École et Observatoire des Sciences de la Terre

Université de Strasbourg

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Mention Géochimie de l'Environnement

Étude géochimique et isotopique (Sr, Ca, séries de l'U et du Th) de bassins versants sibériens

Origine des flux géochimiques dissous et caractérisation des transferts eau-sol-plante en climat froid

Marie-Laure Bagard

Soutenue publiquement le 28 septembre 2010

Membres du Jury :

Marc Benedetti	Professeur Université Paris Diderot	Rapporteur externe
François Chabaux	Professeur Université de Strasbourg	Directeur de thèse
Sylvie Derenne	Directeur de recherche CNRS	Examinateur
Aline Dia	Directeur de recherches CNRS	Rapporteur externe
Bernard Dupré	Directeur de recherches CNRS	Examinateur
Oleg S. Pokrovsky	Chargé de recherches CNRS	Co-directeur de thèse
Hubert Whitechurch	Professeur Université de Strasbourg	Rapporteur interne

À mes Parents,
À mes Amis,
À Jacqueline et Dany...

"Nel mezzo del cammin di nostra vita
mi ritrovai per una selva oscura"
Dante Alighieri

Remerciements

Au terme de ce travail de doctorat, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont accompagnée et soutenue tout au long de cette aventure.

En premier lieu, je souhaite remercier mon directeur de thèse, François Chabaux, sans qui ce travail n'existerait pas. Je le remercie de m'avoir proposé ce sujet de thèse et je lui suis reconnaissante de l'intérêt constant qu'il a pris à mon travail. Ses conseils et critiques m'ont aidés dans l'apprentissage de ce qu'est le travail de recherche et ont éclairé mon cheminement durant ces quatre années. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude envers mon co-directeur de thèse, Oleg Prokrovsky, qui m'a beaucoup appris du fonctionnement des écosystèmes de hautes latitudes et qui m'a donné une superbe opportunité de découvrir la taïga de Sibérie Centrale.

Juger un travail n'est pas une tache aisée et je remercie ceux qui ont pris le temps de le faire. Merci à Sylvie Derenne d'avoir accepté de présider mon jury ainsi qu'à Aline Dia, Marc Benedetti et Hubert Whitechurch d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir, par leurs remarques constructives, enrichi ma réflexion. Merci également à Bernard Dupré qui a beaucoup fait pour ce projet et notamment pour rendre possibles les collaborations entre chercheurs russes et français.

Tout le travail sur le terrain n'aurait bien sûr pas été possible sans Anatoly Prokushkin que je remercie chaleureusement pour avoir partagé sa connaissance de la région de la Kochechum et pour m'avoir si bien accueillie à Tura et guidée le long des rivières sibériennes. J'aimerais aussi remercier tout particulièrement Sophie Rihs et Anne-Désirée Schmitt pour m'avoir initiée, l'une aux déséquilibres de courtes périodes et à leur mesure par comptage gamma, et l'autre aux joies du calcium. Toutes deux m'ont beaucoup aidée dans mes réflexions et ce travail de thèse leur doit beaucoup.

Bien sûr je remercie tous les gens du labo qui m'ont soutenue et aidée et plus particulièrement tous les membres de l'équipe de géochimie isotopique et de chimie de l'Environnement de l'EOST. Ils m'ont chaleureusement accueillie parmis eux dès le Master et cette période de thèse n'aurait pas été la même sans la vie d'équipe. Merci, entre autres, à Marie-Claire pour sa bonne humeure et les mots gentils qu'elle a toujours eus pour tous et merci à Damien pour m'avoir initiée, il y a presque longtemps maintenant, aux joies de l'isotopie et notamment des dépôts (là, après le bore tout parait facile...). Un grand merci également à Peter pour le temps qu'il a pris pour discuter de mes résultats et de l'évolution de mon travail ; ses commentaires furent très enrichissants et motivants !

Je suis très reconnaissante également aux ingénieurs et techniciens, aussi bien à Toulouse qu'à Strasbourg, qui m'ont beaucoup aidée pour la partie analytique de ce travail. En particulier, un grand merci à Bernard et Éric pour m'avoir tout appris du TIMS (rassure-toi Éric, les échantillons partis à la poubelle sont depuis longtemps pardonnés...), à Sophie pour son aide inestimable sur les séparations chimiques du calcium et à Cyril avec qui j'ai passé quelques journées d'échantillonnage et de filtration épiques en Sibérie et dont je garderai toujours un très bon souvenir. Merci à Thierry, René, Daniel, Mathieu, Sylvain qui ont toujours su être disponibles.

Merci également à Danièle, Cathie et Yves à l'administration, Betty à la bibliothèque ainsi que Joëlle et Didier qui m'ont toujours aidée patiemment et avec beaucoup de gentillesse.

Un grand merci à tous mes collègues doctorants qui ont contribué à la bonne ambiance du labo et grâce à qui je garderai toujours un souvenir ému de ces années, et plus particulièrement Jonathan, Damien, Florence, Majdi, Salah, Élise, Mélanie P., Mélanie G., Zach, Maxime, Manu, Flavia, Pierre, Jérémie, Suzon, Vincent, Anthony, Moussa, Etienne, Thomas et Sheldon.

Mon infinie reconnaissance à Estelle qui a partagé mon bureau et m'a supportée durant trois ans, avec mes sautes d'humeur et mes manies... ta gentillesse et ta présence ont été un vrai réconfort... et la période de rédaction aurait sans aucun doute été beaucoup plus laborieuse sans les petits tupperwares bien remplis qui m'attendaient le matin sur mon bureau et qui me sauvaient lors des coup de barre de l'aprem... Merci mille fois Estelle !

Une pensée particulière pour Geoffroy et Francis, indéfectibles compagnons durant toutes ces années... Tout ce chemin parcouru ensemble et nous y voilà... La route n'aurait pas été la même sans vous... Un merci spécial également à Édouard et Joachim avec qui j'ai partagé les week-end d'été au labo dans les derniers temps de ma thèse et grâce à qui cette période finale fut malgré tout agréable... Comme l'ont dit d'autres avant moi, la rédaction c'est comme le foot, c'est plus drôle quand on est plusieurs ! (d'après Paris, 2009)

Je ne pourrai jamais assez remercier ma famille et mes amis dont la présence, le soutien et les encouragements en toutes circonstances m'ont permis d'en arriver là. Merci à mes parents, à Matthieu, Colette, Sébastien, Christine, Sylvie, Pierre, Virginie et Stéphanie. Merci à Steph, Julien, Sam et Mathias pour leur amitié si chère à mes yeux ; vous avez toujours été là pour moi même quand j'étais si peu disponible, et j'ai toujours pu compter sur vous, que ce soit pour attraper le dernier train de la journée au Montenvers ou pour franchir les écueils d'un doctorat... Merci à Emilie qui a été un soutien de tous les instants malgré la distance...tu verras, tu vas y arriver aussi, j'en suis convaincue ! Merci à Guillaume pour ses conseils et son oreille attentive, et bien sûr pour l'accompagnement musical ; grâce à toi je sais maintenant claquer des doigts et danser tout en tapant un texte sur un clavier ! Merci finalement à tous ces amis qui ont contribué à égayer ma vie de thésarde et avec qui j'ai passé tant de bons moments une fois hors du labo : Emilie P., Emilie K-S, Flavia, Manu, Angèle, Stéphanie et Bruno, Jojo, Édouard, Geoffroy, Francis, Audrey et Kathy (je n'oublierai pas nos petites sorties 'Neudorf' et les séances anti-déprime du dimanche soir...).

Pour finir, un petit clin d'oeil à notre cher Tritounet avec qui j'ai passé tant de temps et un grand merci à Bob, Nina, Emilie, Akosh et tous les autres pour m'avoir accompagnée et souvent donné le regain d'énergie qui me permettait d'arriver au bout d'une idée ou d'un paragraphe...

Table des matières

Liste des figures **13**

Liste des tableaux **16**

Introduction générale **17**

1 Présentation de la région de la Nizhnyaya Tunguska et du matériel d'étude 23

1.1 Caractéristiques de la région 25

1.1.1 Le plateau de Sibérie Centrale et les rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum 25

1.1.2 Le bassin versant de la Kulingdakan 29

1.2 Échantillonnage et stockage des échantillons 32

1.2.1 Les eaux 32

1.2.2 Les échantillons solides 33

2 Techniques analytiques **35**

2.1 Analyses chimiques 37

2.1.1 Analyses des eaux 37

2.1.2 Traitement et analyses des échantillons solides 38

2.2 Mesures isotopiques par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (U-Th-Ra-Sr-Ca) 38

2.2.1 Principes de détermination des concentrations en U-Th-Ra et des compositions isotopiques en U-Th-Ra-Sr-Ca 40

2.2.2 Préparation des échantillons 43

2.2.3 Méthodes de séparation chimique 46
2.2.4 Analyses isotopiques par spectrométrie de masse 47
2.3 Mesure des activités des nucléides radioactifs de courtes périodes par comptage gamma 51
2.3.1 Principe 51
2.3.2 Préparation des échantillons 52
2.3.3 Mesures par comptage gamma et traitement des données 53

3 Origine et variations saisonnières des flux chimiques transportés par les rivières Sibériennes sur pergélisol : Apport des éléments majeurs et en traces et des isotopes de l'uranium et du strontium 55

3.1 Introduction 60
3.2 Sampling location 62
3.3 Analytical techniques 64
3.4 Results 65
3.4.1 General characteristics of geochemical and isotopic data of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers 65
3.4.2 Geochemical and isotopic variations during the hydrological cycle in Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers 66
3.4.3 Dialysis experiments 70
3.4.4 Kulingdakan watershed 72
3.4.5 Waters of the 2001 Kochechum watershed sampling campaign and solid samples 75
3.5 Discussion 76
3.5.1 Insoluble element transport 76
3.5.2 Soluble element flux 81
3.5.3 U systematic 91
3.6 Conclusions 93

4 Traçage des transferts chimiques eau-sol-plante dans les écosystèmes sibériens : apport des isotopes du calcium et du strontium 95

4.1 Introduction . . . 98

4.2 Sites and samples description . . . 99

4.3 Analytical techniques . . . 101

4.3.1 Leaching experiments . . . 101

4.3.2 Major and trace element concentrations and isotopic analyses . . . 101

4.4 Results . . . 103

4.4.1 Isotopic ratios in river waters, stream waters, soils solutions and precipitations . . . 103

4.4.2 Isotopic ratios in basalt and soils . . . 106

4.4.3 Isotopic ratios in the vegetation . . . 106

4.4.4 Elemental concentrations and isotopic ratios in leaching experiments 107

4.5 Discussion . . . 108

4.5.1 Ca isotopic compositions in river dissolved load at the regional scale 108

4.5.2 Isotopic variations at the watershed scale : impact of atmospheric inputs and vegetation cycling . . . 110

4.6 Conclusions . . . 121

5 Apport des séries de l'uranium et du thorium à l'étude de la dynamique de la couche active des pergélisols 123

5.1 Introduction . . . 125

5.2 Principe des déséquilibres radioactifs . . . 126

5.2.1 Les chaînes de désintégrations radioactives . . . 126

5.2.2 Équilibre séculaire et perturbation de l'équilibre . . . 126

5.2.3 Fractionnements entre les nucléides des séries radioactives lors des processus d'altération . . . 127

5.2.4 Étude des sols et des profils d'altération . . . 130

5.3 Site, échantillonnage et analyses . . . 131

5.4 Résultats . . . 133

5.4.1 Variations chimiques au sein des profils de sols 133
5.4.2 Activités des nucléides radioactifs 137
5.4.2.1 Nucléides radioactifs de longues périodes 137
5.4.2.2 Nucléides radioactifs de courtes périodes 141
5.5 Discussion 142
5.5.1 Profil de sol exposé au nord 142
5.5.2 Profil de sol exposé au sud 150
5.6 Conclusions 153

Conclusion générale **155**

Bibliographie **159**

Annexe 1 : Temporal variability of river water composition **185**

Annexe 2 : Chemical and isotopic composition of the Kulingdakan watershed waters **195**

Annexe 3 : Compositions chimiques des phases solides échantillonnées dans le bassin versant de la Kulingdakan **201**

Annexe 4 : Concentrations en Ti, Nb, Ta dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan **205**

Annexe 5 : Concentrations normalisées au Ti des éléments majeurs et en traces dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan **207**

Table des figures

1.1 Carte des bassins versants des rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum 26

1.2 Débits des rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum pour l'année 2006 . 29

1.3 Région de la rivière Kochechum 30

2.1 Protocoles de séparation chromatographique de l'U, du Th, du Ra et du Sr 45

3.1 Temporal evolution of Kochechum water discharge and temporal variations of selected major element concentrations and flux over the years 2006 and 2007. 63

3.2 Ternary molar diagram of the relative proportions of Si, Ca+Mg and Na+K in Nizhnyaya Tunguska River waters, Kochechum River waters, Kulingdakan stream waters and Kulingdakan soil solutions 69

3.3 Kochechum water discharge with the position of selected samples for Sr and U isotopic analyses and temporal patterns of Sr and U concentrations, Sr isotopic ratios and U activity ratios in Nizhniya Tunguska and Kochechumo River waters 71

3.4 Basalt-normalized REE patterns (a), Sr isotopic ratios (b) and Uranium activity ratios (c) in the $<$0.22µm fraction and in dialysed fractions for Kochechum spring waters 77

3.5 Temporal evolution of the colloid composition (Nd/Yb and Zr/DOC ratios) in Kochechumo River waters 79

3.6 Comparison of basalt-normalized REE patterns of Kochechumo spring and summer waters with basalt-normalized REE patterns of Kulingdakan soil solutions and stream waters 80

3.7 Temporal evolution of the soluble flux composition in Kochechumo River waters in a mixing diagram using Na-normalized mass ratios. 82

3.8 Mixing diagram presenting the evolution of Sr isotopic compositions for Kochechumo River waters (brines values from Shvartsev, 2000 ; Alexeev et al., 2007 ; vegetation data from Viers, pers.com.) 83

3.9 Major sources of chemical fluxes feeding the river depending on the season 88

3.10 Schematic presentation of the influence of permafrost continuity on the relative proportions of deep and surface waters contributing to the river flux 90

3.11 Uranium activity ratios and Sr isotopic ratios in Kochechumo River waters 92

4.1 Ca and Sr isotopic compositions of Kochechum river waters and Kulingdakan stream waters along year 2007 105

4.2 Evolution of Sr isotopic composition and selected major and trace elements with depth 111

4.3 Major and trace element concentration patterns in South-facing and North-facing soil profiles normalized to the concentrations in the basalt 114

4.4 $\delta^{44/40}$Ca vs ^{87}Sr/^{86}Sr signatures of the different compartments of Kulingdakan watershed 119

4.5 Schematic evolution of $\delta^{44/40}$Ca values in larch tree organs 120

5.1 Schéma des chaînes de décroissances radioactives naturelles de l' ^{238}U et du ^{232}Th présentant pour chaque nucléide le type de décroissance (α ou β) et la période radioactive 128

5.2 Évolution des concentrations en U, Th et Ra en fonction de la profondeur dans le sol exposé au nord du bassin versant de la Kulingdakan 135

5.3 Évolution des concentrations en U, Th et Ra en fonction de la profondeur dans le sol exposé au sud du bassin versant de la Kulingdakan 136

5.4 Évolution du rapport de concentrations U/Th en fonction de la profondeur dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan 137

5.5 Évolution des rapports d'activités des nucléides des séries de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 en fonction de la profondeur, dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan (nucléides fils de longues périodes) 138
5.6 Évolution des rapports d'activités des nucléides des séries de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 en fonction de la profondeur, dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan (nucléides fils de courtes périodes) 139
5.7 Répresentation des compositions isotopiques des sols du bassin verant de la Kulingdakan dans un diagramme isochrone $(^{238}U/^{232}Th)$ vs $(^{230}Th/^{232}Th)$ 145
5.8 Représentation des compositions isotopiques des sols du bassin versant de la Kulingdakan dans le diagramme isochrone $(^{234}U/^{238}U)$ vs $(^{230}Th/^{238}U)$. 146
5.9 Représentation des compositions isotopiques des sols du bassin versant de la Kullingdakan dans un diagramme $(^{226}Ra/^{230}Th)$ vs $(^{234}U/^{230}Th)$ 147

Liste des tableaux

2.1 Comparaison entre les concentrations mesurées par ICP-MS au LMTG et les valeurs certifiées ou recommandées par le fournisseur pour les standards BE-N (Basalte, CRPG, France) et SRM 1515 (feuille de pommier, NIST, USA) 39

2.2 Compositions chimiques et isotopiques en U, Th, Ra de la roche AThO . . 41

2.3 Caractéristiques des procédures d'analyse par TIMS pour l'U, le Th, le Ra, le Sr et le Ca 49

2.4 Caractéristiques des procédures d'analyse par TIMS pour l'U, le Th, le Ra, le Sr et le Ca (2) 50

2.5 Comparaison entre les activités obtenues pour des végétaux calcinés et non calcinés (activités en Bq/g de matière sèche) 53

2.6 Reproductibilité (2σ) des mesures par spectrométrie gamma pour le standard V3 et pour une boue d'hydroxyde de fer du Massif Central 54

3.1 Temporal variations of U and Sr isotopic compositions of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum River waters 67

3.2 Mass % of the total dissolved annual flux carried out during winter period, spring flood period and summer period 68

3.3 Chemical and isotopic compositions of the dialysed fractions of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum waters 73

3.4 Chemical and isotopic compositions of Kochechum watershed waters sampled in 2001 and for solid phases 76

3.5 Relative contributions of deep, surface and subsurface end-members to the chemical budget of the soluble elements Cl, Ca, Na, and Sr 87

4.1 Major and trace element data and Sr and Ca isotopic compositions for Kochechum river waters and for the different compartments of Kulingdakan watershed 104

4.2 % of Ca and Sr removed with each leaching and calcium and strontium isotopic compositions of the leachates (N or S identification in the sample name stand respectively for North- and South-facing profiles ; it is followed by the depth range of the soil layer which was sampled) 108

4.3 Mass fraction of the radiogenic input contribution in the bulk soils and in the leachates 115

5.1 Concentrations en U, Th et Ra dans les sols et végétaux du bassin versant de la Kulingdakan (mesures par dilution isotopique) et rapports d'activités des nucléides des séries de désintégrations radioactives 134

Introduction générale

Les processus d'altération tiennent une place primordiale dans de nombreux cycles géochimiques, notamment dans le cycle du carbone, et jouent de ce fait un rôle majeur dans l'évolution du climat via la régulation des teneurs en dioxyde de carbone atmosphérique (Berner et al., 1983). Si de nombreux travaux se sont intéressés aux paramètres qui contrôlent l'altération en milieux tempérés et tropicaux (e.g. Négrel et al., 1993; Edmond et al., 1995; Gaillardet et al., 1995; Oliva et al., 1999, 2004), peu d'études se sont focalisées sur les processus d'altération dans les zones boréales. Les flux chimiques qui leur sont associés restent donc peu connus. En particulier, rares sont les travaux s'attachant à la caractérisation des flux géochimiques dans les écosystèmes de hautes latitudes au cours de différentes périodes de l'année (hiver, débâcle de printemps et été). Ces régions constituent pourtant des milieux atypiques et fragiles, caractérisés notamment par une couche de sol ou de roche dont la température demeure inférieure ou égale à 0°C de façon pérenne, le pergélisol, ainsi que par un fonctionnement hydrologique fortement contrasté selon les saisons (alternance de périodes de basses eaux et de périodes de crues). Les régions boréales sont donc très sensibles aux perturbations environnementales et, dans le cadre des changements climatiques futurs, devraient être parmi les plus affectées (French, 2007 et références). La déstabilisation du pergélisol consécutive à un réchauffement (Anisimov and Nelson, 1996; Lawrence and Slater, 2005) pourrait non seulement conduire à une libération massive de gaz à effet de serre dans l'atmosphère via la libération des réserves de méthane et la décomposition de la matière organique auparavant piégés dans les sols gelés (Oechel et al., 1993; Fukuda, 1994), mais également affecter l'ensemble du fonctionnement hydrologique et hydrogéochimique des milieux froids (Serreze et al., 2003). Il apparaît donc essentiel

de comprendre le fonctionnement actuel des écosystèmes boréaux afin de pouvoir évaluer leur réponse à un changement environnemental majeur. C'est pourquoi ce travail de thèse propose une étude géochimique détaillée d'une région boréale. Cette région, localisée en Sibérie Centrale et peu affectée par les activités humaines, est dotée d'un pergélisol continu et fortement développé. Les rivières de la région drainent les basaltes et tuffs permo-triasiques de Sibérie, des lithologies aisément altérables dont le rôle prépondérant dans le contrôle du cycle du carbone à long terme est maintenant bien établi (Louvat and Allègre, 1997; Taylor and Lasaga, 1999; Dessert et al., 2003). Cette étude nous permet d'établir une meilleure connaissance des transferts de matière dans les eaux et les sols basaltiques sibériens, aussi bien à l'échelle régionale qu'à l'échelle d'un petit bassin versant expérimental, grâce à une approche combinant plusieurs traceurs chimiques et isotopiques.

Après une présentation du site d'étude et des techniques analytiques mises en œuvre, ce travail s'attache tout d'abord à caractériser l'origine des flux chimiques transportés par les rivières en fonction des différentes phases du cycle hydrologique. En effet, on observe dans les régions continentales boréales de très fortes variations du régime hydrologique au cours de l'année qui est ponctuée par une crue majeure liée à la fonte des neiges. Cette crue sépare une période hivernale durant laquelle la majorité des eaux de surface est gelée et une période estivale de faibles débits. Les précédentes études portant sur les rivières drainant des terrains caractérisés par une épaisse couche de pergélisol ont été majoritairement réalisées en période estivale (Huh et al., 998a,b; Huh and Edmond, 1999; Millot et al., 2003; Gordeev et al., 2004; Pokrovsky et al., 2005; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Pokrovsky et al., 2006). Elles n'ont donc permis que d'avoir une vision partielle de leur fonctionnement géochimique sur l'ensemble du cycle hydrologique annuel. Dans les régions boréales, seuls quelques fleuves sibériens ont été échantillonnés durant les différentes saisons hydrologiques dans le cadre du projet "PARTNERS" (`(http://ecosystems.mbl.edu/partners`) (Cooper et al., 2008 et références). Cependant, ces fleuves drainent des surfaces importantes, qui sont lithologiquement et climatologiquement trop hétérogènes pour qu'il soit possible de déconvoluer correctement les effets de sources des éléments chimiques et les mécanismes de l'altération. Il s'agit donc ici de déterminer si des variations de la source ou

de l'intensité des flux chimiques dissous sont associées aux variations hydrologiques et de caractériser les transferts de matières actifs durant les différentes périodes hydrologiques. Ce travail s'appuie sur l'étude d'une série d'échantillons d'eau de rivière prélevés régulièrement tout au long de deux cycles hydrologiques (2006-2008) à l'exutoire de deux rivières sibériennes, la Kochechum et la Nizhnyaya Tunguska, deux affluents de la Ienisseï. Cette investigation est complétée par l'étude des eaux du bassin versant de la Kulingdakan, un affluent de petite taille de la Kochechum. L'analyse des compositions en éléments majeurs et en traces couplée à celle des rapports isotopiques du strontium et de l'uranium permet ici de définir (a) les différents réservoirs du système contribuant au flux chimique des rivières étudiées, (b) les variations de la contribution des différents réservoirs au cours de l'année et (c) d'estimer l'influence du permafrost sur les transferts hydrogéochimiques dans les régions boréales.

Cependant, une vision globale à l'échelle de la rivières est insuffisante pour rendre compte des spécificités du milieu boréal. En effet, les sols forestiers de type pergélisol sont connus pour contenir des horizons organiques importants dont la formation est due à une dégradation très lente de la matière organique ; ils contiennent ainsi une proportion significative (environ 25%, Shlesinger, 1996) de la quantité de carbone organique du sol à l'échelle mondiale. Or, les ligands organiques sont connus pour affecter significativement la spéciation des éléments et leur mobilisation. Étudier l'impact de la végétation, notamment de l'importante épaisseur de litière, sur le transfert des éléments majeurs et en traces dans ces écosystèmes et caractériser les flux chimiques associés aux flux de carbone des sols sont donc deux enjeux primordiaux dans la caractérisation des cycles géochimiques actuels. Le présent mémoire rend donc compte de l'étude des eaux du bassin versant de la Kulingdakan, un affluent de petite taille de la Kochechum. Il s'agit d'un petit bassin versant expérimental à même de nous fournir des informations plus précises sur l'effet de la végétation sur la mobilité des éléments dans les sols, ainsi que sur les possibilités de tracer ces effets. Les études isotopiques récentes ont montré que les isotopes du calcium pouvaient être utilisés en tant que traceurs de certains processus biogéochimiques (e.g. Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010). Ils peuvent ainsi mettre en évidence le rôle de

la végétation sur les processus d'altération et les circulations d'éléments chimiques au sein d'un petit bassin versant, tant dans les eaux que dans les sols. Il s'agit donc ici d'appliquer cette méthodologie à l'étude du site de la Kulingdakan, en plus de la détermination des réservoirs et de leur contribution aux flux chimiques précédemment décrite. Dans ce contexte, l'analyse des isotopes du strontium permet de caractériser plus précisément les mobilisations d'éléments liées à l'altération et d'évaluer les apports externes. Des analyses détaillées des compositions isotopiques en calcium et en strontium ont donc été réalisées pour les différents compartiments du bassin versant (eaux : rivière, solutions de sol, précipitations ; solides : végétaux, basalte, sols, lessivages de sols) en complément d'une étude classique des variations chimiques au sein des profils de sols. Cette partie nous permet, d'une part, de mettre en évidence la contribution des apports atmosphériques au bilan des éléments chimiques dans les sols sibériens et, d'autre part, d'évaluer l'impact du recyclage par la végétation sur les compositions isotopiques en calcium et sur la redistribution des éléments chimiques dans les sols.

La dernière partie de cette thèse s'attache à approfondir l'étude de la dynamique de ces pergélisols en déterminant des contraintes temporelles sur les processus d'altération et les transferts d'éléments dans la zone active de ces sols. Cette étude s'appuie sur la mesure des rapports d'activité des isotopes de longues et courtes périodes des séries de désintégrations radioactives de l'uranium-238 (^{238}U-^{234}U-^{230}Th-^{226}Ra-^{210}Pb) et du thorium-232 (^{232}Th-^{228}Ra-^{228}Th) au sein de deux profils de sols situés sur les versants des reliefs exposés respectivement au sud et au nord dans le bassin versant de la Kulingdakan. L'intérêt de ces nucléides repose sur leur capacité à être fractionnés lors des processus d'altération et à posséder des périodes de décroissance radioactive variables (de 2 à 250000 ans) dont les ordres de grandeurs sont identiques aux différentes échelles de temps des processus pédologiques. L'étude combinée des différents rapports isotopiques entre ces nucléides et la modélisation de leurs comportements dans des schémas simples de pertes et gains ont montré leur potentiel pour estimer dans les sols les vitesses de lessivage et d'apport des éléments chimiques, ainsi que les taux de formations des sols (Dequincey et al., 2002; Dosseto et al., 2008b). Nous discutons donc ici de la pertinence de l'application de tels modèles aux sols du bassin

versant de la Kulingdakan. Enfin, nous évaluons les paramètres permettant d'expliquer des dynamiques différentes dans l'évolution de sol présentant des expositions contrastées.

Chapitre 1

Présentation de la région de la Nizhnyaya Tunguska et du matériel d'étude

1.1 Caractéristiques de la région

1.1.1 Le plateau de Sibérie Centrale et les rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum

Les rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum font partie du bassin versant de la Ienisseï et drainent le plateau de Sibérie Centrale. Ce dernier est délimité au nord par l'océan Arctique et au sud par les massifs de l'Altaï et du Saïan et s'étend d'est en ouest de la Lena à la Ienisseï ; il présente une topographie relativement uniforme où les rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum incisent les formations géologiques pour former des reliefs tabulaires situés environ 300m au-dessus des fonds de vallées. Les reliefs dépassent rarement 900 à 1000 mètres cependant quelques sommets culminent à 1600-1700 mètres dans les Monts de Putorana.

La Nizhnyaya Tunguska, le deuxième affluent le plus important de la Ienisseï, prend sa source au sud de la région et s'écoule tout d'abord vers le nord-est parallèlement au cours supérieur de la Lena, puis vers le nord. Enfin, son cours oblique vers le nord-ouest pour couler parallèlement à la limite sud du Plateau de Putorana jusqu'à sa confluence avec la Ienisseï à proximité de la ville de Turukhansk. La Kochechum, quant à elle, prend sa source dans les Monts de Putorana et s'écoule du nord/nord-ouest vers le sud/sud-est à travers le massif jusqu'à sa confluence avec la Nizhnyaya Tunguska au niveau de la ville de Tura (fig. 1.1).

La structure géologique majeure du plateau de Sibérie Centrale est constituée par les trappes de Sibérie qui couvrent une surface d'environ 1 500 000 km^2 et recouvrent les séries sédimentaires paléozoïques majoritairement composées de dépôts terrigènes, de roches carbonatées et évaporitiques (e.g. Petrychenko et al., 2005; Alexeev et al., 2007; Shouakar-Stash et al., 2007). Cette alternance considérable de coulées massives et de tufs de composition tholéitique s'est mise en place à la limite permo-triassique il y a 250 millions d'années (Zolotukhin and Al'Mukhamedov, 1988; Courtillot and Renne, 2003). Le volume de basalte émis à cette époque est estimé à 2 millions de km^3 et aujourd'hui encore, l'épaisseur de roche volcanique la plus importante atteint 3500 mètres au nord du plateau, dans la région

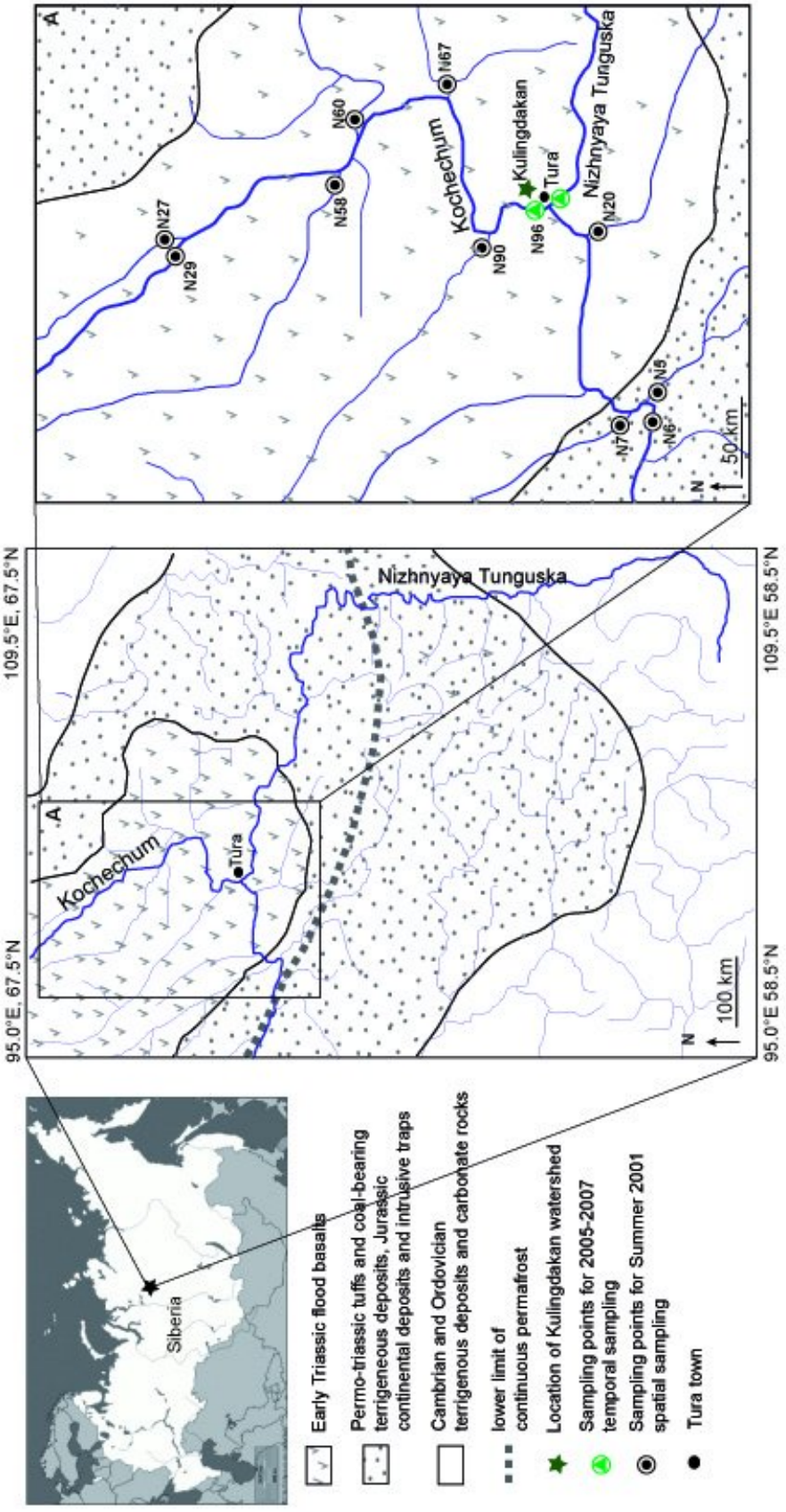


FIG. 1.1 – Carte des bassins versants des rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum présentant les sites d'échantillonnage (A), la limite inférieure du pergélisol continu (d'après lib.utexas.edu) et le contexte géologique simplifié (d'après la carte géologique de l'U.R.S.S. traduite en français par l'Agence Fédérale Russe des Ressources Minérales, 1960)

de Noril'sk (Wooden et al., 1993). L'épaisseur des trappes diminue vers le sud de la Sibérie Centrale, atteignant environ 1800 mètres dans les Monts Putorana (Sharma et al., 1992) et 1000 mètres dans la région drainée par la partie supérieure de la Nizhnyaya Tunguska (Zolotukhin and Al'Mukhamedov, 1988).

Le plateau de Putorana est marqué par l'affleurement de coulées massives qui, bien que présentant des différences texturales selon les formations, sont très homogènes minéralogiquement et chimiquement (Sharma et al., 1992)(fig. 1.1). Plus au sud, ce sont principalement des tufs, très abondants dans les parties inférieures de la succession volcanique (Fedorenko et al., 1996; Ross et al., 2005), qui sont observés à l'affleurement. De nombreuses intrusions sont également répertoriées sur l'ensemble du craton sibérien dans les séquences sédimentaires paléozoïques, notamment les séquences permo-carbonifères houillères de la Tunguska. Les intrusions et les tufs sont ainsi des composants importants des trappes de Sibérie et présentent des épaisseurs moyennes respectives de 250 et 350 mètres (Fedorenko et al., 1996).

Le plateau de Sibérie Centrale est caractérisé par un climat continental froid et sec ; la température annuelle moyenne de l'air est de -4°C au sud du plateau et de -13.8°C à l'extrême nord (Climate reference book of the USSR, 1967) et si les précipitations annuelles totales peuvent atteindre 300 à 400 mm dans le sud, elles ne dépassent pas 180 à 250 mm dans le nord du plateau. Les fleuves de la région présentent au cours de l'année des variations hydrologiques très fortes (R-ArcticNet : `http://www.r-arcticnet.sr.unh.edu` ; fig. 1.2) qui définissent trois périodes majeures : (a) une période de très basses eaux durant l'hiver, d'octobre à mai, (b) une période de hautes eaux résultant de la fonte des neiges fin mai-début juin et (c) une période estivale (juin à septembre) de basses eaux ponctuées par des crues dues aux nombreux orages de la fin de l'été.

Le climat de la région favorise le développement d'un pergélisol conséquent qui est présent à travers tout le plateau de Sibérie Centrale, son épaisseur variant de 1500 mètres au nord de la Sibérie Centrale à 0 mètre au sud (Fotiev et al., 1974). Dans les Monts Putorana, aux alentours de la confluence entre la Kochechum et la Nizhnyaya Tunguska, le pergélisol est continu et présente une épaisseur oscillant entre 200 et 400 mètres. Il devient

cependant rapidement discontinu sur tout le cours nord-sud de la Nizhnyaya Tunguska en même temps que son épaisseur diminue (fig. 1.1).

La taïga (forêt boréale) couvre la majeure partie du plateau de Sibérie Centrale ne faisant place à la toundra (prairie) qu'à l'extrême nord et en altitude (au-dessus de 700-800 mètres) (Abaimov et al., 1997). Cette forêt est constituée en grande partie de conifères auxquels s'ajoutent quelques feuillus. Parmi les conifères, c'est le mélèze Larix Gmelinii, un conifère à feuilles caduques, qui domine largement.

Le bassin versant de la Kochechum et la région de sa confluence avec la Nizhnyaya Tunguska, à Tura (fig. 1.3), constituent des sites pilotes pour l'étude de l'altération chimique des basaltes du plateau de Putorana et de la consommation de CO_2 atmosphérique dans les zones de pergélisol de Sibérie Centrale. Ces travaux ont été initiés en 2001 à travers une étude chimique et minéralogique des phases solides de la région (roches, sols, sédiments de rivière et matières en suspension), ainsi qu'à travers une étude des flux chimiques dissous transportés par les rivières qui se base sur un échantillonnage réalisé lors de l'été de 2001 et sur des estimations basées sur un suivi hydrologique multiannuel des rivières (Pokrovsky et al., 2005). Les auteurs observent que, à l'instar des processus de formation des sols sur roches métamorphiques ou sédimentaires dans des zones de pergélisols, l'altération du basalte dans la région n'entraîne pas de différentiation minéralogique et chimique significative le long du profil de sol. L'étude montre l'absence de formation actuelle abondante de minéraux argileux authigéniques, mais plutôt la présence d'allophanes amorphes et de composés organiques Fe-Al. D'autre part, les résultats ont permis d'estimer la contribution au flux dissous des différentes sources d'éléments chimiques (précipitations atmosphériques (9,3 $\pm$ 3 %), fonte du permafrost (10 $\pm$ 5 %), réservoirs profonds (10,5 $\pm$ 5 %), dégradation de la litière (25 $\pm$ 20 %), et altération des roches et des sols (45 $\pm$ 30 %)). Le flux d'altération déduit de ces résultats est parmi les plus faibles observés (TDScat (=Ca+Mg+Na+K) = 5-6 t/km^2/an), mais l'ordre de mobilité des éléments lors de l'altération est similaire à celui établi pour d'autres régions. Finalement, le flux de consommation de CO_2 associé à l'altération des basaltes dans la région (environ 700000 km^2) est estimé à 80.10^9 mol/an, ce qui représente seulement 2,6% de la consommation totale de CO_2 associée à l'altération

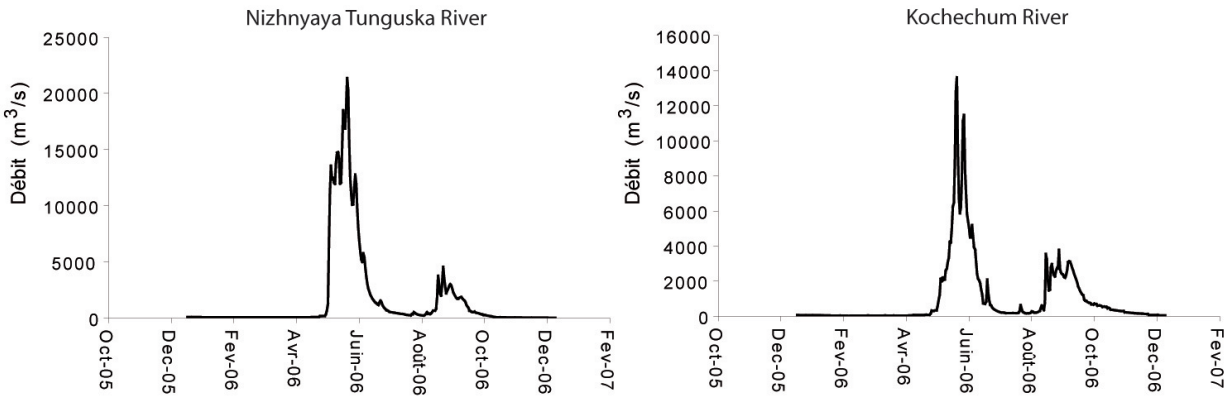


FIG. 1.2 – Débits des rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum pour l'année 2006

des basaltes à la surface de la Terre. À ce travail, a fait suite une étude visant à établir le statut chimique et les formes sous lesquelles sont mobilisés les éléments majeurs et en traces dans les rivières de la région via des expériences d'ultrafiltration (Pokrovsky et al., 2006). Le principal résultat mis en évidence par ces expériences est le transport colloïdal de nombreux éléments en traces, déjà observé dans d'autres régions boréales (Ingri et al., 2000; Pokrovsky and Schott, 2002). Ces colloïdes sont principalement constitués d'hydroxydes de fer et d'aluminium stabilisés par de la matière organique et piègent les éléments en traces par coprécipitation ; ils sont peu modifiés lors de leur migration dans les fluides superficiels. La dégradation de la litière apparaît être une source majeure d'un grand nombre de ces éléments.

1.1.2 Le bassin versant de la Kulingdakan

Le bassin versant de la Kulingdakan (64°17-19'N, 100°11-13E) est un petit bassin versant forestier expérimental de 4100 ha situé sur le plateau de Putorana (fig. 1.1). La rivière Kulingdakan s'étend sur 8 km, de sa source jusqu'à sa confluence avec la Kochechum, 5 km au nord de la ville de Tura (Prokushkin et al., 2006). L'altitude du bassin versant varie entre 132 mètres à l'exutoire et 630 mètres au point le plus haut et les pentes des versants présentent des inclinaisons de 12-13°C.

