	5.8	56	0.08	22	15	18	12	95	63	1.9	4	1	72	25	164	16	14.4	19.7
AM01-19	Mamore ?	6.7	507	0.22	155	48	146	202	898	497	31.8	11	162	864	4	276	81	32.9	
AM07-19	Mamore ?	6.5	156	0.16	137	71	122	162	777	484	34.5	7	77	684	12	197	65	30.9	
AM6/1-6	Parana Madeirinha	7.2		0.12	108	23	45	205	630	510	67.6	25	25	628	0		49	15.5	3.9
AM6/1-11	Parana do Ramos	6.8		0.07	40	15	25	61	228	179	17.7	1	15	227	0		18	15.7	12.5
AM01-20	Jacarana			0.06	23	28	8	12	91	76	4.0	7	2	89	2	201	19	10.4	59.9
AM01-21	Madeira			0.29	99	38	106	173	695	438	13.6	12	123	710	-2	251	67	21.5	7.0
AM06-35	Madeira	6.9	219	0.17	58	32	58	101	409	274	16.9	12	49	401	2	125	37	19.3	5.2
AM05-16	Madeira		85	0.20	90	29	68	115	485	275	20.8	8	60	425	12	151	42	21.3	3.5
Madeira 7	Madeira	6.7	67	0.17	61	23	50	66	316	260	13.0	34	34	341	-8	140	34		5.0

TABLE A.5 – Compositions chimiques et isotopiques des échantillons dissous des rivières amazoniennes.

Echantillon	Rivières	pH	Surface SPM	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cations	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Anions	NICB	SiO ₂	TDS	δ ⁷ Li	Al
<i>Solimoes Basin</i>																			
AM08-33	Maranon	8.1	845	0.26	185	25	100	455	1319	773	92	11	120	1165	12	176	98	21.9	
AM08-34	Morona		174	0.06	84	21	56	182	581	381	21	13	31	459	21	226	51	21.2	
AM08-36	Pastaza		102	0.14	168	28	94	117	618	364	70	9	31	526	15	293	57	25.3	
AM08-38	Huallaga		335	0.14	1660	32	96	653	3191	986	1621	7	187	3026	5	180	214	26.3	
AM08-40	Tigre		25	0.30	498	16	33	81	743	90	666	8	9	159	-5	159	56	13.8	
AM08-05	Amazonas	7.4	344	0.25	397	36	97	607	1841	1010	358	8	98	1618	12	176	131	18.8	
AM08-24	Maranon	7.4	177	0.12	477	29	82	502	1673	803	445	76	76	1426	15	182	117	23.6	
AM08-13	Ucayali		490	0.66	308	40	114	683	1941	1109	254	16	128	1635	16	153	137	16.7	
AM05-4	Solimoes	6.8	283	0.12	125	25	48	213	671		86	13	27	155		180	30	15.6	
Solimoes 4	Solimoes	7.1	53	0.14	105	23	50	186	600	490	62	20	20	592	0	150	55		
AM06-15	Solimoes		333	0.16	101	20	50	188	597	443	71	12	34	595	0	158	54	13.4	
<i>Amazon river mainstream</i>																			
AM05-39	Amazonas		250	0.15	85	23	48	158	519	352	56	9	35	488	6	135	45	19.4	
AM05-13	Amazonas		47	0.12	85	21	37	136	451	240	49	10	22	345	24	141	36	16.3	
AM06-63	Amazonas	6.8	127	0.13	105	21	39	165	534	355	64	10	22	473	12	146	15.4		
AM05-37	Amazonas		175	0.13	81	20	36	131	434	242	49	1	20	334	23	140	36	16.8	
AM05-35	Amazonas		318	0.12	86	21	38	138	458	241	49	4	21	338	26	144	36	16.2	
Amazon 20	Amazonas	6.9	34		65	22	33	89	331	280	32		15	342	-3		26		
<i>Others lowland rivers</i>																			
AM6/1-20	Tapajo's	6.8		0.037	33	22	18	23	138	114	10.5	9.7	1.6	137	0		10	15.9	
Tapajos 19	Tapajo's	6.7	6	0.039	33	21	17	21	130	114	12.0	10	3.0	132	-2	160	20	14.7	15.0
AM6/1-13	Trombetas	6.3		0.037	39	17	8	11	94	71	14.9	3.3	2.2	93	1		7	9.6	34.1
Trombetas 16	Trombetas	6.1	13	0.037	31	23	9	11	94	39	21.0		4.0	68	28	103	12	8.3	45.0
Urucara 10	Urucara	6.5	8	0.049	35	36	16	35	173	140	21.0		6.0	173	0	105	20	11.9	50.0
AM6/1-2	Rio Negro	4.4		0.027	12	5.8	2.5	4.1	31	13	5.7	8.8	1.6	31	1		1.9	1.3	137.3
AM06-20	Rio Negro	5.0	4	0.037	19	7.3	6.1	6.1	31	21	12.7	6.8	3.7	48	1	84	8.0	6.5	108.0
AM01-22	Paricatuba			0.035	14	5.1	3.1	4.5	35	20	6.1	6.2	1.0	34	1		2.3	2.1	149.5

TABLE A.6 – Compositions chimiques et isotopiques des échantillons de matières en suspension des rivières amazoniennes.

Sample	Rivers	Li	$\delta^7\text{Li}_{MES}$
<i>Lowland and shield rivers</i>		ppm	
AM6/1-11 MES	Parana dos Ramos	27	-3.6
AM01-17 MES	Orthon	59	-5.7
AM01-18 MES Yata	Yata	100	-5.3
AM01-27 MES Trombetas	Trombetas	20	-5.1
AM6/1-13 Trombetas 16	Trombetas Trombetas	- -	- -
AM01-22 MES Negro	Negro	44	-2.7
AM6/1-02 Negro 1	Negro Negro	- -	- -
AM06-20	Negro	-	-
AM6/1-09 MES Urucara 10	Urucara Urucara	43	-4.0
AM6/1-20 Tapajos	Tapajos	24	-5.4
AM01-29 Tapajos 19	Tapajos Tapajos	27	-6.0
<i>Madeira basin</i>			
AM01-01	Huarinilla	89	-2.7
AM01-06	Challana	91	-6.8
AM01-08	Alto Beni	79	-1.8

TABLE A.7 – Valeurs des fractions de lithium ré-incorporés dans les minéraux secondaires calculées à partir des éléments sodium et magnésium (non corrigées et corrigées des carbonates) et leurs incertitudes associées.

Sample	Rivers	f_{Li}^{Na}	f_{Li}^{Mg}	f_{Li}^{Mg} corr. carb.
<i>Madeira Basin</i>				
AM01-01	Huarinilla @ -	0.22 ± 0.04	0.09 ± 0.02	0.24 ± 0.05
AM01-02	Yara @ -	0.38 ± 0.06	0.42 ± 0.09	0.41 ± 0.09
AM01-03	Yara @ -	0.28 ± 0.05	0.17 ± 0.04	0.30 ± 0.07
AM01-04	Coroico @ Guanay	0.42 ± 0.07	0.28 ± 0.06	0.45 ± 0.10
AM01-05	Tipuani @ Guanay	0.67 ± 0.11	0.61 ± 0.14	0.72 ± 0.16
AM01-06	Challana @ Guanay	0.69 ± 0.12	0.79 ± 0.18	0.75 ± 0.17
AM01-07	Mapiri @ Guanay	0.59 ± 0.10	0.27 ± 0.06	0.64 ± 0.14
AM01-08	Alto Beni @ Mouth	0.18 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.20 ± 0.04
AM01-09	Quendeque @ Mouth	0.09 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.19 ± 0.04
AM01-10	Chepete @ Mouth	0.04 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.08 ± 0.02
AM01-11	Suapi @ Mouth	0.12 ± 0.02	0.08 ± 0.02	0.25 ± 0.06
AM01-12	Quiquibey @ Mouth	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.02	0.17 ± 0.04
AM01-13	Tuichi @ Mouth	0.36 ± 0.06	0.25 ± 0.06	0.78 ± 0.17
AM01-14	Beni @ Rurrenabaque	0.20 ± 0.03	0.11 ± 0.02	0.22 ± 0.05
AM07-04	Beni @ Rurrenabaque	0.37 ± 0.06	0.21 ± 0.05	0.40 ± 0.09
AM01-16	Beni @ Riberalta	0.17 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.18 ± 0.04
AM07-09	Beni @ Riberalta	0.19 ± 0.03	0.10 ± 0.02	0.20 ± 0.05
AM01-15	Madre de Dios @ Riberalta	0.10 ± 0.02	0.10 ± 0.02	0.22 ± 0.05
AM07-14	Madre de Dios @ Riberalta	0.07 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.16 ± 0.04
AM01-17	Orthon @ Mouth	0.14 ± 0.02	0.20 ± 0.04	0.31 ± 0.07
AM01-18	Yata @ Mouth	0.12 ± 0.02	0.12 ± 0.03	0.25 ± 0.06
AM01-19	Mamore ? @ Guayaramerin	0.05 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.05 ± 0.01
AM07-19	Mamoré @ Guayaramerin	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01
AM6/1-6	Parana Madeirinha @ Mouth	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.27 ± 0.06
AM6/1-11	Parana do Ramos @ Mouth	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.02	0.28 ± 0.06
AM01-21	Madeira @ Porto Velho	0.10 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.10 ± 0.02
AM06-35	Madeira @ Foz Madeira	0.11 ± 0.02	0.07 ± 0.02	0.12 ± 0.03
AM05-16	Madeira @ Foz Madeira	0.08 ± 0.01	0.08 ± 0.02	0.09 ± 0.02
Madeira 7	Madeira @ Foz Madeira	0.10 ± 0.02	0.09 ± 0.02	0.11 ± 0.02
Madeira Huh	Madeira @ Foz Madeira	0.08 ± 0.01	0.06 ± 0.01	0.09 ± 0.02
<i>Others lowland rivers</i>				
AM6/1-20	Tapajo ?s @ Mouth	0.25 ± 0.04	0.16 ± 0.04	
Tapajos 19	Tapajo ?s @ Mouth	0.28 ± 0.04	0.17 ± 0.04	
AM6/1-13	Trombetas @ Mouth	0.23 ± 0.04	0.42 ± 0.10	
Trombetas 15	Trombetas @ Mouth	0.47 ± 0.07	0.38 ± 0.09	
Urucara 10	Urucara @ Mouth	0.47 ± 0.07	0.24 ± 0.06	
AM6/1-2	Rio Negro @ Paricatuba	0.62 ± 0.10	0.96 ± 0.23	
Negro Huh	Rio Negro @ Paricatuba	0.50 ± 0.08	0.44 ± 0.10	
AM06-20	Rio Negro @ Paricatuba	0.76 ± 0.12	0.54 ± 0.13	
AM01-22	Rio Negro @ Paricatuba	0.62 ± 0.10	1.00 ± 0.23	
AM01-20	Jaciparana @ Mouth	0.25 ± 0.04	0.09 ± 0.02	