La température moyenne annuelle est de -9,5°C, les températures variant de -36°C en hiver à 16°C en été (Prokushkin et al., 2006). La période pendant laquelle la couche active du sol est dégelée dure de juin à septembre. Les précipitations moyennes annuelles sont

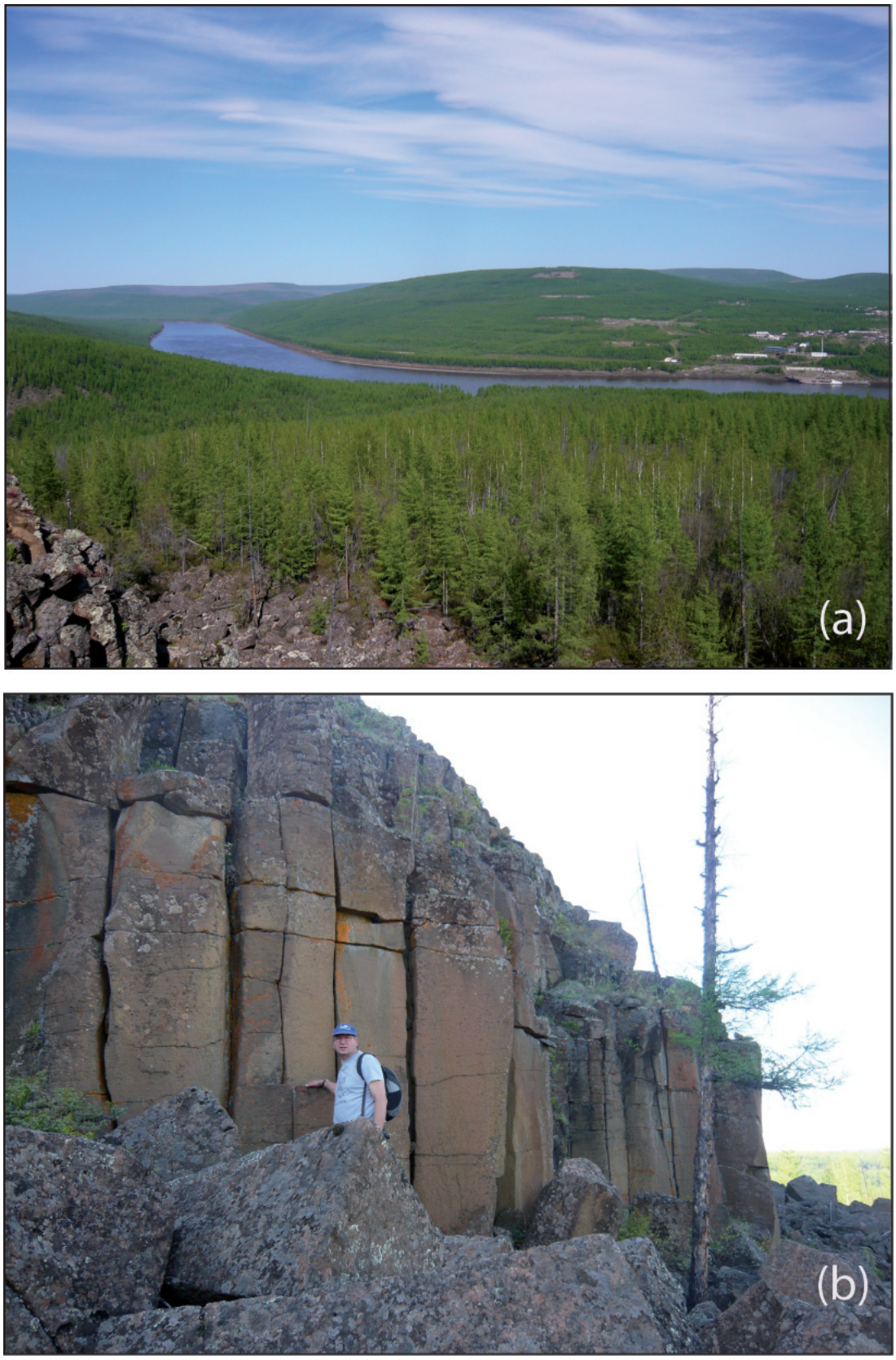


FIG. 1.3 – Région de la rivière Kochechum
(a) La rivière Kochechum à Tura, juste avant sa confluence avec la Nizhnyaya Tunguska ; on constate la prédominance de la forêt de mélèzes au niveau du couvert végétal de la région
(b) Affleurement basaltique sur les rives de la Kochechum

de 350 mm (Prokushkin et al., 2006), 30-40 % des précipitations tombant sous forme de neige. La fonte des neiges commence mi-mai et dure environ deux semaines. La moitié des précipitations se produit en été sous la forme d'une pluie fine de longue durée mais peu abondante. À la période sèche de juillet succède généralement une période marquée par de violents orages et générant de haut débits en août-septembre. Sous le bassin versant de la Kulingdakan, le pergélisol est continu et atteint des profondeurs comprises entre 100 et 300 mètres. À ces hautes latitudes, en raison du faible angle incident du rayonnement solaire, le versant exposé au nord reçoit significativement moins de rayonnement solaire que celui exposé au sud. Ce paramètre est connu pour jouer un rôle majeur dans le contrôle du fonctionnement hydrologique des sols forestiers boréaux (MacLean et al., 1999).

Le couvert végétal sur le bassin versant est dominé par la forêt (mélèzes) et la biomasse est inégalement répartie selon l'exposition des versants. La biomasse au dessus du sol est d'environ 65 t/ha pour le versant exposé au sud, alors qu'elle n'est que de 39 t/ha pour le versant exposé au nord (Prokushkin, com. pers.). En revanche, les mousses, abondantes en face nord, et la litière, plus épaisse que sur le versant exposé au sud (Prokushkin et al., 2006), limitent les radiations solaires qui peuvent pénétrer dans le sol et influencent non seulement l'épaisseur maximale de la couche active, mais aussi la vitesse de son dégel au printemps. En effet, le dégel du sol exposé au nord commence environ deux semaines après celui du sol exposé au sud. En raison des variations dans les conditions d'ensoleillement et de développement de la végétation, le versant exposé au nord et le versant exposé au sud présentent des fonctionnements hydrologiques significativement différents et le ruissellement apparaît être beaucoup plus marqué dans le sol exposé au nord. De plus, il a été montré que ce sont les eaux ruisselant dans ce sol qui contribuent majoritairement au flux de la rivière (Prokushkin et al., 2007).

Le bassin versant de la Kulingdakan est situé sur les coulées basaltiques massives caractéristiques du plateau de Putorana et son substratum géologique est par conséquent très homogène. La couverture pédologique est composée de cryosols histiques et de cambisols geliques (FAO, 1998) (Yershov, 1996). La couche active dégèle à partir de mi-mai/début-juin pour atteindre en septembre environ 40 à 80 cm de profondeur sur le versant exposé au

nord et 80 à 100 cm de profondeur sur le versant exposé au sud (Prokushkin et al., 2006). Si certaines racines peuvent atteindre 50 cm de profondeur, la grande majorité se trouvent entre 0 et 10 cm (Prokushkin, com. pers.). En dehors de l'horizon organique de surface (dix premiers centimètres), le profil apparaît très homogène et il est difficile de distinguer à l'oeil d'autres horizons. Les phases majeures présentes dans ces sols sont le plagioclase (50%), le pyroxene (35%) et l'olivine (15%), auxquels on peut ajouter des grains de quartz éparses observés principalement dans la couche de surface (Beaulieu, 2008).

1.2 Échantillonnage et stockage des échantillons

1.2.1 Les eaux

Les échantillons d'eaux étudiés au cours de cette thèse se composent d'une série d'échantillons de la Nizhnyaya Tunguska et de la Kochechum prélevés juste avant leur confluence, près de la ville de Tura (fig. 1.1), et collectés régulièrement de décembre 2005 à décembre 2007 (une fois par mois en hiver et plusieurs fois par mois au printemps et en été). À cet échantillonnage temporel s'est ajouté un échantillonnage spatial du bassin versant de la Kochechum réalisé durant l'été 2001 ; à cette occasion, les principaux affluents de la Kochechum ont fait l'objet de prélèvements juste en amont de leur confluence avec la Kochechum (fig. 1.1A). Selon la taille de la rivière, les échantillons d'eaux ont été prélevés soit depuis la berge, soit au milieu de la rivière à partir d'un canot pneumatique. D'autre part, des échantillons des différents compartiments hydrologiques du bassin versant expérimental de la Kulingdakan ont également été prélevés. Le ruisseau a été régulièrement échantillonné durant les printemps et étés 2006 et 2007, et des neiges ainsi que des solutions de sols des horizons les plus superficiels (eaux gravitaires récupérées sans tensions dans les quinze premiers centimètres des sols) ont été prélevées en 2007 et 2008.

Après échantillonnage, le pH des eaux a été mesuré, puis les eaux ont été filtrées à travers des membranes d'acétate de cellulose de porosité 0.22 µm à l'aide d'un appareil de filtration Sartorius en polycarbonate (rincé et conditionné au préalable avec l'échantillon) et d'une pompe manuel Mityvac. Les eaux qui n'ont pas pu être filtrées immédiatement

ont été congelées jusqu'à leur filtration.

De plus, de grands volumes d'eau ont été prélevés dans la Nizhniya Tunguska et dans la Kochechum (respectivement 40 L et 20 L) au cours de la période de débâcle de 2008. En complément de la filtration frontale classique à 0.22 µm, des dialyses ont été réalisées sur ces échantillons à l'aide de membranes SpectraPor® 7 présentant des porosités de 1 kDa, 3,5 kDa, 10 kDa et 50 kDa.

Après filtration ou dialyse, les aliquotes destinées à la mesure des teneurs en carbone organique dissous ont été stockées dans des bouteilles en pyrex, les aliquotes destinées aux analyses des éléments majeurs et en traces ont été stockées dans des bouteilles en HDPE, les aliquotes destinées aux mesures isotopiques dans des bouteilles en Téflon ou avec un revêtement interne en Téflon. Ces bouteilles avaient été préalablement lavées à l'acide (un bain d'HNO_3 dilué pendant 24 heures, puis deux bains d'eau bidistillée pendant 24 heures). Les fractions destinées aux analyses des cations majeurs et des éléments en traces et aux analyses isotopiques ont ensuite été acidifiées à l'acide nitrique bidistillé, jusqu'à atteindre un pH de 1, puis toutes les aliquotes ont été conservées en chambre froide à 4°C, à l'abri de la lumière, jusqu'au moment des analyses chimiques et isotopiques.

1.2.2 Les échantillons solides

Le basalte a été prélevé dans le bassin versant de la Kochechum au cours de la campagne d'échantillonnage de l'été 2001, à proximité du point d'échantillonnage N58 (fig. 1.1A). Les matières en suspension de la Nizhnyaya Tunguska et de la Kochechum ont été échantillonnées en juin 2007 près de Tura, en amont de la confluence des deux rivières. Les échantillons de sols ont été prélevés dans le bassin versant de la Kulingdakan au cours de l'été 2004 et les végétaux aux printemps 2008 (litière, lichen, aiguilles de mélèze) et 2009 (mélèze). Les échantillons de sols ont été prélevés le long de deux profils, l'un situé sur le versant exposé au nord (4 échantillons) et l'autre sur le versant exposé au sud (5 échantillons). Sur chaque profil, différentes profondeurs ont été échantillonnées au sein de la couche active des sols, de l'horizon le plus superficiel au sol le plus profond non gelé (0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm et 40-60 cm pour le profil exposé au nord et 0-10 cm, 10-20

cm, 20-40 cm, 40-60 cm et 60-100 cm pour le profil exposé au sud). Après prélèvement, les échantillons de végétaux ont été lavés dans 3 bains successifs rapides (environ 2 minutes) d'eau mQ pour éliminer les particules de sols et les dépôts secs. Les végétaux, tout comme les sols, ont ensuite été séchés dans une étuve à 60°C pendant 3 jours puis stockés dans des sacs en polyéthylène hermétiques.

Chapitre 2

Techniques analytiques

2.1 Analyses chimiques

Les analyses en éléments majeurs et en traces effectuées sur les eaux comme sur les échantillons solides et présentées dans ce mémoire ont été réalisées au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (Toulouse) et sont présentées dans Pokrovsky et al. (2005) et Pokrovsky et al. (2006).

2.1.1 Analyses des eaux

L'alcalinité des échantillons d'eaux a été mesurée par la méthode de Gran par titration à l'acide chlorhydrique, avec une reproductibilité de 2 % et une limite de détection à 10^{-5} M.

La teneur en carbone organique dissous (COD) a été déterminée par combustion catalytique grâce à un analyseur de carbone "Shimadzu TOC 5000" avec une reproductibilité analytique inférieure à 3 % ; la limite de détection est de 0.1 mg/L.

La teneur en silice dissoute (H_4SiO_4) a été déterminée par colorimétrie. La complexation s'effectue au molybdate d'ammonium sur un appareil "Technicon Autoanalyser" et l'incertitude de mesure est de 2 %.

Les teneurs en anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-}, F^-, NO_3^-) ont été déterminées par chromatographie ionique sur un appareil "Dionex 2000i" avec une limite de détection entre 0,02 et 0,03 mg/L et une incertitude analytique de 2 %.

Les teneurs en cations majeurs (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ont été mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme sur un spectromètre "Perkin Elmer 5100PC" avec une incertitude de l'ordre de 2 %. Les limites de détection sont respectivement de 1,4, 1,7, 1 et 6 µg/L pour K, Na, Mg et Ca.

Les teneurs en éléments en traces dans les eaux ont été mesurées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Agilent 7500). L'indium et le rhénium ont été utilisés comme standards internes et des corrections des oxydes et hydroxydes ont été réalisées, notamment pour les terres rares. Les limites de détection sont de l'ordre du ng/L. La justesse et la reproductibilité des analyses ont été validées par comparaison avec des mesures du géostandard international SLRS-4 (Matériau de référence pour les métaux en

traces dans les eaux de rivières, certifié par le Conseil National de la Recherche du Canada). Les mesures du SLRS-4 réalisées au LMTG présentent des valeurs différant de moins de 10% des valeurs certifiées.

2.1.2 Traitement et analyses des échantillons solides

Les échantillons de sols et roches, les matières en suspension, ainsi que les végétaux préalablement rincés à l'eau distillée et séchés, ont été broyés ($<$ 100 µm) puis mis en solution par attaque acide (HNO_3- HF - HCl) pour les roches, sols et matières en suspension et par une attaque H_2O_2- HNO_3- HF pour les végétaux.

Les teneurs en éléments majeurs et en traces dans les échantillons solides, préalablement mis en solution, ont été mesurées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif. Les échantillons ont été dilués de façon à présenter une charge solide dans la solution inférieure à 0.7 g/L et les analyses ont été réalisées selon la description faite dans la partie 2.1.1 . Les standards utilisés sont : le BE-N (Basalte certifié du CRPG, France) pour les échantillons de sols, matières en suspension et roches, le SRM 1515 (feuille de pommier, NIST, USA) pour les végétaux. Pour tous les éléments certifiés, la différence relative des concentrations mesurées au LMTG par rapport aux valeurs certifiées des standards est inférieure à 10% (tab. 2.1). L'incertitude pour les éléments non certifiés est estimée comprise entre 20% et 30%.

2.2 Mesures isotopiques par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (U-Th-Ra-Sr-Ca)

Les analyses de compositions isotopiques et de concentrations par dilution isotopique ont été réalisés à Strasbourg suivant des protocoles en place au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de la Strasbourg (Lahd Geagea et al., 2007; Granet et al., 2007; Pelt, 2007; Schmitt et al., 2009).

BE-N (Basalte, CRPG, France)	valeur certifiée ou recommandée par le fournisseur	erreur absolue du fournisseur	valeur mesurée	erreur analytique
Elément	ppm	ppm	ppm	ppm
Li	13		11,1	0,19
Na	23594	297	18876	311,1
Mg	79292	482	67749	868,1
Al	53312	424	46283	754
P	4585	131	4621	31,65
K	11539	166	10798	140,8
Ca	99142	1573	94755	589
Sc	22	1,5	23,0	0,076
Ti	15647	180	14562	151,3
V	235	10	222,0	2,554
Cr	360	12	315,5	3,255
Mn	1549	31	1361	19,87
Co	60	2	52,8	0,259
Cu	72	3	57,2	0,582
Zn	120	13	109,1	0,616
Ge	1,2		1,6	0,075
Rb	47	2	37,5	0,309
Sr	1370	25	1198	17,27
Y	30	1,5	21,9	0,11
Nb	105	8	93,3	1,874
Mo	2,8	0,3	2,1	0,057
Sn	2	0,3	1,7	0,047
Sb	0,26	0,05	0,3	0,017
Cs	0,8	0,1	0,5	0,008
Ba	1025	30	831	6,681
La	82	1,5	66,6	0,431
Ce	152	4	125	1,573
Pr	17,5	0,6	13,9	0,084
Nd	67	1,5	53,2	0,292
Sm	12,2	0,3	10,0	0,079
Eu	3,6	0,18	3,2	0,012
Gd	9,7	0,6	9,9	0,028
Tb	1,3	0,1	1,1	0,017
Dy	6,4	0,2	5,5	0,047
Ho	1,1	0,13	0,9	0,019
Er	2,5	0,1	2,2	0,04
Tm	0,34	0,04	0,1	0,003
Yb	1,8	0,2	1,4	0,028
Lu	0,24	0,03	0,2	0,005
Pb	4	2	3,1	0,04
U	2,4	0,18	1,9	0,02

SRM 1515 (Feuille de pommier, NIST, USA)	valeur certifiée ou recommandée par le fournisseur	erreur absolue du fournisseur	valeur mesurée	erreur analytique
Elément	ppm	ppm	ppm	ppm
B	27	2	30,31	0,543
Mg	2710	80	2804	60,25
Al	286	9	315,3	6,564
P	1590	110	1797	19,35
K	16100	200	16963	278,3
Ca	15260	150	15938	308
Sc	0,03		0,055	0,002
V	0,26	0,03	0,23	0,013
Cr	0,3		0,336	0,043
Mn	54	3	49,16	0,728
Fe	83	5	71,61	0,609
Co	0,09		0,092	0,003
Ni	0,91	0,12	1,006	0,024
Cu	5,64	0,24	4,985	0,022
Zn	12,5	0,3	12,26	0,206
Ga	3		1,772	0,047
As	0,038	0,007	0,397	0,009
Se	0,05	0,009	1,335	0,111
Rb	10,2	1,5	8,517	0,071
Sr	25	2	22,38	0,274
Mo	0,094	0,013	0,086	0,002
Cd	0,013	0,002	0,01	0,004
Sb	0,013		0,206	0,008
Ba	49	2	40,75	0,257
La	20		18	0,116
Ce	3		2,711	0,017
Nd	17		14,04	0,087
Sm	3		2,48	0,028
Eu	0,2		0,235	0,005
Tb	0,4		0,328	0,002
Yb	0,3		0,171	0,011
W	0,007		0,008	0,002
Pb	0,47	0,024	0,358	0,003
Th	0,03		0,056	0,005
U	0,006		0,007	4E-04

TAB. 2.1 – Comparaison entre les concentrations mesurées par ICP-MS au LMTG et les valeurs certifiées ou recommandées par le fournisseur pour les standards BE-N (Basalte, CRPG, France) et SRM 1515 (feuille de pommier, NIST, USA)

2.2.1 Principes de détermination des concentrations en U-Th-Ra et des compositions isotopiques en U-Th-Ra-Sr-Ca

Mesure des concentrations et compositions isotopiques en U-Th-Ra par dilution isotopique

Les concentrations précises en ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra ont été mesurées par dilution isotopique. Cette technique consiste à ajouter à l'échantillon une quantité connue d'une solution enrichie en l'un des isotopes de l'élément à doser ; cette solution est appelée un traceur ou 'spike'. Durant cette thèse, les spikes utilisés pour doser l'U, le Th et le Ra étaient des solutions enrichies respectivement en ^{233}U, ^{229}Th et ^{228}Ra. L'utilisation d'un spike mixte artificiel ^{233}U- ^{229}Th a permis de mesurer les compositions et les concentrations en U et Th sur une même aliquote en mesurant successivement les rapports $\frac{^{235}U}{^{233}U}$ et $\frac{^{234}U}{^{235}U}$ pour l'uranium et les rapports $\frac{^{232}Th}{^{229}Th}$ et $\frac{^{232}Th}{^{230}Th}$ pour le thorium. Les quantités d'échantillons étant limitées, il était nécessaire de mesurer également sur cette même aliquote la concentration en ^{226}Ra. Pour cela, un spike enrichi en ^{228}Ra et purifié de son U et Th a été utilisé (Pelt, 2007). La quantité de Ra présente dans le spike U-Th a également été mesontMC-ICPMSurée et estimée inférieure ou égale à 0.004 fg de ^{228}Ra et ^{226}Ra par 200 µL de spike. Les équations permettant de calculer les concentrations en U, Th et Ra à partir de l'ajout de ces spikes sont les suivantes :

$$[U]_E = [^{233}U]_S \cdot \frac{m_s}{m_E} \cdot \frac{M_U}{M_{233}} . R_M . (1 + R_E) \quad \text{où } R = \frac{^{235}U}{^{233}U} \text{ et } R_E = \text{rapport } \frac{^{238}U}{^{235}U} \text{ de l'échantillon} = 137.88 \text{ (Chen and Wasserburg, 1981)}$$

$$[Th]_E \cong [^{232}Th] = [^{229}Th]_s \cdot \frac{m_s}{m_e} \cdot \frac{M_{232}}{M_{229}} . R_M \quad \text{où } R = \frac{^{232}Th}{^{229}Th}$$

$$[^{226}Ra]_E = [^{228}Ra]_S \cdot \frac{m_s}{m_E} \cdot \frac{M_{226}}{M_{228}} \cdot \frac{R_M - R_s}{1 - \frac{R_M}{R_E}} \quad \text{où } R = \frac{^{226}Ra}{^{228}Ra}$$

avec : R_{M}= rapport du mélange spike/échantillon ; R_{E}= rapport de l'échantillon ; R_{S}= rapport du spike ; m_{E}= masse de l'échantillon ; m_{S}= masse du spike ;M_U= masse de l'uranium naturel (= 238.029 g/mol) ; M_{233}= masse molaire de l'^{233}U, M_{232}= masse molaire

du^{232}Th ; M_{229}= masse molaire du^{229}Th ; M_{226}= masse molaire du^{226}Ra et M_{228}= masse molaire du ^{228}Ra.

L'ajout d'une solution spikée à l'échantillon est à l'origine d'une incertitude sur le résultat final liée notamment aux incertitudes sur les pesées du spike et de l'échantillon, aux incertitudes sur les caractéristiques du spike, mais aussi à la qualité de la dilution. En effet, un facteur d'amplification de l'erreur est lié au dosage que l'on effectue lors de la dilution ; si trop ou trop peu de spike est ajouté à l'échantillon, le rapport mesuré devient trop proche de celui du spike ou de l'échantillon, et l'amplification de l'erreur est maximale. Il est donc important d'ajouter une juste quantité de spike pour que la fraction molaire du spike dans l'échantillon soit optimale. Ce rapport optimal peut être déterminé par la relation suivante : $R_{opt} = \sqrt{R_S.R_E}$ (Webster et al., 1960).

La calibration des spikes d'U-Th-Ra (détermination précise de leurs concentrations) a été réalisée à l'aide d'une roche standard, l'AThO (rhyolite), dont les caractéristiques en U, Th et Ra sont connues (tab. 2.2, Peate et al., 2001; Rubin, 2001). De plus, la période de demi-vie du ^{228}Ra étant très courte, (T_{228}= 5.75 ans), la concentration en ^{228}Ra dans le spike de radium diminue régulièrement (~1% par mois) et a donc été recalculée le jour de la mesure à partir de la valeur initialement calibrée.

Les compositions isotopiques en U ont été mesurées par spectrométrie de masse lors de la même analyse que les concentrations en U ; la composition isotopique en uranium a été déterminée via la mesure du rapport $^{234}U/^{235}U$ réalisée parallèlement à la mesure du rapport $^{235}U/^{233}U$. Le rapport $^{234}U/^{238}U$ a ensuite été recalculé en prenant pour tous les échantillons un rapport $^{238}U/^{235}U$ de 137,88 (Chen and Wasserburg, 1981). Les compositions isotopiques et concentrations en Th ont également été mesurée lors d'une même analyse par spectrométrie de masse, mais ici les mesures des deux rapports ont été réalisées

AThO	Concentrations	Rapports isotopiques
Uranium	[U] = 2.24 ppm	$^{238}U/^{235}U = 137.88$
Thorium	[Th] = 7.48 ppm	$^{232}Th/^{230}Th = 182470$
Radium	[Ra] = 845 fg/g	$^{226}Ra/^{228}Ra = 283$

TAB. 2.2 – Compositions chimiques et isotopiques en U, Th, Ra de la roche AThO (Peate et al., 2001; Rubin, 2001)

l'une après l'autre sur le spectromètre de masse. Le rapport $^{229}Th/^{232}Th$ a été mesuré dans un premier temps et le rapport $^{230}Th/^{232}Th$ dans un deuxième temps, car, lors de l'augmentation de température du filament sur lequel est déposé le Th dans le spectromètre de masse, la mesure des isotopes ^{232}Th et ^{229}Th est possible bien avant que l'ionisation du ^{230}Th, moins abondant, ne soit suffisante pour que ce dernier puisse être mesuré.

Mesure des compositions isotopiques en calcium : méthode du double-spike

Les éléments légers, tels que le calcium, subissent des fractionnements isotopiques lors des procédures de purification chimique (par ex. Russell, 1978), mais surtout au cours de l'ionisation de l'échantillon, lors de la mesure par spectrométrie de masse (par ex. Hirt and Epstein, 1964). Afin de corriger les résultats de ce fractionnement, les compositions isotopiques en calcium ont été mesurées via l'ajout d'un double spike ^{42}Ca-^{43}Ca selon une méthode proposée par Russell et al. (1978). Le spike utilisé a été préparé par mélange de deux spikes calibrés préexistants, à savoir un spike ^{43}Ca-^{48}Ca de Strasbourg (Schmitt et al., 2001) et un spike ^{42}Ca-^{48}Ca du Caltech (Lemarchand et al., 2004), de façon à obtenir un spike présentant un rapport ^{42}Ca/^{43}Ca ~ 5 (Schmitt et al., 2009). La rapport optimal spike/échantillon est ici obtenu en mélangeant 5 µg de calcium provenant de l'échantillon avec 1 µg de calcium provenant du double spike. Afin d'obtenir la composition isotopique de l'échantillon, les résultats de la mesure par spectrométrie de masse sur le mélange spike-échantillon ont été réduits à l'aide d'une loi exponentielle et de la méthode itérative de Newton-Raphson. Finalement, la composition isotopique en Ca est exprimée comme la déviation en pour mille par rapport au standard NIST SRM915a. :

$$\delta^{44/40}Ca = \left\{ \left({}^{44}Ca/{}^{40}Ca \right)_{sample} / \left({}^{44}Ca/{}^{40}Ca \right)_{SRM915a} - 1 \right\} \times 1000$$

Mesure des compositions isotopiques en strontium

Les rapport isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été mesurés par spectrométrie de masse sans autre traitement préalable que la dissolution de l'échantillon et la séparation chimique du Sr. Lors de l'analyse par spectrométrie de masse cependant, une correction du fractionnement de masse au cours de l'analyse a été effectuée à partir de la mesure de l'évolution du

rapport $^{86}Sr/^{88}Sr$. La contribution du ^{87}Rb au pic du^{87}Sr durant l'analyse a également été corrigée ; pour cela, la quantité de Rb présente lors de l'analyse a été évaluée à partir de la mesure du ^{85}Rb.

2.2.2 Préparation des échantillons

Les méthodes de préparation des échantillons en vue des analyses isotopiques dépendent de la nature de l'échantillon étudié et s'appuient sur les protocoles développés au laboratoire (Prunier, 2008; Schmitt et al., 2009; Pelt, 2007).

Analyse des eaux (Prunier, 2008; Schmitt et al., 2009)

Les échantillons d'eaux (filtrés et acidifiés sur le terrain) ont tout d'abord été spikés pour les mesures isotopiques en uranium et calcium, puis évaporés à 120°C dans des béchers en téflon. Les aliquotes destinées aux mesures isotopiques en calcium ont ensuite été attaquées avec un mélange d'"HNO_3 bi-distillé et d' H_2O_2 suprapure avant d'être reprises dans 0.5 mL d'eau ultrapure (UHP). En raison des faibles teneurs en uranium de nos échantillons, les aliquotes destinées aux mesures isotopiques en uranium-strontium représentaient des volumes pouvant aller jusqu'à 2 L. L'évaporation de tels volumes conduit à des résidus significatifs qui ont dû être dissous par une attaque triacide constituée d'une étape d'attaque à l'eau régale (HCl et HNO_3 bidistillés) (destruction de la matière organique) et d'une étape d'attaque avec un mélange d'acide fluorhydrique suprapur et d'HNO_3 bidistillé (destruction des réseaux silicatés formés lors de la concentration de l'échantillon). À la fin de cette attaque, les échantillons ont été évaporés et repris dans le volume d'acide adéquat pour les procédures de séparation chimique.

Analyse des sols et des roches (Pelt, 2007)

La reproductibilité des analyses sur les échantillons solides dépend fortement de la réprésentativité de la fraction d'échantillon prélevée pour les analyses isotopiques (200 à 600 mg). Afin de s'assurer de l'homogénéité de l'échantillon et de préparer la mise en

solution, les échantillons solides (2 à 8 g) ont été broyés dans un broyeur à disque en agate, par cycles successifs de 5 minutes, pour obtenir une poudre de grains de diamètre inférieur à 100µm (broyeur R100 Retsch, préalablement lavé au savon puis à l'eau UHP et conditionné avec l'échantillon). La finesse de cette poudre a été vérifiée par tamisage de l'échantillon à 100 µm dans un tamis en nylon. La fraction d'échantillon destinée aux analyses isotopiques a ensuite été spikée puis mise en solution dans un bécher en téflon par une attaque acide à chaud combinant 3 acides bi-distillés ou suprapurs : HNO_3 bidistillé et HF suprapur (destruction des réseaux silicatés), $HClO_4$ suprapur (mise en solution de la matière organique). Une dernière étape combinant acides chlorhydrique et borique permet de dissoudre les précipités de fluorures formés durant l'attaque. Les échantillons ont ensuite été évaporés et repris dans le volume d'acide adéquat pour les procédures de séparation chimique.

Analyse des végétaux (Prunier, 2008)

Les végétaux lavés et séchés ont également été broyés préalablement à leur mise en solution. Ce broyage a été réalisé soit dans un broyeur à disque en agate R100 Retsch, préalablement lavé au savon puis à l'eau et conditionné avec l'échantillon, soit dans un mortier en agate avec de l'azote liquide lorsque les quantités d'échantillons disponibles étaient très faibles. Les échantillons de végétaux broyés ont ensuite été pesés et spikés puis mis en solution suivant un protocole combinant H_2O_2 suprapure et HNO_3 bidistillé et comprenant des passages répétés de l'échantillon dans un bain à ultrasons. Lorsque la mise en solution totale des végétaux ne pouvait pas être atteinte ainsi, des étapes d'attaque à l'acide fluorhydrique suprapur et à l'eau régale ont été ajoutées. Une fois la dissolution des végétaux complétée, les échantillons ont été évaporés et repris dans le volume d'acide adéquat pour les procédures de séparation chimique.

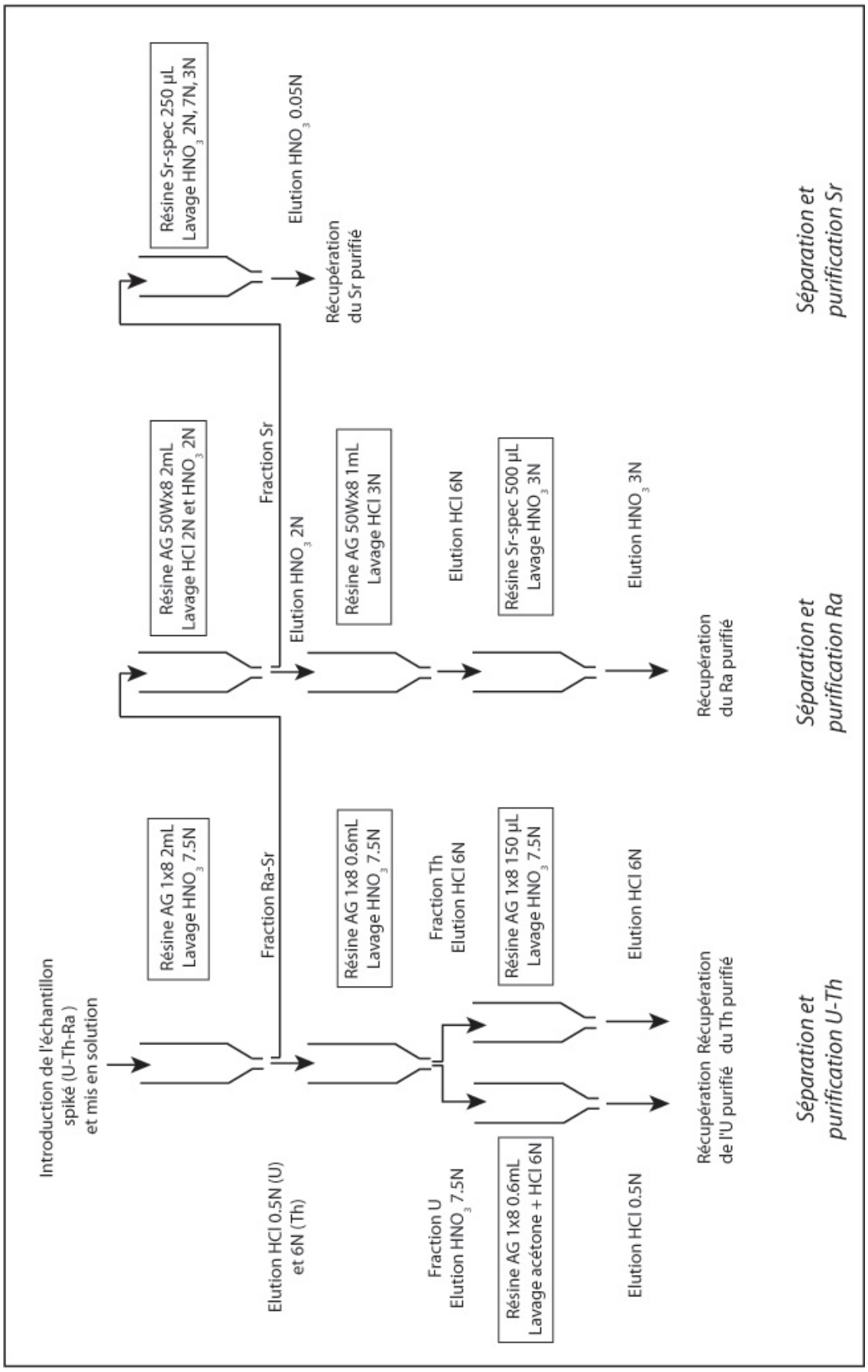


FIG. 2.1 – Protocoles de séparation chromatographique de l'U, du Th, du Ra et du Sr

2.2.3 Méthodes de séparation chimique

La séparation de la matrice et la purification des différents éléments (U, Th, Ra, Sr, Ca) en vue d'analyses isotopiques se fait par chromatographies liquide-solide sur des résines échangeuses d'ions. Les procédures de purification mises en œuvre lors de cette étude se basent sur des protocoles antérieurs utilisés au laboratoire et sont spécifiques pour chaque élément étudiés.

Séparation chimique U-Th-Ra-Sr

Les différentes étapes des protocoles utilisés pour la séparation et la purification de l'U, du Th, du Ra et du Sr sont présentées dans la figure 2.1. Les quantités d'échantillons disponibles étant limitées, l'U, le Th, le Ra et le Sr ont été récupérés sur une même aliquote d'échantillon. Pour cela, la fraction radium-strontium a été récupérée lors des lavages de la première étape de la séparation de l'uranium et du thorium, et le Sr a été récupéré lors des lavages de la première étape de la purification du radium. La séparation et la purification de l'uranium et du thorium ont été réalisées en quatre étapes sur résines anioniques AG1x8 200-400 mesh (Biorad®) selon le protocole classiquement utilisé au laboratoire (e.g. Chabaux et al., 1997; Granet et al., 2007; Pelt et al., 2008). Les rendements de procédures de séparations chimiques sont respectivement de 67 % et 85 % pour l'uranium et le thorium (Pelt, 2007). Le protocole utilisé pour la purification du radium a été, quant à lui, développé au laboratoire par Pelt (2007), sur la base des travaux de Chabaux et al. (1994); Ghaleb et al. (2004) et s'effectue en trois étapes. Les deux premières étapes sur résine AG50Wx8 200-400 mesh (Touzart et Matignon®) permettent de séparer le couple Ra-Ba du reste de la matrice, tandis que la dernière étape réalisée sur une résine Sr-spec 50-100 mesh (Eichrom®) permet de séparer le radium du baryum et d'obtenir une fraction radium suffisamment pure pour être analysée. Le rendement de cette procédure de séparation chimique du radium est de 83%(Pelt, 2007). Finalement, le Sr a été purifié grâce à une séparation chromatographique développée par Horwitz et al. (1992)et comportant une étape de purification sur une résine Sr-spec 50-100 mesh (Eichrom®) ; le rendement de cette dernière chimie est de 88-92 % (Lahd Geagea et al., 2007).

Séparation chimique du calcium

La séparation chromatographique du calcium a été effectuée sur une aliquote différente grâce à un protocole développé au laboratoire par Schmitt et al. (2009). La purification est ainsi réalisée sur un appareil de chromatographie ionic automatisé (Dionex® ICS-3000) au sein duquel la séparation du calcium se fait à travers une colonne de haute sélectivité (colonne CS16 d'échange cationique). Cette colonne est composée d'un polymère organique sur lequel est greffée une couche échangeuse de cations constituée de groupes carboxyles. Elle permet une haute séparation du calcium des éléments comme le potassium, le magnésium et le strontium, susceptibles de perturber l'analyse par TIMS via des interférences isobariques. Le rendement de cette procédure de séparation chimique est proche de 100 % (Schmitt et al., 2009). Après la séparation chimique, la fraction calcium purifiée est traitée avec un mélange d'HNO_3 bi-distillé et d' H_2O_2 suprpapure pour éliminer les impuretés organiques résiduelles.

2.2.4 Analyses isotopiques par spectrométrie de masse

Les mesures des compositions isotopiques de l'uranium, du thorium, du radium, du calcium et du strontium ont été réalisées par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) sur deux spectromètres : un VG-Sector (Sr) et un Triton ThermoFinnigan (U, Th, Ra, Ca). L'échantillon est, dans un premier temps, dissous dans quelques microlitres d'acide et déposé sur un filament métallique. Le métal utilisé doit avoir une énergie d'extraction élevée, une faible tension de vapeur et être particulièrement pur. Préalablement au dépôt de l'échantillon, un activateur est déposé sur le filament pour optimiser et contrôler l'émission des ions. Une fois les filaments portant les échantillons introduits dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, un courant électrique est appliqué au filament sélectionné. Celui-ci atteint alors de très hautes températures permettant l'ionisation de l'élément déposé sur le filament. Les ions ainsi produits sont extraits de la source et accélérés par une différence de potentiel, puis une série de plaques de focalisation réduit la dispersion du faisceau d'ions et le positionne de façon à avoir un maximum de transmission. Les ions sont

ensuite déviés par un champ magnétique en fonction de leur rapport masse/charge. Les différents isotopes suivent donc des trajectoires différentes et sont séparés avant d'être collectés par les détecteurs. Pour les isotopes suffisamment abondant, comme ceux du calcium ou du strontium, ces détecteurs sont constitués de cages de Faraday. En revanche, pour les isotopes peu abondants (par ex. ^{234}U, ^{235}U, ^{230}Th, ^{226}Ra, ^{228}Ra), l'intensité des courants ioniques arrivant au collecteur est en général très faible, il est donc nécessaire d'amplifier le signal. Pour cela, la détection de ces isotopes peu abondants se fait sur le compteur d'ion intallé en position centrale sur le Triton ThermoFinnigan. Finalement, la valeur finale retenue pour un rapport isotopique est déterminée statistiquement à partir de 100 ou 200 rapports mesurés. Les caractéristiques des mesures par TIMS pour les différents éléments considérés dans cette étude sont présentées dans les tableaux 2.3 et 2.4. La reproductibilité et la justesse des analyses isotopiques a été testée par analyses régulières de standards (2.4). Les standards utilisés sont, pour les compositions isotopiques, les standards liquides HU1 ($(^{234}U/^{238}U$)=1, Ivanovich and Harmon, 1992), Th105 (BRGM, compilation de mesures par TIMS dans Innocent et al., 2004) et SRM 987 (NIST, USA, $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.71034$). Le standard solide BE-N (CRPG, Nancy) a été utilisé, quant à lui, pour confirmer la justesse des mesures de concentrations (valeurs certifiées : [U] = 2.46 ppm, [Th]=10.66 ppm ; la concentration en radium de ce standard a été recalculée en admettant l'équilibre séculaire (^{230}Th)-(^{226}Ra) : [Ra]= 842 fg/g). Des duplicata d'échantillons ont également été réalisés. La reproductibilité sur les échantillons est du même ordre de grandeur que celle sur les standards pour les analyses isotopiques en Ca et Sr, mais légèrement supérieure pour les analyses isotopiques U-Th-Ra (jusqu'à 1.5%). Ceci est notamment dû aux faibles quantités d'échantillons disponibles pour réaliser les mesures sur ces éléments, particulièrement dans les eaux, mais également, pour les échantillons solides, à l'hétérogénéité des sols en comparaison des standards utilisés. Enfin, tout au long de cette étude, des blancs de procédure complète ont été réalisés pour les différentes analyses isotopiques et mesurés, soit par ICP-MS (Sr-Ca), soit par dilution isotopique ; ces blancs sont relativement variables mais leur contribution reste toujours mineure relativement à la quantité présente dans l'échantillon analysé et à la précision de la mesure (tab. 2.4).

Élément	Quantité analysée	Isotopes mesurés	Nature du filament	Activateur	Température d'ionisation	Détection	Nombre de rapports mesurés
U	eaux : 3-40 ng ng végétaux : 30 ng sols/roches : 150 ng	^{233}U, ^{234}U, ^{235}U	Filament simple Rhénium	Acide orthophosphorique + graphite	1700-1800 °C	Monocollection dynamique sur compteur d'ions	200
Th	200 ng	^{229}Th, ^{230}Th ^{232}Th	Filament double Rhénium	Acide orthophosphorique	1800-1900 °C	Multicollection statique sur compteur d'ion (229Th, 230Th) et sur cage de Faraday (232Th)	concentrations: 50 compositions: 200
Ra	végétaux : 20-150 fg roches : 40-150 fg	^{226}Ra, ^{228}Ra	Filament simple Rhénium	Deux couches d'oxyde de tantale enrobant l'échantillon	~1300 °C	Monocollection dynamique sur compteur d'ions	200
Sr	700 ng	^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr, ^{88}Sr	Filament simple Tungstène	Oxyde de tantale	~1400°C	Multicollection dynamique sur cages de Faraday	100
Ca	5 µg	^{40}Ca, ^{42}Ca, ^{43}Ca, ^{44}Ca	Filament simple Tantale	Oxyde de tantale	1380-1450 °C	Multicollection dynamique sur cages de Faraday	200

TAB. 2.3 – Caractéristiques des procédures d'analyse par TIMS pour l'U, le Th, le Ra, le Sr et le Ca

TAB. 2.4 – Caractéristiques des procédures d'analyse par TIMS pour l'U, le Th, le Ra, le Sr et le Ca (2)

Élément	Erreur interne sur la mesure (2σ mean)	Valeurs et reproductibilité (2σ) des standards **	reproductibilité des duplicatas d'analyse sur les échantillons	Blancs de procédure
U	$^{234}U/^{235}U$: 2 ‰ (quantités inférieures à 10ng :1%*) : $^{235}U/^{233}U$: 1‰	Compositions ($^{234}U/^{238}U$)= 1.000 ± 0.5 %(N=55) Concentrations BE-N : 2.45 ± 0.0015 ppm (N=2)	$^{234}U/^{238}U$< 1 % $^{235}U/^{233}U$< 1.5 %	Eaux naturelles - végétaux : 7-27 pg (<0.4%) Roches/sols : 12-46 pg (<0.04 %)
Th	$^{230}Th/^{232}Th$: 3 ‰ $^{229}Th/^{232}Th$: 3 ‰	Compositions Th105: $^{232}Th/^{230}Th$= 220 645±2000 (N=14) Concentrations BE-N : 10.53 ± 0.08 (N=2)	1-1.5%	Roches/sols : 10-160 pg (<0.1%)
Ra	$^{226}Ra/^{228}Ra$: 3 ‰	BE-N : 847 fg/g	< 1 %	Eaux naturelles - végétaux : <0.03 fg (<0.2%) Roches/sols : <0.3 fg (<0.6%)
Sr	$^{87}Sr/^{86}Sr$: 0.3 ‰	NIST SRM 987 : 0.71027± 0.3‰ (N=22)	< 0.3‰	< 1ng (<0.2 %)
Ca	$\delta^{44/40}Ca$: 0.07-0.2 ‰	$\delta^{44/40}Ca$ NIST SRM 915a : 0.02 ± 0.11 ‰(N=42) $\delta^{44/40}Ca$ CaF2 : 1.47± 0.10 ‰ (N=17) $\delta^{44/40}Ca$ seawater : 1.77± 0.17 ‰ (N=14)	Écart à la moyenne pour N= 104 échantillons : 0.11 ‰ (2σ)	60-150 ng

* En raison des faibles teneurs en uranium des eaux étudiées et de la quantité limitée d'échantillon disponible, les analyses isotopiques en uranium des eaux de printemps et d'été ont été réalisées sur des quantités d'uranium comprises entre 3 et 10 ng

2.3 Mesure des activités des nucléides radioactifs de courtes périodes par comptage gamma

Les mesures par comptage gamma réalisées au cours de cette thèse s'appuient sur le protocole mis en place au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg par S. Rihs (Rihs et al., in prep).

2.3.1 Principe

La mesure des activités des nucléides radioactifs par comptage gamma est une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive, adaptée aux nucléides radioactifs de très courtes périodes, qui permet de compter les désintégrations gamma de nucléides dont la concentration est beaucoup trop faible pour être mesurée par spectrométrie de masse traditionnelle. L'échantillon est placé à proximité d'un détecteur à semi-conducteur, ici un cristal de germanium hyper pur (GeHP) qui transformera l'énergie liée aux rayonnements gamma perçus en impulsions électriques (pour des énergies reçues entre 20 et 2000 keV). En effet, dans le cadre de la théorie des bandes, un électron ne peut prendre dans un solide que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes » ; les photons arrivant au cristal de Ge permettront aux électrons de passer le seuil énergétique séparant la bande de valence (bande d'énergie la plus haute complètement remplie par les électrons) de la bande de conduction (bande d'énergie permise suivante, c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide). Ce phénomène entraîne la création d'une vacance chargée positivement dans la bande de valence qui, si l'on applique un champ électrique externe, peut se déplacer jusqu'à la cathode. L'électron, quant à lui, se déplacera au sein de la bande de conduction jusqu'à l'anode. La charge collectée est ensuite convertie en une tension dont l'amplitude est proportionnelle au nombre d'électrons excités et donc à l'énergie du rayonnement gamma perçu par le cristal. Chaque nucléide émettant des rayonnements gamma à des énergies donnés, il est possible d'identifier le nucléide dont la désintégration est à la source du rayonnement. Pour améliorer la résolution des mesures, le détecteur est maintenu à la température de l'azote liquide (77 K) afin de minimiser le

bruit de fond du courant permanent et il est entouré d'un château de plomb épais d'une quinzaine de centimètres pour réduire le bruit de fond lié au rayonnement cosmique et au radon de l'air.

2.3.2 Préparation des échantillons

Après avoir été séchés (v. partie 1.2.2), les échantillons de sol ont été broyés pour obtenir une poudre dont le diamètre des grains est inférieur à 100µm. La litière, quant à elle, a été calcinée à 500°C pendant 24 heures pour réduire son volume. Pour limiter les pertes d'éléments chimiques durant cette calcination, la température du four a été augmentée progressivement par paliers de 100° par heure et les cendres ont été régulièrement mélangées afin de s'assurer d'une bonne oxygénation pendant la combustion. L'absence de pertes en thorium et radium, après cette étape de calcination, a été vérifiée par la mesure par spectrométrie de masse à thermo-ionisation des concentrations en ^{232}Th et ^{226}Ra dans les végétaux frais et calcinés, selon le protocole décrit dans la section 2.2. Les différences entre les échantillons calcinés et non-calcinés sont présentées dans le tableau 2.5. Si la reproductibilité est parfaite pour le Ra, elle est un peu moins bonne pour le Th, pouvant affecter la mesure du ^{228}Th, mais elle reste inférieure à la précision des mesures par comptage gamma sur la litière ($< 10\%$).

Les cendres de litière et les poudres de sols ont ensuite été pesées et introduites dans des tubes en polyéthylène qui ont été scellés. Les tubes ont systématiquement été entièrement remplis jusqu'au même niveau afin que tous les échantillons présentent la même géométrie que le standard utilisé. Lorsque la quantité d'échantillon disponible était insuffisante pour remplir le tube, l'échantillon a été mélangé à une quantité de farine pesée avec précision. Cette farine présente des activités négligeable pour tous les nucléides des séries de l'U et du Th considérés et son ajout à la poudre de sol permet d'obtenir une quantité suffisante de poudre pour remplir le tube d'analyse, et donc pour que l'échantillon présente toujours la même géométrie. Pour les échantillons auxquels de la farine a été ajoutée, les activités obtenues par comptage gamma ont été corrigées de cette dilution après analyses.

	(^{232}Th) TIMS	(^{226}Ra) TIMS	(^{226}Ra) gamma
Feuilles de hêtres calcinées	0.000023	0.00297	0.00300
Feuilles de hêtres fraîches	0.000021	0.00297	$<$ l.d.

TAB. 2.5 – Comparaison entre les activités obtenues pour des végétaux calcinés et non calcinés (activités en Bq/g de matière sèche)

2.3.3 Mesures par comptage gamma et traitement des données

Les mesures ont été effectuées sur un appareil Ortec-Ametek équipé d'un détecteur en germanium puits. Les activités en ^{228}Th ont été déterminées à partir de la raie à 236,8 keV de son descendant le ^{212}Pb (les périodes de désintégration radioactive des nucléides intermédiaires sont considérées suffisamment courtes pour qu'on ait atteint l'équilibre entre le nucléides dont l'activité est mesurée et celui dont on veut connaître l'activité). Les activités en ^{228}Ra ont été déterminées à partir des raies à 338,4 keV et 911 keV de l'^{228}Ac. Le ^{226}Ra a été déterminé à partir de sa raie à 186,0 keV, corrigée de la contribution de la raie à 185,7 du ^{235}U. Cette dernière est estimée à partir des donnée isotopique en U déterminées par TIMS.

La calibration du détecteur pour les différentes énergies et le rendement de la chaîne d'acquisition ont été effectués à partir d'échantillons standards de laves de référence à l'équilibre radioactif (Condomines et al., 1995) et d'un sédiment de lac de référence (65SR300-OPRI, Office de Protection contre les Rayonnements Ionisants, 1999) introduits dans les tubes, de façon à présenter la même géométrie que les échantillons. Les activités obtenues ont ensuite été corrigées pour chaque raie de l'auto-absorption des rayonnements gamma à l'intérieur de l'échantillon suivant un modèle proposé par Appleby et al. (1992) pour les détecteurs puits. Le coefficient d'atténuation global pour l'échantillon a été calculé en fonction de la composition chimique en éléments majeurs de l'échantillon, via les coefficients d'atténuations répertoriés dans Hubbel (1982). Le spectre du bruit de fond local mesuré sur plusieurs jours a également été pris en compte et retranché des spectres obtenus pour chaque échantillon. Enfin, les activités en ^{228}Th et ^{228}Ra ont été corrigées en tenant compte de la désintégration radioactive de ces nucléides depuis la date d'échantillonnage, cette durée n'étant pas négligeable devant la période radioactive de ces isotopes.

La justesse des mesures et des corrections post-analyse a été vérifiée par comparaison

entre les activités en ^{226}Ra mesurées par TIMS et celles mesurées par spectrométrie gamma. Les valeurs obtenues par ces deux techniques sont en bon accord et diffèrent de moins de 10%. Enfin, la reproductibilité des résultats a été testée par des mesures répétées sur le standard V3 (lave de l'Etna) et sur une boue d'hydroxydes de fer du massif central. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.6. Pour chacune de ces mesures, la durée de comptage a été ajustée afin d'obtenir au minimum 10 000 coups pour chaque pic considéré, à l'exception des pics à 338 keV et 911 keV pour lesquels un minimum de 4 000 coups était accepté.

	Nombre d'analyses	186 keV	238 keV	338 keV	911 keV
V3	5	2 %	1 %	1.5 %	n.d.
Boue d'hydroxyde de fer	29	2%	2 %	2 %	3 %

TAB. 2.6 – Reproductibilité (2σ) des mesures par spectrométrie gamma pour le standard V3 et pour une boue d'hydroxyde de fer du Massif Central

Chapitre 3

Origine et variations saisonnières des flux chimiques transportés par les rivières Sibériennes sur pergélisol : Apport des éléments majeurs et en traces et des isotopes de l'uranium et du strontium

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors du suivi géochimique temporel des rivières Nizhnyaya Tunguska et Kochechum, deux affluents majeurs de la Ieniseï drainant des terrains marqués par des épaisseurs de permafrost variables. Ce travail vise à mettre en évidence l'impact, dans ces régions, d'un cycle hydrologique fortement contrasté sur l'origine et la mobilisation des éléments chimiques dans les eaux .

Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article soumis pour publication à Geochimica et Cosmochimica Acta le 03 juin 2010.

Les concentrations en éléments majeurs et en traces ainsi que les rapports isotopiques de l'Uranium et du Strontium, ont été mesurés dans la phase dissoute de deux rivières Sibériennes, la Nizhnyaya Tunguska et la Kochechum, régulièrement échantillonnées durant deux cycles hydrologiques (2005-2007), afin de déterminer l'origine des flux chimiques transportés par les rivières des régions drainant des zones de pergélisol. De plus, de larges volumes d'eaux des deux rivières ont été prélevés au printemps 2008, lors de la fonte des neiges, pour réaliser par dialyses des séparations en taille au sein de la fraction dissoute $<$0.22µm. Cette étude a été completée par un échantillonnage spatial du bassin versant de Kochechum réalisé durant l'été ainsi que par une analyse détaillée des principaux compartiments hydrologiques (ruisseau, solutions de sol, neige) d'un petit bassin versant expérimental représentatif de la région drainée par la Kochechum, le bassin versant de la Kulingdakan. Les variations des concentrations des éléments chimiques au court du cycle hydrologique ont permis de distinguer plusieurs périodes coïncidant avec les périodes hydrologiques. Pendant l'hiver, d'octobre à mai, alors que les rivières sont caractérisées par un très faible débit, une importante augmentation des concentrations en éléments solubles (Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}, HCO_3^{-}) est observée. La crue liée à la fonte des neiges, fin mai-début juin, est marquée par une brutale diminution des ces concentrations tandis que les concentrations en COD et en éléments insolubles (Al, Fe mais aussi les éléments en traces tels que les terres rares ou le Th) augmentent de façon importante.

Lors de la débâcle, l'augmentation significative des concentrations en Aluminium et Fer est liée à la présence de colloïdes qui mobilisent les éléments insolubles. L'étude des Terres Rares colloïdales révèle l'existence de deux flux colloïdaux successifs au cours du temps : les colloïdes de printemps proviennent principalement de la partie la plus superficielle et la plus riche en matière organique des sols, alors que les colloïdes d'été sont majoritairement issus du lessivage d'horizons de sol plus profonds. De plus, les rapports isotopiques de l'Uranium et du Strontium couplés aux variations des éléments solubles implique l'existence et la prédominance successive de trois flux distincts au cours de l'année : (a) un flux de surface provenant du lessivage des horizons de sol superficiels prédominant lors de la débâcle et comprenant une part colloidale significative, (b) un flux de subsurface prédominant durant

l'été et majoritairement contrôlé par des interactions eau-roche dans les horizons profonds des sols (écoulement suprapergélisol) et (c) un flux d'eaux profondes (sub-pergélisol) prédominant pendant l'hiver et qui atteint la rivière par des chenaux de sol non gelé (taliks) présents sous les grandes rivières. D'autre part, l'étude des variations spatiales des eaux du bassin versant de la Kochechum met en évidence un contrôle de la contribution de ce flux profond au flux de la rivière par le caractère plus ou moins continu du pergélisol. En conséquence, la fonte du pergélisol devrait conduire à des changement hydrologiques majeurs dans les rivières sibériennes par le biais d'une modifications des échanges entre les eaux sub- et supra-pergélisol.

Seasonal variability of element sources in rivers from high latitude permafrost areas (Kochechum River and Nizhnyaya Tunguska River, Central Siberia)

Bagard Marie-Laure[1], Chabaux François[1], Prokovsky Oleg S.[2], Viers Jérome[2], Prokushkin Anatoly S.[3], Stille Peter[1], Rihs Sophie[1], and Dupré Bernard[2]

1 Université de Strasbourg et CNRS, EOST, LHyGeS, 1 rue Blessig, F-67084 Strasbourg Cedex, France

2 LMTG, CNRS, UMR 5563, Observatoire Midi-Pyrenées, 14 Avenue Edouard Belin

3 V.N. Sukachev Institute of Forest SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

3.1 Introduction

Boreal regions will probably be among the most sensitive areas to the climate change and most studies suggest that the warming will be amplified in these regions (see review in French, 2007). In northern regions, global warming should lead to major environmental changes with, for instance, probable large release of greenhouse gases to the atmosphere as a consequence of the warming of organic-rich boreal soils through enhanced decomposition and availability to degradation of carbon stored previously in permafrost (e.g. Oechel et al., 1993; Shirokova et al., 2009). However, the impact of the global warming on boreal hydrosystems and terrestrial ecosystems will not be limited to the modification of greenhouse atmospheric gas budget ; it should affect all hydrogeochemical cycles and transfers within boreal systems, especially because the extension of the permafrost should be significantly modified in the future (e.g. ?Lawrence and Slater, 2005).

A sound evaluation of the response of high-latitude regions to the expected climatic change thus imposes to have a good understanding of their present-day hydrogeochemical functioning. Yet, high latitude permafrost-dominated areas remained up to present time much less studied by geochemists than temperate and tropical regions. Moreover, geochemical studies carried out on boreal rivers were mostly restricted to the analysis of samples collected during a short summer flow period (Huh et al., 998a,b; Huh and Edmond, 1999; Vigier et al., 2001; Pokrovsky and Schott, 2002; Millot et al., 2003; Gordeev et al., 2004; Pokrovsky et al., 2005; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Andersen et al., 2007). Although these previous studies brought important information on the nature of the processes which control hydrogeochemical transfers in these regions, they do not provide complete overview of boreal rivers geochemical functioning on the annual cycle. At the same time, small boreal rivers of the Baltic Sea basin have been extensively studied in Sweden (Ohlander et al., 1996; Land and Ohlander, 1997; Land et al., 1999; Ingri et al., 2000; Land and Ohlander, 2000; Ingri et al., 2005, 2006). It has been demonstrated that the main flux of usually insoluble elements occurs during the spring melt. Similar conclusion has been reached during seasonal study of the largest European river of the Arctic basin, Severnaya Dvina (Pokrovsky et al., 2010a). This aspect could be important for all

boreal regions which present a very contrasted annual hydrological pattern. As a result, potential temporal variability of geochemical fluxes associated to hydrological variations has to be considered in details to evaluate properly the global response of boreal hydrosystems to climatic changes. This is especially true for permafrost-affected boreal regions whose vulnerability to the climate change is widely recognized. Among such regions, only large Siberian rivers were seasonally sampled during the PARTNERS project in 2003-2004 (`http://ecosystems.mbl.edu/partners`), now continuing as a part of Arctic Great rivers Observatory (Arctic-GRO, e.g. Cooper et al., 2008 and reference therein). However, due to extreme lithological heterogeneity of all large Arctic rivers studied so far, the mechanisms of weathering and sources of elements in the river water could not be properly addressed.

This study is based on the geochemical tracing approach that combines major and trace element concentrations analyses with Sr and U isotopic ratios analyses ; indeed, these multi-method approaches have been shown to be a powerful tool for deciphering the source of elements in river water (Anisimov and Nelson, 1993; Négrel et al., 1993; Cameron et al., 1995; Dupré et al., 1999; Gaillardet et al., 1999; Riotte and Chabaux, 1999; Viers et al., 2000; Jacobson and Blum, 2003; Durand et al., 2005; Derry et al., 2006; Pogge von Strandmann et al., 2006; Viers et al., 2008).The aim of this study is to characterize the pattern of geochemical fluxes in boreal rivers along a hydrological cycle and to give new constraints on the origin of these fluxes in watersheds with a more homogeneous lithology. and The main questions addressed here are how the annual variations of major and trace element concentrations and Sr and U radiogenic isotopes are linked to hydrological regime and to which extend these parameters can be used to trace the sources of elements and their migration pathways through continuous permafrost terrain. It relies on a set of samples regularly collected during years 2006 and 2007 in two Siberian rivers, tributaries of the Yenisey River, Nizhnyaya Tunguska and Kochechum Rivers mainly draining Central Siberia basalts and tuffs.

3.2 Sampling location

This study focuses on the Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers (fig. 1.1), two rivers belonging to the Yenisey river basin and draining the southern part of Central Siberian basalts (Putorana Plateau) covered by larch forest. In the region, continuous permafrost thickness varies between 200 and 400m. In the central part of the plateau the tholeiitic flood basalts are 1500-2000m thick and in the southern part they are 200-300m thick. These basalts are characterized by very homogeneous mineralogical and chemical compositions (eg Sharma et al., 1992) and overlie Cambrian sedimentary series mainly composed of terrigenous deposits, limestones and evaporitic salts (eg Petrychenko et al., 2005; Alexeev et al., 2007; Shouakar-Stash et al., 2007). A more detailed description can be found in Pokrovsky et al. (2005).

Similarly to other boreal rivers, Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers present a contrasted hydrological cycle (R-ArcticNet`http://www.r-arcticnet.sr.unh.edu`) characterized by three major hydrological periods : a very low water period from October to May, a spring flood in May-June, and an intermediate high water period from June to the end of September (fig. 3.1). During this latter period, a smaller flood is usually observed in September as a consequence of the numerous storms. Nizhnaya Tunguska River and Kochechum Rivers have been both sampled regularly during two hydrological cycles (Dec.2005 to Nov.2007) upstream their confluence near Tura settlement. For major and trace element analyses, river waters were sampled once a month during winter time (October-April), five to twelve times during spring flood period (May-June) and about four times per month during summer to fall season (July-September). For isotopic analyses, river waters were sampled once every two months during winter and once or twice a month during spring and summer. In addition to the above temporal sampling, a spatial sampling of the main tributaries of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers was carried out during summer 2001 for major and trace element concentration and Sr-U isotope analyses (Pokrovsky et al., 2005). All water samples were filtrated on the field and split into several aliquots for chemical and isotopic analyses. Moreover, large volumes of Nizhnyaya Tunguska water (40 L) and Kochechum water (20 L) were collected in spring 2008 in order to perform

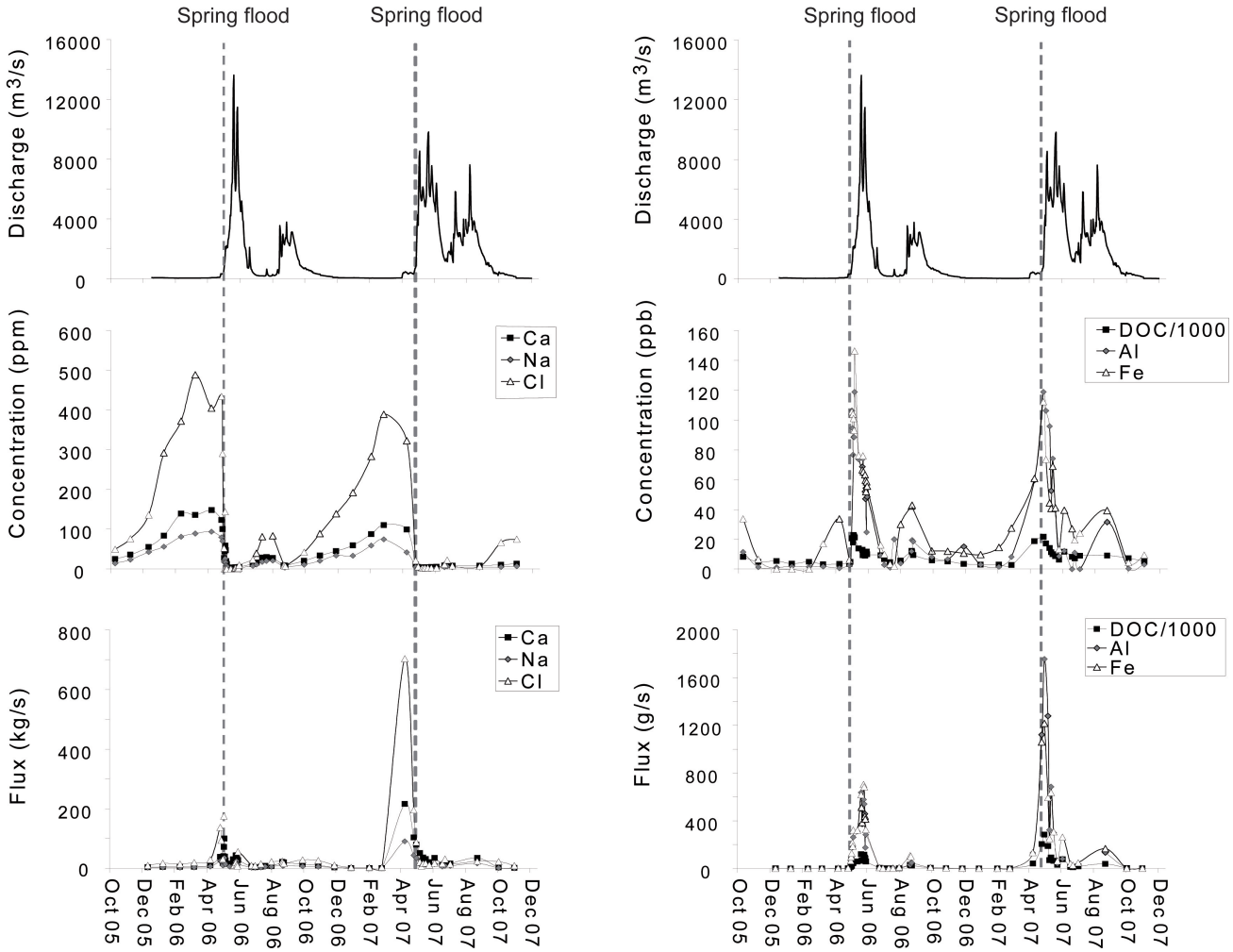


FIG. 3.1 – Temporal evolution of Kochechum water discharge and temporal variations of selected major element concentrations and flux over the years 2006 and 2007.
The dotted line represents the beginning of the spring flood period that punctuates the hydrological year

size fractionation separation dialysis experiments. These dialyses were performed with 1 kDa, 3.5 kDa, 10 kDa and 50 kDa pore-size Spectrapore® 7 membranes and major and trace elements were analyzed for each fraction. The efficiency of the dialysis procedure, its comparison with ultrafiltration technique and use for assessing trace element speciation in organic-rich boreal rivers are given elsewhere (Pokrovsky et al., 2010b; Vasyukova et al., 2010). Sr and U isotopic ratios were also measured on the 1 kDa fraction of the Nizhnaya Tunguska water and on the 10 kDa fraction of the Kochechum water. One basalt sample and two soil samples from the Kochechum watershed were also analysed for Sr and U isotopic compositions. In addition, two samples of river suspended matter (RSM), one from the Nizhnyaya Tunguska River and one from the Kochechum River, were collected in spring 2007 at the same sampling points than those chosen for the temporal sampling of river waters. The study on Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers was completed by a detailed analysis of the main hydrological compartments (stream, soil solutions, snow) of the small Kulingdakan watershed, which is considered to be representative of the very homogeneous surface conditions (lithology, vegetation) of the region drained by Kochechum River. This basaltic watershed has a surface of 4100 ha and is located within the Kochechum watershed, 5 km north of Tura settlement (Prokushkin et al., 2006). Kulingdakan watershed was sampled during spring floods and summers 2006 and 2007 as well as in spring 2008. Interstitial soil solutions were collected using zero tension lysimeters as described in Prokushkin et al. (2006). No samples were collected during winter when the river is completely frozen. Atmospheric precipitations in the form of snow were collected monthly during winter 2008.

3.3 Analytical techniques

Major and trace element analyses were performed at LMTG, Toulouse France, and Sr and U isotope analyses at LHyGeS, Strasbourg, France. Major and trace elements were analyzed following the procedures described elsewhere (Pokrovsky et al., 2010b; Vasyukova et al., 2010). For Sr and U isotopic analysis, water samples were evaporated in Teflon

(PFA) beakers and the residue was digested following the procedure classically used in the laboratory that uses three acids (HNO_4 , HCl and HF). Basalt and soils were crushed to <100µm particles and all solid samples (i.e. basalt, soils and RSM) were digested following a procedure involving HF, HNO_3 and $HClO_4$ (Granet et al., 2007; Pelt et al., 2008; ?). Sr was extracted through the classical procedures (e.g. Lahd Geagea et al., 2007) and isotopic ratios were determined by thermo-ionisation on a multi-collector VG-Sector mass spectrometer with an analytical error of ± 0.00002 ($2\sigma_{mean}$). NBS 987 standard was routinely measured and yielded $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.71027 \pm 0.00002$ ($2\sigma_{mean}$, n=16) for the analysis period. U isotopic ratios were analysed on a TRITON Thermofinnigan mass spectrometer after separation and purification of uranium by anionic exchange chromatography (resin AG1X8, 200-400 mesh) (Chabaux et al., 1997; Pelt et al., 2008). The reproducibility of U isotopic analyses was tested with HU1 standard which average value was 0.999 ± 0.004. (2σ, n=34). The analytical error for ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios is ± 0.5% (2σ).

3.4 Results

3.4.1 General characteristics of geochemical and isotopic data of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers

From the chemical and isotopic compositions of water samples collected at the outlet of Kochechum River and at the Tura sampling station of Nizhnyaya Tunguska River (Annex 1), systematic geochemical differences appear between the two rivers. Thus, for a given sampling period, Nizhnyaya Tunguska water exhibit a two to three time higher total dissolved cationic load (TDScat = Na+K+Mg+Ca) than Kochechum water. Moreover, Na and Cl are the dominant cation and anion in Nizhnyaya Tunguska waters, whereas Kochechum River waters show a more important proportion of Ca and Mg as well as Dissolved Inorganic Carbon (DIC), mainly in spring and summer, whereas Cl still is the dominant anion in winter. Trace elements Rb, Ba and U are twice to five times more concentrated in Nizhnyaya Tunguska waters than in Kochechum waters, depending on the season. Never-

theless, regardless these systematic chemical differences, both rivers show very similar and significant temporal variations of their hydrogeochemical and isotopic characteristics. For instance, Total Dissolved Solute (TDS) values show variations of two orders of magnitude between winter and summer, with values ranging from 15 mg/L in spring/summer to 1000 mg/L in winter for Nizhnyaya Tunguska River and from 5 mg/L to 750 mg/L for Kochechum River. Such an annual variability largely encompasses TDS values reported in the literature for Siberian rivers that range between 50 and 200 mg/L (e.g. Huh et al., 998a,b; Huh and Edmond, 1999; Pokrovsky et al., 2005). This probably results from the fact that in the majority of the previous studies the water samples analysed were collected during summer baseflow period when the water discharge is still an order of magnitude higher than that in winter as it can be seen from the data of element concentration annual cycle presented in this work (see fig. 3.1). It is important to note that the temporal variations are not specific solely of TDS values and can actually be observed for trace elements and dissolved organic carbon as it will be described thereafter (section 3.4.2).

Sr concentrations are similar in both rivers but their Sr isotope compositions are significantly different, with lower strontium isotopic ratios in Kochechum River ($^{87}Sr/^{86}Sr < 0.70815$) than in Nizhnyaya Tunguska River ($^{87}Sr/^{86}Sr > 0.70872$). Similarly U activity ratios are lower in Kochechum River (between 1.34 and 2.84) than in Nizhnyaya Tunguska River (between 2.66 and 3.71) (tab. 3.1).

3.4.2 Geochemical and isotopic variations during the hydrological cycle in Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers

Variations of major and trace elements concentrations

The variations of chemical element concentrations along the hydrological cycle follow two contrasted patterns in function of the solubility of chemical species (fig. 3.1).

Soluble major cations such as Ca, Na, K, Mg and anions such as Cl-, SO42-, NO3-, HCO3-, show a regular and significant increase from September to April, with concentrations as high as 14000 µmol/L for Na, 3400 µmol/L for Ca and 20000 µmol/L for Cl.

River	Date	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$(^{234}U/^{238}U)$
Nizhnyaya Tungusa River	27/12/2005	0.70863	3.42
	27/02/2006	0.70865	3.71
	26/04/2006	0.70866	3.44
	24/05/2006	0.70868	2.66
	17/06/2006	0.70866	
	21/08/2006	0.70871	
	25/10/2006	0.70870	3.61
	20/11/2006	0.70868	3.28
	20/01/2007	0.70866	3.25
	20/03/2007	0.70868	3.57
	21/05/2007	0.70868	3.10
	03/06/2007	0.70865	3.03
	25/06/2007	0.70869	2.77
	15/07/2007	0.70872	2.96
	30/07/2007	0.70872	
	18/09/2007	0.70871	2.99
	30/11/2007	0.70869	3.15
Kochechum River	27/12/2005	0.70804	2.19
	27/02/2006	0.70812	2.84
	26/04/2006	0.70815	2.25
	17/05/2006	0.70818	
	24/05/2006	0.70803	2.23
	17/06/2006	0.70778	1.56
	09/08/2006	0.70807	2.07
	21/08/2006	0.70799	
	14/09/2006	0.70784	
	20/10/2006	0.70792	2.37
	19/11/2006	0.70793	2.30
	21/01/2007	0.70803	2.43
	21/03/2007	0.70807	1.70
	26/05/2007	0.70794	1.45
	02/06/2007	0.70779	1.37
	05/06/2007	0.70772	
	08/06/2007	0.70791	
	13/06/2007	0.70777	1.34
	20/06/2007	0.70772	
	30/06/2007	0.70770	
	15/07/2007	0.707865	
	20/07/2007	0.70808	
	30/07/2007	0.707755	
	20/09/2007	0.70780	2.35
	30/11/2007	0.70803	2.44

TAB. 3.1 – Temporal variations of U and Sr isotopic compositions of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum River waters

		OC	Ca	Na	K	Mg	Cl	Al
Kochechum	% winter 2006	3	36	40	31	18	47	1
	% spring flood 2006	71	33	28	45	42	30	90
	% summer 2006	26	31	32	24	40	23	9
Nizhnyaya Tunguska	% winter 2006	52	66	72	56	74	73	1
	% spring flood 2006	45	20	15	29	16	13	98
	% summer 2006	3	14	13	15	10	14	1

		Fe	Rb	Sr	Ba	La	Th	U
Kochechum	% winter 2006	2	21	50	33	3	0	25
	% spring flood 2006	88	56	25	37	69	75	36
	% summer 2006	10	23	25	30	28	25	39
Nizhnyaya Tunguska	% winter 2006	4	11	1	1	0	1	11
	% spring flood 2006	88	33	95	98	98	96	39
	% summer 2006	8	56	4	1	2	3	50

TAB. 3.2 – Mass % of the total dissolved annual flux carried out during winter period, spring flood period and summer period

This concentration increase over the winter period is followed by a sharp concentration decrease due to dilution during the spring flood. Then, after the spring flood period, i.e. by the end of June, concentrations of soluble elements increase again without reaching the concentrations of April and May. In terms of element flux, the flood event corresponds to an increase of chemical flux, whereas the winter period is characterized by a decrease of all element chemical fluxes (fig. 3.1; 3.2). Associated to geochemical flux variations, variations of soluble element relative proportions (fig. 3.2) and element mass ratios, such as Ca/Na (ranging from 1.3 to 2.8 for Kochechum River and from 0.3 to 0.9 for Nizhnyaya Tunguska River) or Mg/Na (ranging from 0.08 to 0.89 for Kochechum River and from 0.08 to 0.25 for Nizhnyaya Tunguska River), are observed during both winter period and spring flood period. This clearly demonstrates that major element concentration variations observed during the flood event, and more generally over the year, cannot be only ascribed to dilution/concentration processes of river waters in response to hydrological variations. Such variations correspond to modification in the relative contribution of different pools of elements to the river during different periods of the year.

The variation pattern of soluble trace element concentrations (Rb, Sr, Ba and U) is very similar to that of major elements with a significant increase during winter time and an important decrease of concentrations at the spring flood. U however shows a sharper concentration increase during winter.

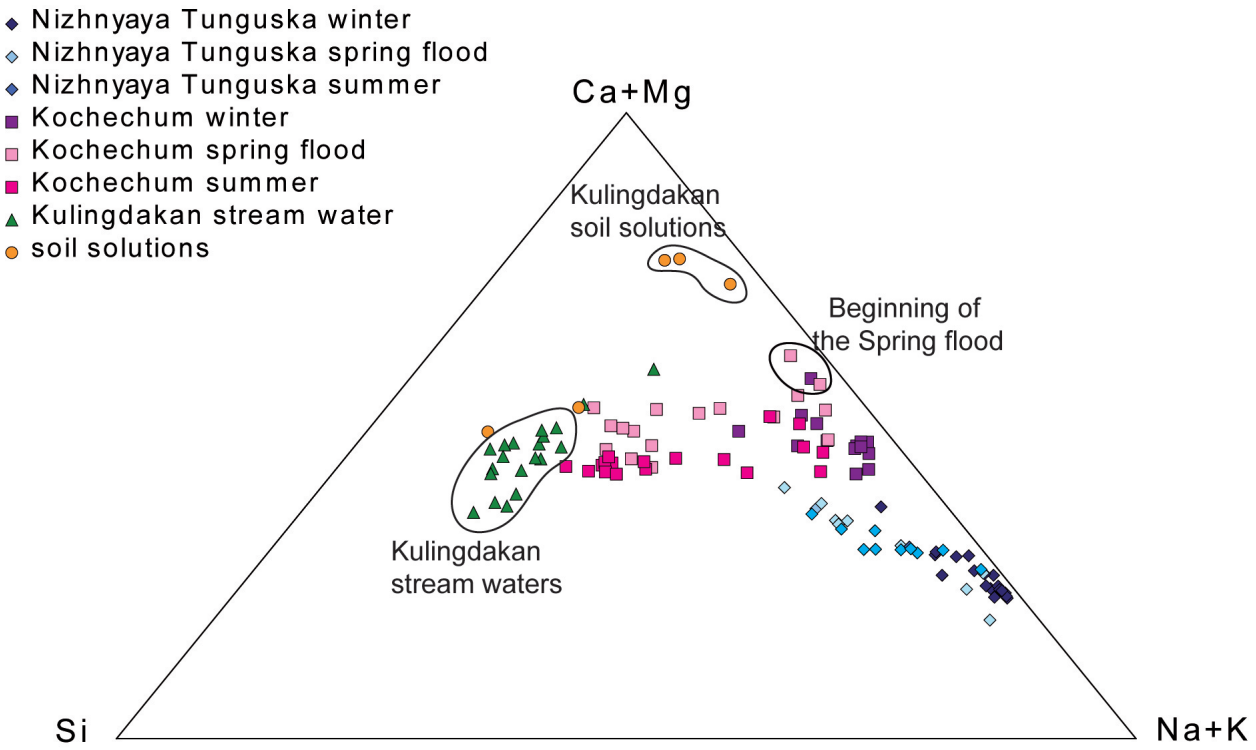


FIG. 3.2 – Ternary molar diagram of the relative proportions of Si, Ca+Mg and Na+K in Nizhnyaya Tunguska River waters, Kochechum River waters, Kulingdakan stream waters and Kulingdakan soil solutions

Compared with soluble elements, DOC and insoluble major elements (Fe, Al, Ti, Mn) show very different concentration patterns over the hydrological cycle (fig. 3.1). Their concentrations are very low during the winter period while during the spring flood and, to a smaller extent, during the September flood event, their concentrations strongly increase in both Nizhnyaya Tunguska and Kochechum river waters, which is a typical feature of boreal rivers draining forested catchments (Ingri et al., 2000; Rember and Trefry, 2004; Cory et al., 2006; Björkvald et al., 2008; Pokrovsky et al., 2010b). Insoluble trace elements such as REEs, Zr, Th which are known to usually migrate under colloidal form in surface waters (eg Dupré et al., 1999; Andersson et al., 2006; Pokrovsky et al., 2006; Dahlqvist et al., 2007; Pédrot et al., 2008), present, in our study, concentration variation patterns similar to those of major insoluble elements. On the contrary, uranium, that is also known to be carried partially by colloidal phases (eg Porcelli et al., 1997; Andersson et al., 1998, 2001; Porcelli et al., 2001; Riotte et al., 2003; Pokrovsky et al., 2010b), presents a concentration pattern similar to that of soluble elements (fig. 3.3).

Variations of Sr and U isotopic ratios

As for element concentrations and concentration ratios, Strontium isotopic ratios and Uranium activity ratios show significant variations over the hydrological cycle (tab. 3.1, fig. 3.3). Strontium isotopic ratios range from 0.70772 to 0.70815 for Kochechum River and from 0.70863 to 0.70872 for Nizhnyaya Tunguska River. In the Kochechum River the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are observed during winter. They strongly decrease during spring and September flood events. Sr isotope ratios of the Nizhnyaya Tunguska River exhibit much smaller variations in the course of the year, but ,similarly to the Kochechum River, the low values occur during spring flood events whereas higher values coincide with low level winter flows. Sr isotopic ratios are slightly increasing in both rivers through the winter time from November to April until the spring flood.

Uranium activity ratios ($^{234}U/^{238}U$) vary also significantly in both rivers, from 3.71 to 1.56 in Nizhnyaya Tunguska River and from 2.84 to 1.34 in Kochechum River ; the highest values are always measured during winter and the lowest activity ratios are measured during spring flood. Compared to the global riverine ($^{234}U/^{238}U$) value of ~1.17 (e.g.Chabaux et al., 2003, 2008), all U activity ratios measured in the Nizhnyaya Tunguska region are noteworthy high, which has already been reported for other boreal regions (eg Andersson et al., 1995; Vigier et al., 2001; Pogge von Strandmann et al., 2006; Andersen et al., 2007).

3.4.3 Dialysis experiments

Major and trace elements

Dialysis experiments were performed on spring flood river waters of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum rivers (29-30 May 2008). Results evidence three groups of major and trace elements, depending on their affinity to the colloidal fraction (tab. 3.3). The first group consists in elements strongly affected by dialysis (Fe, Al, Ti, Zr, REE, Th, U) ; for these elements, a concentration decrease of at least 80% is observed between 0.22 µm fractions and 1 kDa fraction. The second group includes elements partly affected by dialysis (Ca, Mg, Sr, Ba) ; for these elements, a 30% to 50% concentration decrease is observed

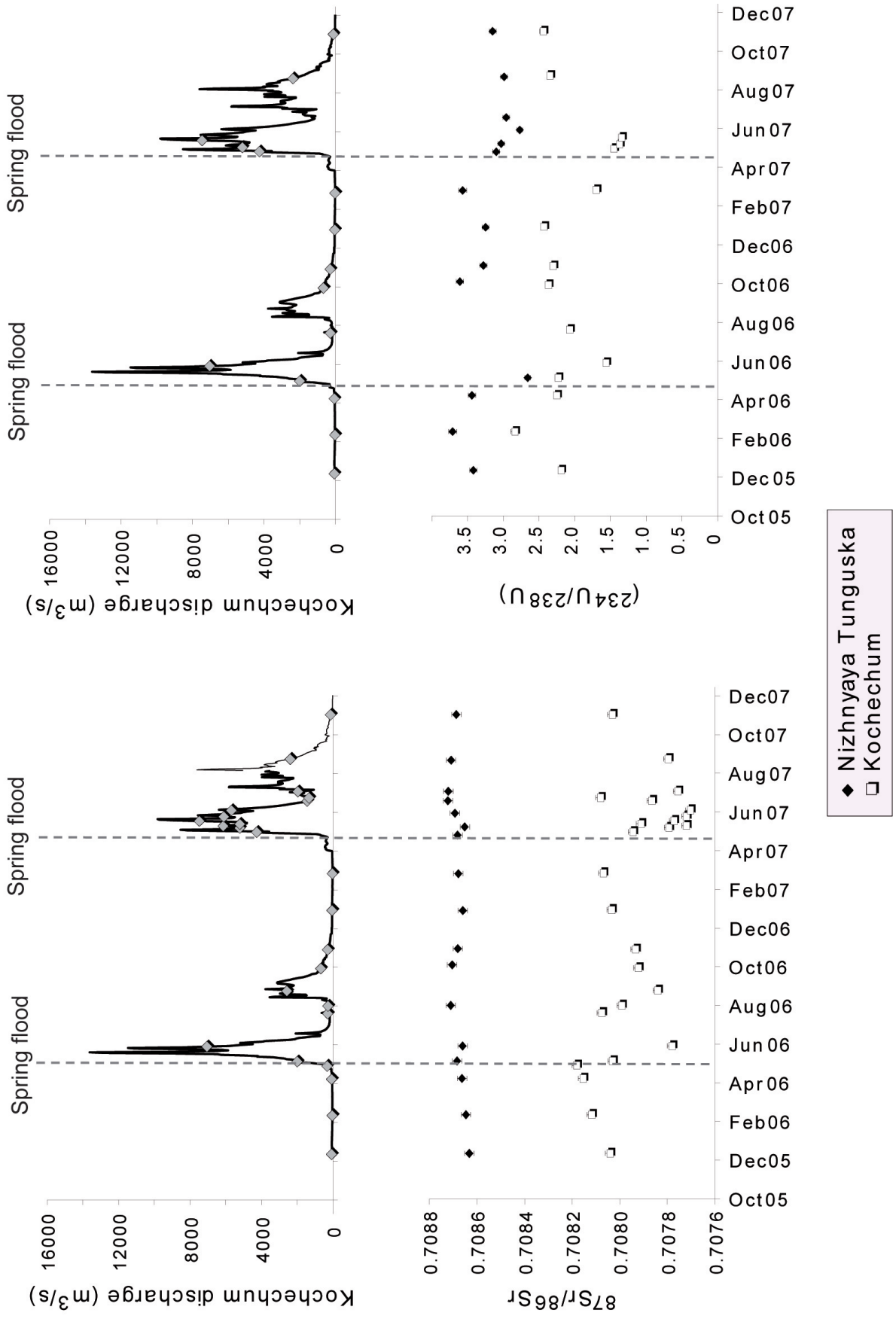


FIG. 3.3 – Kochechum water discharge with the position of selected samples for Sr and U isotopic analyses and temporal patterns of Sr and U concentrations, Sr isotopic ratios and U activity ratios in Nizhniya Tunguska and Kochechumo River waters

between 0.22 µm fractions and 1kDa fraction. Finally, some elements are weakly affected by dialysis (Na, K, Si, Rb) ; for these elements, less than 20% of decrease in their concentrations is observed between 0.22 µm fractions and 1kDa fraction. These observations are generally consistent with previous results of ultrafiltration experiments performed on waters from several rivers of the Nizhnyaya Tunguska region that were sampled during July baseflow and August summer storms 2001 (Pokrovsky et al., 2006).

Sr and U isotopic ratios

Sr and U isotopic ratios were measured on the dialysed fractions for which a sufficient amount of element was available (tab. 3.3). Thus, for Nizhnyaya Tunguska River, 0.22 µm and 1 kDa fractions were analysed whereas for Kochechum River, 0.22 µm and 10 kDa fractions were analysed. For Nizhnyaya Tunguska River sample, U and Sr isotope ratios of the 0.22 µm and 1 kDa fractions are only slightly different with ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios as well as $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope ratios lower in the dialysed fraction. For Kochechum River samples, a clear difference in Sr isotope ratios is observed between 0.22µm and 10 kDa fractions ; in this river, Sr isotope ratios are higher in the dialysed fraction ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70866) than in the 0.22 µm fraction ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70779). In Kochechum waters, ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio is also significantly higher in the dialysed fraction than in the 0.22 µm fraction.