TABLE A.8 – Compositions chimiques et granulométriques des sédiments des rivières du Mackenzie

Nom échantillon	Date	Rivière	Lieu	Latitude	Longitude	Type	Profondeur	Concentration en MES mg/L	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Argiles %	Silts %	Sables %
CAN09-49	22/7/2009	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4294	133.7824	Bedload			6.3	62	148	7.4	47.0	45.6
CAN09-50	22/7/2009	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4261	133.7787	MES	4	416	1.1	4	19	26.1	73.9	0.0
CAN09-51	22/7/2009	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4262	133.7790	MES	2	417	1.2	5	23	23.1	76.8	0.1
CAN09-52	22/7/2009	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4262	133.7790	MES	0	366	1.1	4	17	27.6	72.4	0.0
CAN09-53	22/7/2009	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4261	133.7787	Bedload			6.9	66	184	6.7	44.0	49.3
CAN10-17	7/9/2010	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4394	133.7529	MES	6	123	1.0	5	28			2.6
CAN10-18	7/9/2010	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4396	133.7553	MES	3	134	1.1	6	31			3.2
CAN10-19	7/9/2010	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4396	133.7553	MES	0	123	1.0	6	29			1.9
CAN10-20	7/9/2010	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4395	133.7530	Bedload			6.3	56	124			47.9
CAN10-21	7/9/2010	Red Arctic	Tsiigehtchic	67.4395	133.7530	Bedload			6.3	56	124			47.9
CAN09-25	17/7/2009	Hay	Hay River	60.7520	115.8222	MES	0	97	1.8	9	30	13.2	86.5	0.4
CAN09-26	17/7/2009	Hay	Hay River	60.7542	115.8218	Bedload			19.5	165	286	4.2	14.8	81.0
CAN10-59	15/9/2010	Hay	Hay River	61.8377	121.2845	MES	0	462	1.99	132	132			
CAN09-01	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8376	121.2843	MES	6	191	3.1	80	253	8.3	40.9	50.8
CAN09-02	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8374	121.2851	MES	4	346	1.8	8	90	17.2	69.5	13.2
CAN09-03	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8357	121.2851	MES	2	346	2.2	18	171	12.9	59.0	28.2
CAN09-04	15/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8357	121.2851	MES	0	166	1.7	8	49	17.1	77.1	5.8
CAN09-11	16/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8423	121.2957	Bedload			116.9	241	349	1.0	3.5	95.5
CAN09-12	16/7/2009	Liard	Fort Simpson	61.8446	121.3163	Bedload								
CAN10-46	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8234	121.2976	MES	4.8	492	5.8	216	379			76.2
CAN10-47	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8228	121.2978	MES	3	387	3.5	164	333			65.1
CAN10-48	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8230	121.2976	MES	1.5	208	2.4	65	270			51.2
CAN10-49	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8230	121.2976	MES	0	79	1.2	7	44			7.0
CAN10-50	13/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8233	121.2978	Bedload								
CAN10-51	14/9/2010	Liard	Fort Simpson	61.8233	121.2978	Bedload								
CAN11-03	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	Bedload								
CAN11-04	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	MES	6.5	490			89			17.0
CAN11-05	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	MES	5	595	1.6	15	117			22.4
CAN11-06	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	MES	3.5	542	1.5	13	103			18.7
CAN11-07	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	MES	1.5	495	1.5	12	83			15.8
CAN11-08	4/6/2011	Liard	Fort Simpson	61.4938	121.1660	MES	0	438	1.4	12	74			14.2
CAN11-12	5/6/2011	Fort Nelson	Fort Nelson			MES	0		1.22		73			12.2
CAN11-15	5/6/2011	Muskwa	Fort Nelson			MES	0		1		38			6.48
CAN11-36	6/6/2011	Liard	Liard River			MES	0		2.43		159			29.16
CAN11-40	7/6/2011	Liard	Watson Lake			MES	3	335	3.96		335			37.96
CAN11-41	7/6/2011	Liard	Watson Lake			MES	1.5	29.3	3.18		173			29.3
CAN11-42	7/6/2011	Liard	Watson Lake			MES	3.5	385	3.85		377			42.76
CAN11-43	7/6/2011	Liard	Watson Lake			MES	0		2.65		95			18.3
CAN11-56	8/6/2011	Liard	Fort Liard			MES	5	188	1.88		355			42.98
CAN11-57	8/6/2011	Liard	Fort Liard			MES	3.5	225	2.25		361			46.96
CAN11-58	8/6/2011	Liard	Fort Liard			MES	1.5	37.87	1.92		268			37.87
CAN11-59	8/6/2011	Liard	Fort Liard			MES	0		1.49		129			21.32
CAN09-36	20/7/2009	Mackenzie	Norman Wells			MES	0		1.3	4	14	22.8	77.2	0.0
CAN09-59	20/7/2009	Mackenzie	Norman Wells	65.2781	126.8235	Bedload			218.1	324	440	0.0	0.0	100.0
CAN10-39	10/9/2010	Mackenzie	Norman Wells			MES	3.2	168			38			9.3
CAN10-40	10/9/2010	Mackenzie	Norman Wells			MES	0	136	1.2		38			4.9
CAN10-41	11/9/2010	Mackenzie	Norman Wells			Bedload								
CAN09-54	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4538	133.7074	Bedload								
CAN09-43	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4582	133.7238	MES	19.8	526	1.3	5	22	22.6	77.1	0.3
CAN09-44	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4581	133.7237	MES	15	542	1.2	5	21	22.6	77.4	0.0
CAN09-45	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4588	133.7238	MES	10	501	1.2	5	22	23.3	76.7	0.0
CAN09-46	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4584	133.7233	MES	5	528	1.3	5	24	22.0	77.8	0.2
CAN09-47	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4584	133.7233	MES	0	505						
CAN09-48	22/7/2009	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4584	133.7406	Bedload								
CAN10-08	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4549	133.7044	Bedload			137.1	228	324	0.9	2.8	96.2
CAN10-10	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4582	133.7273	Bedload	23	255	1.2	7	47			7.7
CAN10-11	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4580	133.7273	MES	19.4	245	1.1	5	24			1.7

Suite page suivante

TABLE A.8 – Suite

Nom échantillon	Date	Rivière	Lieu	Latitude	Longitude	Type	Profondeur	Concentration en MES mg/L	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Argiles %	Silts %	Sables %
CANI0-12	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4582	133.7275	MES	15	228	1.0	5	22			2.2
CANI0-13	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4580	133.7273	MES	10	230	1.1	5	20			0.2
CANI0-14	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4580	133.7270	MES	5	225			22			1.7
CANI0-15	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4580	133.7267	MES	0	231			21			1.3
CANI0-16	7/9/2010	Mackenzie	Tsiigehtchic	67.4530	133.7405	Bedload			207.0	290	402			100.0
CANI1-65	11/6/2011	Mackenzie	Tsiigehtchic			MES	13	941	3.0	119	341			61.5
CANI1-66	11/6/2011	Mackenzie	Tsiigehtchic			MES	10	445			222			29.6
CANI1-67	11/6/2011	Mackenzie	Tsiigehtchic			MES	5	322	1.4		103			20.2
CANI1-68	11/6/2011	Mackenzie	Tsiigehtchic			MES	0	291	1.4		84			15.5
CANI0-22	8/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4248	134.1941	Bedload	15		1.7	15	156			31.2
CANI0-23	8/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4334	134.2252	Bedload	0	212	1	5.5	24			1.6
CANI0-26	8/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4343	134.2222	Bedload			63.0	135	204			90.7
CANI0-27	8/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4457	134.2135	Bedload								
CANI0-28	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4092	134.0805	MES	19	513						
CANI0-29	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4095	134.0820	MES	17	275						
CANI0-30	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4091	134.0812	MES	12	260						
CANI0-31	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4092	134.0805	MES	6	251	1.1	5.8	36			5.9
CANI0-32	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4092	134.0805	MES	0	162	0.97	4.2	14			0.0
CANI0-34	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4067	134.0824	MES	8	345	1.8	18	155			32.7
CANI0-35	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4069	134.0821	MES	6	393	1.5	10.5	108			21.5
CANI0-36	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4067	134.0824	MES	3	334	1.1	5.9	48			8.4
CANI0-37	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4067	134.0824	MES	0	217	1.1	5.2	21			1.0
CANI0-38	9/9/2010	Middle Channel	Inuvik	68.4067	134.0824	Bedload			95.0	158	221			95.0
CAN09-31	18/7/2009	Peace	Peace Point	59.1221	112.4466	MES	0	1515	1.1	4	16	26.1	74.0	0.0
CAN09-32	18/7/2009	Peace	Peace Point	59.1221	112.4466	Bedload			2.6	21	70			
CAN09-33	18/7/2009	Peace	Peace Point	59.1221	112.4466	Bedload			14.0	107	259	4.7	25.7	69.6
CAN09-37	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3325	134.8686	MES	9	164	1.8	9	88	17.4	70.0	12.6
CAN09-38	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3324	134.8687	MES	6	150	1.3	5	28	22.6	76.7	0.6
CAN09-39	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3323	134.8688	MES	3	154	1.5	9	103	18.7	67.0	14.3
CAN09-40	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3324	134.8691	MES	0	113	1.2	4	18	25.3	74.7	0.0
CAN09-41	21/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3319	134.8691	Bedload			28.3	192	380	3.4	12.5	84.2
CAN09-42	22/7/2009	Peel	Fort McPherson	67.3374	134.8795	Bedload			3.6	31	89	13.0	67.8	19.2
CANI0-01	6/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3299	134.3299	Bedload			1.9	16.5	60			7.38
CANI0-03	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3297	134.8650	MES	8.5	250	1.9	30	195			43.1
CANI0-04	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3297	134.8650	MES	5.5	121	1.0	5	43			7.9
CANI0-05	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3293	134.8647	MES	2.5	105	1.0	5	34			5.5
CANI0-06	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3293	134.8647	MES	0	101	1.1	6	32			5.1
CANI0-07	7/9/2010	Peel	Fort McPherson	67.3293	134.8647	Bedload			124	286	445			90.57
CANI1-77	11/6/2011	Peel	Fort McPherson	67.3297	134.8650	MES	6	325	1.9	30	213			38.1
CANI1-78	11/6/2011	Peel	Fort McPherson	67.3297	134.8650	MES	3	294	1.9	30	109			26.3
CANI1-79	11/6/2011	Peel	Fort McPherson	60.0165	111.8905	MES	0	146	1.1	7	42			5.4
CAN09-28	18/7/2009	Slave	Fort Smith	60.0165	111.8905	MES	0	125	1.4	5	17	20.8	79.2	0.0
CAN09-30	18/7/2009	Slave	Fort Smith	60.0165	111.8905	Bedload			109.1	220	327	1.3	3.6	95.0
CANI0-65	15/9/2010	Slave	Fort Smith			MES	0		1.6		72			13.9
CANI0-66	15/9/2010	Slave	Fort Smith			Bedload								

TABLE A.9 – Suite

Num échantillon	River	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN09-49	Red Arctic	43372	14	76	977	1.17	0.15	43646	0.52	44	10.5	64	3.44	25	3.0
CAN09-50	Red Arctic	79837	19.21	144	1146	2.18	0.29	26522	0.73	70	13.9	107	7.66	46	4.2
CAN09-51	Red Arctic	79022	20.12	138	1125	2.19	0.28	27158	0.74	68	13.5	101	7.70	44	4.0
CAN09-52	Red Arctic	81849	21.45	143	1148	2.01	0.28	25200	0.70	71	13.5	106	7.95	44	4.1
CAN09-53	Red Arctic	45330	14.83	83	953	1.29	0.18	38901	0.56	51	11.4	66	3.82	25	3.2
CAN10-17	Red Arctic	73830	21.18	130	1110	2.10	0.29	35091	0.78	67	16.1	99	7.39	58	4.4
CAN10-18	Red Arctic	70602	20.55	125	1072	1.86	0.28	35377	1.04	98	15.8	101	7.19	59	4.2
CAN10-19	Red Arctic	71608	20.88	130	1061	2.22	0.26	35234	0.88	64	15.5	99	7.05	41	4.3
CAN10-20	Red Arctic	47146	15.33	79	1071	1.34	0.17	42431	0.76	48	11.0	71	4.09	28	3.5
CAN10-21	Red Arctic	54010	16.95	96	1044	1.54	0.20	40959	0.86	54	12.3	80	4.88	34	3.9
CAN09-25	Hay	73423	14.89	106	754	2.12	0.30	13901	1.02	74	14.1	92	6.63	30	4.0
CAN09-26	Hay	28320	8.023	38	580	<L.D.	0.12	26822	0.36	33	6.5	31	1.41	10	2.3
CAN10-59	Hay	72719	16.45	110	774	2.08	0.31	13365	0.97	64	14.7	100	6.90	28	4.0
CAN09-01	Liard	47527	8.375	63	769	1.33	0.19	41488	0.68	44	8.5	59	3.37	27	2.9
CAN09-02	Liard	63896	10.69	88	873	1.96	0.28	43446	0.99	58	11.3	74	5.32	27	3.6
CAN09-03	Liard	55730	9.724	80	837	1.58	0.23	43575	0.76	52	10.1	68	4.45	25	3.3
CAN09-04	Liard	64955	10.88	92	887	2.03	0.26	45276	0.82	60	11.3	78	5.31	26	3.7
CAN09-11	Liard	28744	5.276	35	688	<L.D.	0.10	31761	0.29	35	6.0	44	1.77	11	1.9
CAN09-12	Liard	40620	8.504	56	858	1.57	0.16	43346	0.79	51	8.1	61	2.74	19	3.6
CAN10-46	Liard	38265	7.611	40	763	1.08	0.11	31589	0.71	45	8.4	41	2.36	12	2.4
CAN10-47	Liard	40858	7.901	43	778	1.26	0.12	31947	0.64	38	8.9	45	2.65	13	2.6
CAN10-48	Liard	49220	9.806	63	854	1.39	0.17	35735	0.94	51	10.1	59	3.73	19	3.1
CAN10-49	Liard	73830	14.3	99	954	2.20	0.29	31804	1.18	64	14.4	89	6.43	27	4.3
CAN10-50	Liard	26796	3.74	25	581	0.89	0.29	24264	0.29	24	5.7	36	0.91	5	1.5
CAN10-51	Liard	32988	6.899	44	912	1.04	0.10	38450	0.53	44	6.8	52	1.86	10	2.9
CAN11-03	Liard	56524	11.68	77	960	1.74	0.26	50543	1.11	55	12.2	72	4.42	25	3.6
CAN11-04	Liard	52655	10.62	68	975	1.42	0.24	48535	1.04	53	11.3	77	4.01	22	3.5
CAN11-05	Liard	55058	11.69	67	967	1.78	0.27	49685	1.08	54	12.4	73	4.44	25	3.7
CAN11-06	Liard	57916	11.55	72	968	1.83	0.31	50471	1.08	55	12.3	82	4.60	25	3.6
CAN11-07	Liard	58509	13.17	73	1010	1.76	0.28	51236	1.08	59	13.4	82	4.85	22	4.0
CAN11-62	Liard	41155	9.337	60	953	1.31	0.17	49957	0.96	48	9.3	61	2.79	17	3.4
CAN11-12	Fort Nelson	62319	10.9	92	934	1.80	0.22	15545	0.73	55	11.4	86	5.56	24	3.8
CAN11-15	Muskwa	69480	11.34	105	833	1.98	0.25	42774	0.80	63	11.3	87	6.41	27	4.0
CAN11-36	Liard	52782	9.543	47	921	1.53	0.25	40966	0.64	53	10.3	74	3.24	23	3.2
CAN11-40	Liard	51327	8.822	47	815	1.61	0.22	23749	0.34	52	8.0	59	3.23	17	2.9
CAN11-41	Liard	58959	12.39	62	869	1.88	0.30	33819	0.53	64	10.3	73	3.79	23	3.6
CAN11-42	Liard	49681	8.314	750	750	1.36	0.21	23349	0.34	50	7.6	60	3.00	16	2.7
CAN11-43	Liard	62912	12.68	889	889	2.33	0.32	37078	0.59	70	10.8	77	4.07	23	3.8
CAN11-56	Liard	38598	7.416	45	734	1.26	0.14	26565	0.53	37	7.9	57	2.42	13	2.5
CAN11-57	Liard	43351	7.859	47	745	1.32	0.14	30360	0.52	41	8.8	55	2.83	16	2.8
CAN11-58	Liard	50215	9.539	62	788	1.27	0.23	33390	0.75	46	9.4	63	3.47	20	3.2
CAN11-59	Liard	56646	10.65	68	856	1.63	0.24	37743	0.78	56	11.0	78	4.36	24	3.6
CAN09-36	Mackenzie	80663	11.93	897	897	2.02	0.32	40937	0.72	69	13.8	92	7.20	39	3.8
CAN09-39	Mackenzie	24372	4.513	20	503	<L.D.	<L.D.	20876.12	0.18	19	3.7	37	1.63	10	1.4
CAN10-39	Mackenzie	65521	9.654	97	763	1.73	0.23	45239.93	0.59	54	12.1	76	5.25	27	3.4
CAN10-40	Mackenzie	73513	10.96	87	796	2.22	0.24	45954.62	0.68	60	13.4	87	6.12	28	3.9
CAN10-41	Mackenzie	24404	4.776	17	495	2.01	<L.D.	18896.42	0.14	20	3.6	18	0.72	6	1.2
CAN09-54	Mackenzie	40244	4.468	52	796	1.08	0.16	53838	0.50	44	8.7	61	2.78	21	3.1
CAN09-43	Mackenzie	74757	11.39	108	980	2.11	0.27	39608	0.61	69	13.7	97	6.73	37	4.2
CAN09-44	Mackenzie	73873	10.64	105	933	2.06	0.27	39422	0.52	65	13.2	95	6.56	33	4.0
CAN09-45	Mackenzie	77953	11.99	111	963	2.19	0.26	38357	0.53	68	13.8	98	6.95	35	4.0
CAN09-46	Mackenzie	74407	12.44	106	957	2.06	0.27	38851	0.57	66	13.3	93	6.73	35	4.0
CAN09-47	Mackenzie	76477	10.78	113	924	1.84	0.27	38107	0.51	65	13.1	92	6.54	41	3.9
CAN09-48	Mackenzie	27225	5.333	35	570	<L.D.	<L.D.	44075	0.31	27	6.1	60	1.73	9	2.4
CAN10-08	Mackenzie	31326	6.362	39	804	0.93	0.10	61749	0.52	38	6.7	47	1.80	11	2.6
CAN10-10	Mackenzie	80393	11.66	150	867	2.05	0.27	41238	0.64	65	14.3	93	7.16	31	4.0
CAN10-11	Mackenzie	80658	11.59	95	862	2.12	0.28	41023	0.64	65	14.3	92	7.22	32	4.0
CAN10-12	Mackenzie	84468	12.52	97	950	2.45	0.30	40237	0.76	69	15.2	100	7.78	34	4.3
CAN10-13	Mackenzie	82934	12.12	99	859	2.27	0.29	40237	0.59	67	14.8	94	7.38	32	4.2