3.4.4 Kulingdakan watershed

Major and trace elements

Compared to Kochechum River and to Nizhnyaya Tunguska River, Kulingdakan stream waters are less concentrated with TDS values ranging between 8 and 30 mg/L (Annex 2). The cationic composition of stream waters is dominated by calcium and magnesium, which account for 65% to 76% of the dissolved cationic load. Insoluble elements in spring and summer brook waters present concentrations similar or higher than those of Nizhnyaya

River		Nizhniya Tunguska River					Kochechumo River				
Sampling date		30/05/2008					31/05/2008				
Pore size of the dialysis membrane (except for <0.22 µm = frontal filtration)		1kDa	3.5kDa	10kDa	50kDa	0.22 µm	1kDa	3.5kDa	10kDa	50kDa	0.22 µm
Ca	ppm	4.04	3.93	4.28	4.95	6.63		2.09	2.34	2.35	3.47
Na		5.47	5.30	5.22	5.61	6.29	0.90	0.85	0.92	0.93	1.01
K		0.434	0.423	0.443	0.522	0.494	0.085	0.098	0.093	0.085	0.085
Mg		0.873	0.854	0.899	1.008	1.286	0.473	0.451	0.517	0.507	0.702
Cl			7.35	7.15	7.99	6.93					1.76
Si		2.41	2.39	2.36	2.47	2.62	1.57	1.52	1.57	1.55	1.66
Al	ppb	4.4	3.8	7.1	14.8	101.8	2.1	2.1	13.6	4.8	63.9
Ti		0.27	0.24	0.25	0.59	3.86	0.17	0.15	0.44	0.17	1.13
Mn		3.87	4.23	5.11	5.15	7.98	0.81	0.81	1.19	0.88	1.23
Fe		4.75	2.91	6.63	15.20	191	1.56	1.73	15.78	3.38	83
Co		0.022	0.024	0.032	0.043	0.114	0.012	0.007	0.024	0.014	0.038
Ni		0.257	0.271	0.418	0.540	1.788	0.116	0.115	0.230	0.200	0.865
Cu		0.295	0.367	0.491	0.613	2.966	0.224	0.186	0.425	0.339	2.623
Zn		2.656	5.015	6.052	25.610	6.020	8.305	11.100	12.570	13.370	4.073
Rb		0.221	0.203	0.206	0.262	0.254	0.130	0.142	0.142	0.136	0.140
Sr		40.9	40.5	43.6	46.9	63.9	10.5	10.1	10.9	10.9	15.7
Zr		0.009	0.009	0.032	0.048	0.737	0.006	0.004	0.021	0.012	0.362
Ba		1.864	2.058	2.043	3.063	3.452	20.500	19.180	21.340	20.610	0.374
La		0.006	0.006	0.016	0.022	0.363	0.0011	0.0010	0.0061	0.0035	0.117
Ce		0.010	0.009	0.029	0.037	0.707	0.0015	0.0019	0.0111	0.0052	0.198
Pr		0.001	0.001	0.004	0.005	0.106			0.0015	0.0011	0.032
Nd		0.005	0.007	0.019	0.022	0.466	0.0011	0.0010	0.0077	0.0015	0.146
Sm		0.002	0.001	0.004	0.006	0.117	0.0009	0.0010	0.0016	0.0011	0.043
Eu		0.001	0.001	0.001	0.003	0.030	0.0016	0.0012	0.0022	0.0017	0.012
Gd		0.001	0.003	0.008	0.006	0.130	0.0015	0.0015	0.0022	0.0016	0.049
Tb				0.001	0.001	0.018			0.0005	0.0001	0.008
Dy		0.001	0.001	0.004	0.005	0.118	0.0005	0.0014	0.0028	0.0015	0.057
Ho				0.001	0.002	0.022		0.0002	0.0005	0.0006	0.012
Er		0.001	0.001	0.004	0.005	0.066		0.0005	0.0025	0.0012	0.033
Yb		0.001	0.002	0.004	0.004	0.063		0.0006	0.0017	0.0019	0.031
Lu				0.001	0.001	0.009		0.0003	0.0003	0.0002	0.005
Th				0.001	0.001	0.048					0.007
U		0.001	0.001	0.003	0.003	0.066					0.006
$^{87}Sr/^{86}Sr$		0.70866				0.70870		0.70802			0.70779
$(^{234}U/^{238}U)$		2.98				3.05		1.80			1.47

TAB. 3.3 – Chemical and isotopic compositions of the dialysed fractions of Nizhnyaya Tunguska and Kochechum waters

Tunguska and Kochechum Rivers during the spring flood. Similar to Nizhnyaya Tunguska River and Kochechum River, slight temporal variations in element concentrations can be observed in spring and summer period in Kulingdakan waters : soluble element concentrations are very low at the beginning of spring and increase afterwards whereas the highest values in insoluble element concentrations are observed in June.

Soil solutions from the Kulingdakan watershed are dominated by calcium and they present DOC concentrations twice as high as those of Kulingdakan brook waters (up to 47 ppm of DOC), and low Si concentrations (less than 2mg/L, compared to up to 10 mg/L in Kulingdakan stream).

The different filtered snow samples collected in this area during winter 2007-2008 present variable major element concentrations and geochemical characteristics. TDS values in snow samples range from 0.2 mg/L to 29 mg/L and overall snow samples tend to be more concentrated at the end of winter (March-April), but no steady variation can be observed for element ratios (eg Na/Cl, Ca/Na). Important variations are also observed for trace element concentrations ; Sr concentrations vary from 0.3 to 109 ppb and U concentrations vary from 0.0003 to 0.270 ppb.

Sr and U isotopic ratios

Sr isotope ratios are quite constant for Kulingdakan brook waters during spring and summer and always lower than in Kochechum or Nizhnyaya Tunguska waters as they vary from 0.70727 to 0.70736 (Annex 2). Soil solutions, however, present higher ratios on both slopes of the watershed, the highest ones being in soil solutions from the Northern slope (0.70758 to 0.70760 on the Southern slope and from 0.70774 to 0.70821 on the Northern slope). Uranium activity ratios in Kulingdakan spring and summer waters do not show significant variations and present low values at the regional scale (from 1.32 to 1.53) similar to those observed in Kochechum spring waters (Annex 2, fig. 3.3).

Isotopic ratios were measured on a snow sample collected in May 2008 which can be considered as integral sample of the whole snow column of the season. Snow strontium

isotopic ratio is significantly lower than all river water ratios with a value of 0.70485 whereas snow uranium activity ratio is similar to Kochechum spring and summer water ratios with a value of 1.31.

3.4.5 Waters of the 2001 Kochechum watershed sampling campaign and solid samples

Chemical characteristics of river waters sampled over Nizhnyaya Tunguska and Kochechum watershed during summer 2001 can be found in Pokrovsky et al. (2005 ; 2006). Overall, Ca and Na are the dominant cations and HCO3- dominates the anionic charge. DOC concentrations range from 4 to 16 mg/L and the TDS ranges from 30 to 70 mg/L. Sr concentrations range from 16 to 160 ppb and $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotopic ratios vary from 0.70719 to 0.70871, with a regular increase of this ratio from the northern to the southern rivers of the region (tab. 3.4). Uranium concentrations vary between 0.007 and 0.045 ppb. ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio ranges from 2.04 to 2.64 for Nizhnyaya Tunguska River and its South tributaries and from 1.31 to 1.48 for Kochechum River and its tributaries (tab. 3.4).

Basalt and soil sample compositions can be found in Pokrovsky et al. (2006) while Nizhnyaya Tunguska and Kochechum RSM chemical compositions are given in table 3.4. All solid samples present ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios almost at equilibrium except the RSM sample from Nizhnyaya Tunguska River that reaches a value of 1.45. Nizhnyaya Tunguska RSM also stands apart with a significantly higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.70985) compared to that in basalt, soils and Kochechum RSM (from 0.70534 to 0.70681). Note that this difference has been also observed for Nizhnyaya Tunguska dissolved $^{87}Sr/^{86}Sr$ which is significantly higher than it is in the Kochechum dissolved load.

solid samples	Ca ppm	Na ppm	Sr ppm	U ppm	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$(^{234}U/^{238}U)$
basalt N55 *	50511	16320	140	0.52	0.70534	1.02
RSM Nizhniya Tunguska 06/06/2007	21024	9804	451	1.62	0.70985	1.45
RSM Kochechumo 02/06/2007	45815	12511	188	0.58	0.70673	1.03
soil T-12 50-60cm *	75433	13326	166	0.21	0.70610	0.95
soil 48a 0-10cm *	38840	6680	76	0.35	0.70681	1.03

water samples	Ca ppm	Na ppm	Sr ppb	U ppb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$(^{234}U/^{238}U)$
N 27 Kochechumo above Yagdali *	8.14	3.79	54.4	0.007	0.70760	
N90 Tembechi *	8.54	5.40	51.1	0.014	0.70781	1.48
N58 Embentchimie *	6.17	3.40	37.3	0.012	0.70751	1.33
N60 Korvunchana *	4.17	2.30	16	0.006	0.70777	1.31
N29 Yagdali *	8.46	2.90	33	0.008	0.70719	1.46
N67 Turu *	7.17	2.30	20.2	0.009	0.70802	1.35
N96 Kochechumo above Tura *	3.65	5.17	28	0.012	0.70765	1.33
N5 Taimura *	15.91	18.00	153.1	0.045	0.70871	2.62
N6 Nizhniya Tunguska *	9.46	17.08	93.6	0.029	0.70830	2.43
N7 Vivi *	9.26	9.59	94.1	0.017	0.70833	2.04
N20 Nidym *	38.08	18.19	159.9	0.028	0.70859	2.64

* concentration data published in Pokrovsky et al. (2005, 2006)

TAB. 3.4 – Chemical and isotopic compositions of Kochechum watershed waters sampled in 2001 and for solid phases

3.5 Discussion

3.5.1 Insoluble element transport

A major observation highlihted by the data collected during spring flood periods is the very contrasted behaviour between elements traditionally considered as soluble (e.g., Na, Cl, K, Rb, Ca, Mg...) and those considered as insoluble (e.g., Fe, Al, Th, Zr, REE) : the concentrations of the former strongly decrease at this period while the concentrations of the latter rise suddenly.

The mobilisation of Fe and Al in surface waters, especially in boreal environments, is often related to the presence of organic and/or inorganic colloids in water (eg Pokrovsky and Schott, 2002; Ingri et al., 2005; Andersson et al., 2006; Dahlqvist et al., 2007). The fact that for both Nizhnyaya Tunguska and Kochechum river waters the increase of Fe and Al concentrations during spring flood, and to a lesser extent during the summer period at elevated water level, is associated to the increase of [DOC] (fig. 3.1) certainly supports such an interpretation. In other words, it strongly suggests that an important colloidal flux originating from plant litter and topsoil leaching is mobilized by these two boreal rivers during spring and summer flood events. Such a scenario explains the correlated

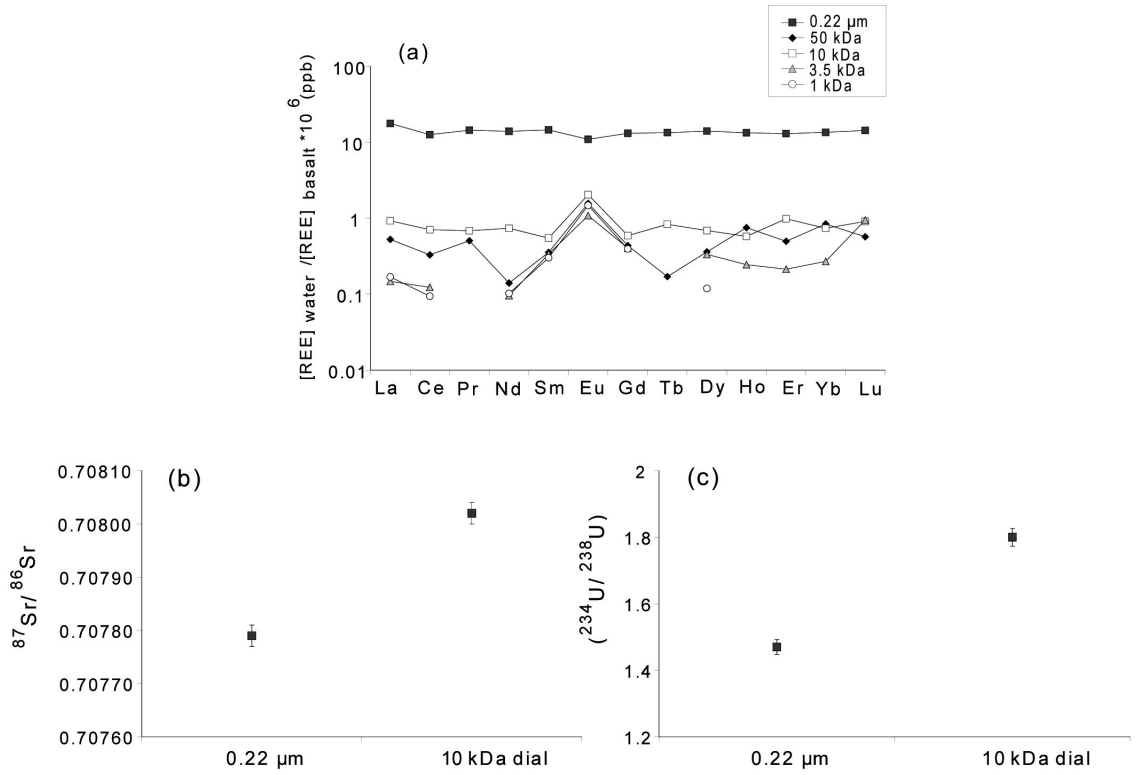


FIG. 3.4 – Basalt-normalized REE patterns (a), Sr isotopic ratios (b) and Uranium activity ratios (c) in the <0.22µm fraction and in dialysed fractions for Kochechum spring waters

concentration increase of insoluble trace elements such as Th and REE which are known to be mainly transported under colloidal form in surface waters (Sholkovitz, 1992; Ohlander et al., 1996; Ingri et al., 2000; Dia et al., 2000; Andersson et al., 2006; Pokrovsky et al., 2006; Stille et al., 2006; Pédrot et al., 2008).

The role of colloids in the transport of insoluble elements in spring waters is strongly confirmed by dialysis experiments performed on Nizhnyaya Tunguska and Kochechum flood waters. Indeed, these experiments show that more than 80% of the total amount of insoluble elements (Fe, Al, Ti, Zr, REE, Th) are present in the > 50 kDa fractions (tab. 3.3). Dialysis experiments also show a clear difference between Sr and U isotope ratios of < 0.22 µm fractions and isotope ratios of the dialysed fractions (tab. 3.3, fig. 3.4). Such isotopic differences with particle size within the <0.22µm fraction have already been reported for U isotopic ratio (e.g.Short et al., 1988; Dearlove et al., 1991; Ivanovich et al., 1991; Read et al., 1991; Ivanovich and Harmon, 1992; Tricca et al., 2001; Riotte et al., 2003; Dosseto et al., 2008a), even if they are not systematic (e.g.Porcelli et al., 1997; Andersson et al., 2001) and

for isotopic ratios of insoluble elements such as Nd (Viers and Wasserburg, 2004). However, to the best of our knowledge, it is the first time that such differences are reported for Sr isotopic ratios. These results certainly indicate that the colloidal load in these waters have not reached geochemical equilibrium with the surrounding dissolved load, even for soluble elements such as Sr. This could be related to specific features of colloids from cold climate, however this question is for now outside the scope of this study. The geochemical difference between colloidal fractions and the truly dissolved fraction is further confirmed by REE concentrations. Indeed, when normalised to REE concentrations in the local basalt (data from Pokrovsky et al., 2005), Kochechum dialysed fractions (fig.3.4) as well as Nizhnaya Tunguska dialysed fractions are marked by a positive europium (Eu) anomaly, whereas the $<$0.22µm fractions are characterized by a negative one. Such geochemical and isotopic differences most probably indicate that in the Nizhnyaya Tunguska and Kochechum region, there are independent sources contributing to truly dissolved and colloidal pools of elements in river water, for example rock and mineral dissolution versus plant litter degradation. Colloidal speciation of insoluble elements can therefore provide some indications on the origin and dynamics of aquatic colloids.

Thus, for Kochechum waters, the variations of Nd/Yb and Zr/DOC ratios (fig. 3.5) during the year probably indicate a difference in the sources or in the mobilization pathways of colloids between the spring flood period in May and the summer period. Specifically, for spring waters these ratios are similar to those measured in the soil solutions of the Kulingdakan watershed and in summer waters these ratios are closer to those measured in brook waters with lower Nd/Yb values and higher Zr/DOC values. Similarly to the scenario proposed by Andersson et al. (2006) for the Kalix river, we suggest that when soils are still mostly frozen and when river banks are flooded during the spring flood, colloids may originate from the most superficial organic part of soils, explaining the high Nd/Yb and low Zr/DOC ratios of the Kochechum river. Later, the proportion of shallow organic colloids would decrease in favour of colloids closely related to brook water colloids, which most probably come from a mineral soil compartment after thawing of the soil and water percolation through deeper soil horizons.

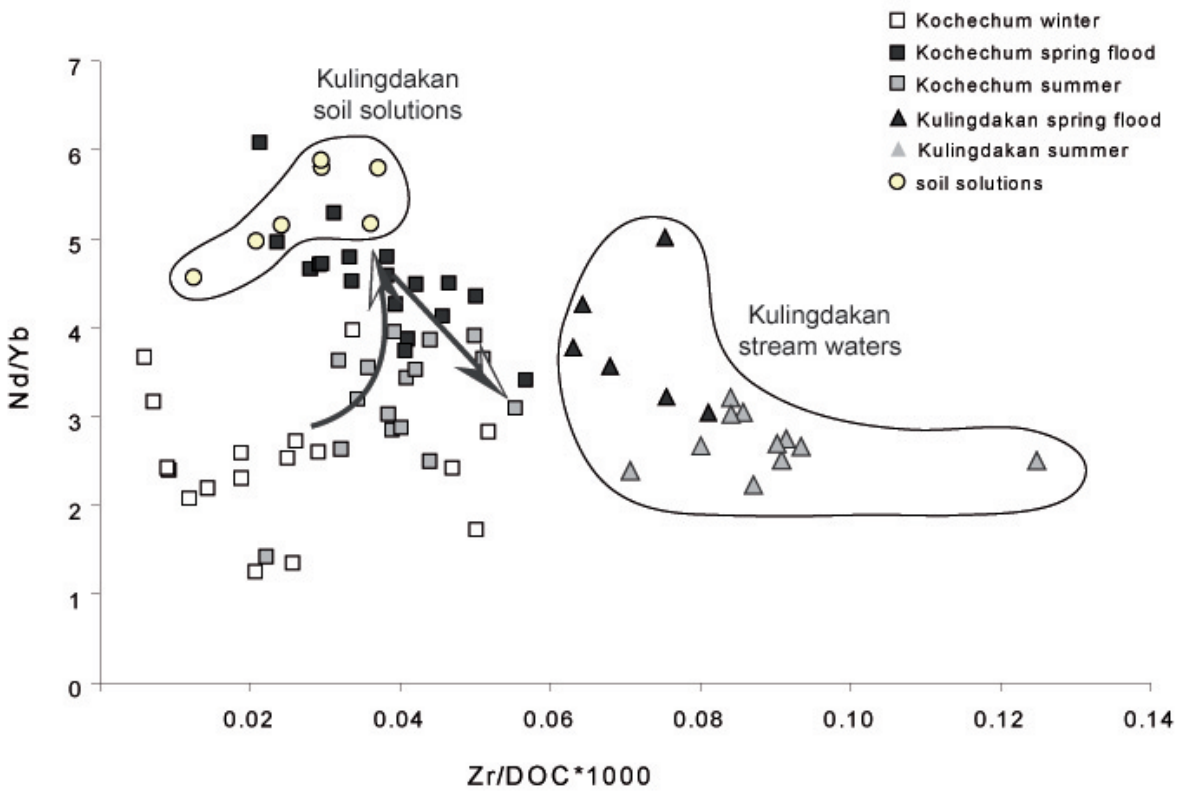


FIG. 3.5 – Temporal evolution of the colloid composition (Nd/Yb and Zr/DOC ratios) in Kochechumo River waters

Patterns of rare earth elements in Kochechum river waters and their variation through the hydrological year certainly support this scenario. First, normalized to REE concentrations of the local basalt, the resulting REE patterns of the Kochechum waters are marked by negative Ce anomalies (fig. 3.6) . The same negative Ce anomalies are encountered in topsoil horizon, permafrost ice and all soil solutions and suprapermafrost flow (Pokrovsky et al., 2006). As positive Ce anomalies are observed in the mineral soil horizons of the Kulingdakan watersheds (Viers, pers. com.), such negative Ce anomalies in Kochechum river waters can be seen as the consequence of an immobilisation of Ce in soils, notably by Fe and Mn oxides, whereas the other REE are leached from soils horizons (as proposed for instance by Ingri et al. (2000) for explaining the Ce anomaly observed in Kalix River waters). This confirms that the dynamics of colloids carried by Kochechum waters has to be related to surface processes occurring in soil horizons of this geographical area during different period of the year. Moreover, REE patterns in Kochechum waters are different in spring and summer (fig. 3.6), and show temporal variations similar to those observed

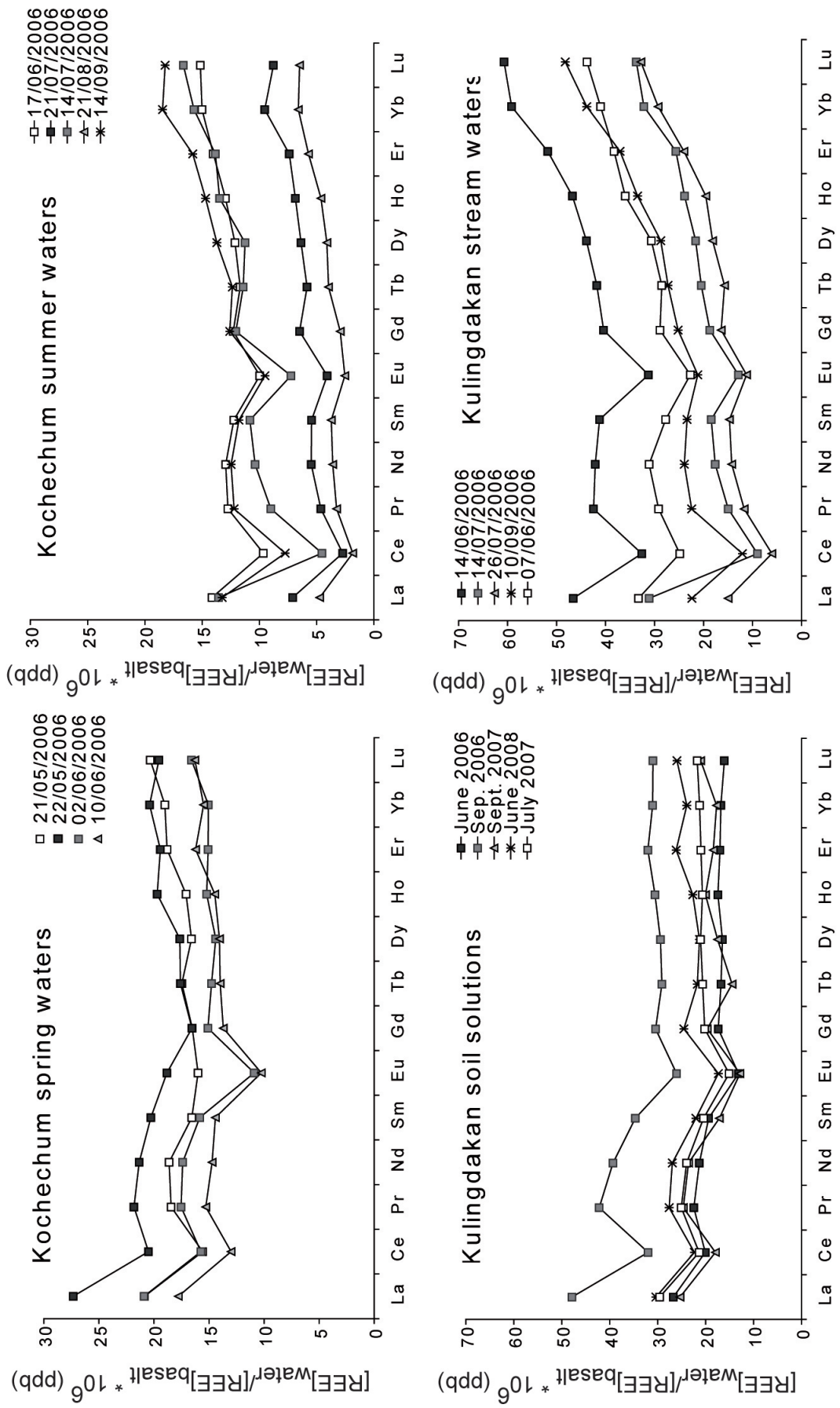


FIG. 3.6 – Comparison of basalt-normalized REE patterns of Kochechumo spring and summer waters with basalt-normalized REE patterns of Kulingdakan soil solutions and stream waters

for Zr/DOC or Nd/Yb ratios : spring waters present the same slightly LREE-enriched pattern as shallow soil solutions (0-10cm), and summer waters, the same HREE-enriched patterns as Kulingdakan brook waters (fig. 3.6). Similar variations of REE patterns have been recently observed in soil solutions as well as in their corresponding soil exchangeable fractions as a function of the sampling depth in an European forested watershed (Stille et al., 2009). Soil solutions and soil leachates from the uppermost part of the profile show a strong LREE enrichment compared to stream waters whereas deeper soil solutions and soil leachates show REE patterns similar to those of stream water. These observations strengthen the hypothesis that in the Kochechum River, spring colloids carrying REE mainly originate from the uppermost part of soil enriched in organic matter whereas in summer colloids rather come from the leaching of deeper soil horizons. Thus the evolution of the REE distribution pattern in river water over the year can be associated to the increase of the depth of the active (unfrozen) layer from 0-10 cm in early spring to 40-110 cm in late summer (Prokushkin et al., 2006). A similar scenario can be proposed for the origin of Nizhnyaya Tunguska colloids based on a similar REE pattern evolution over time in this river, although the Kulingdakan watershed cannot be used as a representative watershed of Nizhnyaya Tunguska watershed, that is very large and heterogeneous (cf. Pokrovsky et al., 2005), especially in terms of lithology, permafrost cover and depth and thus surface and soil fluid dynamics.

3.5.2 Soluble element flux

Deepwater contribution

As for insoluble elements, elements considered as soluble (i.e., alkali and earth alkali elements) present strong concentration variations in the course of the year, with a sharp concentration decrease with discharge increase at the spring flood. These concentration variations are also associated to important changes in concentration ratios such as Ca/Na or Cl/Na (fig. 3.7) and U isotope ratios (fig. 3.3) as well as, at least in Kochehum waters, Sr isotope ratios (fig. 3.3). Such fractionations point out that concentration variations observed

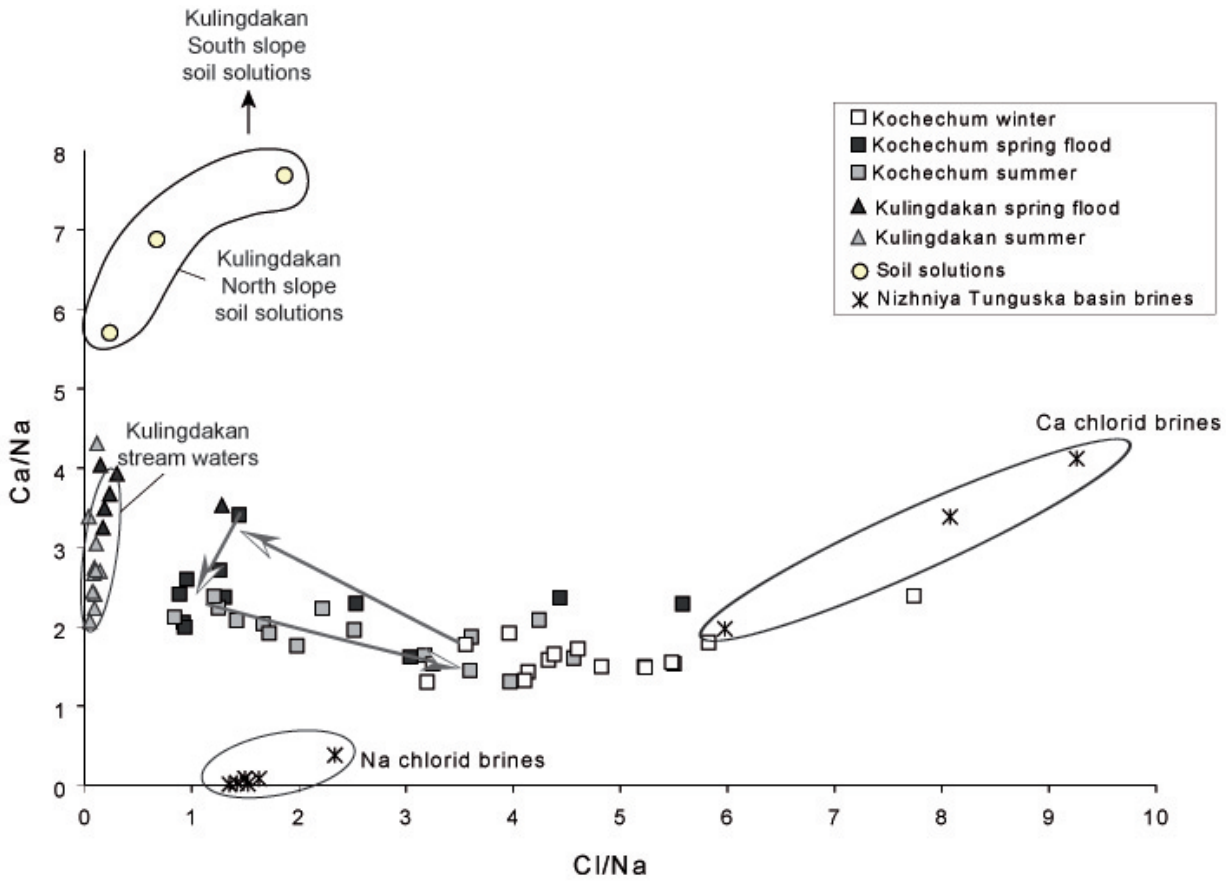


FIG. 3.7 – Temporal evolution of the soluble flux composition in Kochechumo River waters in a mixing diagram using Na-normalized mass ratios.
Comparison with Kulingdakan stream waters, Kulingdakan soil solutions and Siberian brines (brines values from Alexeev et al., 2007)

in these two rivers cannot be solely explained by dilution processes. These variations have to be related to changes in the source of the dissolved load carried by these rivers or in the nature of water-rock interactions controlling Kochechum and Nizhnyaya Tunguska dissolved fluxes during the flood periods. For example, for Kochechum river waters, variation trends defined by the data points in the concentration ternary diagram (fig. 3.2) and in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagrams (fig. 3.8) can be explained by a two end-member mixing scenario between a first end-member represented by winter waters and a second end-member presenting geochemical characteristics close to those of Kulingdakan stream water that dominates summer waters.

Since in both Nizhnyaya Tunguska River and Kochechum River winter waters exhibit much higher ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios than spring and summer waters (fig. 3.3), we can propose that geochemical differences between winter waters and spring or summer waters

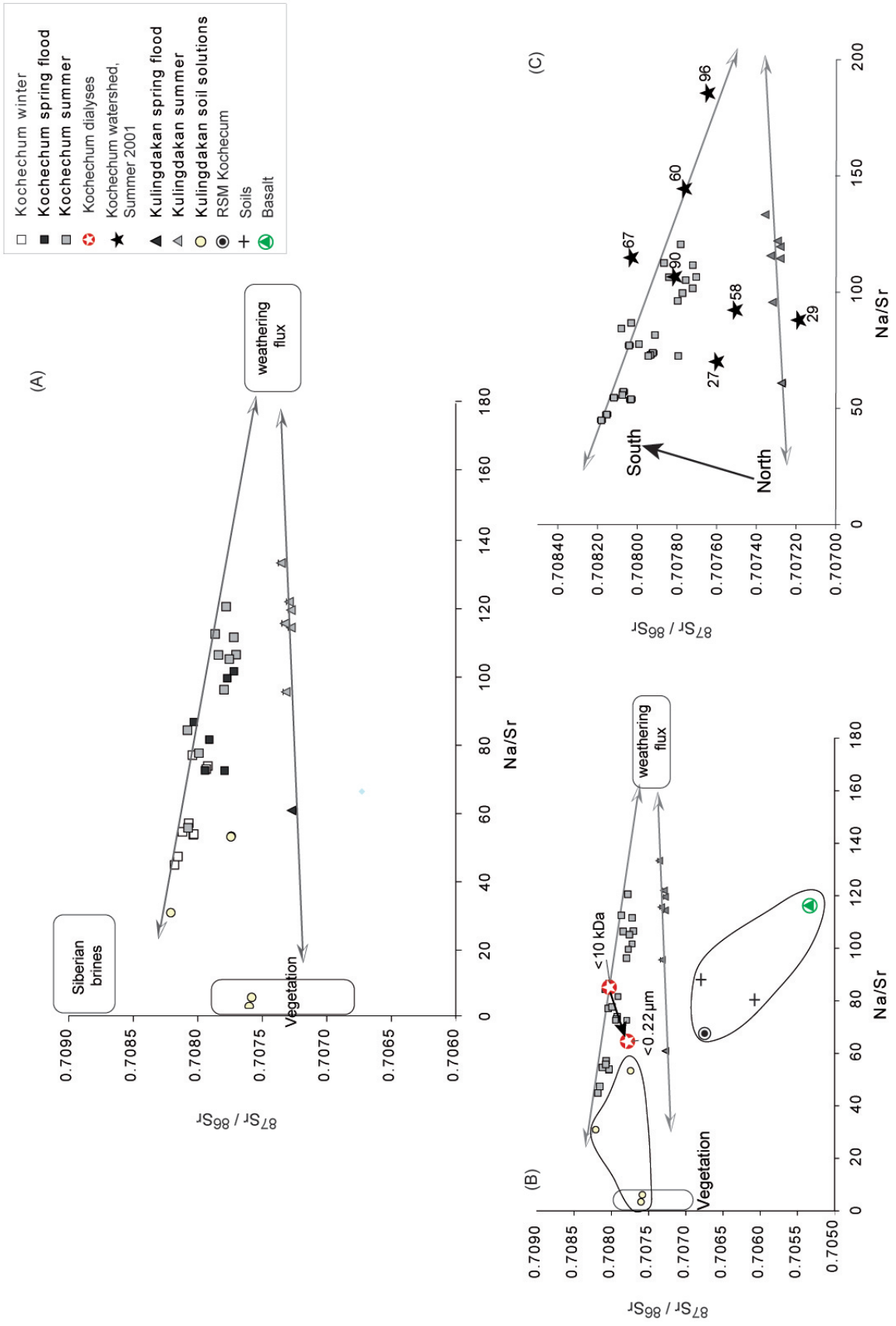


FIG. 3.8 – Mixing diagram presenting the evolution of Sr isotopic compositions for Kochechumo River waters (brines values from Shvartsev, 2000 ; Alexeev et al., 2007 ; vegetation data from Viers, pers.com.)

are the result of more or less deep water origins or paths occurring during different seasons. Indeed, surface waters are classically enriched in ^{234}U compared to ^{238}U due to preferential leaching of ^{234}U over ^{238}U during water rocks interactions as a consequence of the alpha recoil process (e.g. Chabaux et al., 2008). The degree of ^{234}U enrichment in waters depends in particular of the duration of contact between water and rocks ; if no other parameter changes, the longer the duration of water-rock interactions, the stronger the enrichments of waters in ^{234}U. As a consequence, groundwater usually presents higher ($^{234}U/^{238}U$) values than river water (eg compilation in Chabaux et al., 2008). Due to this characteristic, ($^{234}U/^{238}U$) ratio was used to trace and quantify the contribution of more or less deep groundwater to river waters (Durand et al., 2005; Riotte and Chabaux, 1999). Based on these studies, we propose that high ($^{234}U/^{238}U$) values measured in winter waters reveal a deep origin of element fluxes carried by Kochechum and Nizhnyaya Tunguska rivers at this period, and a much shallower origin of chemical flux during spring and summer floods. This pattern is consistent with major and trace element characteristics in these waters. Indeed, winter waters are highly concentrated in main soluble components such as alkali and alkaline-earth metals and major anions. In the Nizhnyaya Tunguska region, both sodium chloride and calcium chloride deep brines have been reported in sedimentary rocks overlaid by basalts (Alexeev et al., 2007, and reference therein), presenting soluble major element concentrations between 10 and 500 g/L and Ca/Na and Cl/Na ratios similar to lower Ca/Na and Cl/Na ratios measured in Nizhnyaya Tunguska and Kochechum winter waters (fig. 3.7). Deep calcium chloride brines sampled in the Nizhnyaya Tunguska basin present Ca/Na and Cl/Na ratios very similar to Ca/Na and Cl/Na ratios observed at the end of winter in Kochechum waters whereas shallower sodium chloride brines present Ca/Na and Cl/Na ratios closer to Ca/Na and Cl/Na ratios observed at the same period in Nizhnyaya Tunguska waters. The contribution of deep brines to the winter soluble element flux is confirmed by Sr isotopic ratios measured in Kochechum River in winter. The latter values (from 0.70793 to 0.70818) are close to $^{87}Sr/^{86}Sr$ measured in Siberian brines of the Tunguska basin (between 0.70825 and 0.72010, Shvartsev, 2000) whereas Sr isotopic ratios measured for Siberian flood basalt outcropping all over Kochechum watershed present mostly low values between

0.704 and 0.706 (Sharma et al., 1992). On the basis of these data, it is therefore proposed that for the Kochechum River, winter waters would be mainly fed by deep waters with chemical characteristics close to those analysed in this region. The contribution of deep waters to the river water flux would be possible only through permanently unfrozen ground (open talik) commonly present under large rivers flowing in permafrost region (e.g. French, 2007, and reference therein). The contribution of such deep waters is rare to small streams like the Kulingdakan. Indeed, flow is seldom observed in these streams during winter, when the soil is completely frozen. Moreover, Sr isotopic ratios measured in Kulingdakan stream are closer to those of the basaltic bedrocks and soils. Therefore, spring and summer Kulingdakan waters originate from the shallower reservoirs in this region, that is basalts and their weathering products, as it is also suggested by their comparatively lower U isotopic ratios (from 1.32 to 1.53). The observation that in spring and summer, Kochechum and Nizhnyaya Tunguska waters show similar characteristics in major element, U isotope ratios, and Sr isotope ratios (Kochechum river) as Kulingdakan brook waters support the idea that during these periods, rivers are mainly fed by a chemical flux controlled by water-rocks interactions occurring within soils and basalts at much shallower depth than the chemical flux contributing to winter waters, and which can integrate elements leached from organic-rich topsoil, litter and plant biomass.

Surface and subsurface fluxes

More detailed analysis of the water chemical evolution for the Kochechum river demonstrates that at the beginning of the spring flood event, the data points of Kochechum samples do not plot along the general mixing trend defined above but tend to define another evolution towards a third end-member with soluble element ratios close to those measured in shallow soil solutions and in some snow samples (fig. 3.2). This period corresponds to a period when riverbanks are flooded while the active layer is still widely frozen and when most of the snow is thawing, leaching the elements from soil surface. Later during the unfrozen period, Kochechum water composition gets enriched in Si relatively to major cations and approaches the Kulingdakan stream water composition. Thus, Kochechum wa-

ters' chemical composition during the frost-free period may be controlled by the following sequence of incoming fluxes : 1) a spring element flux with a very shallow source, notably the melting snow and the leaching of top soil surface organic layer, and 2) a late spring and summer element flux originating from deeper mineral horizons of the active layer.

Results of the dialysis experiment, notably on the Kochechum river sample, corroborate such a three end-member scenario for soluble elements. Indeed, in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagram (fig. 3.8), the data point representative of the <10 kDa dissolved fraction (80% of the total <0.22 µm fraction) plots along the mixing trend between winter and summer end-members of Kochechum waters whereas the <0.22µm fraction (that includes the large colloidal fraction) tends to plot along a second trend towards soil solution and vegetation data points (fig. 3.8). Such a secondary trend confirms the existence in these waters of a colloidal flux which comes from the shallowest soil layers of the watershed and which significantly influences the cationic budget of these waters. This colloidal flux may explain the secondary scattering of the data points around the main mixing trend in fig. 3.8, especially for spring flood samples. Moreover, comparing in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagram (fig. 3.8) the position of the data points of the <0.22µm and <10kDa fractions with those of the local basalt, basaltic soils and Kochechum suspended material demonstrates that the colloidal surface flux affecting the cationic load of these waters is mainly controlled by an organic component (most probably coming from plant litter and organic topsoil leaching), rather than by a mineral component.

To sum up, interpretations on soluble cation budgets in the Kochechum river impose the existence of three distinct fluxes (fig. 3.9) : (a) a surface flux coming from the leaching of shallow soil levels enriched in organic matter and containing a significant colloidal component which is mainly mobilized at the beginning of the spring flood, (b) a subsurface flux predominant during summer which is mainly controlled by water-rock interactions within deeper organic and mineral soil horizons (suprapermafrost flow) and (c) a deep ground water flux which is predol a deep originn of element flux carried by Kochechum and Nizhnyaya Tunguska rivers at this period, and a much shallower origin of chemical flux during spring and summer floods. This pattern is consistent with major and trace ele-

Ca			
date	% deep pool	%subsurface pool	%surface pool
27/02/2006	76	11	13
25/02/2007	90	10	<1
20/05/2006	49	51	<1
21/05/2007	54	1	45
25/05/2006			
02/06/2007	12	26	62
16/06/2006	11	77	12
20/07/2007	55	29	16
01/08/2006	81	16	3
14/09/2006	23	64	13
20/09/2007	19	68	13

Sr			
date	% deep pool	%subsurface pool	%surface pool
27/02/2006	90	10	<1
25/02/2007	90	10	<1
20/05/2006	97	3	<1
21/05/2007	65	23	12
25/05/2006	58	42	<1
02/06/2007	20	35	45
16/06/2006	18	80	2
20/07/2007	56	44	<1
01/08/2006	80	20	<1
14/09/2006	30	70	<1
20/09/2007	39	60	1

Cl			
date	% deep pool	%subsurface pool	%surface pool
27/02/2006	99	0.2	0.8
25/02/2007	100	<1	<1
20/05/2006	100	<1	<1
21/05/2007	96	0.2	3.8
25/05/2006			
02/06/2007	70	2	28
16/06/2006	89	5	6
20/07/2007	98	0.5	1.5
01/08/2006	99.8	0.2	<1
14/09/2006	95	2	3
20/09/2007	94	3	3

Na			
date	% deep pool	%subsurface pool	%surface pool
27/02/2006	76	22	2
25/02/2007	80	20	<1
20/05/2006	50	50	<1
21/05/2007	71	16	13
25/05/2006			
02/06/2007	17	56	27
16/06/2006	12	84	4
20/07/2007	59	38	3
01/08/2006	77	23	<1
14/09/2006	26	70	4
20/09/2007	22	74	4

TAB. 3.5 – Relative contributions of deep, surface and subsurface end-members to the chemical budget of the soluble elements Cl, Ca, Na, and Sr

ment characteristics in these wateminant during winter and which enters the rivers through unfrozen permafrost-paths paths (taliks) located underneath large river beds. The evolution of Kochechum water chemical characteristics from October to April, as far as soluble elements are concerned, can be explained by a mixing between an increasing deep brine contribution and a decreasing subsurface contribution. This is illustrated by the evolution of both Sr isotopic ratios and Ca/Na and Cl/Na ratios that evolve from values close to brook values (Kulingdakan) towards the values of Siberian brines (fig. 3.7 and 3.8). The relative contributions of these end-members on the chemical budget of the soluble elements Cl, Ca, Na and Sr can be estimated with a simple mixing model which results are presented in 3.5 . These calculations show that the contribution of the surface end-member is significant at the maximum of the spring flood only for Ca and Sr, elements affected by organic matter degradation and transported at least partially under colloidal form ; this surface end-member affects only weakly Cl and Na concentrations.