Suite page suivante

TABLE A.9 – Suite

Nom échantillon	River	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN10-14	Mackenzie	83304	12.34	99	883	2.46	0.29	39951	0.62	68	15.0	97	7.74	34	4.2
CAN10-15	Mackenzie	83833	12.85	99	900	2.27	0.29	40380	0.66	67	14.9	98	7.62	32	4.3
CAN10-16	Mackenzie	27913	5.803	23	566	0.77	0.10	34277	0.24	30	6.2	35	1.09	6	1.7
CAN11-65	Mackenzie	39509	7.45	40	729.3	1.816	0.132	43017	0.665	37.14	8.826	46.86	2.528	14.14	2.549
CAN11-66	Mackenzie	50607	8.905	59	809.4	1.379	0.213	45168	0.608	46.81	10.72	64.92	3.715	20.26	3.142
CAN11-67	Mackenzie	56614	10.91	79	872	1.637	0.233	49321	0.769	50.79	11.51	73.55	4.466	25.05	3.524
CAN11-68	Mackenzie	59948	11.1	77	891.2	1.558	0.237	49385	0.789	54.89	12.35	76.33	4.941	29.37	3.671
CAN10-22	Middle Channel	57334	9.63	66	814	1.55	0.21	48463	0.63	52	11.1	70	4.95	26	3.4
CAN10-23	Middle Channel	49321	10.46	66	881	1.44	0.19	50714	0.74	49	10.3	69	3.82	26	3.6
CAN10-24	Middle Channel	80870	12.68	98	917	2.27	0.30	41666	0.64	67	14.5	94	7.32	33	4.3
CAN10-27	Middle Channel	32290	7.976	36	733	0.97	0.11	52930	0.70	34	8.0	40	1.89	10	2.4
CAN10-28	Middle Channel	56947	10.09	70	765	1.58	0.19	45026	0.59	49	11.4	66	4.70	22	3.2
CAN10-29	Middle Channel	77165	12.03	97	887	1.96	0.27	41238	0.58	63	13.7	90	6.89	32	3.9
CAN10-30	Middle Channel	79864	11.51	97	840	2.10	0.25	40094	0.61	62	14.1	92	6.81	31	3.9
CAN10-31	Middle Channel	79441	12.16	98	906	2.21	0.27	40451	0.61	65	14.6	93	7.18	33	4.1
CAN10-32	Middle Channel	90608	12.88	110	940	2.33	0.32	34591	0.66	72	15.8	103	8.52	40	4.3
CAN10-34	Middle Channel	69014	11.47	84	845	1.99	0.24	44168	0.81	58	13.3	84	6.04	30	3.9
CAN10-35	Middle Channel	67427	10.82	83	854	1.91	0.24	44740	0.72	58	12.9	83	5.89	33	3.9
CAN10-36	Middle Channel	71502	11.38	87	874	2.01	0.25	43525	0.62	60	13.4	87	6.42	30	3.9
CAN10-37	Middle Channel	84363	12.58	100	924	2.33	0.30	38951	0.66	69	15.2	98	7.69	34	4.3
CAN10-38	Middle Channel	32258	6.832	34	687	0.95	< L.D.	51393	0.34	29	7.2	35	1.82	10	2.0
CAN09-31	Peace	81309	11.3	97	857	1.97	0.28	24542	0.77	67	12.5	103	6.74	33	4.0
CAN09-32	Peace	51946	8.915	61	723	1.40	0.17	24678	0.63	49	9.3	71	3.37	21	3.4
CAN09-33	Peace	34708	6.631	35	623	< L.D.	< L.D.	36185	0.38	39	6.6	63	1.62	11	2.9
CAN09-37	Peel	71094	15.28	116	1095	1.83	0.26	22105	0.79	63	13.5	101	6.60	41	4.3
CAN09-38	Peel	72364	14.39	120	1086	1.92	0.25	21512	0.77	65	13.6	105	6.79	43	4.4
CAN09-39	Peel	72285	14.72	123	1087	1.86	0.27	20862	0.68	65	13.3	106	6.86	42	4.4
CAN09-40	Peel	80981	14.63	135	1190	2.57	0.28	19704	0.85	76	15.1	124	8.27	43	4.9
CAN09-41	Peel	40620	19.75	71	1233	1.24	0.19	16745	0.71	46	16.0	63	4.57	28	3.5
CAN09-42	Peel	52983	14.09	125	1099	1.58	0.23	24464	0.96	53	12.0	87	4.72	33	4.3
CAN10-01	Peel	59647	16.14	92	1137	1.90	0.24	15437	0.78	58	13.7	102	5.47	34	4.8
CAN10-03	Peel	58694	17.99	98	1343	1.79	0.23	16938	1.03	60	14.9	91	5.67	53	4.5
CAN10-04	Peel	72401	15.63	120	1190	2.11	0.26	14508	1.27	66	15.1	114	7.24	41	4.8
CAN10-05	Peel	75842	14.48	125	1205	2.20	0.29	14294	1.09	68	14.7	118	7.62	38	4.8
CAN10-06	Peel	76053	15.17	125	1226	2.24	0.26	14294	1.21	69	15.5	117	7.74	42	5.0
CAN10-07	Peel	34205	22.4	51	1542	1.19	0.15	10642	0.54	48	16.8	55	2.76	20	3.5
CAN11-77	Peel	58519	15.56	100	1150	1.66	0.26	24464	0.96	57	12.9	96	5.52	35	4.3
CAN11-78	Peel	59964	15.28	100	1200	1.67	0.24	24428	0.99	59	12.7	97	5.87	37	4.4
CAN11-79	Peel	72153	16.07	1208	1208	1.93	0.26	23578	0.76	64	14.1	113	7.09	38	4.4
CAN09-28	Slave	77069	12.15	92	875	1.93	0.28	19804	0.79	67	13.2	97	6.62	36	4.2
CAN09-30	Slave	32739	5.865	26	555	2.16	< L.D.	23585	0.24	39	7.1	71	2.41	10	2.5
CAN10-65	Slave	77271	14.13	110	745	2.08	0.34	12221	0.73	70	13.4	103	6.39	30	4.3
CAN10-66	Slave	33168	6.076	24	607	0.81	< L.D.	21212	0.41	33	7.1	48	1.29	7	2.4

TABLE A.10 – Suite

Nom échantillon	River	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	K	La	Li	Lu	Mg	Mn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN09-49	Red Arctic	1.8	0.9	27278	10.3	3.5	1.6	5.5	0.6	< L.D.	14826	22.3	37.4	0.30	19918	333
CAN09-50	Red Arctic	2.4	1.2	44623	18.8	4.7	1.8	3.6	0.8	< L.D.	24199	35.6	77.6	0.39	15046	434
CAN09-51	Red Arctic	2.3	1.2	44169	18.9	4.6	1.9	3.5	0.8	< L.D.	24166	35.0	78.1	0.39	15034	436
CAN09-52	Red Arctic	2.3	1.2	45414	19.9	4.6	1.9	3.5	0.8	< L.D.	24697	36.2	79.9	0.39	14792	427
CAN09-53	Red Arctic	1.8	0.9	28858	11.0	3.5	1.6	3.7	0.6	< L.D.	15225	24.8	41.8	0.28	18555	301
CAN10-17	Red Arctic	2.4	1.3	44483	18.3	5.0	2.0	3.8	0.9	< L.D.	21916	35.3	71.2	0.40	16583	542
CAN10-18	Red Arctic	2.4	1.2	42595	17.4	4.8	1.9	3.8	0.8	< L.D.	21003	64.9	68.5	0.39	16644	542
CAN10-19	Red Arctic	2.4	1.2	43085	17.9	4.8	1.9	3.7	0.9	< L.D.	21252	33.8	70.2	0.39	16644	542
CAN10-20	Red Arctic	2.0	1.0	28739	11.6	3.8	1.6	5.3	0.7	< L.D.	15109	25.3	40.3	0.33	19436	280
CAN10-21	Red Arctic	2.3	1.1	32992	13.5	4.2	1.6	5.1	0.8	< L.D.	16736	28.2	46.9	0.36	17928	373
CAN09-25	Hay	2.2	1.1	41189	16.9	4.5	1.7	4.0	0.8	< L.D.	20289	38.2	58.9	0.36	10402	654
CAN09-26	Hay	1.3	0.7	17255	6.3	2.7	1.1	3.8	0.4	< L.D.	12220	16.4	15.6	0.20	6145	344
CAN10-59	Hay	2.2	1.2	45463	18.0	4.5	1.8	3.8	0.8	< L.D.	20007	34.5	60.9	0.35	11036	1317
CAN09-01	Liard	1.6	0.8	24928	11.0	3.2	1.4	3.6	0.6	< L.D.	15897	22.6	34.6	0.26	14189	383
CAN09-02	Liard	2.0	1.0	32209	15.0	4.0	1.4	3.6	0.7	< L.D.	19384	30.0	49.3	0.32	15944	478
CAN09-03	Liard	1.9	0.9	28551	13.3	3.7	1.6	3.8	0.6	< L.D.	17433	26.6	42.2	0.30	15769	424
CAN09-04	Liard	2.1	1.0	32670	15.3	4.0	1.5	4.0	0.7	< L.D.	19434	31.0	51.2	0.33	17012	473
CAN09-11	Liard	1.1	0.6	15017	6.8	2.3	1.3	2.8	0.4	< L.D.	11821	17.2	16.6	0.17	9311	297
CAN09-12	Liard	2.1	0.9	22200	9.6	3.8	1.6	7.0	0.7	< L.D.	13224	25.6	28.3	0.35	15775	366
CAN10-46	Liard	1.3	0.8	19304	9.2	2.9	1.4	2.4	0.5	< L.D.	12784	23.9	26.8	0.19	10131	310
CAN10-47	Liard	1.5	0.8	20843	9.6	2.8	1.3	2.7	0.5	< L.D.	13531	20.1	29.9	0.23	10613	310
CAN10-48	Liard	1.8	0.9	26019	11.7	3.5	1.5	3.1	0.6	< L.D.	14943	27.4	39.8	0.27	12664	387
CAN10-49	Liard	2.4	1.2	40147	17.4	4.8	1.8	4.0	0.9	< L.D.	19841	34.3	63.9	0.37	14292	465
CAN10-50	Liard	0.8	0.5	13338	5.8	1.8	1.2	1.5	0.3	< L.D.	9713	12.8	13.0	0.13	7351	307
CAN10-51	Liard	1.7	0.8	19626	7.7	3.2	1.3	8.3	0.6	< L.D.	11448	22.9	22.0	0.28	13484	330
CAN11-03	Liard	2.1	1.0	30544	13.6	4.2	1.5	4.7	0.7	< L.D.	16902	30.2	43.0	0.33	17585	523
CAN11-04	Liard	1.9	1.0	27977	12.5	4.0	1.6	5.2	0.7	0.088	15989	28.4	39.0	0.32	17253	484
CAN11-05	Liard	2.1	1.0	29649	13.7	4.2	1.5	5.0	0.7	0.077	16520	29.6	42.0	0.33	17247	508
CAN11-06	Liard	2.1	1.0	30488	13.7	4.1	1.6	4.6	0.7	0.077	17292	30.1	43.0	0.34	17777	528
CAN11-07	Liard	2.2	1.1	31516	14.8	4.4	1.6	4.6	0.8	0.077	17192	31.8	45.0	0.35	17790	548
CAN11-62	Liard	1.9	0.9	22801	9.8	3.7	1.4	6.6	0.7	< L.D.	13224	25.4	29.0	0.32	17916	416
CAN11-12	Liard	2.1	1.1	32775	15.2	4.3	1.8	4.3	0.7	< L.D.	17250	29.9	49.0	0.34	9178	374
CAN11-15	Muskwa	2.2	1.1	32999	17.2	4.4	1.8	3.9	0.8	< L.D.	20173	33.9	58.0	0.35	13460	498
CAN11-36	Liard	1.8	1.0	25585	12.9	3.8	1.6	4.0	0.6	0.072	17367	28.9	37.0	0.28	13653	539
CAN11-40	Liard	1.6	0.9	21305	12.8	3.4	1.6	3.6	0.6	0.087	19176	27.9	32.0	0.26	8774	436
CAN11-41	Liard	2.0	1.1	27732	14.5	4.3	1.5	4.8	0.7	0.087	19865	34.8	39.0	0.31	11452	572
CAN11-42	Liard	1.5	0.8	20857	11.9	3.2	1.4	3.2	0.5	< L.D.	18604	27.7	32.0	0.23	8503	447
CAN11-43	Liard	2.1	1.1	30523	15.6	4.6	1.6	4.6	0.7	0.097	20471	38.6	42.0	0.32	12561	644
CAN11-56	Liard	1.4	0.7	21095	9.3	2.8	1.5	3.1	0.5	< L.D.	13042	20.0	27.0	0.21	9232	394
CAN11-57	Liard	1.5	0.8	22794	10.4	3.1	1.5	3.0	0.5	< L.D.	14212	22.0	29.0	0.23	10553	403
CAN11-58	Liard	1.8	0.9	26347	11.8	3.6	1.5	3.9	0.6	< L.D.	15565	25.1	36.0	0.29	12368	458
CAN11-59	Liard	2.0	1.0	30124	14.1	4.1	1.6	4.1	0.7	< L.D.	17018	30.1	42.0	0.31	13617	522
CAN09-36	Mackenzie	2.2	1.1	40259	18.9	4.4	1.8	3.2	0.8	< L.D.	22804	35.1	68.6	0.35	17446	548
CAN09-59	Mackenzie	0.7	0.4	11652.43	5.6	1.5	1.1	1.6	0.3	< L.D.	8194	9.3	11.0	0.11	6392	260
CAN10-39	Mackenzie	2.0	1.0	34062.02	15.9	4.0	1.5	3.7	0.7	< L.D.	18263	28.5	53.6	0.31	18091	465
CAN10-40	Mackenzie	2.2	1.1	38468.4	17.5	4.3	1.7	3.9	0.8	< L.D.	19758	31.3	62.9	0.36	18453	465
CAN10-41	Mackenzie	0.6	0.4	10001.78	5.5	1.4	1.0	1.2	0.2	< L.D.	8982	10.4	11.0	0.10	6042	237
CAN09-54	Mackenzie	1.7	0.8	22501	9.6	3.4	1.3	5.2	0.6	< L.D.	12967	22.4	27.3	0.29	20576	336
CAN09-43	Mackenzie	2.3	1.2	39147	18.4	4.6	1.9	3.9	0.8	< L.D.	22065	34.8	64.9	0.39	18459	452
CAN09-44	Mackenzie	2.3	1.1	37951	17.4	4.4	1.8	3.7	0.8	< L.D.	22215	33.2	64.3	0.37	18290	444
CAN09-45	Mackenzie	2.4	1.2	40063	18.9	4.5	1.8	3.8	0.8	< L.D.	23020	34.6	68.2	0.38	18103	464
CAN09-46	Mackenzie	2.3	1.2	38601	18.4	4.5	1.8	4.0	0.8	< L.D.	22090	33.5	64.9	0.37	18115	445
CAN09-47	Mackenzie	2.2	1.1	39713	17.6	4.3	1.6	3.9	0.8	< L.D.	22646	33.0	67.5	0.36	18049	464
CAN09-48	Mackenzie	1.4	0.6	16604	6.4	2.3	1.1	4.0	0.5	< L.D.	9929	13.9	14.5	0.22	14521	266
CAN10-08	Mackenzie	1.5	0.7	18171	7.5	3.0	1.2	6.4	0.5	< L.D.	11273	19.5	21.0	0.25	23410	248
CAN10-10	Mackenzie	2.3	1.2	38958	19.7	4.6	1.9	3.6	0.8	< L.D.	21003	34.2	72.1	0.36	16945	465
CAN10-11	Mackenzie	2.3	1.2	39028	20.1	4.5	1.9	3.7	0.8	< L.D.	21086	34.6	68.9	0.37	16885	465
CAN10-12	Mackenzie	2.4	1.2	40707	21.5	4.7	1.9	3.7	0.8	< L.D.	21833	36.5	73.1	0.39	16583	465
CAN10-13	Mackenzie	2.3	1.2	40147	20.5	4.6	1.8	3.7	0.8	< L.D.	21501	35.3	71.7	0.37	16704	465

Suite page suivante

TABLE A.10 – Suite

Nom échantillon	River	Er	Eu	Fe	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	K	La	Li	Lu	Mg	Mn
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN10-14	Mackenzie	2.4	1.2	40287	21.0	4.8	2.0	3.7	0.9	< L.D.	21501	36.6	72.1	0.38	16523	465
CAN10-15	Mackenzie	2.5	1.2	40707	21.0	4.8	2.1	3.8	0.8	< L.D.	21667	36.1	71.9	0.39	16825	465
CAN10-16	Mackenzie	0.9	0.6	14716	6.5	2.0	1.2	2.3	0.3	< L.D.	10576	15.9	13.9	0.14	11910	239
CAN11-65	Mackenzie	1.392	0.737	20997	9.643	2.93	1.318	3.219	0.492	< L.D.	13415	19.63	27	0.218	15486	325
CAN11-66	Mackenzie	1.726	0.901	26473	12.27	3.529	1.418	3.869	0.606	0.07	15665	25.14	39	0.28	17790	421
CAN11-67	Mackenzie	1.977	0.957	30404	13.87	3.957	1.65	4.738	0.699	0.08	16977	27.05	46	0.327	19973	478
CAN11-68	Mackenzie	2.033	1.031	32118	14.75	4.256	1.704	4.07	0.725	0.103	17740	29.22	49	0.336	20069	504
CAN10-22	Middle Channel	1.9	1.0	30313	14.0	3.7	1.7	3.9	0.7	< L.D.	16719	27.1	44.7	0.31	19183	386
CAN10-23	Middle Channel	2.1	1.0	27893	11.8	3.9	1.5	5.6	0.7	< L.D.	15233	25.5	38.4	0.34	20570	382
CAN10-25	Middle Channel	2.1	1.0	40007	19.9	4.7	1.9	3.9	0.8	< L.D.	21335	35.2	69.6	0.38	17609	465
CAN10-27	Middle Channel	1.3	0.7	18577	7.7	2.7	1.3	3.8	0.5	< L.D.	11747	17.7	22.1	0.20	18592	206
CAN10-28	Middle Channel	1.8	0.9	29096	13.8	3.6	1.5	2.9	0.6	< L.D.	16686	26.3	46.2	0.28	16945	310
CAN10-29	Middle Channel	2.3	1.1	37839	19.1	4.4	1.9	3.8	0.8	< L.D.	20505	33.6	66.5	0.37	17066	465
CAN10-30	Middle Channel	2.2	1.1	38818	19.2	4.3	1.8	3.5	0.8	< L.D.	21003	32.9	68.4	0.35	16825	465
CAN10-31	Middle Channel	2.3	1.2	38818	19.9	4.6	1.9	3.6	0.8	< L.D.	20920	34.4	69.5	0.37	16825	465
CAN10-32	Middle Channel	2.4	1.3	42595	23.1	4.8	2.1	3.6	0.8	< L.D.	23327	38.6	79.3	0.39	15377	465
CAN10-34	Middle Channel	2.1	1.1	34761	17.1	4.3	1.8	4.0	0.7	< L.D.	18844	30.7	58.3	0.35	17850	387
CAN10-35	Middle Channel	2.2	1.1	34132	16.7	4.3	1.8	4.0	0.8	< L.D.	18512	31.0	57.0	0.35	18332	387
CAN10-36	Middle Channel	2.2	1.1	35531	18.1	4.4	1.8	3.9	0.8	< L.D.	19342	32.0	60.8	0.34	17970	465
CAN10-37	Middle Channel	2.4	1.2	40707	21.0	4.7	1.9	3.8	0.8	< L.D.	21999	36.4	72.8	0.38	16523	465
CAN10-38	Middle Channel	1.1	0.6	17206	7.4	2.4	1.2	2.1	0.4	< L.D.	12211	15.2	20.9	0.17	16758	194
CAN09-31	Peace	2.3	1.2	39231	19.4	4.6	1.8	3.5	0.8	< L.D.	23178	35.2	59.0	0.36	12429	532
CAN09-32	Peace	2.0	0.9	25515	11.7	3.7	1.4	5.1	0.7	< L.D.	15881	24.5	34.0	0.32	10396	425
CAN09-33	Peace	1.7	0.7	19080	7.4	3.1	1.2	6.9	0.6	< L.D.	11307	19.4	20.2	0.28	8732	300
CAN09-37	Peel	2.4	1.2	40014	16.7	4.8	1.9	3.7	0.9	< L.D.	21028	32.5	70.5	0.38	14774	456
CAN09-38	Peel	2.5	1.2	39636	17.3	4.8	1.7	3.7	0.9	< L.D.	21501	33.3	71.1	0.39	15064	443
CAN09-39	Peel	2.5	1.2	39266	17.1	4.9	1.9	3.7	0.9	< L.D.	21509	33.6	71.2	0.40	14955	438
CAN09-40	Peel	2.7	1.4	43001	20.0	5.6	2.1	4.1	1.0	< L.D.	22895	38.9	81.5	0.44	15203	465
CAN09-41	Peel	1.8	1.0	32950	10.1	4.0	1.7	3.1	0.7	< L.D.	12344	25.6	34.0	0.28	11807	510
CAN09-42	Peel	2.4	1.1	31649	12.5	4.6	1.7	5.2	0.8	< L.D.	16694	27.2	48.8	0.39	15010	376
CAN10-01	Peel	2.7	1.2	35111	14.7	5.0	1.9	6.0	0.9	< L.D.	17267	30.8	54.6	0.44	12543	310
CAN10-03	Peel	2.5	1.2	37209	14.5	5.0	1.9	3.8	0.9	< L.D.	17184	32.6	55.2	0.39	12724	465
CAN10-04	Peel	2.7	1.3	41546	17.6	5.4	2.0	3.9	0.9	< L.D.	20754	35.2	69.4	0.41	12905	387
CAN10-05	Peel	2.7	1.3	42455	18.5	5.4	2.0	4.1	1.0	< L.D.	21584	36.2	73.5	0.43	12905	387
CAN10-06	Peel	2.8	1.4	43015	19.0	5.6	2.2	4.0	1.0	< L.D.	21584	37.1	73.2	0.42	12905	387
CAN10-07	Peel	1.8	1.0	37251	9.0	4.1	1.8	2.9	0.7	< L.D.	10999	24.7	28.1	0.26	8370	530
CAN11-77	Peel	2.4	1.2	35251	14.3	4.8	1.8	4.5	0.9	0.079	17500	30.6	55.0	0.38	15504	389
CAN11-78	Peel	2.5	1.2	35482	15.4	4.9	2.0	4.5	0.9	0.084	17798	31.7	57.0	0.40	15588	392
CAN11-79	Peel	2.5	1.2	40315	18.2	5.0	2.1	4.2	0.9	0.109	21235	34.6	69.0	0.42	15908	458
CAN09-28	Slave	2.4	1.2	36951	19.2	4.7	1.7	4.3	0.8	< L.D.	20903	35.3	52.8	0.38	11687	582
CAN09-30	Slave	1.4	0.8	21955	7.5	2.9	1.3	4.3	0.5	< L.D.	9082	19.5	12.2	0.22	8599	371
CAN10-65	Slave	2.4	1.3	42035	18.9	4.7	1.8	4.4	0.8	< L.D.	20173	37.9	59.7	0.37	11880	852
CAN10-66	Slave	1.3	0.7	17542	7.0	2.6	1.3	4.8	0.5	< L.D.	10352	17.3	16.5	0.22	7182	246