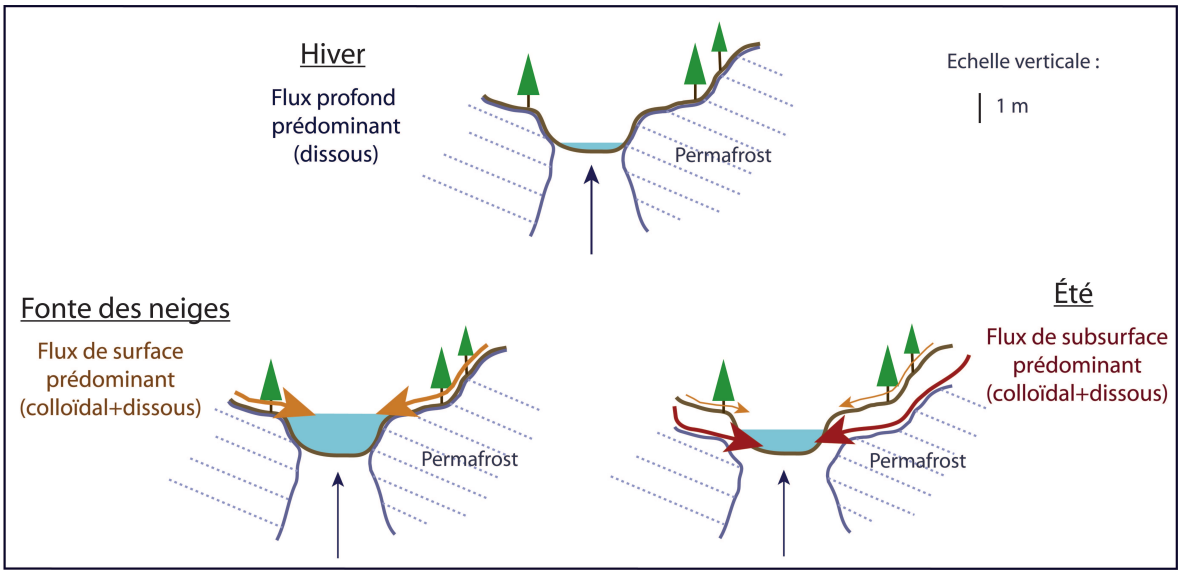


FIG. 3.9 – Major sources of chemical fluxes feeding the river depending on the season

Lithology and permafrost parameters

As already underlined in the previous section, the temporal variations of the cationic load and of U activity ratios in the Nizhnyaya Tunguska River are in general similar to those observed in the Kochechum River. Such similarities might induce that the interpretation of Kochechum River data can be transposed to other Siberian Rivers from this geographical area. However, the end-members required to explain the temporal variations in Kochechum river waters cannot be directly applied for Nizhnyaya Tunguska data in Ca/Na vs Cl/Na or $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagrams (not shown) and as far as these chemical ratios or Sr isotopic ratios are concerned. This could be explained by a far more heterogeneous outcropping lithology within Nizhnyaya Tunguska watershed. Indeed, the Kochechum watershed is underlained exclusively by flood basalts and a few basaltic tuffs underneath, the same lithology than in Kulingdakan watershed. In contrast, Nizhnyaya Tunguska River drains tuffs, intrusive rocks, but also some amount (i.e. 10-20%) of terrigenous and sedimentary carbonate rocks (fig. 1.1), which consequently makes it difficult to consider Kulingdakan watershed as a representative watershed of the entire Nizhnyaya Tunguska basin.

Another parameter that may be responsible for significant differences between Kochechum waters and Nizhnyaya Tunguska waters is the difference in permafrost thickness within these two geographical areas. Indeed, Nizhnyaya Tunguska River flows from the

South where discontinuous permafrost can extend downwards for only 10 m (fig. 1.1; Alexeev et al., 2007). Much shallower permafrost within Nizhnyaya Tunguska watershed could consequently constitute a less important barrier between surficial (suprapermafrost) and deep (subpermafrost) underground waters and hence induce less contrasted variations between winter and summer waters in Nizhnyaya Tunguska River.

The influence of these two parameters, lithology and permafrost depth, on the chemical water characteristics, can be better understood from the analysis of water samples collected along the 400km latitudinal profile of the Kochechum River in summer 2001. If the lithological nature of the outcropping rocks was the dominant factor controlling the geochemical differences between Kochechum and Nizhnyaya Tunguska rivers, then the Kochechum river waters should have relatively uniform chemical compositions along its course upstream the sampling site retained for the temporal variation study since it flows over homogeneous basalt and basaltic tuffs. However, as shown by the data of the 2001 sampling campaign, there is a clear downstream evolution of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (fig. 3.8). Moreover, $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagram shows that water samples collected throughout Kochechum watershed during summer 2001 present chemical characteristics scattered between Kulingdakan stream values and Kochechum River values. Water sampled in the North of the watershed (N 29, N 58) are closer to the surface-subsurface mixing trend defined by Kulingdakan samples whereas water samples from the Southern rivers of Kochechum watershed (N90, N60, N67) are closer to Kochechum waters and would therefore rather result from mixing between subsurface waters and deep waters. This evolution cannot be related to any lithological variations of the outcropping rocks, yet it can be explained by the presence or not of continuous permafrost under these different streams. The unfrozen zones within the permafrost (taliks) may be the consequence of the geothermal disturbance resulting from the presence of water bodies such as river channels (French, 2007, and reference therein), and the larger the water body, the more important the geothermal disturbance of the permafrost. In small rivers, this geothermal disturbance may not be important enough to connect suprapermafrost and subpermafrost waters. In the Kochechum watershed, the smaller streams located in the North of the region thus could be too small to provide unfrozen paths through the

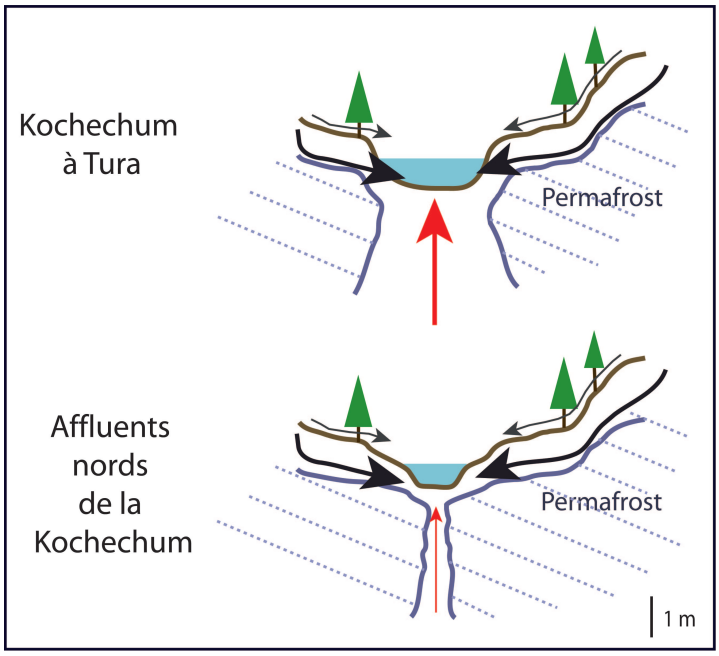


FIG. 3.10 – Schematic presentation of the influence of permafrost continuity on the relative proportions of deep and surface waters contributing to the river flux

permafrost, which increases its thickness towards the North and in the mountain plateau. Thus, the contribution of deep water to the river chemical flux would be far less important for Northern Rivers than it is for Kochechum River sampled at Tura (fig. 3.10). Finally, in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs Na/Sr mixing diagram, the extreme position in the mixing trend of the Kochechum sample from summer 2001 (N96) close to the subsurface pool may be explained by atypically unusual precipitations recorded this year (`www.r-arcticnet.sr.unh.edu`) that increased soil leaching and thus the contribution of the subsurface pool. To conclude, spatial and temporal geochemical variations in Kochechum River waters suggest the major role of the more or less continuous nature of the permafrost on the chemical budget of the river waters, by controlling the contribution of the deep underground water flux to the river waters. The thawing of the permafrost should therefore strongly modify geochemical characteristics of Siberian Rivers by changing the proportion of the deep subpermafrost water contribution to the global river flux.

3.5.3 U systematic

Compared to the two groups of elements discussed above (insoluble vs. soluble elements) U presents an atypical behaviour. Indeed, the temporal variations of U concentrations show the same pattern as soluble elements while dialysis experiments performed on spring waters demonstrate that more than 90% of U in spring water is transported by colloids, which is typical for insoluble elements. Such an apparent contradiction has to be related to the dual properties of uranium to be mobilized as a soluble species in surface waters under oxidizing conditions (notably carbonate and hydroxycarbonate complexes), but also to be transported under colloidal form by organic or inorganic colloids (see review in Chabaux et al., 2008). High U concentrations in Kochechum and Nizhnyaya Tunguska waters during winter imply a deep underground water input of U, most probably in the ionic form, although this point remains to be tested by further dialysis or ultrafiltration experiments. During the snow melt and to a lesser extent during the summer flood, uranium concentrations decrease while uranium flux significantly increases. Moreover, at the spring flood, there is a decrease of U activity ratios to the values typical for soil solutions or Kulingdakan brook waters. This trend suggests that a significant part of uranium transported by river waters during the flood periods originates from the OM-rich surface pools that render uranium in essentially colloidal form. Therefore, the specific behaviour of U in Kochechum river can be explained by a mixing scenario, similar to that proposed for soluble elements such as Sr, between deep underground water pool (most probably under dissolved form) and a surface U flux, which is, by contrast to other "soluble" elements, transported mainly under colloidal forms. A mixing scenario between a winter end-member and a Kulingdakan-type or a soil-solution type end-member is entirely consistent with the scattering of Kochechum data points in the ($^{234}U/^{238}U$) vs $^{87}Sr/^{86}Sr$ diagram (fig. 3.11) , even though the respective contribution of the two surface pools on U budget in Kochechum waters cannot be discriminated solely on the basis of isotopic data. However, taking into account the mean U and Sr values of Kochechum winter waters, a simple mass balance calculation clearly indicate that during spring and summer at least 80% of uranium originates from the surface end-members. Such a high contribution in U budget of surface horizons during spring and summer explains

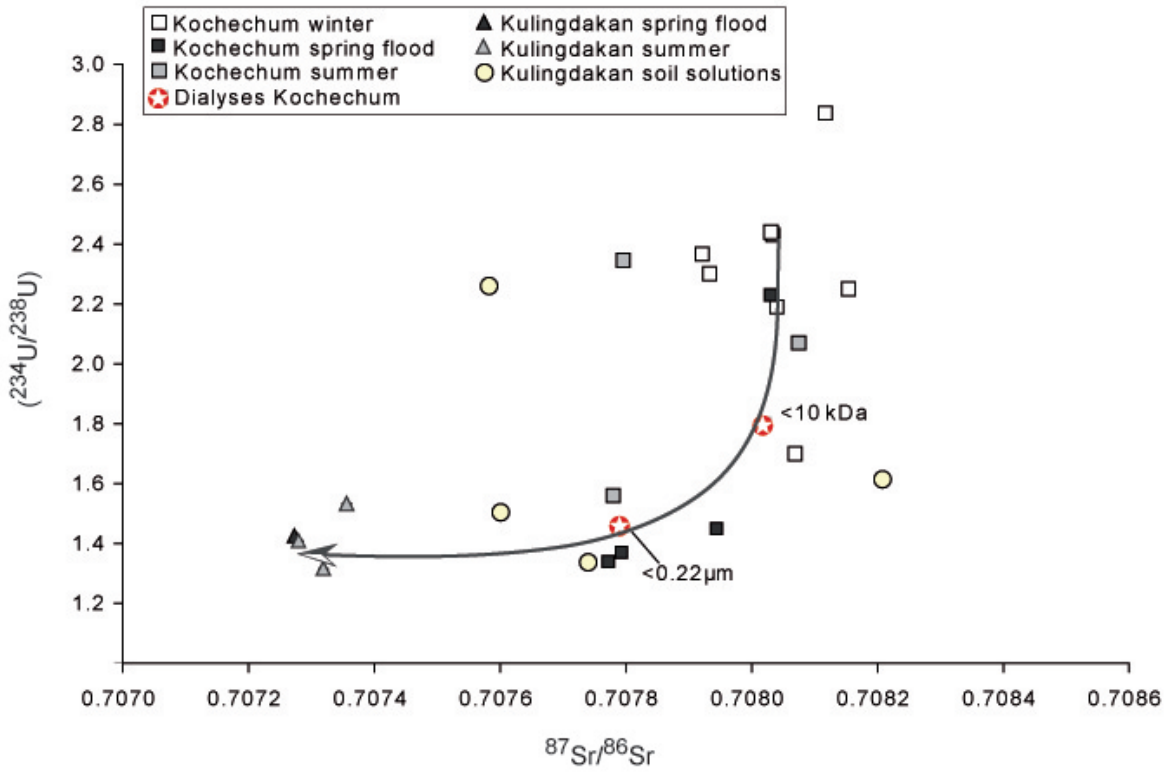


FIG. 3.11 – Uranium activity ratios and Sr isotopic ratios in Kochechumo River waters

why almost all water samples collected along the Kochechum course during summer 2001 present low and very similar U activity ratios whereas their Sr isotope ratios are much more variable. This is due to different relative contributions of deep waters and subsurface waters on respectively U and Sr budgets in Kochechum summer waters. Indeed, during summer, the deep waters can still contribute up to 80% of Sr budget in Kochechum waters whereas the contribution of deep waters to U budget at this period is less than 20%. The precise U-Sr characteristics of the deep water end-member affecting Kochechum and Nizhnyaya Tunguska river waters are however difficult to constrain at this stage ; they could be assimilated to U and Sr characteristics of winter waters, as implicitly done in the above mass balance calculation. Therefore, the deep end member would have different characteristics under Kochechum and Nizhnyaya Tunguska watersheds, which could be related, as for Sr isotope ratios, to the occurrence of deep lithologies different enough, for instance in their porosity characteristics, to produce different ^{234}U enrichments. Alternatively, the deep water flux could be assumed to have similar U-Sr characteristics (which would be in this case closer to those of the Nizhnyaya Tunguska River winter waters, the waters marked

by the highest U activity ratios and higher Sr isotope ratios). Such a scenario implies that Kochechum winter waters would contain a more important proportion of surface waters than Nizhnyaya Tunguska winter waters. A possible explanation for such an assumption would be, as already involved in 3.5.2, that the permafrost under Kochechum watershed is thicker and more continuous than under Nizhnyaya Tunguska watershed, which would reduce the deep water contribution. Deepwater analyses are required to decipher between these two scenarios, however this is out the scope of this study.

3.6 Conclusions

The results presented in this study on two Siberian rivers from a high latitude permafrost-dominated area make it possible to characterize the origin of geochemical fluxes carried by these rivers over their hydrological cycle.

Results on major and trace element concentrations together with those on Sr and U isotopic compositions as well as the results from dialysis experiments highlight the importance of colloidal transport in these rivers during flood periods. This transport accounts for the high mobilization of "insoluble" elements (Al, Fe, as well as Zr, Th, REE...) during the spring flood but also during the less intense summer flood periods. The data also show that the soluble element flux in these rivers is controlled by the contribution of two different water masses : (1) deep underground waters which feed large rivers predominantly during winter and which enters the rivers through unfrozen paths through the permafrost (taliks), and (2) a surface water flux which impacts the budget of soluble elements during spring flood and summer periods.

The variations of "insoluble element" concentrations during flood periods, and the comparison of large river data to the data obtained on a small watershed suggest a modification in the source of colloids over spring and summer periods. At the beginning of the spring flood, colloids mainly originate from the uppermost, organic-rich soil horizon, whereas later in summer, colloids rather come from deeper mineral soil horizons. Such a modification in the origin of the colloidal flux is most probably to be related to the increase of the depth of the active (unfrozen) layer from early spring to late summer. Similarly, the time variations

of "soluble element" concentrations and of Sr and U isotope ratios during flood periods imply that a surface flux due to leaching of shallow soil litter horizons at the beginning of the spring flood is being replaced by a sub-surface flux in the form of supra-permafrost flow within mineral soil horizons during summer.

Finally, the high spatial resolution study of Kochechum watershed reveals that the relative contributions of the surface water fluxes and underground water flux to the chemical budget of Siberian river waters is certainly controlled by the permafrost thickness and continuity under the watershed. The thawing of the permafrost should therefore result in major changes in Siberian River waters chemical compositions by affecting exchanges between deep underground waters and suprapermafrost waters.

Chapitre 4

Traçage des transferts chimiques eau-sol-plante dans les écosystèmes sibériens : apport des isotopes du calcium et du strontium

Ce chapitre présente les résultats de l'étude détaillée des variations isotopiques en strontium et en calcium dans les différents compartiments du bassin versant de la Kulingdakan, un affluent de la rivière Kochechum drainant le Plateau de Putorana. Le but de cette partie est d'identifier les sources majeures d'éléments à l'échelle de la parcelle et de tracer l'impact de la végétation sur la redistribution des éléments chimiques dans les sols et les eaux.
Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article qui sera soumis à publication prochainement.

Les résultats recueillis dans le cadre de la première partie de ce travail mettent en évidence l'importance des flux superficiels au moment des épisodes de crue. Toutefois, les rapports élémentaires disponibles ne nous permettent pas une caractérisation fine des facteurs à l'origine de ces flux à l'échelle de la parcelle. En particulier, l'influence exacte de la végétation reste mal contrainte dans le système. Or les rapports isotopiques du calcium sont connus pour être fractionnés par les processus biologiques et peuvent ainsi mettre en évidence le rôle de la végétation dans le cycle des éléments au sein d'un bassin versant (e.g. Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010). Le couplage des rapports isotopiques du Ca avec ceux du Sr permet, de plus, de distinguer les fractionnements biologiques du calcium des hétérogénéités isotopiques liées uniquement à la source des éléments. Les rapports isotopiques en strontium mesurés dans les différents compartiments du bassin versant expérimental de la Kulingdakan (eaux de rivière, solutions de sol, végétaux, basalte, sols, lessivages de sol) impliquent un apport atmosphérique significatif dans les horizons supérieurs des sols ; cette contribution atmosphérique est également observable dans une moindre mesure dans les horizons profonds au niveau de la phase échangeable. Or, on constate que, dans les sols exposés au Sud, les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés caractéristiques des apports atmosphériques sont corrélés à des $\delta^{44/40}Ca$ anormalement faibles dans les solutions de sol et dans la fraction échangeable. Dans ce bassin versant, seule la végétation fractionne significativement les isotopes du calcium et présente des $\delta^{44/40}Ca$ plus faibles que les autres réservoirs. Ces résultats indiquent que le Ca et le Sr présents dans la fraction échangeable du sol superficiel exposé au sud, et dont l'origine première est en grande partie atmosphérique, ont transité par la végétation avant d'être redistribués dans le sol suite à la décomposition de la matière organique. Ce recyclage par la végétation n'étant pas observé pour le sol exposé au Nord, qui présente une biomasse beaucoup moins importante et une dégradation de la matière organique plus lente, on peut suggérer que l'étude des variations isotopiques du calcium dans la fraction échangeable des sols représente un outil potentiel pour évaluer l'importance du recyclage par la végétation dans une région donnée et donc l'importance et l'activité du couvert végétal.

4.1 Introduction

Calcium is a major element which budget in continental ecosystems is significantly affected by vegetation uptake and calcium isotopic ratios have been proven to be good tracers of vegetation cycling. Indeed, if calcium isotopic fractionations have been observed during weathering in barren regions (e.g. Tipper et al., 2006; Ewing et al., 2008; Tipper et al., 2008), in forested ecosystems calcium cycling through vegetation appears to be the only significant fractionation process (Schmitt et al., 2003; Bullen et al., 2004; Page et al., 2008; Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010), with a preferential uptake of the lighter isotope by plant roots. If most studies focused on calcium fractionation processes under temperate or tropical climates (Wiegand et al., 2005; Page et al., 2008; Cenki-Tok et al., 2009), a first study on calcium behaviour under boreal climate has confirmed the fractionation of calcium isotopes between Ca soil pool and Ca vegetation pool, as well as within the vegetation, along the transpiration stream (Holmden and Bélanger, 2010). However, this study didn't consider an area with a substancial permafrost.

At the same time, Pokrovsky et al. (2005) and Bagard et al. (submitted) (Chap. 3) highlighted that, in boreal regions with a deep, continuous permafrost, the sources of the dissolved chemical fluxes in rivers are strongly dependent on the hydrological period and that spring and summer river waters are predominantly fed by surface waters marked by vegetation decomposition and basalt weathering. However, the specific processes which are behind these fluxes are still poorly characterized and, in particular, the precise influence of the vegetation remains an open question ; this issue is crucial in boreal areas all the more so as these regions present important undegraded stocks of organic matter that could be mobilized as a consequence of climatic changes, and affect the whole ecosystem (Oechel et al., 1993).

In this context, this study aims to investigate the geochemical behaviour and the isotopic fractionations of calcium in a forested boreal watershed with a deep and continuous permafrost, and to decipher whether calcium isotopic ratios may help to characterize the impact of vegetation on chemical fluxes at the watershed scale. This work also addresses the question of the tracability of vegetation impact in river dissolved fluxes at the regional

scale and the question of the recording of this impact in secondary precipitated phases. For that purpose, a combined study of strontium and calcium isotopic variations was carried out in a Siberian ecosystem. $\delta^{44/40}$Ca values were first measured in the dissolved load of the Kochechum river (Central Siberia) and compared to the results of a previous study that investigated the origin of Sr isotopic variations at the regional scale (Bagard et al., submitted) to evaluate the potential impact of vegetation on Ca isotopic signatures during the different periods of the hydrological year. Moreover, Sr and Ca isotopic compositions of the different compartments (stream waters, soil solutions, precipitations, rock, soils and soil leachate, vegetation) of a subwatershed of the Kochechum river, the Kulingdakan watershed, were determined. The primary sources of chemical elements in the ecosystem were investigated through the detailed study of $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations. $\delta^{44/40}$Ca results were then combined to Sr isotopic compositions, in order to distinguish isotopic variations resulting from intrinsic characteristics of the sources from those resulting from subsequent fractionnation processes due to vegetation cycling.

4.2 Sites and samples description

Kochechum river, a tributary of the Yenisey river, flows over Central Siberian flood basalts (Putorana Plateau) in an area covered by larch forest (fig.1.1) and characterized by a 200 to 400 m deep permafrost. Similarly to other boreal rivers, Kochechum river presents a contrasted hydrological cycle characterized by three major hydrological periods : a very low water period from October to May, a spring flood in May-June, and an intermediate high water period from June to the end of September. During this latter period, a smaller flood is usually observed in September as a consequence of the numerous storms. The sources of the dissolved chemical flux in the river are strongly dependant on the hydrological period and the river is predominantly fed by deep underground waters during winter and by surface waters marked by vegetation decomposition and basalt weathering during spring flood and summer periods (Bagard et al., submitted ; chap.3). However, the specific processes which are behind these fluxes are still poorly characterized. In order to investigate the relations between the river dissolved flux and chemical element dynamics within soils and vegetation,

Kochechum river water was regularly sampled over 2007, once every two months during winter and once to three times a month during spring and summer.

The Kulingdakan watershed is a small boreal watershed of 4100 ha within the drainage basin of Kochechum river, located 5 km North of Tura settlement (Prokushkin et al., 2006). The altitude of Kulingdakan watershed varies between 132 m at the outlet and 630 m at the highest elevation and mean annual air temperature is -9.5°C, with annual variations between -36°C in winter and 16°C in summer (Prokushkin et al., 2006). In summer, the permafrost surface melts and the unfrozen soil layer, called the active layer, reaches 40 to 80 cm on the North-facing slope and 80-110 cm on the South-facing slope. At these high latitudes, due to the low sun angles, North-facing slopes receive lesser solar variations than the southern ones, wich affects the vegetation developpement and the whole hydrological functioning of the soil (MacLean et al., 1999; Prokushkin et al., 2006). The mineralogical composition of Kulingdakan soils has been determined by Beaulieu (2008) ; these soils are very homogeneous and, exept for the shallowest organic horizon, no differences can be easily made between soil layers. The major phases at all depth and on both slopes are plagioclases (50%), pyroxene (35%) and olivine (15%), and a few quartz grain have been reported, mainly in the upper layer. Kulingdakan stream waters were sampled during spring floods and summers 2007. Interstitial soil solutions were collected within the Kulingdakan watershed in september 2007 and spring 2008 using zero tension lysimeters as described in Prokushkin et al. (2006). No samples were collected during winter when the river is completely frozen. Atmospheric precipitations in the form of snow were collected monthly during winter 2008. All collected waters were filtrated on the field using 0.22µm cellulose acetate filters and the aliquots for major cations, trace elements and isotopic analyses were acidified with concentrated HNO_3 to pH=1. Soils were sampled during summer 2004 at several depth within the active layer (0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, and 60-100 cm for the South-facing profile only), along two soil profiles located on opposite slopes (separated by the stream valley) of the watershed (4 soil samples on the North-facing slope and 5 soil samples on the South-facing slope). Vegetation was sampled in spring 2008 (litter, lichen, larch needles) and spring 2009 (larch tree). To complete this sample set, a

basalt sampled in summer 2001 along the course of the Kochechum river (Pokrovsky et al., 2005; Bagard et al., tted) was also analysed.

4.3 Analytical techniques

4.3.1 Leaching experiments

Leaching experiments were performed on crushed (<100µm) soil samples from the upper (0-10cm) and lower (40-60 for North slope and 60-100 cm for South slope) horizons of each profile. Three successive extractions were realized, with respectively 1N acetic acid, 1N chlorhydric acid and 1N nitric acid. According to Stille et al. (2009), the first step dissolves mainly carbonates and removes metals adsorbed on soil particles as outerspheric complexes, the second step dissolves remaining adsorbed trace metals and Fe-Mn oxides and hydroxides, and the third step attacks organic matter. However, it is relevant to note that the leachings were performed on crushed soils due to sample availability issues. Thus HCl and HNO_3 leachings may have started to attack mineral phases and the results of these leachates must be interpreted with care. One gram of each sample was leached and each step of the procedure consisted in a 15 minutes acid leaching with an acid volume of 15 mL. After Stille et al. (2009), each acid leachate was followed by three H_2O leachings of 10 minutes that were recovered and added to the previous acid leachate to avoid contaminations from one leachate to the next, all the more so as the residue and the leachable phase are theoretically defined because there is always a continuum between leachable and residual phases (Stille and Clauer, 1994; Steinmann and Stille, 1997, 2006). The leachings were performed at room temperature in polyethylene centrifuge tubes and the samples were continuously shaken during the leaching procedure. Each time, the resulting leachate was separated from the leached soil by a 15 minutes centrifugation at 4000 rpm.

4.3.2 Major and trace element concentrations and isotopic analyses

Major and trace element analyses were performed at LMTG (Toulouse, France), and

Sr and Ca isotopic analyses were performed at LHyGeS (Strasbourg, France). Major and trace elements were analyzed following the procedures described elsewhere (Pokrovsky et al., 2010b; Vasyukova et al., 2010).

For Sr isotopic analysis, water samples and soil leachates were evaporated in Teflon (PFA) beakers and, if the residue of water evaporation was too important to be dissolved in 2mL of concentrated HNO_3 to perform efficiently the chemical separation, it was digested following the procedure classically used in the laboratory that uses three acids (HNO_3, HCl and HF). Basalt and soils were crushed to $<$100µm particles and they were digested following a procedure involving HF, HNO_3 and $HClO_4$ (Granet et al., 2007; Pelt et al., 2008; **?**), whereas crushed vegetation samples were digested using HF, HNO_3 and H_2O_2. Sr was extracted through the classical procedures using SrSpec resin (e.g. Lahd Geagea et al., 2007) and isotopic ratios were determined by thermo-ionisation on a multi-collector VG-Sector mass spectrometer with an analytical error of $\pm$ 0.00002 ($2\sigma_{\text{mean}}$). NBS 987 standard was routinely measured and yielded $^{87}Sr/^{86}Sr = 0.71027 \pm 0.00002$ ($2\sigma_{\text{mean}}$, n=16) for the analysis period.

Calcium isotopic compositions were determined following the procedure developped in the laboratory by Schmitt et al. (2009). Water samples and soil leachates were evaporated in Teflon (PFA) beakers and digested with double-distilled HNO_3 and H_2O_2. Solid samples were digested following a similar procedure than that used for Sr isotopic analyses. A $^{42}Ca/^{43}Ca$ double spike was added to 5µg of Ca before the calcium purification that was perfromed through an high selectivity automated ionic chromatography on a Dionex® ICS300 device with high-capacity carboxylate-functionalized Column (Dionex® CS16). After Ca separation, samples were treated again with double-distilled HNO_3 and H_2O_2 to eliminate any organic impurity. Ca isotopic compositions were measured on a TRITON Thermofinnigan mass spectrometer and the collected data were reduced using the exponential fractionation law and the Newton-Raphson iteration technique to calculate $\delta^{44/40}Ca$ values. Ca isotopic compositions were then expressed as the permil deviation relative to the NIST SRM 915a standard solution :

$$\delta^{44/40}Ca = \left\{ \left(^{44}Ca/^{40}Ca\right)_{sample} / \left(^{44}Ca/^{40}Ca\right)_{SRM915a} - 1 \right\} \times 1000$$

The global external repeatability determined on standard solutions (NIST SRM 915a, seawater, CaF_2) and repeated sample measurements is 0.11 ‰ (2σ, n = 125). The accuracy of the measurements was tested by measuring three standard solutions and the results (SRM 915a : 0.02 ± 0.11 ‰ (2σ, n = 42), seawater : 1.77 ± 0.17‰ (2σ, n = 14) , CaF_2 : 1.47 ± 0.10 ‰ (2σ, n = 17)) are in good agreement with previously published values (e.g. Hippler et al., 2003).

4.4 Results

Major and trace element concentration data, for Kochechum river waters and for the different compartments of the Kulingdakan watershed, can be found in table 4.1, together with Sr and Ca isotopic compositions.

4.4.1 Isotopic ratios in river waters, stream waters, soils solutions and precipitations

Sr isotopic ratios in Kochechum river waters along year 2007 range from 0.70770 to 0.70808 (Bagard et al., submitted, chap. 3). The highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.70792 to 0.70718) are observed during winter and they significantly decrease (to 0.70770) during spring and september flood events (fig. 4.1). Ca isotopic compositions of Kochechum river waters do not show much variations along the hydrological year, however, $\delta^{44/40}Ca$ values of winter waters (0.57 ± 0.11‰, $2\sigma_{mean}$) are overall lower than spring and summer $\delta^{44/40}Ca$ values (0.77 ± 0.09 ‰, $2\sigma_{mean}$). Kulingdakan stream waters show similar $\delta^{44/40}Ca$ values than the latter (0.70 to 0.85 ‰), but lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios (from 0.70727 to 0.70736). $\delta^{44/40}Ca$ values of snow samples (0.73 and 0.78 ‰) are also in the same range than Kulingdakan stream waters and spring and summer Kochechum waters, highlighting the limited variations of Ca isotopic variations in surface waters. On the contrary, Sr isotopic ratios of these two snows (0.70485 and 0.70811) are very contrasted and encompass all the Sr isotopic variations observed in the sampled surface waters. Finally, soil solutions show contrasted isotopic compositions depending on the slope. North-facing slope soil solutions present si-

TAB. 4.1 – Major and trace element data and Sr and Ca isotopic compositions for Kochechum river waters and for the different compartments of Kulingdakan watershed

		Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Ti ppb	Rb ppb	Sr ppb	Ba ppb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{44/40}Ca$ ‰	2σ	N
Kochechumo river waters *													
	21/01/2007	59.17	32.92	0.55	4.72	0.13	0.42	611.90	3.81	0.70803	0.65	0.08	2
	21/03/2007	110.3	74.22	1.04	7.33	0.42	0.67	1297.93	8.63	0.70807	0.55	0.12	1
	26/05/2007	4.81	2.10	0.23	1.02	1.33	0.29	28.89	0.60	0.70794	0.78	0.16	1
	02/06/2007	3.84	1.13	0.15	1.00	1.55	0.14	15.51	0.75	0.70779	0.88	0.08	2
	05/06/2007	3.67	1.41	0.20	1.00		0.28	13.91	0.40	0.70772	0.70	0.12	1
	08/06/2007	3.95	1.46	0.15	1.07	1.15	0.15	17.86	0.62	0.70791			
	13/06/2007	4.24	1.79	0.11	1.06		0.12	17.95	0.29	0.70777	0.77	0.11	1
	20/06/2007	4.42	1.98	0.13	1.11	0.42	0.12	17.70	0.79	0.70772			
	30/06/2007	5.28	2.21	0.08	1.44	0.77	0.11	20.78	3.38	0.70770	0.83	0.17	1
	15/07/2007	8.65	4.42	0.13	1.84		0.15	39.25	0.44	0.70786	0.69	0.08	2
	20/07/2007	11.38	6.09	0.14	2.09	0.41	0.18	72.14	2.28	0.70808	0.78	0.11	1
	30/07/2007	8.35	4.35	0.12	2.00		0.13	41.38	0.52	0.70775	0.80	0.11	1
	20/09/2007	8.35	4.02	0.12	2.34	0.91	0.10	41.70	0.65	0.70780	0.74	0.11	1
	30/11/2007	12.88	6.90	0.19	1.09	0.30	0.23	127.70	1.33	0.70803	0.50	0.21	1
Kulingdakan watershed													
	Stream waters *												
	03/06/2007	3.17	0.90	0.09	0.82	7.99	0.31	14.77	1.33	0.70727	0.70	0.08	2
	25/06/2007	6.73	1.56	0.04	1.65	4.01	0.08	16.34	0.49	0.70732	0.80	0.15	1
	15/07/2007	7.71	2.19		2.00		0.11	19.13	0.34	0.70728	0.80	0.15	1
	20/07/2007	7.63	2.28		2.10		0.11	19.71	0.57	0.70733	0.85	0.11	1
	25/07/2007	7.94	2.34	0.08	2.07	2.96	0.10	19.60	0.39	0.70728	0.79	0.12	1
	30/07/2007	8.59	2.62		2.29		0.11	21.47	0.44	0.70729	0.76	0.24	1
	20/09/2007	6.59	3.19	0.10	2.47	2.61	0.11	23.93	0.46	0.70736			
	Soil solutions *												
North-facing slope	September 2007	3.88	0.39	0.60	1.20		0.54	12.60	1.38	0.70821	0.81	0.08	2
	June 2008	3.42	0.60	0.13	0.86	4.65	0.22	11.23	1.31	0.70774	0.81	0.12	1
South-facing slope	September 2007	4.64	0.12	2.50	1.49		3.59	34.80	10.46	0.70760	0.04	0.08	2
	June 2008	5.06	0.22	2.56	1.46	4.99	5.45	35.83	13.46	0.70758	0.24	0.11	1
	Snows *												
	Winter 2008	0.063	0.006	0.003	0.002	0.05	0.01	0.35	0.06	0.70485	0.73	0.11	1
	April 2009	0.545	0.540	0.300	0.083		0.35	2.95	1.86	0.70811	0.78	0.13	1
						Ti ppm	Rb ppm	Sr ppm	Ba ppm				
	Basalt **	50511	16320		37200	6670	7.55	180	91.7	0.70534	0.80	0.12	1
	Soils ***												
North-facing soil profile	0-10 cm	30544	8568	3153	17790	6709	14	181	141	0.70708			
	10-20cm	53806	12776	1772	25577	7894	6	203	112	0.70666			
	20-40 cm	53407	13019	2782	24749	7588	12	217	151	0.70615			
	40-60 cm	52148	14548	3904	24829	8381	13	193	188	0.70611			
South-facing soil profile	0-10 cm	30752	8015	3050	20598	7517	14	148	149	0.70694	0.76	0.13	1
	10-20cm	33000	9300	4501	20850	7600	17.8	192	180	0.70712			
	20-40 cm	35449	9755	4362	21002	6794	21	183	177	0.70718			
	40-60 cm	46523	10695	2468	22446	6523	9	186	115	0.70587			
	60-100 cm	56140	14063	3088	25656	7146	9	186	139	0.70565	0.85	0.11	1
Larch tree	Vegetation												
	Larch needles May 2010	629	2	31	160	1.24		3.05	1.00	0.70747	0.4	0.11	1
	Litter May 2009	5092	52	364	1292	28.71		4.88	1.52	0.70776	0.51	0.13	1
	Lichen May 2008	67	7	12	32	8.90		0.26	0.35	0.70698	0.42	0.13	1
	Bark	3725		684	460	23.93	4.53	36.9	22.5	0.70776	-1.09	0.14	1
	Branches (Ø ~ 1 cm)	782			125	3.18	1.48	9.11	4.30	0.70782	-0.76	0.17	1
	Roots (Ø ~ 1cm)	267			109		0.71	5.46	3.32	0.70776	-0.23	0.16	1
	Stem	246		313	94		1.55	4.81	2.35	0.70776	0.12	0.11	1
	Larch cone	227		572	142		5.12	2.57			-0.08	0.11	1
	Branches (Ø < 4 mm)	4940		696	468	9.28	4.12	42.9	17.1	0.70781	-0.45	0.11	1
	Roots (Ø < 2mm)	1338		327	522	35.97	2.73	13.51	8.18	0.70771	-0.05	0.16	1

* Concentration and Sr isotopic data from Bagard et al. (submitted)
** Concentration data from Pokrovsky et al. (2006)
*** Concentration and Sr isotopic data from Viers (Pers. Com.)
**** Number of analyses for Ca isotopic compositions

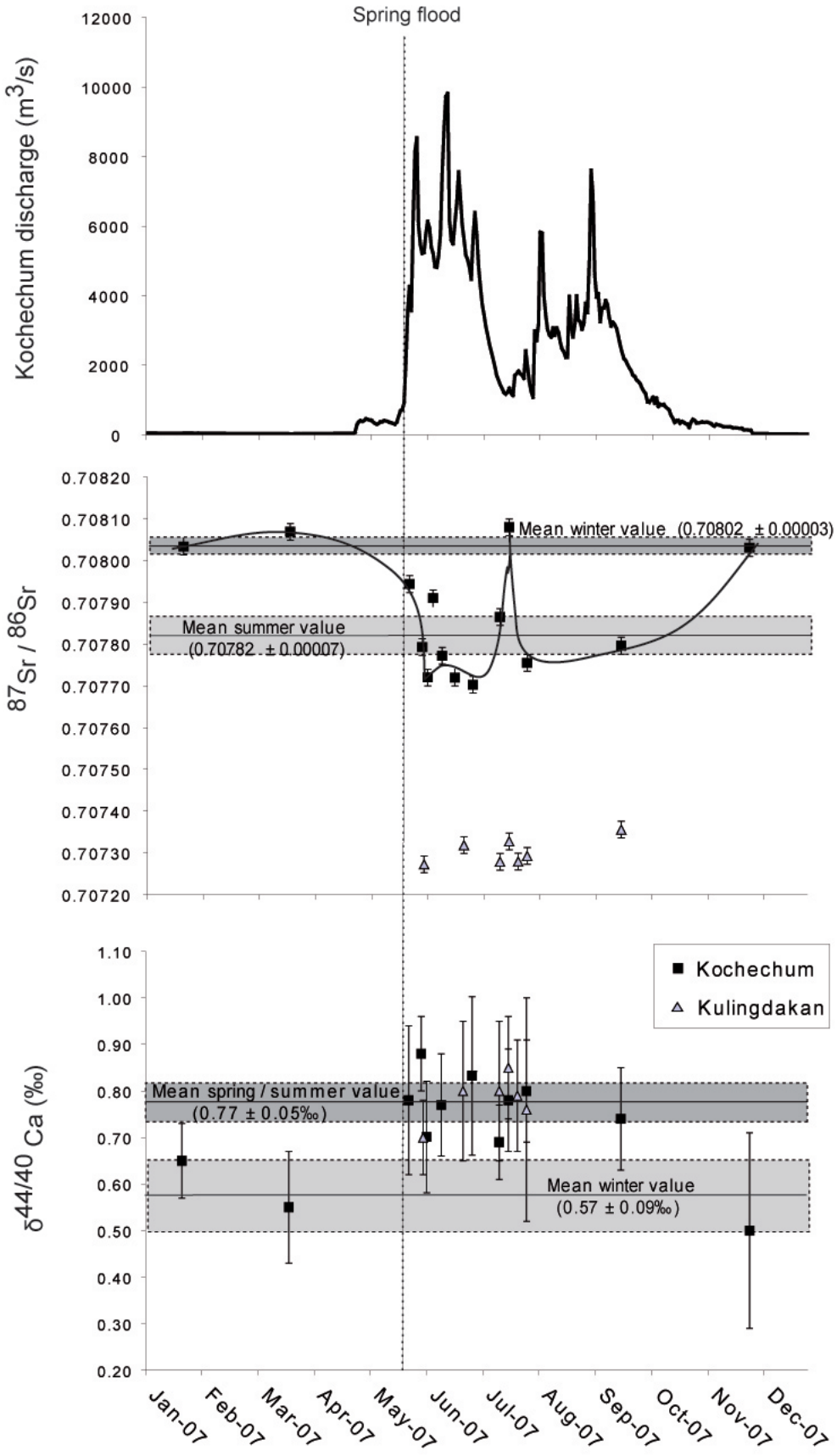


FIG. 4.1 – Ca and Sr isotopic compositions of Kochechum river waters and Kulingdakan stream waters along year 2007

milar $\delta^{44/40}$Ca than the other surface waters whereas South-facing slope soil solutions show lower $\delta^{44/40}$Ca values (0.04 ± 0.08 and 0.25 ± 0.12 ‰).^{87}Sr/^{86}Sr ratios measured in soil solutions are, for their part, in the same range than Kochechum river waters for both slopes (0.70758 to 0.70821).

4.4.2 Isotopic ratios in basalt and soils

The sampled basaltic rock presents one of the lowest ^{87}Sr/^{86}Sr ratio measured in the region (0.7053435). Kulingdakan soils show intermediate ^{87}Sr/^{86}Sr values between this basalt sample and Kulingdakan stream water values (from 0.70565 to 0.70717), with an overall increase from the deepest soil horizons to the shallowest soil horizons, observable on both soil profiles. Only a small inversion in this trend can be observed in the South-facing soil profile between 20-40 cm and 0-10 cm soil layers. $\delta^{44/40}$Ca values of basalt and soils are very homogeneous and in the same range than Kulingdakan stream waters values (~0.80‰).

4.4.3 Isotopic ratios in the vegetation

Unlike soils and surface waters, vegetation show little variation in Sr isotopic compositions (values from 0.70770 to 0.70778, similar to the shallowest soil values), but significant differences in their calcium isotopic compositions can be observed. All vegetation samples are enriched in the lighter isotope ; lichen, litter and larch needles present similar $\delta^{44/40}$Ca values (0.40 ± 0.12 to 0.51 ± 0.13 ‰), slightly lower than Kulingdakan stream waters, whereas the different parts of the larch tree show a wide range of lower $\delta^{44/40}$Ca values (from -1.09 ± 0.14 to 0.12 ± 0.11 ‰). The heaviest $\delta^{44/40}$Ca value in the larch is measured in the stem wood (0.12 ± 0.12 ‰) and the lightest isotopic compositions are measured in the bark (-1.09 ± 0.14 ‰). Roots (-0.05 ± 0.16 ‰ and -0.23 ± 0.16 ‰) and branches (-0.45 ± 0.12 ‰ and -0.76 ± 0.17 ‰) show intermediate $\delta^{44/40}$Ca values.

4.4.4 Elemental concentrations and isotopic ratios in leaching experiments

The soil mass fractions of Ca and Sr leached at each step of the leaching procedure are reported in table 4.2, as well as the Sr and Ca isotopic compositions of the leachates. The higher amounts of Sr and Ca are measured in acetic acid leachates and the relative quantity of released Ca and Sr decreases in HCl and HNO_3 leachates. When comparing the different acetic acid leachates, it appears that the highest quantity of strontium, relatively to the mass of the leached soil sample, is leached from the 40-60 cm horizon of the North-facing profile. The smallest amount of strontium is leached from the 60-100 cm horizon of the South-facing profile and surface horizons from both profiles release intermediate and similar amounts of Sr. In both profiles, more calcium is leached from surface layers than from deep layers. Overall, higher amounts of Ca are measured in North-facing soil leachates.Almost all soil leachates present higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ values (> 0.70700) than the corresponding soil and, for each soil sample, the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ value is measured in the acetic acid leachate. Moreover, within each soil profile, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios measured in acetic acid leachates are higher for the deepest soil horizon and reach values as high as 0.70825 (40-60 cm layer, North-facing profile) and 0.70803 (60-100 cm layer, South-facing profile). Only HCl and HNO_3 leachates of the 60-100cm layer of the South-facing soil present astonishingly low $^{87}Sr/^{86}Sr$ values (respectively 0.70669 and 0.70504). Ca isotopic compositions of soil leachates are scattered between soil values and vegetation values. The highest $\delta^{44/40}Ca$ values ($\sim$ 0.90 ‰) are mesured in acetic acid and HNO_3 leachates of the deep layers of the two soil profiles (40-60 cm and 60-100 cm), whereas all leachates of the surface layer of the South-facing profile present low $\delta^{44/40}Ca$ similar to those of larch needles, lichen and litter ($\sim$ 0.40 ‰). HCl leachates of the 0-10 cm layer of the North-facing profile and of the 60-100 cm layer of the South-facing profile also present these low $\delta^{44/40}Ca$ values.