TABLE A.11 – Suite

Nom échantillon	River	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Si	Sm	Sn	Sr
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN09-49	Red Arctic	3.1	3294	9.3	20	34	873	12.8	5.245	61.72	1.017		297504	3.827	1.425	123
CAN09-50	Red Arctic	5.7	2975	15.5	30	46	1170	21.6	8.081	114.6	1.508		258931	5.537	2.748	160.8
CAN09-51	Red Arctic	5.6	3079	15.4	30	46	1170	21.2	7.945	112.7	1.357		254831	5.542	2.621	158.9
CAN09-52	Red Arctic	5.5	2990	15.4	30	46	1187	20.8	8.132	117.8	1.466		260974	5.675	2.992	157
CAN09-53	Red Arctic	3.1	2960	10.5	22	36	960	13.3	5.956	64.32	1.098		300177	4.142	1.45	121.1
CAN10-17	Red Arctic	5.0	3042	14.5	30	52	1004	24.2	7.991	112.9	1.553		251246	5.77	3.866	176.5
CAN10-18	Red Arctic	4.8	3116	14.3	32	48	1004	23.1	8.909	106.7	1.56		250826	5.641	3.542	171.7
CAN10-19	Red Arctic	4.7	3042	14.5	29	48	1004	19.9	7.715	108.2	1.441		251246	5.5	3.479	171.7
CAN10-20	Red Arctic	3.2	3539	11.8	22	35	873	13.1	5.853	70.11	1.108		290371	4.326	1.619	136.4
CAN10-21	Red Arctic	3.6	3924	13.7	24	38	916	15.8	6.526	81.07	1.219		273590	4.83	1.798	152.9
CAN09-25	Hay	3.0	3405	12.4	29	37	1218	19.4	8.229	101.2	0.984		278619	5.274	4.849	127.1
CAN09-26	Hay	1.2	5401	3.8	15	17	615	10.4	3.993	41.43	0.9		367236	3.064	0.898	126.9
CAN10-59	Hay	3.1	3264	12.8	29	40	1353	19.6	7.782	108.8	0.877		257603	5.425	5.006	134.1
CAN09-01	Liard	2.1	4985	7.8	20	31	772	16.2	5.281	66.24	1.123		309788	3.722	1.771	150.4
CAN09-02	Liard	2.6	4125	10.7	26	43	816	19.0	6.867	88.51	1.139		272384	4.796	2.738	167.3
CAN09-03	Liard	2.6	4600	9.8	23	37	860	20.5	6.162	79.3	1.136		289898	4.337	2.502	159.8
CAN09-04	Liard	2.6	4266	11.0	27	42	912	17.4	7.107	89.16	1.135		273169	4.947	2.76	168.6
CAN09-11	Liard	1.4	5816	4.1	15	23	659	8.6	4.096	43.28	0.599		350604	2.805	0.687	134.7
CAN09-12	Liard	2.1	5490	8.9	23	24	772	12.9	5.956	58.32	0.935		313359	4.263	1.495	151.3
CAN10-46	Liard	1.8	5712	5.5	20	30	786	11.5	5.464	56.7	0.792		336460	3.592	1.216	144.4
CAN10-47	Liard	2.0	5564	5.9	17	32	698	12.0	4.664	59.5	0.851		332907	3.404	1.291	140.3
CAN10-48	Liard	2.5	4822	7.7	21	39	786	14.8	5.789	71.68	1.11		308928	4.001	1.912	148.2
CAN10-49	Liard	3.2	3709	11.8	29	57	916	18.9	7.835	100.7	1.255		262745	5.679	3.032	152.3
CAN10-50	Liard	1.0	6803	3.3	11	18	655	11.3	2.74	35.66	0.487		384839	2.095	0.672	129.1
CAN10-51	Liard	1.6	5512	7.2	20	22	829	10.5	5.029	47.73	0.735		338002	3.855	1.062	136.9
CAN11-03	Liard	2.6	5200	10.5	25	44	873	18.3	6.447	80.11	1.256	11	275974	4.917	2.288	179.9
CAN11-04	Liard	2.5	5304	10.1	24	44	873	16.2	6.092	74.37	1.114		282611	4.655	2.659	172.3
CAN11-05	Liard	2.6	5059	10.5	25	45	829	18.4	6.289	80.7	1.288	10.77	274805	4.785	2.323	182.9
CAN11-06	Liard	2.6	5141	10.8	25	46	873	17.2	6.401	81.13	1.212	10.74	271393	4.88	2.712	179.7
CAN11-07	Liard	2.7	5015	11.4	27	46	873	17.4	6.824	85.85	1.324	11.37	264288	5.174	2.426	191.4
CAN11-62	Liard	2.3	5519	9.2	22	34	786	13.3	5.514	59.11	1.019		299158	4.247	1.42	160.4
CAN11-12	Liard	2.5	3902	12.2	25	38	873	17.1	6	89	1	11.85	305749	4.9	2.3	127
CAN11-15	Muskwa	3.5	3605	13.3	28	37	1047	18.2	7	102	1	12.81	261623	5.4	2.5	197
CAN11-36	Liard	1.6	7997	10.7	24	39	742	19.1	6	77	1	10.32	302430	4.5	2.7	209
CAN11-40	Liard	0.9	8954	10.8	23	29	655	17.2	6	93	1		337722	4.2	4.2	181
CAN11-41	Liard	1.2	8791	13.3	28	37	742	17.9	7	94	1	10.47	302991	5.2	4.7	204
CAN11-42	Liard	1.2	8465	10.0	21	32	655	16.1	6	86	1		340339	3.9	3.3	174
CAN11-43	Liard	1.3	8784	13.0	31	39	829	18.5	8	96	1	11.94	291118	5.7	5.4	207
CAN11-56	Liard	1.6	5950	6.4	17	25	742	11.8	4	57	1		346136	3.3	1.8	141
CAN11-57	Liard	1.6	6105	7.3	19	29	786	13.0	5	63	1		332533	3.7	1.9	148
CAN11-58	Liard	1.9	5757	9.5	21	33	829	14.4	5	71	1		307385	4.1	2.4	159
CAN11-59	Liard	2.1	5720	10.7	25	37	873	16.4	6	82	1	10.64	290324	4.9	2.6	174
CAN09-36	Mackenzie	2.6	3561	11.4	29	54	925	21.8	8.014	111.9	1.095		249736	5.374	4.406	168.6
CAN09-59	Mackenzie	1.1	6558	2.5	8	16	380	7.2	2.182	31.94	0.438		389953	1.643	0.494	110.9
CAN10-39	Mackenzie	2.5	4600	9.5	24	46	655	17.2	6.537	94.79	1.022		261296	4.67	2.812	160.4
CAN10-40	Mackenzie	2.3	4080	10.1	27	50	742	17.3	7.217	105.4	0.991		246899	5.139	2.929	170.9
CAN10-41	Mackenzie	0.8	7085	2.2	9	12	393	7.9	2.302	33.96	0.552		393814	1.672	0.779	110.8
CAN09-54	Mackenzie	2.1	4659	7.5	20	32	676	12.6	5.241	60.43	0.748		304057	3.937	1.212	141.9
CAN09-43	Mackenzie	2.3	3835	13.8	30	44	925	20.8	7.952	113.6	1.273		261520	5.633	2.62	166.5
CAN09-44	Mackenzie	2.4	3754	13.1	28	46	938	19.2	7.552	107.6	1.008		259239	5.262	2.53	160.3
CAN09-45	Mackenzie	2.3	3657	13.6	29	47	1056	19.6	7.908	113.9	1.065		261362	5.501	2.783	161.8
CAN09-46	Mackenzie	2.1	3732	13.2	29	46	956	19.2	7.627	109.7	1.038		258730	5.438	2.715	161.3
CAN09-47	Mackenzie	2.1	3783	13.3	28	44	960	17.9	7.502	108	0.943		257323	5.097	2.995	153.1
CAN09-48	Mackenzie	1.3	5490	4.9	12	23	602	8.8	3.262	40.31	0.488		342499	2.457	0.758	131.5
CAN10-08	Mackenzie	1.3	4696	6.2	18	23	655	9.2	4.604	46.23	0.627		301589	3.418	1.027	136.3
CAN10-10	Mackenzie	2.5	3561	11.1	29	51	655	19.2	7.818	117.4	0.934		244655	5.471	3.27	172.1
CAN10-11	Mackenzie	2.4	3561	10.9	29	52	698	21.2	7.914	117.7	1.055		242599	5.505	3.311	170.1
CAN10-12	Mackenzie	2.7	3487	11.7	31	55	698	20.3	8.327	127.1	0.982		242552	5.754	3.337	180.3
CAN10-13	Mackenzie	2.5	3487	11.2	30	53	698	19.4	8.034	121.9	0.897		241383	5.67	3.567	173.1

Suite page suivante

TABLE A.11 – Suite

Nom échantillon	River	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Si	Sm	Sn	Sr
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CAN10-14	Mackenzie	2.6	3487	11.7	31	54	698	19.9	8.256	124.2	1.011	239140	5.713	3.785	177.9	
CAN10-15	Mackenzie	2.6	3487	11.7	30	54	698	19.2	8.267	125.3	0.958	242552	5.812	3.502	177.7	
CAN10-16	Mackenzie	1.0	6766	3.6	13	18	567	9.2	3.511	40.47	0.422	358803	2.491	0.965	132.3	
CAN11-65	Mackenzie	1.473	5512	6.018	17.16	28.33	698	12.3007	4.241	58.43	0.765	312667	3.312	1.518	147	
CAN11-66	Mackenzie	1.848	5089	8.312	21.25	37.07	742	14.1652	5.35	71.86	0.854	291446	4.111	2.215	159.3	
CAN11-67	Mackenzie	2.247	4436	9.978	23.04	40.14	786	15.6871	5.786	82.02	0.993	264428	4.63	2.556	161.2	
CAN11-68	Mackenzie	2.302	4281	10.75	25.17	43	786	16.3988	6.269	86.96	1.068	260268	4.921	2.53	167.1	
CAN10-22	Middle Channel	2.2	4065	8.9	23	39	685	16.6	6.262	84.35	0.919	273174	4.446	1.987	154.1	
CAN10-23	Middle Channel	2.5	4525	10.0	22	36	786	14.0	5.979	71.19	0.889	277002	4.427	1.694	149.3	
CAN10-26	Middle Channel	2.7	3561	11.6	30	52	742	19.8	8.061	118.7	0.966	245076	5.656	3.149	170.5	
CAN10-27	Middle Channel	1.3	4740	5.5	16	25	611	10.0	4.133	48.59	0.644	309115	3.129	0.995	138	
CAN10-28	Middle Channel	1.9	4229	8.2	22	40	655	15.7	5.917	84.69	0.884	276161	4.242	2.104	155.4	
CAN10-29	Middle Channel	2.4	3635	10.9	29	50	698	19.1	7.677	112.5	0.94	250498	5.323	3.275	166	
CAN10-30	Middle Channel	2.5	3561	10.8	28	50	698	18.5	7.538	113.3	0.897	248301	5.364	3.146	162.5	
CAN10-31	Middle Channel	2.6	3561	11.1	29	51	698	19.8	7.871	117.4	0.952	246665	5.552	3.203	172.4	
CAN10-32	Middle Channel	2.8	3264	11.9	32	57	698	20.6	8.707	135	1.042	238298	5.968	4.098	177	
CAN10-34	Middle Channel	2.3	3783	10.1	27	46	742	18.0	7.072	102.1	0.933	256295	4.989	2.581	163.9	
CAN10-35	Middle Channel	2.2	3858	10.3	27	46	698	17.2	7.14	100.2	0.891	259333	5.085	2.589	163.1	
CAN10-36	Middle Channel	2.4	3783	10.8	28	49	698	18.1	7.373	107.6	0.969	257136	5.161	2.91	167.2	
CAN10-37	Middle Channel	2.6	3635	11.9	31	54	698	19.3	8.274	126.3	0.969	244095	5.747	4.014	177.4	
CAN10-38	Middle Channel	1.4	5037	4.6	14	24	567	9.3	3.604	48.87	0.541	326363	2.724	1.011	137.4	
CAN09-31	Peace	2.0	3160	13.7	29	44	1061	19.0	7.843	110.2	1.403	265400	5.559	3.163	140.1	
CAN09-32	Peace	1.4	6009	10.6	21	30	820	13.4	5.723	65.09	1.007	323339	4.23	1.555	134.8	
CAN09-33	Peace	1.1	6914	6.9	17	20	668	12.6	4.531	39.07	0.746	345411	3.442	0.957	151.6	
CAN09-37	Peel	3.0	3457	11.5	29	51	1244	26.5	7.614	99.55	1.447	283326	5.613	4.121	128.5	
CAN09-38	Peel	3.1	3398	11.9	29	52	1205	21.6	7.709	103.5	1.322	283574	5.696	3.185	128.2	
CAN09-39	Peel	2.9	3286	11.9	29	52	1213	27.9	7.799	103.2	1.249	282261	5.659	3.034	128.5	
CAN09-40	Peel	3.2	3331	13.7	33	52	1170	21.6	8.837	122.8	1.377	273819	6.389	3.88	149	
CAN09-41	Peel	3.5	2708	7.3	22	49	1205	13.7	5.675	61.27	1.601	342723	4.486	1.326	85.26	
CAN09-42	Peel	3.0	4065	10.2	25	49	1139	16.1	6.547	75.83	1.302	301411	5.083	1.64	112	
CAN10-01	Peel	3.0	4896	12.5	28	48	1047	16.5	7.237	88.1	1.26	306684	5.599	1.912	115.9	
CAN10-03	Peel	3.3	3338	10.6	28	58	1135	22.6	7.528	90.48	1.644	305188	5.621	2.926	117.5	
CAN10-04	Peel	3.6	3635	12.7	31	59	1178	23.8	8.116	109.3	1.411	283312	5.975	4.016	136.2	
CAN10-05	Peel	3.0	3561	13.0	31	60	1135	20.2	8.369	113.1	1.354	279059	6.139	4.418	137.6	
CAN10-06	Peel	3.0	3487	12.9	32	64	1135	23.3	8.462	112.9	1.335	277376	6.22	4.307	139.2	
CAN10-07	Peel	3.2	2982	6.7	23	47	1397	12.5	6.099	53.53	1.613	360439	4.664	1.599	84.45	
CAN11-77	Peel	3.1	3680	10.7	27	49	1135	17.1	6.629	88.35	1.391	285790	5.403	2.876	121.4	
CAN11-78	Peel	3.2	3776	11.1	28	49	1091	17.4	6.869	91.23	1.309	285556	5.591	2.739	126.7	
CAN11-79	Peel	3.0	4028	12.2	29	50	1135	19.1	7.266	105.8	1.388	267139	5.663	3.11	138.6	
CAN09-28	Slave	1.9	4251	13.8	29	42	912	19.3	7.989	105.8	1.073	275099	5.672	2.657	149.6	
CAN09-30	Slave	0.9	8739	7.2	18	22	650	9.1	4.695	32.03	0.631	358831	3.382	7.068	184.1	
CAN10-65	Slave	1.7	4748	13.0	31	42	1135	20.9	8.341	103.4	0.91	273356	5.776	6.247	148.3	
CAN10-66	Slave	0.7	7960	5.7	15	21	655	8.3	4.041	36.07	0.498	373060	2.995	0.707	154.6	

TABLE A.12 – Suite

Nom échantillon	River	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	Pb	Total
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
CAN09-49	Red Arctic	0.693	0.528	6.541	2955	0.27	2.858	119.1	0.93	19.34	1.889	110.6	223.4	11.88	88.12
CAN09-50	Red Arctic	1.154	0.706	10.26	4495	0.362	4.032	224.5	1.42	24.82	2.497	175.2	139.7	12.54	87.46
CAN09-51	Red Arctic	1.101	0.693	10.12	4429	0.363	3.936	220.1	1.337	24.46	2.441	167.6	133.3	13.55	86.45
CAN09-52	Red Arctic	1.099	0.694	10.43	4513	0.366	4.03	228.2	1.473	24.61	2.426	180.4	135.2	11.77	88.23
CAN09-53	Red Arctic	0.801	0.545	6.777	3129	0.28	2.95	131	0.942	19	1.797	121.7	149	11.56	88.44
CAN10-17	Red Arctic	1.094	0.737	9.89	4195	0.369	4.096	228.3	1.415	26.82	2.526	203.9	137.4	14.24	85.76
CAN10-18	Red Arctic	1.087	0.724	9.745	4135	0.369	3.985	216.9	1.317	25.97	2.519	221.6	141.8	15.27	84.73
CAN10-19	Red Arctic	1.095	0.709	9.632	4195	0.365	3.948	216.8	1.341	26.5	2.512	181.4	139.8	14.33	99.42
CAN10-20	Red Arctic	0.876	0.584	7.143	3290	0.309	3.168	140.3	0.973	21.52	2.099	122.8	211.1	12.40	99.77
CAN10-21	Red Arctic	1.003	0.658	8.418	3758	0.341	3.448	155.7	1.193	24.17	2.343	144.4	205.9	12.97	88.55
CAN09-25	Hay	1.016	0.676	10.1	3824	0.338	3.836	161.1	1.315	23.37	2.345	203.4	149.1	13.06	86.94
CAN09-26	Hay	0.322	0.41	4.711	1349	0.2	1.852	41.42	0.451	13.79	1.296	73.47	156.5	6.24	93.76
CAN10-59	Hay	1.012	0.701	10.54	3836	0.335	3.77	175.7	1.375	24.58	2.275	323.1	135	16.99	83.01
CAN09-01	Liard	0.64	0.501	6.8	2649	0.241	2.405	102.8	0.887	17.84	1.63	127.4	142.9	9.77	90.23
CAN09-02	Liard	0.923	0.607	9.283	3398	0.304	3.11	139.5	1.239	21.24	2.023	155.4	135.7	12.62	87.38
CAN09-03	Liard	0.802	0.571	8.212	3153	0.279	2.913	124.3	1.113	20.61	1.89	144	146.9	11.16	88.84
CAN09-04	Liard	0.953	0.625	9.476	3548	0.307	3.206	140.4	1.417	22.16	2.094	162.7	154.1	11.68	88.32
CAN09-11	Liard	0.37	0.343	4.228	1301	0.162	1.544	59.67	0.434	12.08	1.076	61.49	112.3	8.81	91.19
CAN09-12	Liard	0.769	0.594	8.119	2685	0.316	2.2	93.3	0.94	22.53	2.209	126.2	281.3	10.42	89.58
CAN10-51	Liard	0.614	0.498	6.825	2164	0.256	2.562	76.55	0.786	18.25	1.786	78.29	375.2	7.98	99.66
CAN10-46	Liard	0.469	0.426	6.233	1678	0.187	2.063	87.01	0.62	14.12	1.248	92.41	94.53	8.37	99.24
CAN10-47	Liard	0.501	0.434	5.527	1918	0.218	2.364	95.49	0.681	16.24	1.476	96.63	103.8	8.36	99.42
CAN10-48	Liard	0.629	0.543	7.799	2457	0.261	2.811	117.5	0.897	19.51	1.746	134.6	114.1	10.22	99.52
CAN10-49	Liard	0.951	0.73	10.85	3896	0.361	3.974	173.4	1.339	26.58	2.412	198.5	145.3	13.47	86.53
CAN10-50	Liard	0.338	0.268	3.107	1181	0.123	1.129	56.76	0.388	9.231	0.801	48.25	62.22	4.03	100.42
CAN10-51	Liard	0.614	0.498	6.825	2164	0.256	2.562	76.55	0.786	18.25	1.786	78.29	375.2	7.98	99.66
CAN10-51	Liard	0.879	0.639	9.109	3236	0.301	3.091	128.3	1.328	22.38	2.127	154.1	184.2	12.86	100.47
CAN11-03	Liard	0.8	0.591	8.593	3141	0.292	3.002	119.8	1.232	21.05	2.014	137.8	209.2	12.38	99.87
CAN11-04	Liard	0.865	0.635	9.264	3135	0.305	3.13	131.2	1.334	22.7	2.127	154.5	200.2	12.45	99.14
CAN11-05	Liard	0.891	0.619	9.523	3386	0.303	3.155	130.7	1.371	22.23	2.078	150.3	185.3	12.91	99.90
CAN11-06	Liard	0.955	0.676	9.861	3344	0.328	3.28	139.8	1.466	23.9	2.247	165.7	185	12.88	98.68
CAN11-07	Liard	0.754	0.572	7.704	2733	0.291	2.882	99.71	1.099	20.95	2	115.8	270.7	11.39	99.41
CAN11-12	Fort Nelson	0.9	0.7	9.04	3458	0.3	3.3	150	1	23	2.2	137	170	10.16	99.16
CAN11-15	Muskwa	1.0	0.7	10.24	3578	0.3	3.7	164	1	24	2.3	151	152	13.53	99.37
CAN11-36	Liard	1.0	0.6	8.84	2967	0.3	2.8	93	1	19	1.8	133	155	9.32	99.56
CAN11-40	Liard	1.0	0.5	8.26	2643	0.2	2.2	71	1	17	1.6	84	137	0.00	93.94
CAN11-41	Liard	1.0	0.6	10.76	3206	0.3	3.0	86	2	21	2.0	98	185	0.00	90.91
CAN11-42	Liard	0.9	0.5	8.49	2559	0.2	2.3	67	1	16	1.5	79	123	6.19	100.06
CAN11-43	Liard	1.2	0.7	11.90	3446	0.3	3.4	90	2	22	2.1	114	177	0.00	90.30
CAN11-56	Liard	0.5	0.4	5.70	1906	0.2	2.0	78	1	15	1.4	76	118	7.53	100.05
CAN11-57	Liard	0.6	0.5	6.56	2212	0.2	2.3	86	1	17	1.5	89	122	7.85	99.57
CAN11-58	Liard	0.8	0.6	7.60	2817	0.3	2.7	103	1	19	1.8	100	152	9.66	98.77
CAN11-59	Liard	0.9	0.6	9.27	3099	0.3	2.9	119	1	22	2.0	125	161	10.55	98.81
CAN09-36	Mackenzie	0.925	0.675	11.26	3962	0.329	3.546	170	1.332	23.33	2.215	220.9	122.3	12.78	87.22
CAN09-59	Mackenzie	0.257	0.23	2.346	977	0.11	0.956	44.04	0.312	8.277	0.726	42.38	65.06	4.17	95.83
CAN10-39	Mackenzie	0.87	0.598	9.306	3536	0.304	2.933	134.1	1.152	21.34	2.038	148.7	133.5	13.12	99.22
CAN10-40	Mackenzie	0.862	0.674	10.14	3956	0.335	3.185	149.3	1.251	23.4	2.301	196.8	142.2	13.65	99.17
CAN10-41	Mackenzie	0.198	0.21	2.833	803	0.097	0.959	40.57	0.284	7.214	0.619	50.04	46.02	3.04	99.27
CAN09-54	Mackenzie	0.689	0.52	7.109	2523	0.267	2.471	91.12	0.806	18.78	1.8	99.88	200.5	10.38	89.62
CAN09-43	Mackenzie	1.062	0.71	10.46	4177	0.357	2.665	175	1.374	24.67	2.423	197.4	148	11.58	88.42
CAN09-44	Mackenzie	1.001	0.672	10.07	4147	0.34	3.287	168.5	1.284	23.72	2.337	174.7	142.9	12.46	87.54
CAN09-45	Mackenzie	1.049	0.689	10.5	4285	0.351	3.467	176	1.351	24.59	2.38	163.8	145.3	10.98	89.02
CAN09-46	Mackenzie	1.006	0.678	10.16	4189	0.352	3.338	169	1.332	24.1	2.441	157.1	151.1	12.49	87.51
CAN09-47	Mackenzie	0.993	0.67	9.974	4303	0.335	3.296	166.5	1.288	23.28	2.297	150.8	146.8	12.26	87.74
CAN09-48	Mackenzie	0.518	0.382	3.598	1558	0.22	1.538	60.32	0.506	15.32	1.437	54.21	174.1	8.27	91.73
CAN10-08	Mackenzie	0.525	0.459	5.89	2050	0.231	2.173	70.49	0.644	16.35	1.565	69.52	282.9	11.81	99.88
CAN10-10	Mackenzie	0.926	0.684	10.93	4016	0.335	3.288	165.8	1.318	23.84	2.321	161.5	133.8	13.38	98.95
CAN10-11	Mackenzie	0.902	0.681	11	4016	0.344	3.366	165.9	1.349	23.94	2.413	177.1	133.8	13.58	98.75
CAN10-12	Mackenzie	0.944	0.733	11.67	4135	0.362	3.503	176.5	1.422	25.31	2.528	174.5	134.8	13.44	99.52
CAN10-13	Mackenzie	0.922	0.692	11.31	4076	0.35	3.361	172.5	1.355	24.75	2.427	169.2	133.6	14.00	99.40