	% of the total soil Ca in the leachate	% of the total soil Sr in the leachate	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\delta^{44/40}Ca$ ‰	2σ	N *
Acetic acid leachates						
S 0-10 cm	13.4	18.3	0.70761	0.38	0.08	2
S 60-100 cm	5.5	10.6	0.70803	0.97	0.08	2
N 0-10 cm	11.1	14.3	0.70802	0.64	0.08	2
N 40-60 cm	7.6	13.8	0.70825	0.95	0.11	1
Chlorhydric acid leachates						
S 0-10 cm	7.4	13.8	0.70755	0.35	0.08	2
S 60-100 cm	5.0	6.0	0.70669	0.40	0.08	2
N 0-10 cm	3.9	13.3	0.70770	0.40	0.11	1
N 40-60 cm	3.6	13.1	0.70758	0.63	0.12	1
Nitric acid leachates						
S 0-10 cm	0.5	1.9	0.70753	0.46	0.11	1
S 60-100 cm	1.2	1.6	0.70504	0.91	0.11	1
N 0-10 cm	0.6	3.6	0.70736	0.68	0.11	1
N 40-60 cm	1.0	3.4	0.70694	0.91	0.11	1

* Number of analyses for Ca isotopic compositions

TAB. 4.2 – % of Ca and Sr removed with each leaching and calcium and strontium isotopic compositions of the leachates (N or S identification in the sample name stand respectively for North- and South-facing profiles; it is followed by the depth range of the soil layer which was sampled)

4.5 Discussion

4.5.1 Ca isotopic compositions in river dissolved load at the regional scale

Important Sr isotopic variations are reported in Kocehchum river waters over the hydrological year. Bagard et al. (submitted) (Chap. 3) proposed that $^{87}Sr/^{86}Sr$ variations in Kochechum river waters reflect variations in the main source of chemical dissolved Sr along the hydrological year, with a predominant deep undergound Sr flux in winter and a shallower (suprapermafrost) Sr flux as the main contributor to the river spring and summer riverine strontium. Even if calcium isotopic compositions are less contrasted over the hydrological year, a slight difference can be observed between winter waters, enriched in ^{40}Ca ($\delta^{44/40}$Ca $= 0.57 \pm 0.11$ ‰) and spring/summer waters, relatively enriched in ^{44}Ca ($\delta^{44/40}$Ca $= 0.77 \pm 0.091$ ‰) (fig. 4.1). Such a difference could results either from (a) secondary fractionnation processes affecting riverine calcium and resulting from ionic exchanges (e.g. Ca-for-Na ion-exchange on mineral surfaces within the riverbed and calcite precipitation in the highly concentrated winter waters or vegetation uptake of calcium,

either from (b) primary differences in the calcium isotopic composition of the source of the dissolved calcium.

Kochechum low winter waters present highly concentrated waters ([Ca]>100 ppm), whereas spring flood waters present low calcium concentrations ([Ca]<5ppm). Thus, it is likely that ionic exchanges or calcite precipitation processes would be more important in winter waters. Reported calcium isotope fractionations resulting from ionic exchanges or calcite precipitation enrich the residual water in the heavier isotope, and thus increase its $\delta^{44/40}$Ca (Lemarchand et al., 2004; Gussone et al., 2005; Jacobson and Holmden, 2008) ; as winter waters present lower $\delta^{44/40}$Ca than spring and summer waters, that is the opposite evolution than that expected in this context, it is unlikely that these processes control the observed annual Ca isotopic variations in Kochechum river waters. These $\delta^{44/40}$Ca variations could also be related to biological activity during the unfrozen period, however, the vegetation, by preferentially removing the lighter isotope (Schmitt et al., 2003; Bullen et al., 2004; Page et al., 2008; Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010), usually increases the $\delta^{44/40}$Ca of the residual water and this processes could be coherent with higher $\delta^{44/40}$Ca values in spring and summer waters influenced by the plant cover (Pokrovsky et al., 2005; Bagard et al., tted). However, spring waters are mostly composed of melted snow that leaches decomposing organic matter. Thus, this melting snow should rather be enriched in the lighter isotope. Moreover, Kulingdakan stream waters, that are representative for the waters that feed Kochechum river during spring and summer (Bagard et al, submitted ; chap. 3), present $\delta^{44/40}$Ca similar to those of the basalt and basaltic soils that underlain the watershed and do not show significant $\delta^{44/40}$Ca variations between floods and low flow periods, even though the impact of the vegetation should be different (Bagard et al, submitted ; chap. 3). Consequently, vegetation do not appear to impact significantly riverine calcium isotopic composition and $\delta^{44/40}$Ca.

Finally, even if no clear correlation can be made between Ca and Sr isotopic compositions, the two same time-periods stand out : the overall low $^{87}Sr/^{86}Sr$ spring/summer ratios match the high $\delta^{44/40}$Ca, and inversely in winter (fig. 4.1). As these strontium isotopic variations mainly reflect source variations, this suggests that $\delta^{44/40}$Ca temporal variations are

significantly influenced by $\delta^{44/40}$Ca differences in the calcium source. High spring/summer $\delta^{44/40}$Ca similar to soil and basalt could reflect the weathering of the latter, whereas low $\delta^{44/40}$Ca of Kochechum winter waters would be related to the calcium isotopic signature of subpermafrost waters hosted in sedimentary rocks underneath basaltic floods (Alexeev et al., 2007). This hypothesis is coherent with some low $\delta^{44/40}$Ca already reported in the literature for evaporite rocks (e.g. Russell et al., 1978; Jacobson and Holmden, 2008), and with the presence of old potassium salts within these evaporitic rocks (Petrychenko et al., 2005) that may have light $\delta^{44/40}$Ca due to the radioactive decay of ^{40}K to ^{40}Ca. Thus, we propose that annual $\delta^{44/40}$Ca variations in Kochechum river are related to a deep water input predominant in winter. Deciphering the origin of the calcium isotopic signature of this deep pool requires however further investigations, and in particular requires to carry out supplementary analyses of underground waters and river bedload.

4.5.2 Isotopic variations at the watershed scale : impact of atmospheric inputs and vegetation cycling

Sources of chemical elements in the soil-water-plant system infered from major and trace elements and Sr isotopic ratios

Basalt weathering

The main range of strontium isotopic variations in the watershed is oberved within soil profiles with ^{87}Sr/^{86}Sr ratios overall increasing from the deepest soil layer to the shallowest soil layer (tab. 4.1, fig. 4.2). ^{87}Sr/^{86}Sr variations in soils have already been explained by preferential weathering of minerals (e.g. Bain and Bacon, 1994; Blum and Erel, 1997; Aubert et al., 2001; Clow et al., 1997), however no correlation can be observed between the evolution of Sr isotopic compositions with depth and the evolution of chemical ratios of mineral-forming elements. In Kulingdakan soils, the major mineral primary phases are plagioclase, olivine and pyroxene (Viers, pers. com.). According to the classical view concerning the susceptibily of minerals to weathering (Langmuir, 1997), olivine is the most weatherable of the three minerals, followed by pyroxene and finally plagioclase. As Rb shows

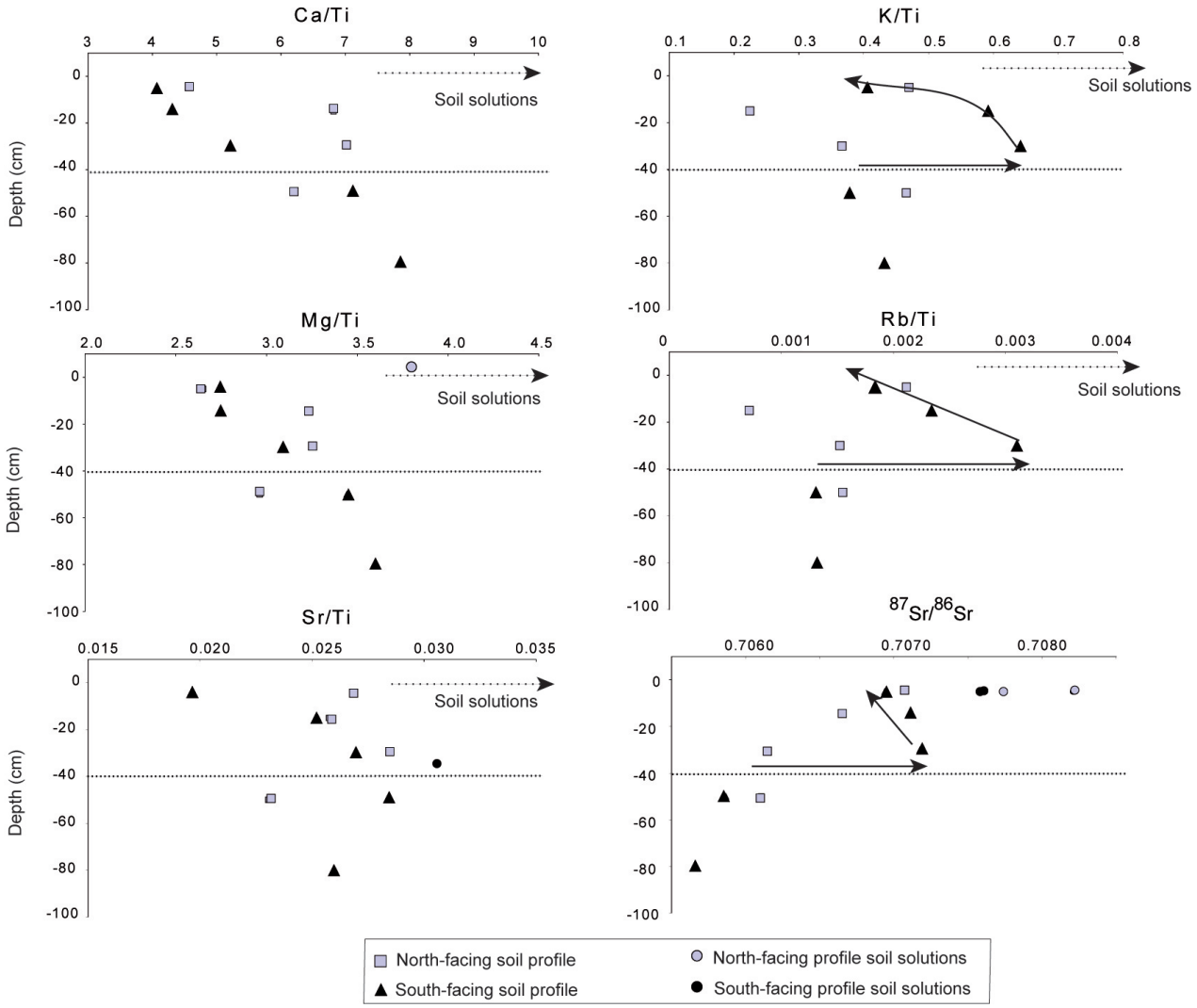


FIG. 4.2 – Evolution of Sr isotopic composition and selected major and trace elements with depth

higher enrichments, relative to Sr, in olivine than in pyroxene, and in pyroxene than in plagioclase (White, 2001 and references therein), Sr isotopic ratios in these minerals should come in the following order : $^{87}Sr/^{86}Sr_{olivine} > ^{87}Sr/^{86}Sr_{pyroxene} > ^{87}Sr/^{86}Sr_{plagioclase}$. Thus, the weathering of the major minerals the most susceptible to weathering, that is olivine and pyroxene, should preferentially remove a radiogenic fraction and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of the resulting soil should decrease towards the surface. As the opposite evolution is observed, this process may not be the one controlling the main Sr isotopic evolution in these soils. This is supported by the fact that no simple correlation between $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in soils and concentrations of soluble elements found in mafic minerals (Mg, Ca) can be observed (fig. 4.2).

The preferential leaching of basaltic glass or minor phases could also be alternatively conceivable but this is unlikely considering the characteristics of the basalt. When calculating the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ of the basalt when it was emplaced 250 My ago, from the actual $^{87}Sr/^{86}Sr$ value of 0,70534 , the obtained value is of 0.70391. By using this value as the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ of basaltic minerals to calculate the theoretical $^{87}Sr/^{86}Sr$ evolution of common mineral phases in a tholeiitic basalt with time (Rb and Sr concentrations of minerals from Griffin and Rama Murthy 1969), the highest values reached by the most radiogenic minerals after 250 My do not exceed 0,70600. Thus, even if the most radiogenic phases were left in soils, they would hardly explain total soil $^{87}Sr/^{86}Sr$ value of 0,707 in surface horizons. Moreover, if a phase with a low $^{87}Sr/^{86}Sr$ value was weathered, this low $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature should be found either in soil solutions or stream waters, or even a soil horizon as a consequence of element redistribution. Yet, low $^{87}Sr/^{86}Sr$ are nowhere to be sampled in the watershed and no $^{87}Sr/^{86}Sr$ value lower than that of the basalt is measured. Finally, if a preferential weathering of some mineral phases may influence $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in soils, it does not explain the major differences in $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios between the bottom and the top of the profiles ; an other source of radiogenic Sr has to be involved.

Atmospheric inputs and vegetation impact on soil dynamics

When considering the distribution of major and trace element in soils relatively to their occurence in the basalt (Annex 3, fig. 4.3), strong enrichments in Pb, Cr, Cs can be

observed in soil layers, in particular in surface layers. The presence of these metals in the environment are known to be related to human activities (industrial and traffic sources), contained in atmospheric pollution and carried over long distances by atmospheric dusts (e.g. Yongming et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2007; Geagea et al., 2008; Kaspari et al., 2009; Landre et al., 2010). This suggests the existence of significant atmospheric inputs in the region that could possibly affect Sr isotopic composition as already proposed for other watersheds by several authors (e.g. Dia et al., 2006; Chadwick et al., 2009; Pett-Ridge et al., 2009). In particular, a long distance impact of radiogenic dusts from Central Asia (e.g. Biscaye et al., 1997; Kanayama et al., 2002; Honda et al., 2004; Chen et al., 2007; Uno et al., 2009) could be proposed. If no atmospheric dusts were sampled in the Kulingdakan watershed, one of the two analysed snow sample shows a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio high enough (0.70811) to represent the missing source of radiogenic Sr, strengthening the atmospheric input hypothesis for high Sr isotopic ratios in the shallowest soil layers. The other snow sample presents, on the contrary, a very low $^{87}Sr/^{86}Sr$ value (0.70485) ; this heterogeneity within snow samples could be explained by variations of Sr and Ca isotopic atmospheric inputs over time, as it has already been observed in another context for instance by Schmitt and Stille (2005). This is all the more likely so as the wind circulations in the Kulingdakan region are chaotic as it is located at the boundary between the Polar cell and the Ferrel cell. It can also be proposed that the less radiogenic snow, that presents a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio similar to the Sr isotopic signature of the basalt, has been contaminated by local basaltic dust during the sampling.

Another clue for the atmospheric origin of radiogenic strontium within the watershed can be found in the results of leaching experiments. Indeed, the highest Sr isotopic values, similar to that of the most radiogenic snow, can be found in the leachates, in particular in acetic acid leachates (tab. 4.2) ; it is comprehensible that if there are significant inputs of dissolved atmospheric Sr, an important part of this Sr will be present in the easily leachable fraction and not in primary mineral structures. This behaviour has already been reported by Chadwick et al. (2009) for several Hawaian basaltic soils where Sr isotopic composition of NH_4Ac soil leachates largely reflects the atmospheric deposition of marine aerosols.

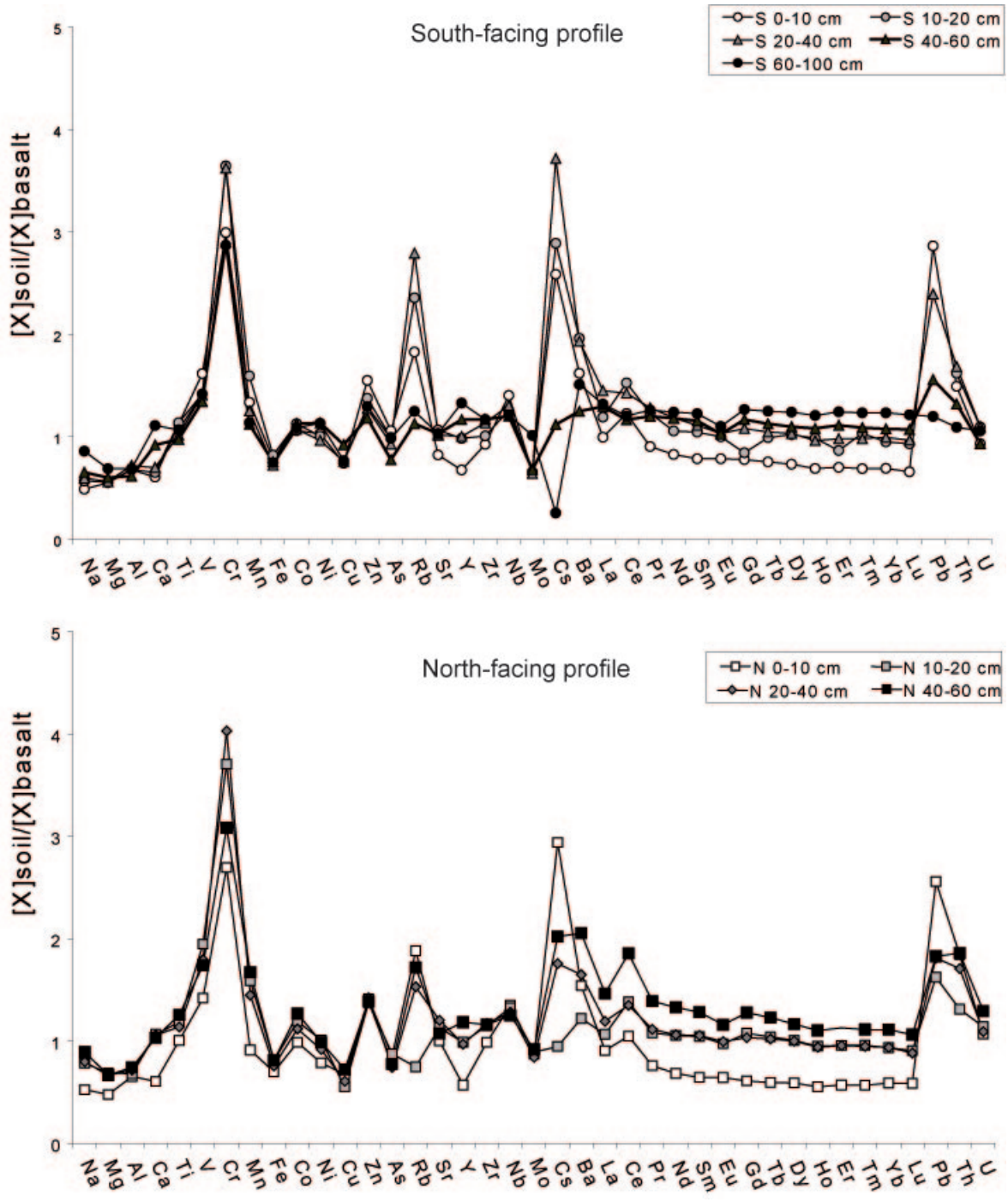


FIG. 4.3 – Major and trace element concentration patterns in South-facing and North-facing soil profiles normalized to the concentrations in the basalt

	% of radiogenic Sr in the total soil	% of radiogenic Sr relatively to the total soil in Ac leachate	% of radiogenic Sr relatively to the total soil in HCl leachate	% of radiogenic Sr relatively to the total soil in HNO3 leachate
S 0-10	55	14	10	1.4
S 60-100	11	10	3	0.0
N0-10	60	13	11	2.5
N40-60	26	14	10	1.9

TAB. 4.3 – Mass fraction of the radiogenic input contribution in the bulk soils and in the leachates
The mass balance calculation use basalt Sr isotopic value (0.70534) as the weathering end-member and the highest Sr isotopic ratio measured within the watershed as the radiogenic input end-member. N or S identification in the sample name stand respectively for North and South-facing profile ; it is followed by the depth range of the soil layer which was sampled

Table 4.3 presents the mass fraction of strontium coming from a radiogenic input that would be required in the upper and lower soil layers, and in the leachates of these soils, to get the actual value of the bulk soil or of the leachate from an initial value similar to that of the basalt. This percentage was estimated by a simple isotopic mass balance calculation between basaltic and exterior radiogenic Sr ; the basalt value (0.70534) was used as the end-member value for the rock-derived strontium whereas the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio measured in the watershed (0.70825, Ac leachate in North-facing profile) was used as a first approximation of Sr isotopic composition of the radiogenic input. This value is however only a minimum value for this end-member, as it may already be a mixing between exterior radiogenic Sr and basaltic Sr. Thus, all the calculated percentage reflect maximum values. The results show that in the deepest layers (60-100 cm for the South-facing profile and 40-60 cm for the North-facing profile), the radiogenic contribution required is similar to the percentage of radiogenic Sr in the combined leachates, and thus, in the deepest layers all the radiogenic Sr is present in the leachable phases, predominantly in the acetic acid leachable phase. This supports the fact that the radiogenic source of Sr is not in the structure of the primary minerals but consist in an allochtonous contribution. In surface horizons (0-10 cm), a more important amount of radiogenic strontium is needed than that present in leachable

phases. This can be explained by the deposit on soil surface of atmospheric dusts or organic matter resistant to the leaching but still with a high $^{87}Sr/^{86}Sr$ value. These dusts would accumulate in the top horizon but would not reach lower soil layers contrarily to dissolved Sr inputs that would be leach through the whole profile and end-up in the exchangeable phase.

In detail, Sr isotopic ratios are consistently higher in North-facing soil leachates than in South-facing soil leachates ; this systematic difference is important for HCl and HNO_3 leachates, a little less emphasized but coherent for acetic acid leachates. This can be interpreted as a more intense redistribution of atmospheric strontium within the North-facing profile, as a consequence of the more important runoff previously observed in this profile (Prokushkin et al., 2006). This could also reflect a more important contribution of the basaltic strontium in the leachates due to weathering enhancement by the vegetation (e.g. Moulton et al., 2000; Meheruna and Akagi, 2006; Egli et al., 2008; Phillips et al., 2008).

The high $^{87}Sr/^{86}Sr$ values measured in the vegetation can be explained easily, as roots will preferentially take up Sr in the more easily available pool, the exchangeable fraction, that presents high Sr isotopic ratios due to the important atmospheric contribution. Thus, the vegetation will affect the redistribution of the radiogenic input of Sr in the watershed. When looking closely at Sr isotopic evolution within South-facing soil profile (fig. 4.2), an important gap can be observed between Sr isotopic ratios in 40-60 cm layer and 20-40 cm layer. Moreover, the evolution of Sr isotopic ratios in soil layers changes between the two deepest layers (increase of $^{87}Sr/^{86}Sr$ towards the surface) and the three shallowest (decrease of $^{87}Sr/^{86}Sr$ towards the surface), suggesting a different dynamics of upper soil layers. Thus, South-facing profile appears to be composed of two systems. This dichotomy between the upper and lower soil layers can be also observed in the evolution with depth of chemical element concentrations normalized to Ti (a traditionally immobile element during soil weathering which concentration do not change between the horizons of Kulingdakan soil profiles) of some major (K) and trace (Rb) elements (fig. 4.2). Besides, a clear correlation of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and K/Ti, Rb/Ti can be observed in the upper part of the profile, the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values corresponding to the highest K/Ti and Rb/Ti values. These

elements are classically associated to the vegetation as they are essential nutrients for plants (e.g. Murphy et al., 1955; Cline and Hungate, 1960; Tyler, 1983; Baligar, 1985; Kosla et al., 2002; Malek, 2010) and are indeed preferentially uptaken by larch trees in the Kulingdakan watershed (Beaulieu, 2008) . If a decrease of these elements was observed in surface horizons, this would suggest an important uptake of these elements by plants. As an increase of these element concentrations is observed in surface horizons (fig. 4.2), the major process affecting these concentrations in upper soils is most probably the release of chemical elements by the degrading organic matter, that has been proved to be a significant process (e.g. Chaudhuri et al., 2007), rather than root uptake ; the evolution of chemical element concentrations suggest that this impact of the degrading litter in the South-facing profile is significant up to the 20-40 cm soil layer. The second order decrease of K/Ti, Rb/Ti and Ba/Ti values from 20-40 cm layer to 0-10 cm layer can be explained by a more intense leaching in soil surface layers than in deeper layers that exports preferentially chemical elements present in the exchangeable pool, in particular elements released by the degradation of organic matter. As vegetation-impacted elements and radiogenic Sr follow the same distribution pathways in the upper part of the South-facing profile, this suggests that the distribution in the upper part of the profile of the radiogenic Sr, originally coming from an atmospheric source, is mainly controlled by its cycling through the vegetation and by subsequent Sr release by the degradation of the litter.

In the North-facing soil profile, major and trace element related to the vegetation show a concentration increase, comparatively to the underlying soil layer, only in the very upper organic soil layer underneath the litter, making a clear difference between the two profiles. Thus, in this soil, the distribution pattern of radiogenic Sr is essentially to be related to the leaching through the profile of the Sr from surface atmospheric inputs. The sparsity of the vegetation, the importance of the degradation of organic matter, and the runoff intensity appear to play a crucial role in element distribution within these two soil profiles, rather than chemical weathering processes, and lead to significant differences between soil profile presenting different exposures.

Calcium isotopic fractionations within the watershed

$\delta^{44/40}$Ca signatures are overall very homogeneous in all the compartments of the watershed (soils, rock, stream waters, precipitations) ; only the vegetation stands out and presents a wide range of lower values, with notably $\delta^{44/40}$Ca variations within a single tree (tab. 4.1, fig. 4.4). Thus, the activity of the vegetation appears to be the only significant process that fractionnates significantly calcium isotopes within the Kulingdakan watershed.

Important $\delta^{44/40}$Ca variations are observed between the different parts of the sampled larch tree. No significant Sr isotopic variations are observed though, supporting the hypothesis that Ca isotopic variations reflect only biological isotopic fractionation within the tree and not variations of the nutrient source. As already reported in other contexts by (Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010), a first calcium isotopic fractionation can be observed between the solution where roots draw nutrients from the soil, and roots themselves, with a preferential uptake of the lighter isotope since root $\delta^{44/40}$Ca are lighter than soil and atmospheric pools. Thus $\delta^{44/40}$Ca in roots present lower values than soil solutions. Then, another calcium isotopic evolution is observed in the tree organs. From the roots, a re-enrichment in the heavy isotope is observed along the transpiration stream. This evolution is similar to that already observed in trees from other watersheds (Cenki-Tok et al., 2009; Holmden and Bélanger, 2010), as well as in plants grown through hydroponic cultures (Cobert et al., 2010) and has been explained by fractionation processes between sap and storage organs : when these organs are built up, they are enriched in ^{40}Ca. These authors observe that, for the French bean in hydroponic culture conditions, the residual sap is not affected by this uptake, however our data, namely the stem heavier than roots, suggest that, at a tree scale, the accumulation of ^{40}Ca would be significant enough regarding to the sap flux to leave the residual sap circulating in transfer organs (such as the stem or the needles) enriched in ^{44}Ca. Here, bark, branches and seeds constitute accumulation organs and are enriched in ^{40}Ca relatively to the sap that feeds them as illustrated in figure 4.5.

If this evolution is overall coherent with previously published data, the very light Ca isotopic signature of branches makes a difference with the results obtained by Cenki-Tok

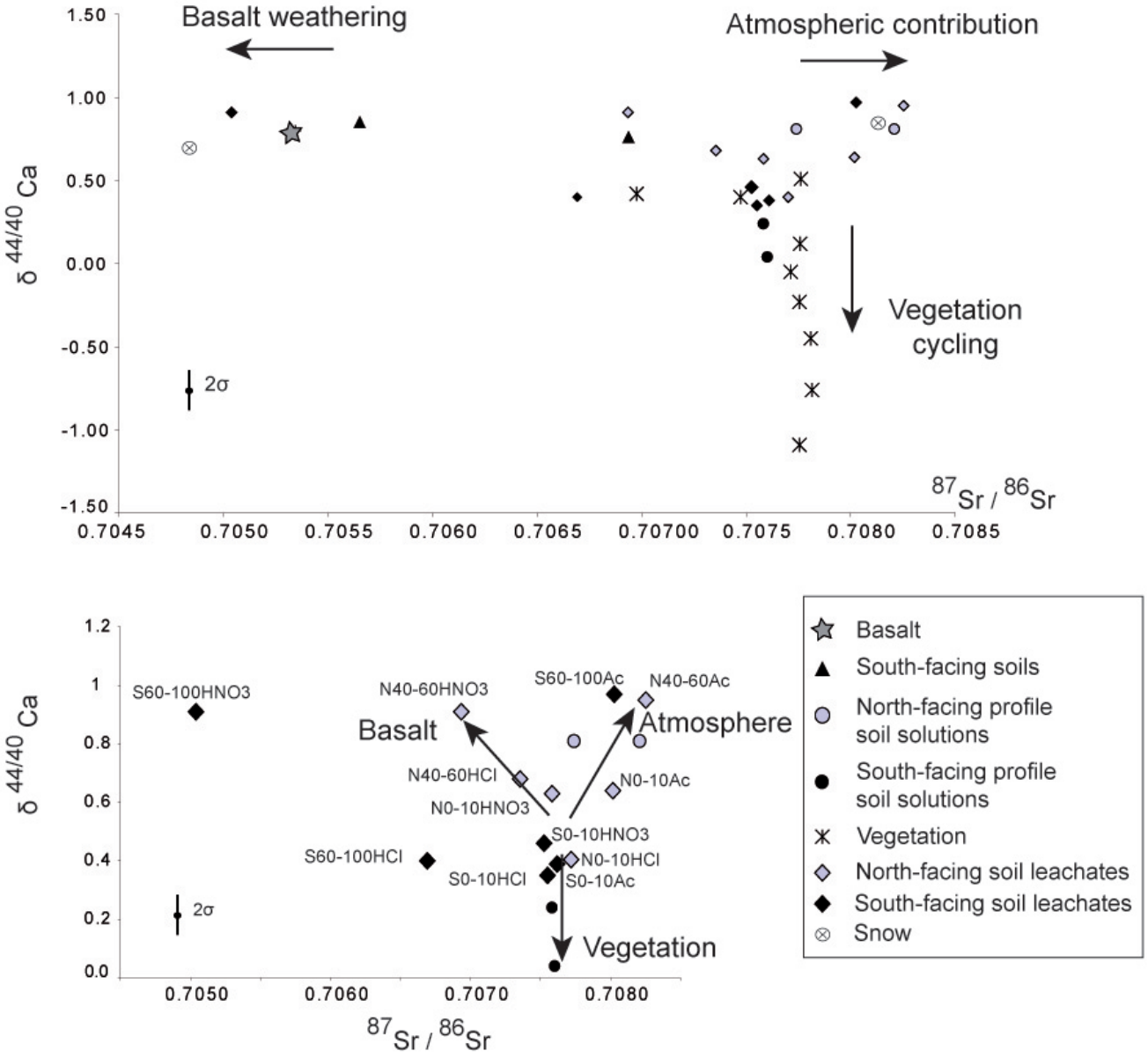


FIG. 4.4 – $\delta^{44/40}$Ca vs ^{87}Sr/^{86}Sr signatures of the different compartments of Kulingdakan watershed

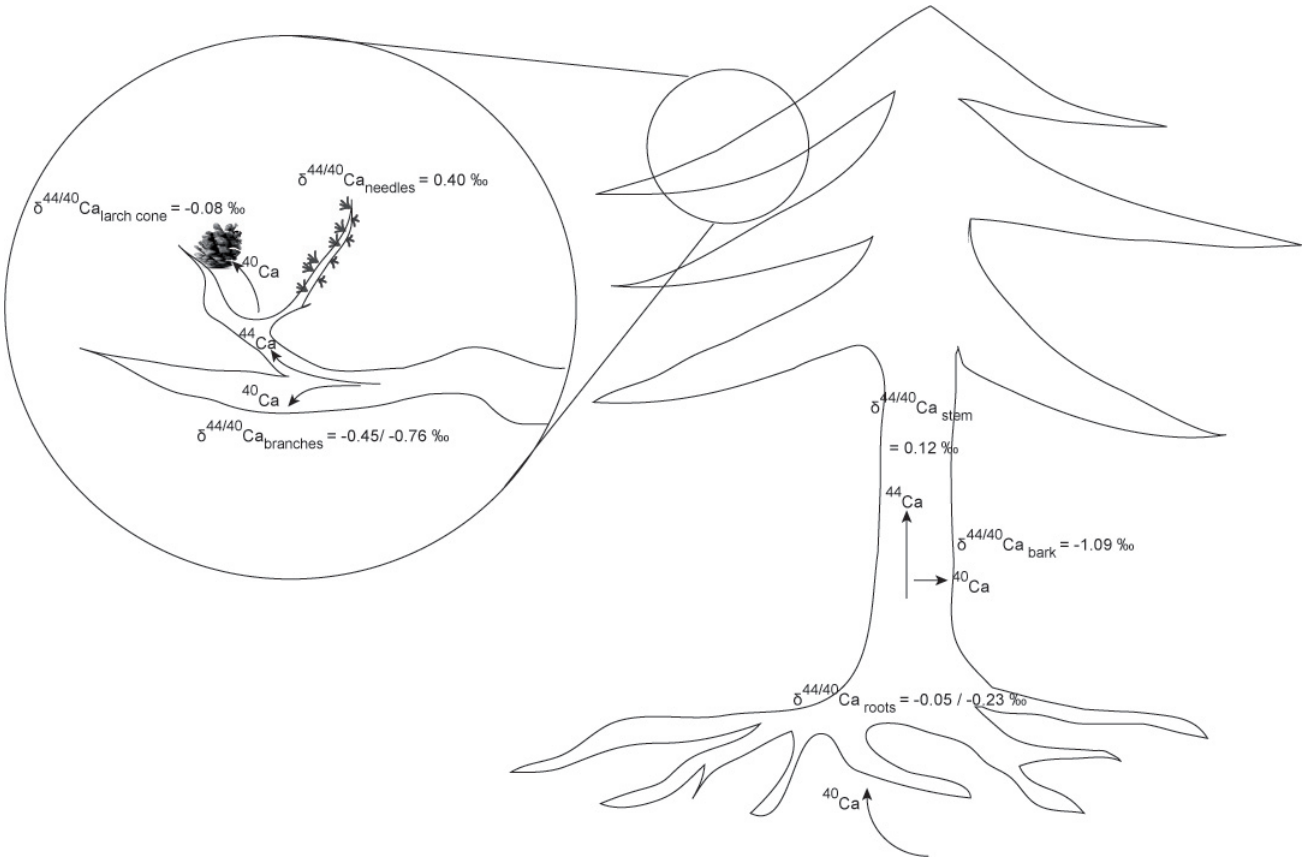


FIG. 4.5 – Schematic evolution of $\delta^{44/40}$Ca values in larch tree organs

et al. (2009) where branches are heavier relatively to the other tree organs then here. This difference may be related to variations in the age of branches or to differences in their position in the tree. Indeed, older branches would have had time to accumulate more ^{40}Ca than younger branches and would thus present lighter $\delta^{44/40}$Ca. Branches position in the tree would also play a role since the upper the branches, the longer the travel of the sap through the tree, and the more the sap may be enriched in ^{44}Ca.

These fractionations within the tree, that generate various $\delta^{44/40}$Ca values, impact soil solutions and soil leachable phases via root uptake and litter degradation. Low $\delta^{44/40}$Ca values are observed in South-facing profile soil solutions (0.24 ± 0.11 ‰ and 0.4 ± 0.08 ‰) and leachates (down to 0.35 ± 0.08 ‰). These values are intermediate between vegetation and soil/basalt pools and reveal therefore that the impact of the vegetation on calcium isotopic composition of leachable phases is again more related to organic matter decomposition, and its subsequent redistribution within soils, than by root uptake. Indeed, if calcium isotopic composition of soil solutions was mainly impacted by vegetation uptake,

the complementary soil solutions would present higher $\delta^{44/40}$Ca, as it has been observed by Cenki-Tok et al. (2009); Holmden and Bélanger (2010). South-facing profile soil solutions are however slightly variable over time. Indeed, September soil solution is lighter than June soil solution which can be related to vegetation activity. In June, plant growth draw a significant amount of nutrients out of the soil, and thus tends to increase residual soil solution $\delta^{44/40}$Ca value, whereas in September, needle fall leads to a new release of elements that have cycled through the vegetation, and thus leads to the release of light $\delta^{44/40}$Ca that will tend to decrease residual soil solution $\delta^{44/40}$Ca value. Yet, in both cases, although heavier than most of larch tree organs, soil solutions are slightly lighter than needles and larch litter, suggesting a heterogeneity of the organic degrading pool, or a fractionation of calcium isotopes during litter leaching, which remains to be tested.

4.6 Conclusions

In the Kulingdakan boreal watershed, soil-water-plant interactions and soil composition and dynamics have been investigated on North- and South-facing slopes through the detailed isotopic study of stream and soil waters, vegetation, soils and soil leachates. Sr isotopic compositions appear to be significantly impacted by atmospheric inputs and vegetation is the only compartment to fractionate significantly calcium isotopic compositions. Thus, combining these two isotopic ratios provide relevant informations to decipher the relative impacts of soil weathering, atmospheric inputs and vegetation on soil pools (fig. 4.4). Soil pools impacted mainly by basalt weathering present low $^{87}Sr/^{86}Sr$, these impacted by atmospheric inputs (essentially the exchangeable phases from North- and South-facing slope 0-10 cm surface layers) present high $^{87}Sr/^{86}Sr$. The subsequent element cycling through the vegetation leads to light calcium isotopic compositions, mostly in the leachable pools of the surface South-facing profile. HCl and HNO_3 leachates of North-facing soils and of the deep South-facing soil, corresponding to the more resistant fraction to the leachates, define a clear trend towards an increasing basaltic contribution. Finally, soil solutions and leachates present a clear imprint of organic matter degradation, but only on the South-facing slope ; soil pools from the North-facing profile present the characteristics of a mixing between

atmospheric inputs and basalt weathering ; these trends and the difference between North- and South-facing slopes of the watershed are corroborated by the evolution of alcaline and alcaline-earth element concentrations within soil profiles. As the North-facing slope differs from the South-facing slope principally because the vegetation is not so important and the degradation of the organic matter is slower, we can propose that, in such context, in boreal permafrost areas with limited runoff, these parameters are critical to have a significant vegetation impact on calcium isotopic compositions of the soil-water system. As a consequence, in such contexts, the study of preserved calcium isotopic composition of past soil exchangeable phase eventually has the potential to evaluate the importance of vegetation cover and degradation in a given area and to bring crucial information on the evolution of biological activity. This vegetation impact is however limited to the soil profile scale and the investigation of calcium isotopic variations in the boreal region of the Kochechum River does not allow to trace it in river waters, at the regional scale or at the stream scale.

Chapitre 5

Apport des séries de l'uranium et du thorium à l'étude de la dynamique de la couche active des pergélisols

5.1 Introduction

La dernière partie de ce travail vise à approfondir les premiers résultats obtenus dans le chapitre 4 sur la dynamique de la couche active du pergélisol, et notamment à apporter des contraintes temporelles sur les processus de formation des sols. Cet aspect est en effet essentiel si l'on souhaite, à terme, prédire la réponse des écosystèmes boréaux aux changements climatiques annoncés. Les nucléides des séries de désintégrations de l'^{238}U et du ^{232}Th constituent pour cela des outils adaptés, puisqu'ils sont à la fois des traceurs et des chronomètres des processus d'altération et de mobilisation des éléments dans les sols. Ils sont en effet fractionnés lors des interactions eau-roche et présentent des périodes de désintégration radioactive des mêmes ordres de grandeur que les constantes de temps des processus pédologiques (e.g. synthèse dans Chabaux et al., 2008). L'étude combinée des différents rapports isotopiques entre ces nucléides et la modélisation de leurs comportements dans des schémas simples de pertes et grains permettent ainsi d'estimer les vitesses de lessivage et d'apport des éléments chimiques dans les sols, ainsi que l'ont montré de précédentes études (Dequincey et al., 2002; Pelt, 2007; Dosseto et al., 2008b).

Ce travail présente cependant une double originalité par rapport aux études antérieures. En effet, cette approche n'a encore jamais été jusque là appliquée à l'étude de pergélisols qui présentent pourtant un fonctionnement atypique du fait de l'alternance de périodes de gel et de dégel dans la partie supérieure du sol d'une part, et de la présence d'une couche profonde gelée en permanence d'autre part. De plus, cette étude propose de coupler les informations apportées par les nucléides de longues périodes déjà étudiés dans plusieurs contextes (^{238}U, ^{234}U, ^{232}Th,^{230}Th,^{226}Ra) (e.g. Dosseto et al., 2008b; Pelt et al., 2008; Ma et al., ress) à l'étude de nucléides radioactifs de courtes périodes (^{228}Ra , ^{228}Th, ^{210}Pb) et d'évaluer ainsi le potentiel de ces outils qui permettent de mettre en évidence des phénomènes très récents.

Le chapitre 4 a déjà permis de mettre en évidence, outre une différence notable de dynamique entre les sols exposés au sud et les sols exposés au nord, l'existence d'une contribution atmosphérique significative ainsi que la présence de redistributions d'éléments en provenance de la végétation qui se surimposent aux processus d'altération. Afin de caractériser plus précisément ces phénomènes, et notamment leur chronologie, les activités

des nucléides ^{238}U, ^{234}U, ^{232}Th,^{230}Th,^{228}Th,^{226}Ra,^{228}Ra,^{210}Pb ont été mesurées dans les différents horizons des deux profils de sols du bassin versant de la Kulingdakan. À partir de ces résultats, nous avons cherché à caractériser les sources et les fractionnements de ces radionucléides dans les différents horizons des sols afin de proposer un modèle réaliste de leur comportement permettant d'en extraire une information temporelle.

5.2 Principe des déséquilibres radioactifs

Une synthèse présentant les principes de l'utilisation des nucléides des chaînes de désintégrations radioactives pour l'étude des processus d'altération est présentée dans Chabaux et al. (2008). Nous ne résumerons ici que les principes généraux de l'utilisation de ces outils dans le cadre de l'étude des sols.

5.2.1 Les chaînes de désintégrations radioactives

L'uranium-238 (fig. 5.1), l'uranium-235 et le thorium-232 (fig. 5.1) sont trois nucléides naturels qui se désintègrent pour donner naissance à une succession de nucléides radioactifs dont les désintégrations aboutissent à trois isotopes stables du plomb, respectivement le plomb-206, le plomb-207 et le plomb-208. Ces séries de décroissance composées de désintégrations α et β sont appelées des chaines de désintégrations radioactives.

5.2.2 Équilibre séculaire et perturbation de l'équilibre

Les trois chaînes de désintégrations radioactives naturelles ont pour caractéristique commune de présenter une période de désintégration de l'isotope père largement supérieure à celle de ses descendants. Si le système est clos, cet isotope père va imposer son taux de décroissance à l'ensemble des nucléides jusqu'à ce qu'un état stationnaire s'établisse entre les différents éléments de la chaîne et que le taux de décroissance de chaque isotope s'équilibre avec son taux de production. Cet état d'équilibre, appelé "équilibre séculaire", se

traduit par une activité égale de tous les nucléides de la chaîne, c'est à dire par la relation :

$$\lambda_i N_i = \lambda_j N_j$$

avec λ la constante de désintégration de l'isotope et N le nombre d'atomes de l'isotope. Lorsque deux nucléides sont à l'équilibre, le rapport de leurs activités est donc égal à 1.

Les phénomènes physiques ou chimiques fractionnant les nucléides d'une chaîne radioactive rompent l'équilibre séculaire ; il se créé alors un "déséquilibre radioactif" transitoire et le temps de retour vers l'équilibre dépend du couple père-fils considéré. On considère qu'une durée équivalente à cinq fois la demi-vie de l'isotope fils est suffisante pour rejoindre l'état d'équilibre ; les temps caractéristiques de retour à l'équilibre pour les couples étudiés ici sont donc les suivants :

^{234}U-^{238}U : 1.2 Ma

^{230}Th-^{234}U : 400 ka

^{226}Ra-^{230}Th : 8 ka

^{210}Pb-^{226}Ra : 113 a

^{228}Ra-^{232}Th : 86 a

^{228}Th-^{228}Ra : 9.5 a

5.2.3 Fractionnements entre les nucléides des séries radioactives lors des processus d'altération

Fractionnements isotopiques

Les isotopes lourds d'un même élément sont généralement peu fractionnés, cependant plusieurs études ont très tôt mis en évidence des fractionnements entre les isotopes ^{234}U et^{238}U (par ex. Cherdyntsev et al., 1955; Thurber, 1962; Koide and Goldberg, 1964; Rosholt et al., 1966; Osmond and Cowart, 1976; Moreira-Nordemann, 1980). Ce fractionnement est lié à un processus mis en évidence par Cherdyntsev et al. (1955), appelé "effet de recul", qui traduit le recul d'environ 40 nm d'un nucléide, suite à l'éjection d'une particule α par son nucléide père (Harvey, 1962). Cette émission α se produit avec une énergie cinétique suffisante, soit pour éjecter l'isotope fils hors de son site (de la roche vers la solution interstitielle), soit pour endommager significativement la maille cristalline et rendre le nucléide fils plus facilement mobilisable (Rosholt et al., 1963; Kigoshi, 1971; Fleischer, 1980). Dans ce cadre, l'^{234}U est donc lessivé plus facilement que l'^{238}U lors des processus

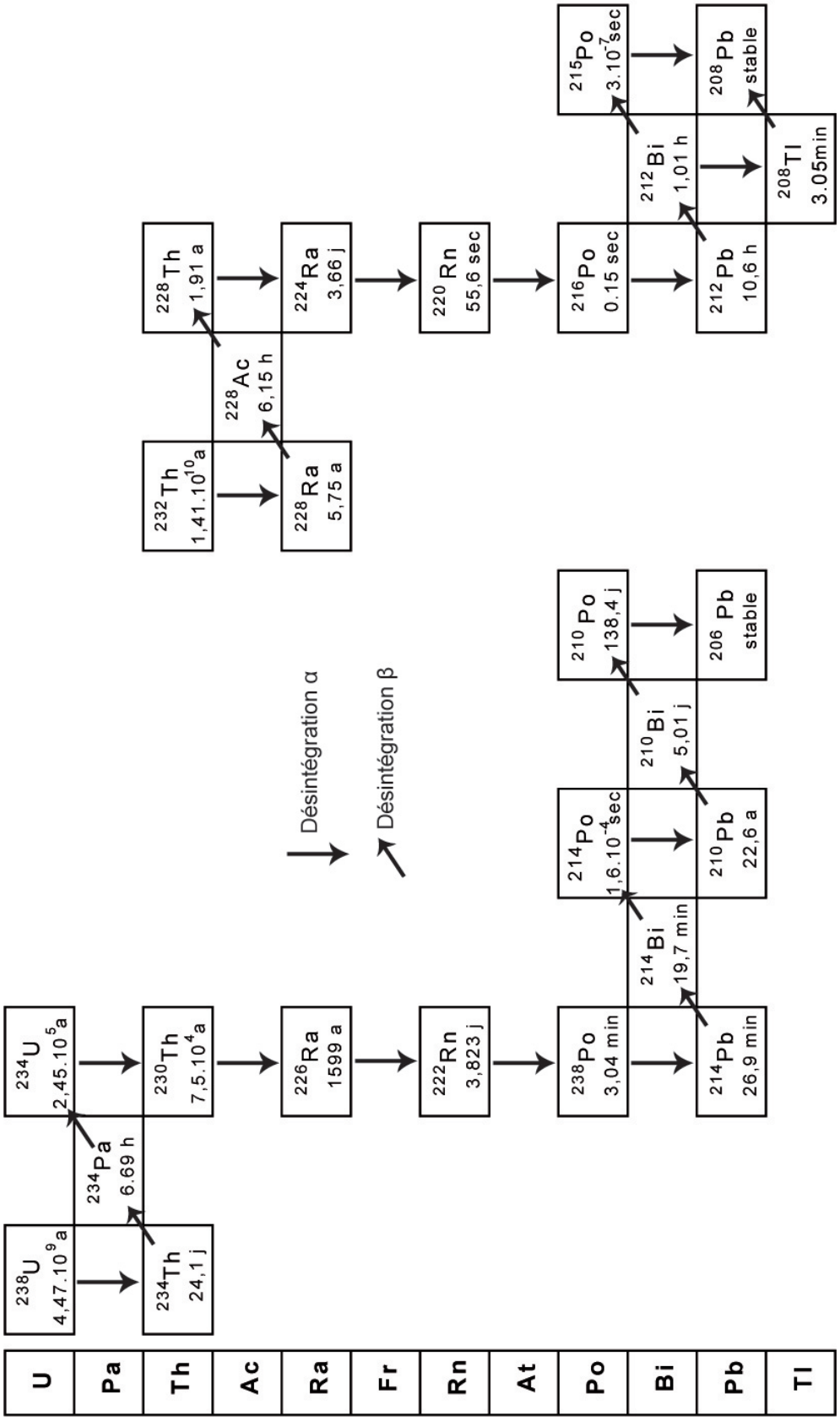


FIG. 5.1 – Schéma des chaînes de décroissances radioactives naturelles de l' ^{238}U et du ^{232}Th présentant pour chaque nucléide le type de décroissance (α ou β) et la période radioactive

d'altération, induisant des déséquilibres ($^{234}U/^{238}U$) dans les solutions lessivantes et dans les phases solides résiduelles.

Fractionnements chimiques

Les nucléides des séries de désintégrations radioactives sont également fractionnés lors des processus d'altération en raison de comportements chimiques différents. Ces nucléides appartiennent en effet à des éléments chimiques distincts qui présentent leurs caractéristiques chimiques propres, et notamment des solubilités variables. Ainsi, l'U et le Th, qui sont des actinides, et le Ra, un élément alcalino-terreux, ne se comporteront pas de la même façon dans la solution une fois libérés par les roches altérés et interagiront différemment avec les surfaces minérales ou organiques. Ils seront également influencés de façon différente par les colloïdes organiques ou inorganiques qui, du fait de leur capacité d'adsorption très élevée, peuvent jouer un rôle majeur sur le comportement des radionucléides (par ex. Short et al., 1988; Dearlove et al., 1991; Moulin and Ouzounian, 1992; Lienert et al., 1994; Porcelli et al., 1997; Viers et al., 1997; Andersson et al., 1998; Dupré et al., 1999; Porcelli et al., 2001; Riotte et al., 2003).

De façon générale, la solubilité de l'U dépend fortement de sa spéciation et donc des conditions physico-chimiques du milieu ; selon son état d'oxydation, il formera des complexes qui favoriseront sa persistance dans la solution (Langmuir, 1978). Son transport en solution peut également être influencé par la présence de ligands organiques (par ex. Ames et al., 1983c,a,b; Herczeg et al., 1988; **?**; Allard et al., 1999; Lenhart et al., 2000; Montavon et al., 2000, c). Le Th, qui ne présente qu'un seul état d'oxydation, est très peu soluble ; ses concentrations dans les eaux sont très faibles et sa mobilité est fortement liée au transfert physique des particules sur lesquelles il s'adsorbe ou avec lesquelles il co-précipite (Plater et al., 1992; Andersson et al., 1995; Porcelli et al., 2001; Vigier et al., 2001). La solubilité du Th peut cependant augmenter lors de la formation de complexes organiques et inorganiques (Langmuir and Herman, 1980; Anderson et al., 1982; Lin et al., 1996). Le Ra est un élément faiblement soluble qui se trouve sous forme Ra^{2+} ou sous forme de complexe Ra(SO_4) (Benes et al., 1983). Il est très sensible à l'adsorption sur les surfaces minérales (Michel et al., 1981; Krishnaswami et al., 1982; Herczeg et al., 1988), cependant cette adsorption est

d'autant plus faible que la salinité et la température de l'eau augmentent (Kraemer and Reid, 1984). La présence du radium en solution est également significativement affectée par la formation de précipités tels que les sulfates qui soustraient considérablement le Ra à la solution(Langmuir and Melchior, 1985; Beaucaire and Toulhoat, 1987; Sturchio et al., 1993) ; la mobilité du radium est donc significativement influencée par les conditions rédox du milieu. Enfin, la végétation présente une certaine affinité vis-à-vis du radium ce qui peut influencer de façon significative sa distribution dans les sols (Popova et al., 1964; Rusanova, 1964; Chen et al., 2005).

5.2.4 Étude des sols et des profils d'altération

Le potentiel des déséquilibres radioactifs pour l'étude des processus d'altération est multiple, les déséquilibres étant à même de fournir des informations à la fois sur la nature des processus d'altération (sens des fractionnements), sur leur intensité (valeur du déséquilibre) mais aussi sur les constantes de temps des processus mis en évidence (temps de retour à l'équilibre). Ils ont été jusqu'ici utilisés selon deux axes principaux : (a) l'étude des phases dissoutes et solides (matière en suspension, sédiments) transportées par les rivières, qui a permis de définir des paramètres moyens à l'échelle des bassins versants (Riotte and Chabaux, 1999; Vigier et al., 2001, 2005; Dosseto et al., 2006c,a,b; Vigier et al., 2006; Granet et al., 2007, 2010) et (b) la caractérisation des processus actifs dans les sols, via la datation des concrétions pédogénétiques en système clos d'une part (e.g. Kaufman and Broecker, 1965; Ku et al., 1979; Short et al., 1989; Ludwig, 2003; Candy et al., 2004, 2005) et via l'étude des variations géochimiques en fonction de la profondeur pour estimer des taux d'altération d'autre part (Dequincey et al., 2002; Pelt, 2007; Dosseto et al., 2008b; Pelt et al., 2008). Ces dernières études se basent sur l'utilisation des nucléides ^{238}U-^{234}U– ^{232}Th–^{230}Th voire ^{238}U- ^{234}U– ^{232}Th–^{230}Th–^{226}Ra. En effet, si quelques études antérieures ont appliqué l'analyse des déséquilibres ^{232}Th-^{228}Ra-^{228}Th à l'étude de roches altérées (Michel, 1984; Latham and Schwarcz, 1987; Bonotto, 1998), les nucléides radioactifs de courtes périodes n'ont encore jamais été exploités pour caractériser les processus d'évolution des sols.

Les travaux qui se sont intéressés aux variations avec la profondeur des activités des nucléides radioactifs de longues périodes dans les sols (Dequincey et al., 2002; Pelt, 2007; Dosseto et al., 2008b; Pelt et al., 2008) ont montré qu'on ne pouvait pas utiliser un schéma simple de fractionnement au niveau du front d'altération, suivi d'un retour à l'équilibre. En effet, ces variations ne sont pas liées uniquement à l'altération de la roche mère, mais sont influencées par d'autres processus comme les redistributions chimiques secondaires ; il apparait donc critique de caractériser les sources des nucléides radioactifs et de comprendre quels sont les processus qui contrôlent les déséquilibres si l'on souhaite en extraire une information chronologique représentative des phénomènes actifs. Pour cela, il s'avère utile de combiner les mesures des déséquilibres avec les analyses minéralogiques et géochimiques en éléments majeurs et en traces.

5.3 Site, échantillonnage et analyses

Les déséquilibres radioactifs ont été mesurés dans le bassin versant de la Kulingdakan le long des deux profils de sol présentés dans la partie 1.1.2 et déjà étudiés via les isotopes du Sr et du Ca dans le chapitre 4. Cette première étude a permis de mettre en évidence un rôle significatif des apports atmosphériques dans le bilan isotopique du strontium, ainsi que le rôle majeur de la végétation dans la redistribution des métaux alcalins et alcalino-terreux à travers le profil de sol. Cependant, les orientations contrastées des deux profils (exposés respectivement au nord et au sud), et les variations du couvert végétal qui en découlent, induisent des dynamiques des sols différentes. Ainsi, si l'effet du recyclage par la végétation est significatif jusqu'à 40 cm sur le versant exposé au sud, seule la couche de surface (0-10 cm) semble affectée sur le versant exposé au nord.

Les activités des nucléides radioactifs de longues et courtes périodes ont été mesurées, comme les isotopes du Sr, à différentes profondeurs dans les sols, respectivement sur les couches 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, et 40-60 cm pour le profil exposé au nord et sur les couches 0-10 cm, 10-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm, 60-100 cm pour le profil exposé au sud. Les activités des nucléides radioactifs de longues périodes ont également été mesurées dans

un échantillon de basalte prélevé en août 2001 ainsi que dans trois échantillons de végétaux (aiguilles de mélèzes, lichen, litière) prélevés en juin 2008. La quantité de litière disponible étant suffisante, il a en outre été possible de mesurer les activités des nucléides de courtes périodes sur cet échantillon.

Les mesures des concentrations en éléments majeurs et en traces ont été réalisées selon les protocoles présentés dans le chapitre 2, tout comme les mesures des rapports isotopiques et des concentrations en U, Th, Ra. Ces dernières analyses ont donc été réalisées par spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour les nucléides radioactifs de longues périodes (^{238}U, ^{234}U, ^{232}Th,^{230}Th,^{226}Ra) et par comptage gamma pour les nucléides radioactifs de courtes périodes (^{228}Ra , ^{228}Th,^{210}Pb). Cependant, une exception a été faite pour les mesures des rapports isotopiques et des concentrations en Th dans les trois échantillons de végétaux. En effet, en raison des faibles quantités de Th disponibles (20-50 ng), ces mesures ont été réalisées sur un MC-ICP-MS Neptune ThermoFinnigan (mesures réalisées à Strasbourg). Il s'agit d'un ICP-MS multi-collecteur pouvant mesurer plusieurs signaux isotopiques simultanément, et qui permet notamment un meilleur rendement qu'un TIMS lors de l'ionisation du Th. L'échantillon est introduit dans le MC-ICP-MS sous forme liquide puis nébulisé sous forme de spray avant d'être injecté au sein du plasma pour y être ionisé. Les ions sont alors accélérés par une tension et séparés selon leur rapport masse/charge par un secteur magnétique pour finalement être détectés sur un ensemble de cages de Faraday. La valeur obtenue pour le rapport $^{232}Th/^{230}Th$ du standard Th105 sur le Neptune est de 212838 (0.3 %, 2σ, N=4). Cette valeur étant significativement différente de celle obtenue sur le Triton (TIMS), les valeurs obtenues sur l'un des deux appareils devaient être corrigées de la différence entre les deux appareils observée sur le standard pour que tous les résultats soient comparables entre eux. Le standard certifié IRMM-035 (Institut for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgique) mesuré sur Neptune présentant un écart d'à peine 1 ‰ avec la valeur certifiée ($^{232}Th/^{230}Th$ = 86995, 0,7 %, 2σ , N=4 ; valeur certifiée : $^{232}Th/^{230}Th$ = 87100), il a été choisi de ramener toutes les valeurs mesurées sur Triton aux valeurs qui seraient mesurées sur Neptune.

5.4 Résultats

Les compositions en éléments majeurs et en traces dans les sols de la Kulingdakan peuvent être trouvées dans le tableau de l'annexe 5.4.2.2, tandis que les concentrations en U, Th, Ra et les rapports d'activités des nucléides sont présentés dans le tableau 5.1.

5.4.1 Variations chimiques au sein des profils de sols

Les concentrations chimiques dans les sols ont été normalisées au Ti, ceci afin de s'affranchir des éventuels effets de dilution ou de concentration des éléments chimiques dans les sols résultant des variations des caractéristiques du sol le long du profil. Le Ti peut-être raisonnablement considéré comme immobile puisque qu'il présente un comportement semblable à celui d'autres éléments dont on admet classiquement qu'ils sont immobiles lors des processus d'altération (Annexe 5.4.2.2). Les concentrations en éléments majeurs et en traces dans les sols ainsi normalisées sont présentées dans l'annexe 5.4.2.2. Les concentrations en U, Th et Ra sont présentées dans les figures 5.2, 5.3 et 5.4.

Les sols du bassin versant de la Nizhyaya Tunguska sont très pauvres en U et en Th avec des concentrations respectivement comprises entre 0,485 et 0,673 ppm et 1,29 et 2,19 ppm. Si les concentrations en U, Th et Ra présentent des évolutions contrastées entre le profil exposé au nord et le profil exposé au sud, on peut toutefois observer, au sein d'un même profil, une certaine systématique. Ainsi, dans le profil exposé au nord, les concentrations en U, Th, et Ra sont enrichies par rapport au basalte dans le niveau le plus profond (40-60 cm) et cette augmentation se poursuit avec la diminution de la profondeur. Dans le détails, on peut toutefois noter un niveau d'appauvrissement en Th (10-20 cm) par rapport aux niveaux sus- et sous-jacents. Pour le profil exposé au sud, une même similarité peut être observée dans l'évolution des concentrations en U, Th et Ra en fonction de la profondeur. Le niveau le plus profond (60-100 cm) est très proche du basalte, puis les concentrations en U, Th, Ra augmentent jusqu'au niveau situé entre 20 et 40 cm, au milieu du profil. Les concentrations diminuent ensuite vers la surface. Le niveau situé entre 20 et 40 cm de profondeur constitue donc, pour le profil exposé au sud, un niveau qui délimite la partie supérieure de la partie inférieure du profil, deux systèmes qui semblent présenter

		Th	U	Ra	$(^{234}U/^{238}U)$	$(^{230}Th/^{234}U)$	$(^{234}U/^{232}Th)$	$(^{226}Ra/^{230}Th)$	$(^{230}Th/^{232}Th)$	$(^{238}U/^{232}Th)$	$(^{230}Th/^{238}U)$
		ppm	ppm	fg/g							
	basalte	1.18	0.517	178	1.02	1.00	1.36	0.97	1.36	1.33	1.02
Sols du profil exposé au nord	0-10 cm	2.17	0.556	214	1.05	1.38	0.81	0.79	1.12	0.78	1.45
	10-20 cm	1.55	0.593	234	1.05	0.91	1.22	1.18	1.11	1.16	0.95
	20-40 cm	2.02	0.568	219	1.03	1.30	0.88	0.86	1.14	0.85	1.33
	40-60 cm	2.19	0.673	237	1.06	1.20	0.98	0.70	1.18	0.93	1.27
Sols du profil exposé au sud	0-10 cm	1.76	0.486	207	0.95	1.30	0.80	1.01	1.04	0.84	1.24
	10-20 cm	1.91	0.570	220	0.95	1.25	0.86	0.96	1.07	0.90	1.19
	20-40 cm	1.99	0.573	217	0.99	1.18	0.86	0.96	1.02	0.87	1.17
	40-60 cm	1.56	0.485	185	0.84	1.32	0.79	1.02	1.05	0.94	1.11
	60-100 cm	1.29	0.550	182	0.93	1.17	1.20	0.90	1.41	1.29	1.09
végétaux	Aiguilles	0.013	5.72	11.3	1.07	0.73	1.47	7.51	1.07	1.37	0.78
	Litière	0.056	25.7	21.4	1.09	0.83	1.50	2.75	1.25	1.38	0.90
	Lichen	0.058	17.8	9.54	0.98	1.10	0.92	1.47	1.01	0.94	1.08

		$(^{228}Ra/^{232}Th)$	2σ%	$(^{228}Th/^{228}Ra)$	2σ%	$(^{226}Ra/^{228}Ra)$	2σ%	$(^{210}Pb/^{226}Ra)$	2σ%
	basalte								
Sols du profil exposé au nord	0-10 cm	0.82	8	0.46	8	1.07	8	1.04	16
	10-20 cm	1.42	6	0.89	7	0.92	6	0.50	25
	20-40 cm	0.98	10	0.98	11	1.00	10	0.89	26
	40-60 cm	0.98	30	1.01	31	0.84	30		
Sols du profil exposé au sud	0-10 cm	0.98	8	1.05	9	1.07	8	1.21	14
	10-20 cm	0.95	8	0.97	8	1.09	8		
	20-40 cm	1.06	8	0.96	9	0.92	8	0.86	20
	40-60 cm	1.06	7	0.92	4	1.00	7		
	60-100 cm	1.16	10	0.89	11	1.09	10	1.13	19
végétaux	Aiguilles								
	Litière	2.17	11	1.06	15	1.58	11		
	Lichen								

TAB. 5.1 – Concentrations en U, Th et Ra dans les sols et végétaux du bassin versant de la Kulingdakan (mesures par dilution isotopique) et rapports d'activités des nucléides des séries de désintégrations radioactives

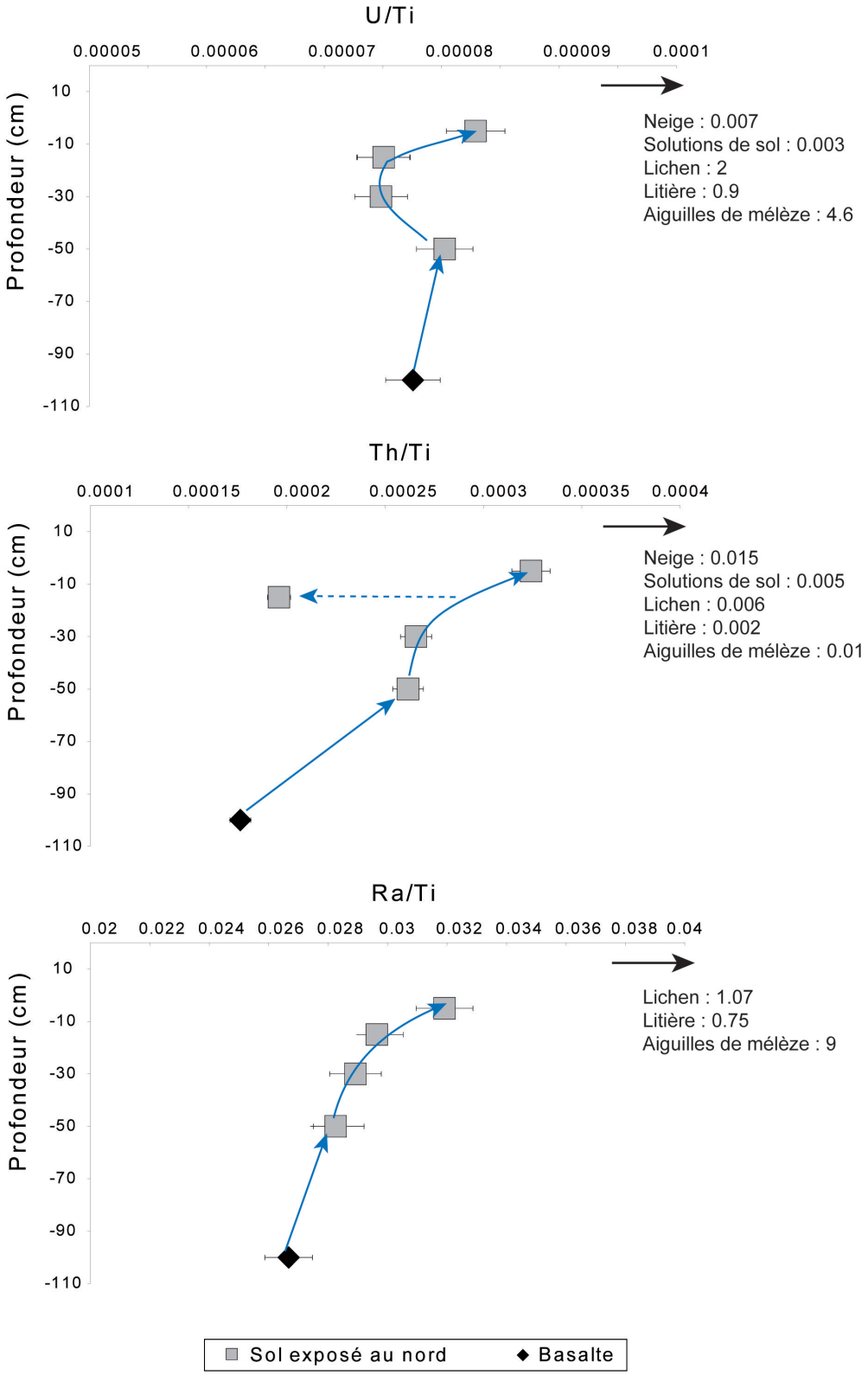


FIG. 5.2 – Évolution des concentrations en U, Th et Ra en fonction de la profondeur dans le sol exposé au nord du bassin versant de la Kulingdakan

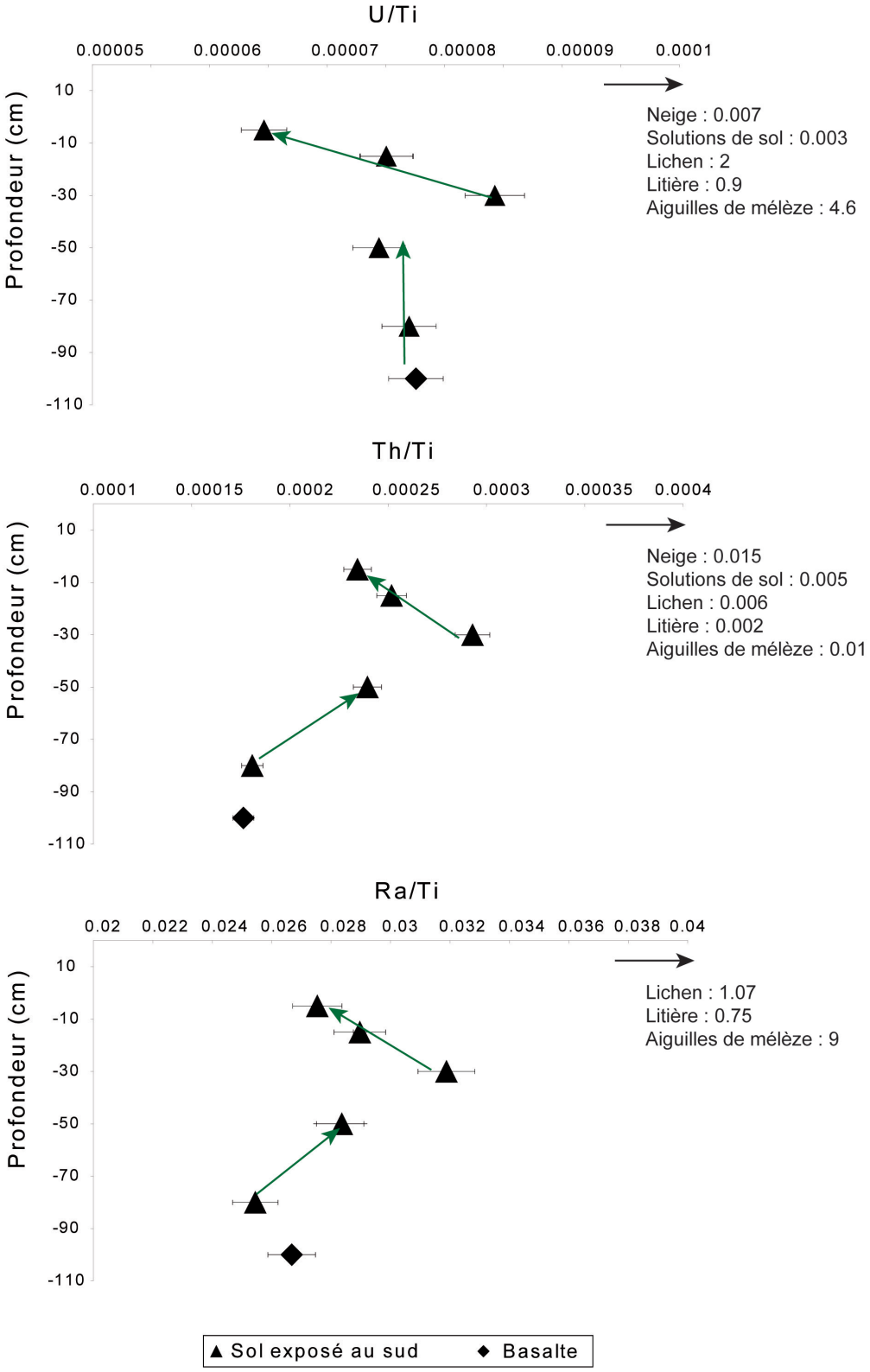


FIG. 5.3 – Évolution des concentrations en U, Th et Ra en fonction de la profondeur dans le sol exposé au sud du bassin versant de la Kulingdakan

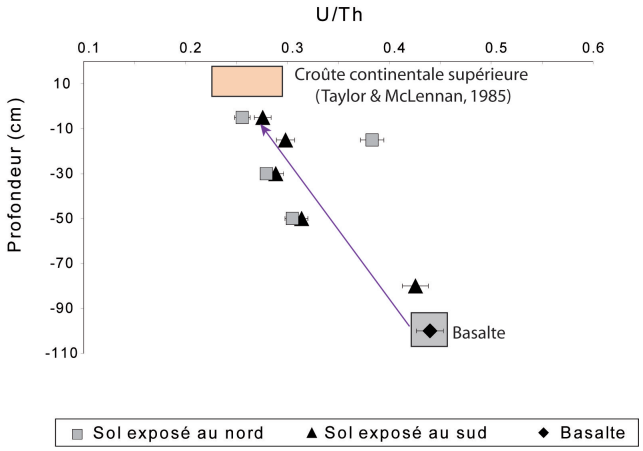


FIG. 5.4 – Évolution du rapport de concentrations U/Th en fonction de la profondeur dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan

des dynamiques différentes. Enfin, on peut noter que, quel que soit le profil considéré, la systématique des éléments des séries radioactives est similaire à celle d'un certain nombre d'éléments majeurs ou en traces, notamment les alcalins.

Le rapport U/Th, quant à lui, présente une évolution similaire sur les deux versants, à savoir une diminution régulière des niveaux les plus profonds vers les niveaux de surface, évoluant de la valeur du rapport U/Th dans le basalte de la région (0.44) à une valeur du rapport U/Th proche de celle de la croûte continentale supérieure (0.25, Taylor and McLennan, 1985). Cette évolution est principalement contrôlée par les variations des concentrations en Th qui sont deux fois plus importantes que les variations des concentrations en U. La seule irrégularité dans cette évolution correspond au niveau d'appauvrissement en Th déjà observé pour la couche 10-20 cm du profil exposé au nord.

5.4.2 Activités des nucléides radioactifs

Les variations des déséquilibres (^{234}U-^{238}U), (^{230}Th-^{234}U), (^{226}Ra-^{230}Th), (^{210}Pb-^{226}Ra), (^{228}Ra-^{232}Th) et (^{228}Th-^{228}Ra) en fonction de la profondeur sont présentées dans les figures 5.5 et 5.6.

5.4.2.1 Nucléides radioactifs de longues périodes

On retrouve pour les déséquilibres les tendances générales observées sur les concentrations élémentaires. Les deux sols présentent des évolutions contrastées en fonction de la

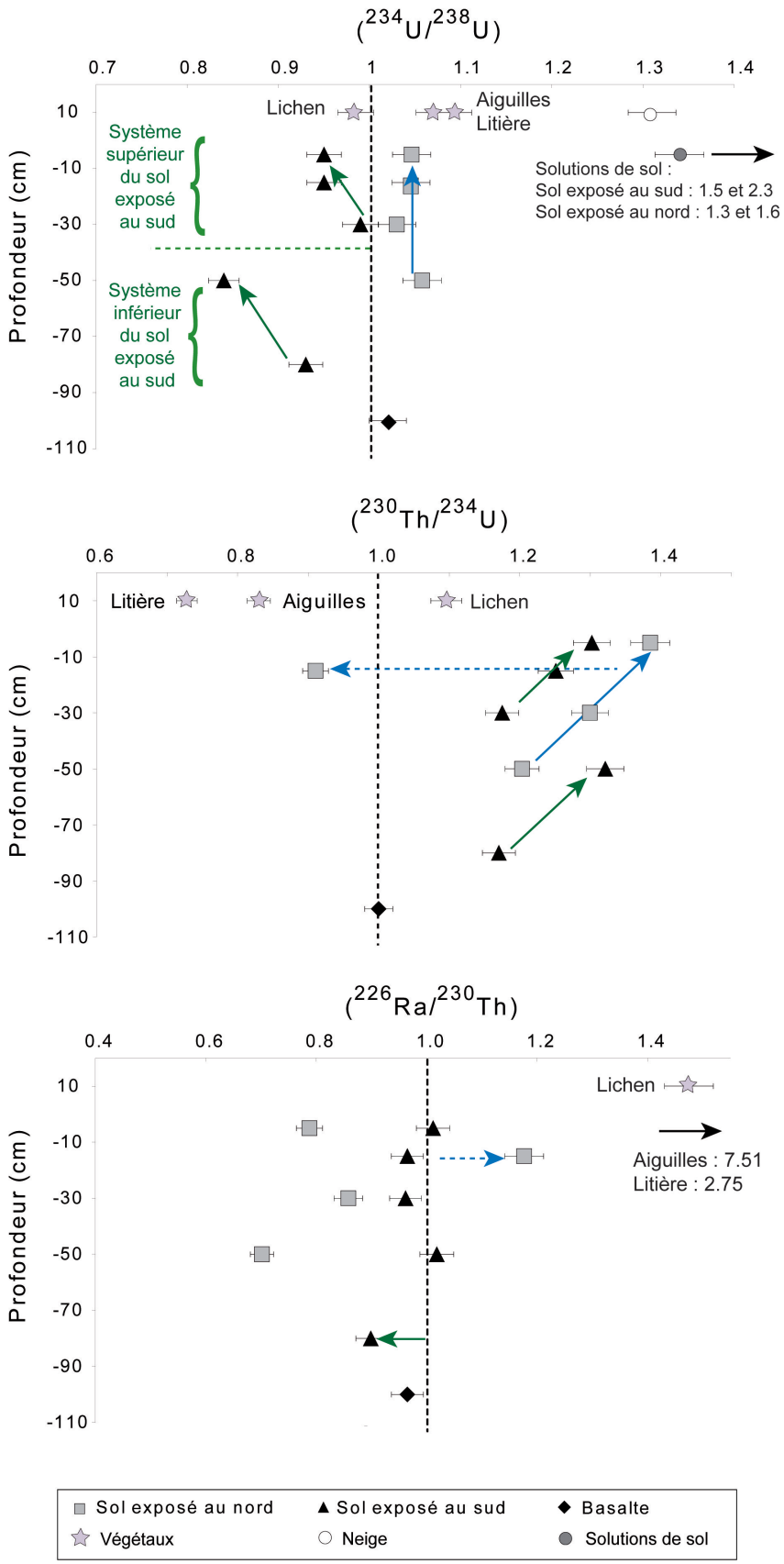


FIG. 5.5 – Évolution des rapports d'activités des nucléides des séries de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 en fonction de la profondeur, dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan (nucléides fils de longues périodes)

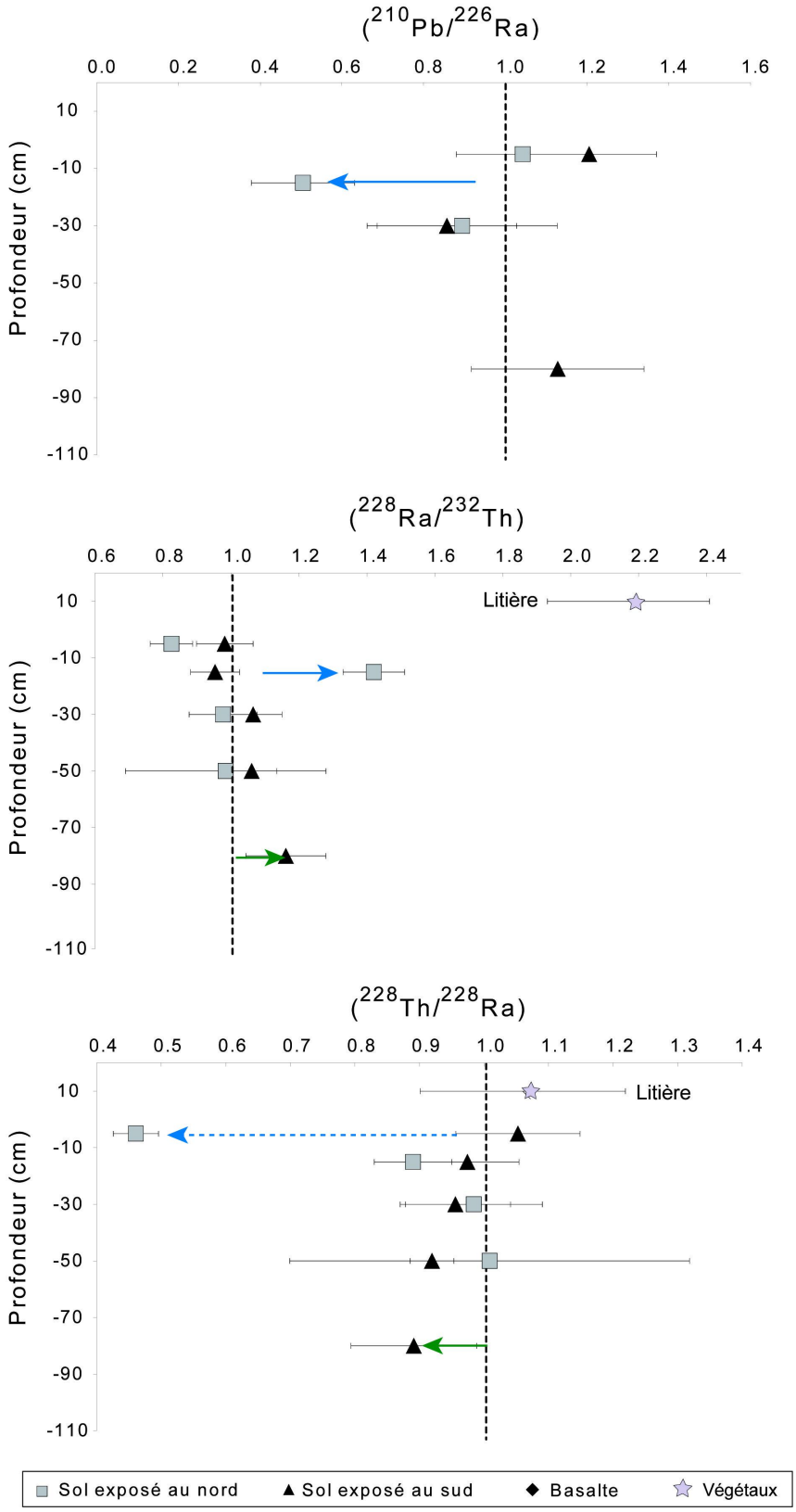


FIG. 5.6 – Évolution des rapports d'activités des nucléides des séries de désintégration de l'uranium-238 et du thorium-232 en fonction de la profondeur, dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan (nucléides fils de courtes périodes)

profondeur et, du point de vue des isotopes radioactifs de longues périodes comme du point de vue élémentaire, le profil exposé au sud apparaît composé de deux sous-systèmes séparés par le niveau 20-40 cm.

Les rapports d'activités (^{234}U-^{238}U) sont particulièrement contrastés entre les deux profils puisque toutes les valeurs du profil exposé au nord sont supérieures à 1 et singulièrement constantes (de 1,03 à 1,06) alors que les valeurs du profil exposé au sud sont inférieures à 1 et présentent des variations significatives selon la profondeur. Ainsi, les déséquilibres les plus forts sont observés dans la partie basse du profil ; le déséquilibre y augmente vers la surface, passant de 0,93 dans le niveau 60-100 cm à 0,84 dans le niveau 40-60 cm. Entre les niveaux 40-60 cm et 20-40 cm, on observe une augmentation du rapport (^{234}U-^{238}U) qui se rapproche alors de l'équilibre (0,99), puis le déséquilibre augmente de nouveau vers la surface, sans toutefois atteindre la valeur de la couche 40-60 cm (0,95 dans la couche 0-10 cm).

Les deux profils de sol présentent plus de similarité dans l'évolution des rapports (^{230}Th-^{234}U). Ainsi, dans les deux profils, ces rapports sont supérieurs à 1 et présentent une augmentation globale de la couche la plus profonde (1,17 pour le sol 60-100 cm exposé au sud et 1,20 pour le sol 40-60 cm exposé au nord vers la couche de surface (1,30 pour le sol 0-10 cm exposé au sud et 1,38 pour le sol 0-10 cm exposé au nord). Cependant, si cette évolution est régulière dans les sols exposés au nord, on retrouve dans les sols exposés au sud un découplage en deux systèmes. En effet, sur ce dernier versant, le rapport (^{230}Th-^{234}U) augmente du niveau 60-100 cm au niveau 40-60 cm (1.30) avant de diminuer brusquement dans le niveau 20-40 cm et de se rapprocher de l'équilibre (1.91). À partir de ce niveau, le rapport (^{230}Th-^{234}U) augmente de nouveau de façon régulière vers la surface.

Finalement, les rapports (^{226}Ra-^{230}Th) sont significativement déséquilibrés dans l'ensemble du profil de sol exposé au nord. Les niveaux 0-10 cm, 20-40 cm et 40-60 cm présentent ainsi des valeurs inférieures à 1, peu différentes pour les niveaux 0-10 cm et 40-60 cm (respectivement 0,79 et 0,.86), et plus déséquilibrées pour le niveau le plus profond (0.70). Le niveau 10-20 cm, par contre, présente une valeur significativement supérieure à 1 (1,18), traduisant une perte de Th relativement au Ra. Les rapports (^{226}Ra-^{230}Th) me-

surés dans le profil de sol exposé au sud sont beaucoup moins variables et plus proches de l'équilibre. Les niveaux 0-10 cm et 40-60 cm sont à l'équilibre (respectivement 1.01 et 1.02) et les niveaux 10-20 cm et 20-40 cm ne s'en éloignent que très légèrement (0,96 pour les deux couches de sol). Seul le niveau le plus profond (60-100 cm) présente un déséquilibre significatif (^{226}Ra-^{230}Th) de 0.90.

5.4.2.2 Nucléides radioactifs de courtes périodes

Les rapports d'activités des nucléides radioactifs de courtes périodes sont globalement peu déséquilibrés, ceci dans le profil exposé au nord comme dans le profil exposé au sud. Les activités en ^{210}Pb présentent de grandes incertitudes et n'ont pas pu être mesurées pour tous les niveaux de sol en raison de la faible concentration de ce nucléide ; on peut observer néanmoins que le rapport $(^{210}Pb$-$^{226}Ra)$ est à l'équilibre dans les deux profils, quelle que soit la profondeur, à l'exception encore une fois du niveau situé entre 10 et 20 cm dans le profil exposé au nord (appauvrissement en plomb par rapport au radium). Le rapport (^{228}Ra-^{232}Th) est également à l'équilibre dans la majeure partie des deux profils de sol et, seuls, les niveaux de surface du profil exposé au nord et la base du profil exposé au sud se démarquent. Dans le profil exposé au nord, la couche 10-20 cm se distingue une fois de plus par un appauvrissement en thorium relativement à l'uranium, alors que la couche supérieure, de 0 à 10 cm de profondeur, présente un déséquilibre (^{228}Ra-^{232}Th) légèrement inférieur à 1. La couche la plus profonde du profil exposé au sud présente pour sa part une valeur supérieure à 1. Enfin, le rapport (^{228}Th-^{228}Ra) présente un déséquilibre significatif dans la couche de surface du sol exposé au nord (0-10 cm) et dans la couche la plus profonde du sol exposé au sud (60-100 cm) ; dans les deux cas, les valeurs mesurées sont inférieures à 1.

5.5 Discussion

Les variations complexes des concentrations en U, Th, Ra et des déséquilibres ne peuvent pas être expliquées simplement par un lessivage continu des éléments, que ce soit pour le profil exposé au nord ou pour celui exposé au sud. Les variations entre les deux profils suggèrent qu'ils sont affectés par des processus différents, soit dans leur nature, soit dans leur intensité.

5.5.1 Profil de sol exposé au nord

Dans le bassin versant de la Kulingdakan, l'évolution des concentrations normalisées au Ti des sols exposés au nord montre un enrichissement par rapport au basalte en Th, Ra, et dans une moindre mesure en U (fig. 5.2). Cet enrichissement augmente depuis les sols les plus profonds vers les sols de surface. Ces caractéristiques impliquent l'existence, dans les sols, d'apports externes pour ces éléments. Cette hypothèse est soutenue par l'analyse de rapports ($^{234}U/^{238}U$) qui présentent des valeurs supérieures à 1 (tab.5.1, fig. 5.2) ; celles-ci ne peuvent s'expliquer que par l'existence, dans les sols, d'apports d'uranium enrichi en ^{234}U. En effet, l'altération lessive préférentiellement l'^{234}U et ne peut donc enrichir la phase résiduelle -c'est à dire les sols échantillonnés- qu' en ^{238}U.