Suite page suivante

TABLE A.12 – Suite

Nom échantillon	River	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	Pf	Total
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%
CAN10-14	Mackenzie	0.959	0.729	11.58	4076	0.359	3.42	175.8	1.4	25.14	2.513	169.5	134.1	13.80	98.74
CAN10-15	Mackenzie	0.966	0.731	11.52	4195	0.372	3.472	173.7	1.394	25.4	2.532	174.6	141	13.90	99.90
CAN10-16	Mackenzie	0.364	0.302	4.038	1265	0.138	1.278	55.25	0.443	10.3	0.905	49.58	94.69	6.03	99.50
CAN11-65	Mackenzie	0.508	0.442	5.743	2008	0.203	1.997	86.14	0.733	15.32	1.376	94.24	127.6	10.52	99.36
CAN11-66	Mackenzie	0.694	0.541	7.438	2811	0.249	2.672	111.3	1.071	18.57	1.755	113.2	148.3	11.54	99.77
CAN11-67	Mackenzie	0.827	0.608	8.655	3272	0.305	3.011	125.3	1.14	21.56	2.047	130.5	184.4	13.58	98.84
CAN11-68	Mackenzie	0.886	0.642	9.119	3494	0.309	3.071	134.6	1.23	22.1	2.088	151.2	158	13.81	99.19
CAN10-22	Middle Channel	0.737	0.572	8.802	3111	0.272	2.833	123.9	1.047	20.67	1.931	128.1	153	13.04	99.90
CAN10-23	Middle Channel	0.814	0.624	8.198	3284	0.314	2.983	121.3	1.121	22.41	2.198	113.9	228	13.47	99.75
CAN10-26	Middle Channel	0.939	0.714	11.28	4076	0.36	3.447	169.9	1.354	25.3	2.438	171.1	138.5	13.84	99.97
CAN10-27	Middle Channel	0.472	0.401	5.182	1810	0.198	1.927	79.59	0.572	14.88	1.307	76.53	157.7	11.64	99.54
CAN10-28	Middle Channel	0.694	0.541	8.005	2877	0.27	2.605	126.4	0.912	19.38	1.803	121.3	107.8	12.43	98.78
CAN10-29	Middle Channel	0.904	0.671	10.76	3896	0.329	3.326	162.6	1.259	23.32	2.365	158.6	135.9	13.51	99.51
CAN10-30	Middle Channel	0.876	0.663	10.47	4016	0.34	3.251	163.8	1.31	23.65	2.265	154.4	131.3	13.31	99.36
CAN10-31	Middle Channel	0.942	0.69	10.9	4016	0.342	3.339	167.9	1.309	24.63	2.345	160.7	129.3	13.55	99.22
CAN10-32	Middle Channel	0.995	0.728	12.18	4195	0.361	3.53	191.8	1.456	25.34	2.558	182.1	125.3	13.13	98.88
CAN10-34	Middle Channel	0.852	0.642	9.77	3596	0.326	3.135	149.8	1.231	23.03	2.22	147.9	145.2	14.10	99.69
CAN10-35	Middle Channel	1.02	0.661	10.03	3596	0.33	3.162	145.7	1.149	23.07	2.262	148.3	148.2	13.47	99.43
CAN10-36	Middle Channel	0.877	0.671	10.14	3716	0.342	3.184	157	1.263	23.57	2.279	148.9	141	13.04	99.37
CAN10-37	Middle Channel	0.95	0.717	11.55	4195	0.358	3.493	179.2	1.36	25.19	2.45	168.1	133.3	13.33	99.56
CAN10-38	Middle Channel	0.393	0.35	4.263	1534	0.158	1.753	78.44	0.521	12.31	1.094	64.87	81.41	9.56	100.47
CAN09-31	Peace	1.074	0.674	10.62	3962	0.338	3.395	189.4	1.338	23.95	2.332	163.6	129.2	12.56	87.44
CAN09-32	Peace	0.824	0.568	7.693	3422	0.301	2.726	104.9	1.009	20.81	2.053	93.51	209.5	8.65	91.35
CAN09-33	Peace	0.572	0.471	5.933	2535	0.258	2.236	64.06	0.68	17.16	1.758	60.68	293.5	7.40	92.60
CAN09-37	Peel	0.917	0.75	9.458	4183	0.368	3.631	216	1.31	26.75	2.449	213.3	143.4	10.65	89.35
CAN09-38	Peel	0.954	0.741	9.676	4261	0.37	3.653	222.7	1.435	26.73	2.45	214.7	143.3	10.39	89.61
CAN09-39	Peel	0.937	0.739	9.654	4189	0.378	3.729	222.7	1.311	26.75	2.516	210.3	144.5	10.88	89.13
CAN09-40	Peel	1.089	0.836	10.75	4567	0.416	3.335	256.2	1.511	29.99	2.853	258.5	156.4	10.40	89.61
CAN09-41	Peel	0.59	0.592	6.228	2577	0.269	3.16	171.8	0.87	21	1.81	176.9	119.2	7.37	92.63
CAN09-42	Peel	0.854	0.715	8.304	3686	0.366	3.559	172.3	1.137	26.18	2.468	173.6	209.7	11.59	88.41
CAN10-01	Peel	1.003	0.776	9.194	4315	0.421	3.832	193.3	1.335	29.47	2.83	171.9	238.7	10.63	100.51
CAN10-03	Peel	0.855	0.766	8.888	3536	0.361	3.618	208	1.255	27.31	2.437	261.9	143.7	9.54	99.15
CAN10-04	Peel	1.001	0.797	10.04	4255	0.407	3.774	239.3	1.408	29.77	2.776	305.9	144.7	11.59	88.41
CAN10-05	Peel	1.023	0.828	10.3	4435	0.414	3.733	239	1.472	30.58	2.775	262.2	150.1	11.63	88.37
CAN10-06	Peel	0.995	0.851	10.44	4375	0.421	3.831	246.3	1.451	31.31	2.789	291.4	149.8	11.89	88.11
CAN10-07	Peel	0.562	0.595	5.692	2481	0.268	2.804	159.8	0.798	21.49	1.723	152.7	115.6	5.20	99.50
CAN11-77	Peel	0.831	0.722	8.84	3764	0.352	3.615	196.2	1.254	26.23	2.432	172.2	177.8	12.23	99.00
CAN11-78	Peel	0.89	0.735	8.885	3830	0.368	3.721	200.9	1.263	26.43	2.534	172.2	179.2	12.15	99.23
CAN11-79	Peel	0.954	0.75	9.663	4315	0.383	3.713	226.9	1.466	27.51	2.641	191.5	162.4	12.26	98.87
CAN09-28	Slave	1.119	0.725	10.95	4064	0.359	3.497	176.9	1.446	24.78	2.488	141.5	159.8	12.54	87.46
CAN09-30	Slave	0.542	0.417	4.865	2463	0.207	1.407	64.92	0.797	14.73	1.445	55.89	179.8	6.30	93.70
CAN10-65	Slave	1.007	0.734	11.48	4016	0.356	3.188	165.9	1.439	25.68	2.433	248.4	159.4	12.49	99.37
CAN10-66	Slave	0.466	0.407	4.467	2014	0.198	1.656	57.64	0.497	14.65	1.384	55.41	203.9	4.05	99.62