De tels apports d'éléments chimiques peuvent être liés soit à un recyclage par la végétation, soit à des contributions atmosphériques, soit encore à une activité hydrothermale telle que celle répertoriée dans la région de Noril'sk, à l'extrême nord de la Sibérie Centrale (par ex. Genkin, 1971; Gritsenko and Spiridonov, 2008; Spiridonov et al., 2008). Cette dernière hypothèse peut-être écartée dans la mesure où aucune trace d'hydrothermalisme n'a été répertoriée dans la région de Tura. De plus, on observe une augmentation des concentrations normalisées au Ti de la profondeur vers la surface, ce qui suggère un apport d'éléments chimiques par le haut du profil. D'autre part, si l'enrichissement en U, Th, Ra observé dans les sols par rapport au basalte était la conséquence d'une redistribution d'éléments par l'activité de la végétation, le réservoir dans lequel puiseraient les plantes devrait être relativement appauvri en ces éléments. Or, aucun compartiment échantillonné dans le bassin versant ne montre un tel appauvrissement en U, Th et Ra. De plus, l'étude des

compositions isotopiques en strontium et en calcium (chap. 4) n'a pas permis de mettre en évidence un rôle significatif de la végétation dans le bilan de ces éléments dans le sol exposé au nord. Si les plantes n'affectent pas visiblement ces éléments pourtant essentiels à leur croissance, il est peu probable qu'elles aient un rôle majeur dans la redistribution des nucléides des séries de désintégrations radioactives. En revanche, les compositions isotopiques en strontium suggèrent un rôle majeur des poussières atmosphériques dans le bilan isotopique du strontium. Dans ces sols, l'augmentation des rapport isotopiques du Sr vers la surface a ainsi été interprétée comme le résultat d'un mélange entre le strontium issu de l'altération du basalte et du strontium radiogénique d'origine atmosphérique, la proportion de ce dernier augmentant vers la surface (v. chap.4). Or, l'enrichissement en Th et en Ra dans les sols suit une tendance similaire à celle observée pour l'augmentation des rapports isotopiques en Sr (chap.4). On peut donc proposer que le bilan des éléments composant les séries de désintégrations radioactives soit significativement affecté par des apports de poussières atmosphériques, ainsi que cela a déjà été proposé dans d'autres contextes par Pelt (2007); Pett-Ridge et al. (2007). Cette hypothèse est appuyée par les analyses des neiges et lichens du bassin versant de la Kulingdakan. Les neiges sont représentatives des précipitations durant la période hivernale. Les lichens tirent leurs nutriments des précipitations et des dépôts secs et sont donc des indicateurs des apports atmosphériques (par ex : Carignan and Gariépy, 1995; Rossbach et al., 1999; Hissler et al., 2008). On peut observer que les rapports chimiques entre l'U, le Th, le Ra et le Ti tendent, dans les sols de surface, vers les rapports chimiques observés dans ces deux types d'échantillons. Ainsi, même si les lichens et les neiges ne sont représentatifs que d'une partie du pôle atmosphérique, ces résultats renforcent l'idée qu'une partie de l'U, du Th et du Ra présents dans les sol soit d'origine atmosphérique.

Si l'évolution des sols exposés au nord apparait très régulière de la profondeur vers la surface, on peut cependant noter une exception pour le point correspondant au sol situé entre 10 et 20 cm qui ne semble pas suivre la même logique (fig. 5.2, 5.5, 5.6). Dans tous les diagrammes, on peut constater que cet horizon est marqué par un appauvrissement relatif en Th. En général, le thorium est très peu mobile lors de l'altération et on observe

des rapports d'activité ($^{230}Th/^{238}U$) supérieurs à 1 dans les phases résiduelles (par ex. Vigier et al., 2001; Chabaux et al., 2003; Dosseto et al., 2006b; Chabaux et al., 2008). Cependant, la mobilité du Th peut être augmentée suite à la formation de complexes organiques solubles résultant de la libération de ligands organiques par la dégradation de la matière organique (par ex. Langmuir and Herman, 1980; Drever, 1994; Chabaux et al., 2008). Lors de leur formation, ces complexes intègrent le Th qui se retrouve ainsi lessivé en même temps que les colloïdes et exporté hors du profil de sol. Le niveau de sol situé entre 10 et 20 cm correspond donc très probablement au niveau auquel se forment ces colloïdes. Cet horizon doit donc être considéré à part dans l'étude du profil de sol du bassin versant de la Kulingdakan exposé au nord.

Afin de comprendre les mobilisations des nucléides radioactifs, il apparait donc essentiel de caractériser les apports atmosphériques dans la région. La disposition des points du profil nord dans un diagramme ($^{238}U/^{232}Th$) vs ($^{230}Th/^{232}Th$) (fig. 5.7) permet d'envisager trois cas extrêmes quant à la composition de ces apports atmosphériques. On peut ainsi envisager que les apports présentent des caractéristiques proches du basalte en termes de rapports de concentration U/Th et de rapports isotopiques ($^{230}Th/^{232}Th$), ainsi qu'un rapport d'activité ($^{238}U/^{230}Th$) à l'équilibre (fig. *5.7*-(A)). L'évolution des points du profil nord dans les diagramme isochrones ($^{238}U/^{232}Th$) vs ($^{230}Th/^{232}Th$), ou dans les diagramme U/Th et ($^{230}Th/^{234}U$) vs profondeur (fig. 5.4 et5.5), correspondrait alors uniquement à un lessivage préférentiel de l'uranium et pourrait être interprété uniquement en terme de temps dans un modèle de pertes et de gains (par ex. Dequincey et al., 2002). Cependant, on sait que les apports atmosphériques présentent une signature isotopique moyenne en strontium au moins supérieure à 0.7085 (chap. 4) ; il faudrait donc envisager des apports basaltiques fortement radiogéniques. De plus, les sources de poussières atmosphériques majeures classiquement identifiées en Asie sont les régions arides de Chine et de Mongolie, notamment les déserts de Gobi et de Taklimakan(par ex. Wang et al., 2008; Lupker et al., 2010; Yu et al., 2010, et références). Ces régions ne présentent pas de caractéristiques basaltiques et les rapports isotopiques des poussières qui en sont issues se situent entre 0,715 et 0,730 (par ex. Lupker et al., 2010). Il est donc peu probable que les apports

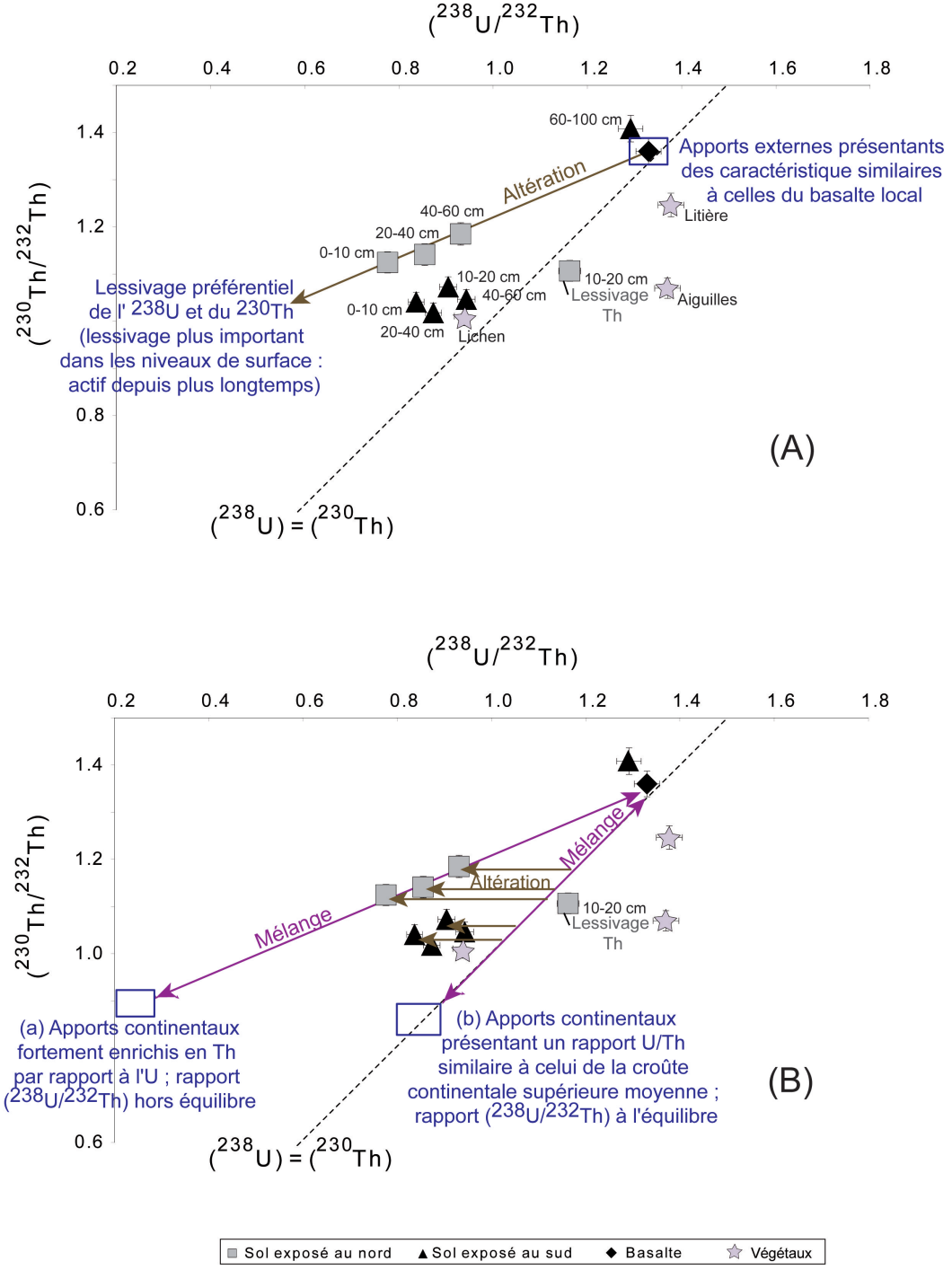


FIG. 5.7 – Répresentation des compositions isotopiques des sols du bassin verant de la Kulingdakan dans un diagramme isochrone $(^{238}U/^{232}Th)$ vs $(^{230}Th/^{232}Th)$

(A) Évolution des sols dans le cadre d'un scénario où les apports externes présentent des caractéristiques basaltiques. L'évolution des sols observée traduit alors uniquement le lessivage préférentiel de l'^{238}U et du ^{230}Th lors de l'altération ; les effets de ce lessivage augmentent avec le temps.

(B) Évolution des sols dans le cadre d'un scénario où les sols sont affectés par des apports de poussières continentales. Deux cas extrêmes sont envisageables :

(a) les poussières sont fortement enrichies en Th par rapport à l'U et leur rapport $(^{238}U/^{230}Th)$ est inférieur à 1 ; l'évolution des points représentatifs des échantillons de sols dans le diagramme traduit alors uniquement un mélange

(b) les poussières présentent un rapport U/Th similaire à celui de la croûte continentale moyenne (Taylor and McLennan, 1985) et un rapport $(^{238}U/^{230}Th)$ à l'équilibre ; l'évolution des points représentatifs des échantillons de sol traduit un mélange auquel vient se surimposer un lessivage préférentiel d'U.

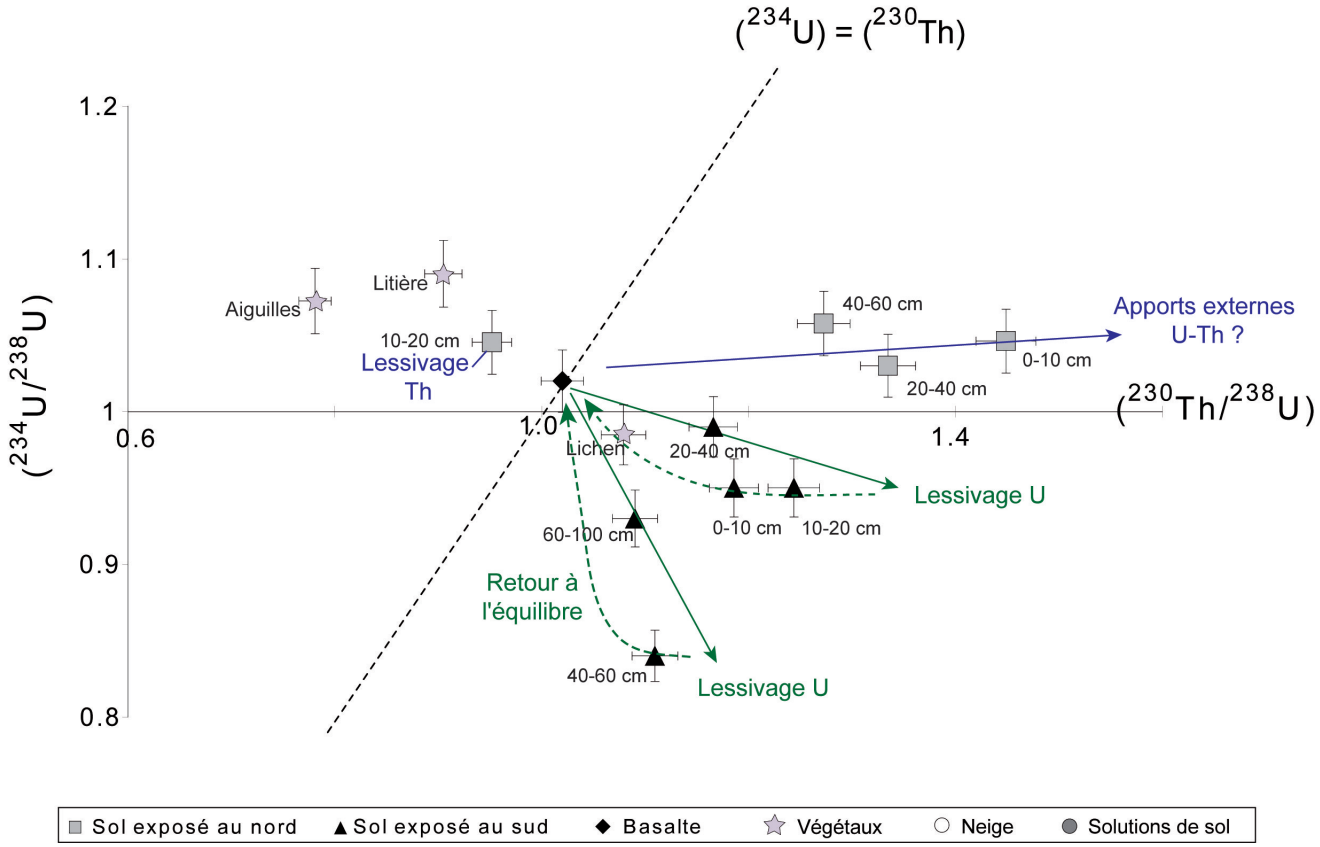


FIG. 5.8 – Représentation des compositions isotopiques des sols du bassin versant de la Kulingdakan dans le diagramme isochrone $(^{234}U/^{238}U)$ vs $(^{230}Th/^{238}U)$
Les compositions du sol exposé au nord sont très fortement influencées par des apports externes tandis que les compositions du sol exposé au sud sont en proportion plus affectés par l'altération.

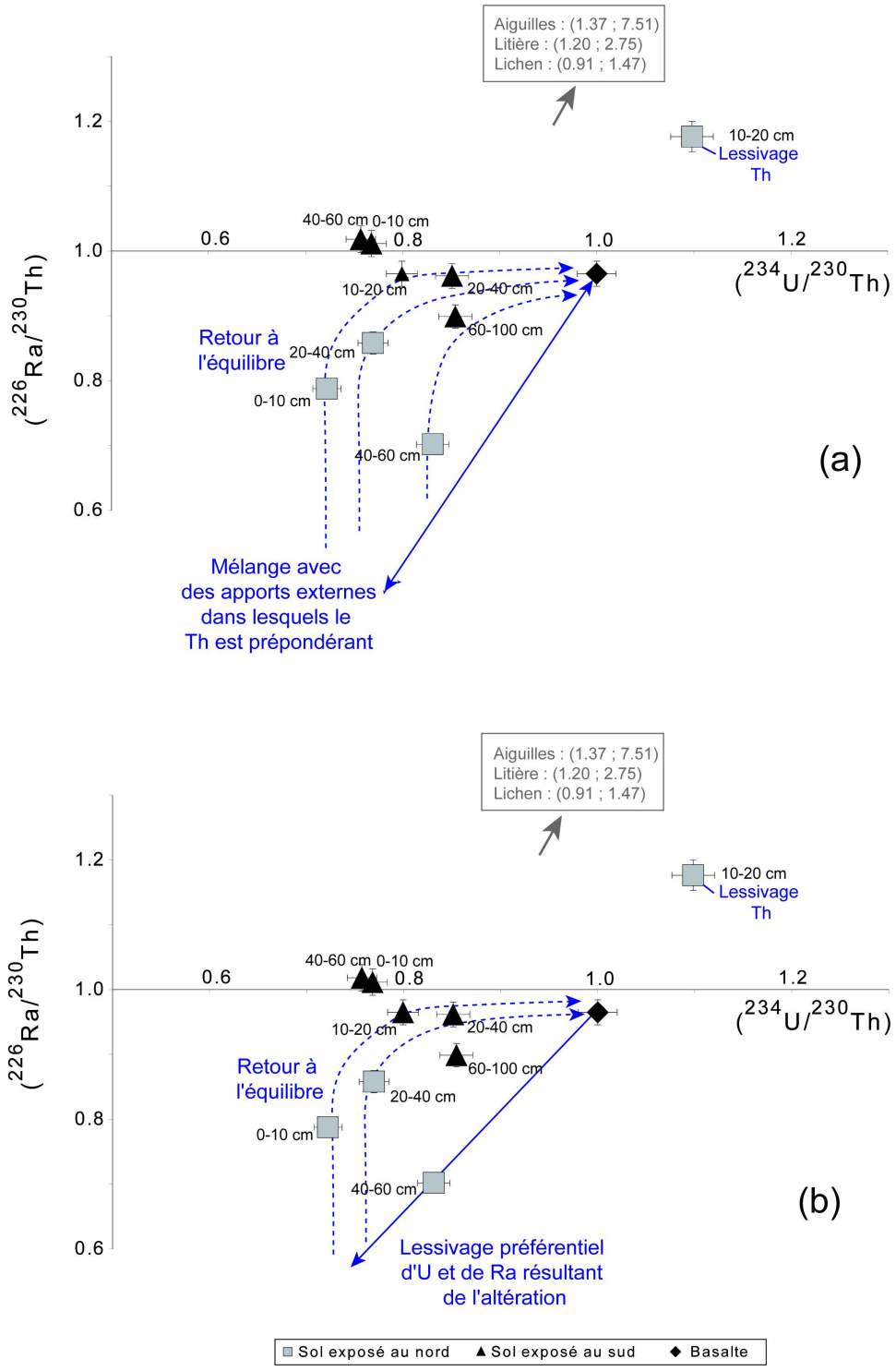


FIG. 5.9 – Représentation des compositions isotopiques des sols du bassin versant de la Kullingdakan dans un diagramme $(^{226}Ra/^{230}Th)$ vs $(^{234}U/^{230}Th)$

L'évolution des points représentatifs des sol exposés au nord est présentée dans le cas de deux types d'apports continentaux extrêmes :

(a) Apports externes présentant un fort enrichissement en Th par rapport à l'U et le Ra et des rapports d'activités $(^{226}Ra/^{230}Th)$ et $(^{234}U/^{230}Th)$ fortement éloignés de l'équilibre ; l'évolution des échantillons est alors contrôlée par le mélange entre le basalte et les apports externes.

(b) Apports externes contenant une quantité significative d'U par rapport au Th et présentant des rapports d'activités $(^{226}Ra/^{230}Th)$ et $(^{234}U/^{230}Th)$ à l'équilibre ; l'évolution des points est ici contrôlée par le lessivage de l'U et du Ra résultants de l'altération auquel vient s'ajouter le retour à l'équilibre des échantillons.

atmosphériques présentent des caractéristiques proches de celles des basaltes du Plateau de Putorana.

Une deuxième possibilité est d'envisager que la région de la Nizhnyaya Tunguska est soumise à des apports atmosphériques présentant des caractéristiques semblables à celles de la croûte continentale supérieure moyenne. Cette hypothèse est cohérente avec l'évolution du rapport U/Th dans les sols qui évolue de la profondeur vers la surface de la valeur du basalte local vers une valeur proche de celle de la croûte continentale supérieure enrichi en Th par rapport à l'U, comparé au basalte local (fig. 5.4, Taylor and McLennan, 1985). Ces apports continentaux peuvent varier entre deux cas extrêmes (fig. *5.7*-(B)) : (a) ils peuvent être composés de Th quasiment pur par rapport à l'U ou (b) contenir une proportion non négligeable d'U avec un rapport $(^{238}U/^{230}Th)$ à l'équilibre séculaire, et un rapport U/Th proche de celui de la croûte continentale supérieure. Dans le premier cas, l'évolution du rapport $(^{230}Th/^{234}U)$ ainsi que la répartition des points dans le diagramme $(^{238}U/^{232}Th)$ vs $(^{230}Th/^{232}Th)$ reflètent alors uniquement un mélange entre, d'une part l'U et le Th basaltique et, d'autre part, l'U et le Th externes. Dans le diagramme $(^{226}Ra/^{230}Th)$ vs $(^{234}U/^{230}Th)$ (fig.5.9-(a)), les positions des différents niveaux de sols s'expliquent par un mélange d'U, Th et Ra basaltiques avec des rapports d'activités à l'équilibre avec de l'U, du Th et du Ra atmosphériques présentant un rapport d'activités $(^{226}Ra/^{230}Th)$ inférieur à 0,75. À ce mélange se surperposerait un retour à l'équilibre plus marqué pour les niveaux de sol 0-10 cm et 20-40 cm. Cependant, dans cette hypothèse, les particules devraient présenter un déséquilibre $(^{234}U/^{230}Th)$ supérieur à 1,4 pour expliquer l'évolution de ce rapport dans le profil de sol, ce qui n'a jamais encore été observé dans la littérature pour des poussières atmosphériques, les valeurs les plus hautes ayant été mesurées à 1,2 (Rydell and Prospero, 1972). De plus, il a été vu que des apports d'uranium non négligeables doivent être envisagés pour que le sol puisse présenter un rapport d'activité $(^{234}U/^{238}U)$ supérieur à 1. Enfin, cette hypothèse demande de négliger tout effet significatif de l'altération sur la répartition de l'uranium et du thorium dans les sols. Dans le deuxième cas extrême que nous proposons, le rapport d'activités $(^{234}U/^{230}Th)$ des apports continentaux externes serait à l'équilibre et ses variations dans les sols suivant la profondeur résulteraient

à la fois de la combinaison d'un mélange entre les sols et les apports atmosphériques et d'un lessivage de l'uranium lié à l'altération et interprétable en terme de temps. Le mélange entre les sols et les apports atmosphériques n'affecte pas le rapport ($^{234}U/^{230}Th$) si ces apports sont à l'équilibre car, à l'origine, le matériel issu du basalte est également à l'équilibre séculaire. Le lessivage préférentiel de l'uranium par rapport au thorium crée, par contre, un déséquilibre radioactif transitoire en fractionnant les nucléides ^{234}U et ^{230}Th. La modélisation du retour à l'équilibre du rapport d'activité ($^{234}U/^{230}Th$) permet alors de déterminer des vitesses d'altération. Dans ce contexte, le lessivage d'uranium doit cependant rester suffisamment faible pour ne pas ramener le rapport ($^{234}U/^{238}U$) à l'équilibre. Dans le diagramme isochrone ($^{226}Ra/^{230}Th$) vs ($^{234}U/^{230}Th$) (fig. 5.9-(b)), les positions des sols s'expliquent alors par un scénario de lessivage classique lié à l'altération, auquel vient se superposer un retour à l'équilibre plus avancé pour les niveaux 0-10 cm et 20-40 cm. Ceci suggère alors une déstabilisation plus récente pour l'horizon 40-60 cm que pour les deux horizons supérieurs.

Ce dernier type d'apports atmosphérique semble le plus vraisemblable, cependant tout intermédiaire entre les deux types extrêmes d'apports continentaux peut également être envisagé. Il est ainsi difficile à ce stade de déterminer précisément la part des apports atmosphériques dans l'U et le Th des sols et de caractériser finement ces apports. Il apparait donc indispensable d'échantillonner les apports atmosphériques dans le Plateau de Putorana pour interpréter en termes de vitesses d'altération les variations des rapports d'activités des nucléides radioactifs de longues périodes dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan.

Si le manque d'informations sur la nature des apports atmosphériques dans la région de Tura ne permet pas, pour le moment, de caractériser entièrement la dynamique des nucléides radioactifs de longue période, les nucléides radioactifs de courtes périodes nous permettent d'apporter des contraintes fortes sur la dynamique récente du système. Le rapport d'activités ($^{210}Pb/^{226}Ra$), bien que peu précis en raison de l'incertitude sur la mesure du ^{210}Pb, indique que la déstabilisation du niveau 10-20 cm, dans lequel on observe entre autre un lessivage de thorium, correspond à un lessivage mis en place depuis moins

de 110 ans (fig. 5.6). En effet, le couple père-fils ^{226}Ra-^{210}Pb n'a pas eu le temps de revenir à l'équilibre dans cet horizon. Cette observation est confirmée par celle du déséquilibre (^{228}Ra-^{232}Th) qui présente également une valeur significativement différente de 1, reflétant ici un lessivage préférentiel de Th actif depuis moins de 90 ans (fig. 5.6).

Dans la couche supérieure du profil exposé au nord, entre 0 et 10 cm, le rapport d'activités (^{228}Th-^{228}Ra) (fig. 5.6) très inférieur à 1 révèle l'existence d'une déstabilisation encore plus récente (inférieure à 10 ans) de cet horizon. Cette déstabilisation est caractérisée par la diminution de l'activité du^{228}Th. Cette évolution peut donc refléter l'établissement d'un lessivage de Th récent dans le haut du profil, et notamment l'élargissement du phénomène ($^{238}U/^{232}Th$) vs ($^{230}Th/^{232}Th$)de lessivage de Th observé dans le niveau 10-20 cm au niveau 0-10 cm, suite à une intensification de la dégradation de la matière organique. On peut également envisager, comme le propose Rihs et al. (in prep.) une augmentation du prélèvement de l'^{228}Ac (nucléide intermédiaire entre le ^{228}Ra et le ^{228}Th) par la végétation. Cela indiquerait alors une intensification récente de l'activité de la végétation sur ce versant.

5.5.2 Profil de sol exposé au sud

Tout comme le profil de sol exposé au nord, le profil de sol exposé au sud est marqué par des enrichissements en Th et en Ra (concentrations normalisées au Ti) (fig. 5.3). Cette observation confirme l'impact des apports atmosphériques dans la région. En revanche, ces variations de concentration ne permettent pas de mettre en évidence un apport net en uranium. D'autre part, le profil de sol apparait divisé en deux systèmes, le premier allant de 0 à 40 cm de profondeur et le second allant de 40 à 100 cm de profondeur. Les concentrations présentent des variations opposées dans ces deux systèmes (fig. 5.3). Ainsi, dans les deux échantillons de sol les plus profonds, les concentrations normalisées au Ti restent relativement stables ou augmentent tandis que dans les trois échantillons de sols les plus proches de la surface, on observe une diminution significative des concentrations. Ces tendances étant similaires à celles des éléments alcalins influencés par la végétation (v. chap. 4), on peut proposer que la limite entre ces deux systèmes correspond à la limite de

l'impact du recyclage des éléments par la végétation. Le niveau de sol situé entre 20 et 40 cm est marqué par un enrichissement en U, Th, Ra, mais aussi en éléments alcalins et en Al par rapport aux niveaux sus-jacents (annexe 5.4.2.2 et 5.3). On a donc une redistribution des éléments dans le système de surface ; le niveau 20-40 cm correspond alors à un horizon d'accumulation des éléments lessivés dans les horizons supérieurs.

La distinction observée entre les deux systèmes du profil de sol exposé au sud se retrouve dans les variations des déséquilibres $(^{234}U/^{238}U)$ *et* $(^{230}Th/^{234}U)$ en fonction de la profondeur (fig. 5.5). Le rapport d'activité $(^{234}U/^{238}U)$ inférieur à 1 implique l'existence d'un lessivage significatif d'uranium dans le sol exposé au sud du bassin versant de la Kulingdakan. Ce lessivage explique que l'on n'observe pas d'augmentation significative des concentrations en uranium vers la surface. En effet, les apports atmosphériques éventuels sont compensés par les pertes d'uranium liées au lessivage de cet élément hors des horizons de sols analysés. Le rapport d'activités $(^{234}U/^{238}U)$ permet également d'établir que le lessivage lié à l'altération est plus intense pour le système regroupant les deux échantillons de sols les plus profonds que pour le système de surface. On peut proposer qu'une telle différence soit liée au rôle de la végétation qui, via le recyclage, limiterait dans les horizons de surface l'export de l'^{234}U lessivé hors du profil. De plus, les rapports d'activités $(^{234}U/^{238}U)$ inférieurs à 1 observés dans le sol exposé au sud suggèrent que l'altération y est plus intense que dans le versant exposé au nord, si l'on admet des apports externes en uranium similaires pour les deux versants. En effet, les observations faites sur le versant exposé au nord ont mis en évidence un apport d'uranium présentant un rapport d'activités $(^{234}U/^{238}U)$ supérieur à 1. Si le même apport d'uranium affecte le versant exposé au sud, seul un lessivage intense d'^{234}U permet d'obtenir des rapports d'activité $(^{234}U/^{238}U)$ inférieurs à 1 dans les différents niveaux du sol. La principale différence entre les deux versants du bassin de la Kulingdakan réside dans l'activité du couvert végétal. Or, de précédentes études ont montré que la végétation pouvait jouer un rôle significatif sur l'intensité des processus d'altération (e.g. Drever, 1994; Moulton et al., 2000; Meheruna and Akagi, 2006; Egli et al., 2008; Phillips et al., 2008). On peut donc proposer que la végétation soit à l'origine des différences majeures observées dans la mobilisation des éléments entre le versant

exposé au sud et le versant exposé au nord. D'autre part, dans le cadre des apports atmosphériques discutés pour le versant exposé au nord, la position des sols du versant exposé au sud dans le diagramme ($^{238}U/^{232}Th$) vs ($^{230}Th/^{232}Th$) (fig. 5.7) permet d'exclure l'hypothèse d'apports continentaux composés de Th quasi-pur. De tels apports impliqueraient en effet que le lessivage du Th dans les sols exposés au sud soit plus important que le lessivage de l'uranium, un phénomène difficilement compatible avec l'évolution croissante du rapport ($^{230}Th/^{234}U$) vers la surface.

Si la méconnaissance des apports atmosphériques limite pour le moment une interprétation plus poussée des activités des nucléides de longues périodes pour le versant exposé au sud comme pour le versant exposé au nord, les rapports d'activités des nucléides de plus courtes périodes permettent par contre, et comme dans le cas du versant exposé au nord, d'y préciser les modifications récentes dans la dynamique du profil de sol (fig. 5.6). Le rapport ($^{226}Ra/^{230}Th$) à l'équilibre traduit ainsi un état stationnaire pour les niveaux de surface de chacun des deux systèmes depuis au moins 8000 ans. Si l'incertitude analytique des mesures d'activité en ^{210}Pb ne permet pas d'évaluer d'une façon précise le fonctionnement du système à partir des (^{210}Pb-^{226}Ra), les rapports (^{228}Ra-^{232}Th) et (^{228}Th-^{228}Ra) à l'équilibre dans tout le profil, indiquent que l'ensemble du profil fonctionne dans un état stationnaire depuis au moins 80-90 ans (ce qui correspond à environ 5 fois la période du^{228}Ra). Une exception est toutefois observée pour le niveau de sol le plus profond, situé entre 60 et 100 cm de profondeur. Ce niveau, très proche du basalte en termes de concentrations et dans les diagrammes isochrones ($^{238}U/^{232}Th$) vs ($^{230}Th/^{232}Th$) et ($^{234}U/^{238}U$) vs ($^{230}Th/^{238}U$) (fig.5.7 et 5.8), présente un rapport d'activités (^{228}Th-^{228}Ra) significativement inférieur à 1 (fig. 5.6), révélant une perte récente de Th par rapport au Ra. Cette déstabilisation, âgée de moins de dix ans (c'est à dire cinq fois la période du^{228}Th), traduit vraisemblablement l'approfondissement de la couche active du permafrost dans ces sols, un phénomène observé pour l'ensemble des zones de permafrost boréales, et particulièrement actif dans le bassin versant de la Ienisseï (par ex. Oelke et al., 2003, 2004; Zhang et al., 2005).

L'ensemble des résultats et interprétations précédents mettent en évidence des proces-

sus de mobilisation des éléments différents pour le profil de sol exposé au nord et le profil de sol exposé au sud. Les modifications de fonctionnement géochimique que ces profils ont enregistrées au cours des dernières années apparaissent également contrastées. Le développement et la dégradation de la végétation sont significativement différents sur les deux versants. Nous proposons donc qu'il s'agisse là d'un paramètre clé dans l'établissement de la dynamique des sols de la région de la Kulingdakan et, plus généralement, d'un paramètre déterminant dans l'établissement et l'évolution de la dynamique de la couche active des pergélisols.

5.6 Conclusions

Dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan, les éléments des séries de désintégrations radioactives classiquement utilisés, l'uranium, le thorium et le radium, sont non seulement mobilisés par les processus d'altération mais sont également fortement affectés par les apports atmosphériques. L'importance que prend la part de ces apports dans les bilans des éléments dans les sols du plateau de Putorana peut être expliquée par la combinaison d'un taux d'altération particulièrement faible (Pokrovsky et al., 2005) et de faibles concentrations en uranium et thorium dans les basaltes locaux.

Si l'évolution des concentrations en Th dans les sols semble être principalement contrôlée par les apports atmosphériques, l'uranium est également fortement lessivé. La seule exception est constituée par le niveau de sol situé entre 10 et 20 cm de profondeur dans le versant exposé au nord, pour lequel un lessivage conséquent de Th est observé. Au-delà de cette tendance , les deux versants sont significativement différents en termes de variations des concentrations en U, Th, Ra et des rapports d'activités des nucléides radioactifs de longues périodes. L'impact des apports atmosphériques est plus important pour les sols exposés au nord alors que, dans les sols exposés au sud, l'altération domine l'évolution des rapports d'activité en fonction de la profondeur. D'autre part, si le profil exposé au nord présente une évolution relativement continue de la profondeur vers la surface (une fois exclu le niveau de lessivage situé entre 10 et 20 cm de profondeur), le versant exposé au sud peut être divisé en deux systèmes. Le premier système comprend les sols situés entre 40 et

60 cm de profondeur et présente un lessivage plus poussé que le second système situé entre 0 et 40 cm de profondeur. Nous suggérons que l'activité de la végétation, qui constitue la différence majeure entre les deux versants, soit un paramètre déterminant dans l'origine des différences de mobilisation des éléments entre les deux versants.

Les apports atmosphériques dans les sols de la Kulingdakan présentent des caractéristiques de poussières continentales et sont enrichis en Th par rapport à l'U comparé au basalte local, avec des déséquilibres radioactifs ($^{234}U/^{238}U$) supérieurs à 1. Hormis cela, les propriétés isotopiques des apports externes restent mal définies. Il a donc été impossible de déconvoluer les effets de l'altération de ceux des apports atmosphériques sur la dynamique de l'uranium, du thorium et du radium et de caractériser correctement leurs parts relatives dans l'évolution des rapports d'activités des différents couples radioactifs. Une caractérisation plus précise des poussières atmosphériques dans la région de la Kulingdakan apparaît donc indispensable si l'on souhaite déterminer des vitesses de migrations des éléments et de formation des sols dans la région de Tura.

Les nucléides radioactifs de courtes périodes nous ont permis néanmoins de caractériser des changements récents dans la dynamique des sols du bassin versant de la Kulingdakan. Ces déstabilisations récentes touchent aussi bien le versant exposé au sud que le versant exposé au nord mais se manifestent dans des niveaux de sol différents. Le versant exposé au nord présente, dans son niveau le plus supérieur (0-10 cm), un lessivage de Th actif depuis moins de 10 ans, lié à l'intensification, soit de l'activité de la végétation, soit de la dégradation de la matière organique. Le versant exposé au sud, quant à lui, montre une déstabilisation de la zone la plus profonde de la couche active, suggérant, durant les dix dernières années, un approfondissement de cette dernière lié à un réchauffement global des sols dans la région.

Conclusion générale

Les zones boréales caractérisées par un pergélisol continu constituent des milieux atypiques, aussi bien du point de vue hydrologique que lorsque l'on s'intéresse au rôle de la végétation dans l'écosystème. L'impact majeur de la couche de sous-sol gelé sur le fonctionnement de ces environnements les rend extrêmement sensibles aux perturbations externes, notamment aux variations climatiques. Plus particulièrement, la Sibérie constitue une région fortement affectée par ces changements, en raison de la présence combinée de permafrost et d'importants stocks de carbone organique dans les sols forestiers, la toundra et les zones marécageuses. Ce travail s'inscrit ainsi dans les efforts actuels visant à mieux caractériser les flux chimiques dans les différents compartiments des écosystèmes sibériens. Il s'est attaché pour cela à l'étude des flux dissous transportés au cours de l'année par deux affluents de la Ienisseï qui drainent le Plateau de Sibérie Centrale, la Nizhnyaya Tunguska et la Kochechum. Cette étude a été complétée par la caractérisation d'un sous-bassin versant de la Kochechum, le bassin versant de la Kulingdakan.

Dans un premier temps, les eaux de la Nizhnyaya Tunguska et de la Kochechum ont été échantillonnées régulièrement durant deux années, afin de déterminer l'origine des flux chimiques transportés par ces rivières à l'échelle régionale et de comprendre comment les flux chimiques annuels sont influencés par le régime hydrologique extrêmement contrasté. Les résultats obtenus à partir des analyses des concentrations en éléments majeurs et en traces et des compositions isotopiques en U et en Sr, mais aussi les résultats d'expériences de dialyses sur ces eaux, ont montré l'importance prise par le transport colloïdal dans la mobilisation des éléments insolubles durant les périodes de crues. Ce flux colloïdal est particulièrement important lors de la période de fonte des neiges au printemps, mais contri-

bue également à une mobilisation conséquente des éléments lors des crues d'été. D'autre part, nos résultats montrent que le flux des éléments solubles transporté par les rivières sibériennes est contrôlé par les contributions de deux masses d'eau différentes, à savoir des eaux profondes trouvant leur origine sous le permafrost et dominant le flux chimique durant l'hiver, et un flux d'eau de surface qui affecte le bilan des éléments soluble durant le printemps et l'été. En détail, les variations de concentration des éléments solubles et insolubles, ainsi que celles des rapports isotopiques en U et en Sr, montrent que le flux de surface alimentant les rivières correspond, durant la crue de printemps, à un flux d'eau très superficiel lessivant la litière et les horizons organiques des sols puis, durant l'été, à un flux de sub-surface circulant plus profondément dans les horizons minéraux des sols, juste au-dessus de la limite supérieure du permafrost (60 à 100 cm de profondeur). Ces résultats, combinés à l'étude des variations spatiales des caractéristiques des eaux dans le bassin versant de la Kochechum, suggèrent que les contributions relatives des eaux de surface et des eaux profondes au bilan des éléments dissous transportés par les rivières sont fortement contrôlées par l'épaisseur du permafrost et par son caractère plus ou moins continu. Par conséquent, une fonte du permafrost devrait affecter significativement la composition chimique des rivières sibériennes en modifiant les échanges entre les eaux supra- et sub-permafrost.

Dans un deuxième temps, ce travail s'est focalisé sur l'origine et la dynamique des éléments en amont des rivières, c'est-à-dire à l'échelle du profil de sol. Cette problématique a été abordée selon deux axes complémentaires : (1) le traçage de l'impact de la végétation sur les compositions chimiques des sols et des eaux via l'étude des compositions isotopiques des sols, eaux et végétaux en Ca et en Sr et (2) l'apport de contraintes temporelles sur l'évolution et la formation des sols par les nucléides des séries de désintégrations radioactives de l'^{238}U et du ^{232}Th. Ces différents traceurs ont permis de mettre en évidence un impact significatif de la végétation dans la redistribution des éléments chimiques et ont révélé le rôle majeur des apports atmosphériques comme source d'éléments dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan ; l'exposition du versant apparaît également être un paramètre clé dans l'établissement de la dynamique des éléments dans ces sols.

D'une part, les rapports isotopiques du Sr sont affectés à la fois par les apports atmosphériques et l'altération du basalte, d'autre part la végétation apparaît comme le seul compartiment fractionnant significativement les isotopes du calcium. La combinaison de ces deux rapports isotopiques a ainsi permis de distinguer les impacts respectifs de l'altération, des apports atmosphériques et de l'activité de la végétation dans les différents compartiments des sols du bassin versant de la Kulingdakan. Si les apports atmosphériques sont significatifs, aussi bien dans les sols exposés au nord que dans ceux exposés au sud, les compositions isotopiques des fractions échangeables montrent pour les sols exposés au sud un recyclage ultérieur par la végétation. Ce processus n'est pas mis en évidence dans les fractions échangeables du versant exposé au nord. Les différences majeures distinguant les deux profils de sol se trouvant dans l'importance du couvert végétal et de la dégradation de la matière organique, nous proposons que, dans les milieux boréaux présentant un ruissellement limité, ces deux paramètres contrôlent les compositions isotopiques en calcium dans le système eau-sol-plantes. Dans de tels contextes, les signatures isotopiques en calcium enregistrées dans les phases pédogénétiques ont donc la capacité de retracer l'importance de l'activité de la végétation dans le temps et d'évaluer la réponse de celle-ci aux variations climatiques.

Outre le fait d'être fractionnés lors des processus d'altération, les nucléides des séries de désintégrations radioactives présents dans les sols sont significativement affectés par les apports atmosphériques. La part de ces apports dans les bilans de l'U, du Th et du Ra dans les sols du Plateau de Putorana est particulièrement importante en raison d'un taux d'altération remarquablement faible (Pokrovsky et al., 2005) et de très faibles concentrations en uranium et thorium dans les basaltes locaux. Si les apports atmosphériques dans les sols de la Kulingdakan présentent des caractéristiques de poussières continentales, leurs compositions isotopiques restent mal définies et cette incertitude limite, pour l'instant, toute utilisation des déséquilibres radioactifs pour déterminer des vitesses de migration des éléments et de formation des sols. Il apparaît donc indispensable, à terme, d'échantillonner les contributions atmosphériques dans la région. Au-delà de cet aspect, les deux versants sont significativement différents du point de vue de l'évolution des concentrations et des

activités en U, Th, Ra en fonction de la profondeur. L'impact des apports atmosphériques est prédominant dans l'évolution de ces éléments dans les sols exposés au nord, alors que, dans les sols exposés au sud, l'altération joue un rôle prépondérant. D'autre part, si le profil exposé au nord présente une évolution relativement continue de la profondeur vers la surface, le profil de sol exposé au sud se décompose en deux systèmes, la partie supérieure apparaissant comme une zone d'influence de la végétation. Nous suggérons que l'activité de la végétation, très contrastée selon l'exposition du versant, est ici encore un paramètre essentiel pour expliquer l'origine des différences d'évolution des rapports d'activités entre les deux versants. Un développement de la végétation en réponse à des conditions climatiques plus favorables modifierait ainsi considérablement le fonctionnement des sols boréaux et l'export des éléments chimiques vers les rivières. D'autre part, les nucléides radioactifs de courtes périodes nous ont permis de caractériser des changements récents dans la dynamique des sols du bassin versant de la Kulingdakan. Ces déstabilisations au cours des dix dernières années touchent aussi bien le versant exposé au sud que le versant exposé au nord, mais se manifestent dans des niveaux de sol différents. Le versant exposé au nord présente une déstabilisation dans le niveau le plus supérieur, traduisant un changement récent des conditions de surface, alors que le versant exposé au sud est déstabilisé dans sa partie basse. Cette dernière évolution suggère un approfondissement de la couche active durant les dix dernières années lié à un réchauffement global des sols de la région. Les déséquilibres de courtes périodes apparaissent ainsi comme des outils présentant un fort potentiel pour caractériser les modifications actuelles du fonctionnement des sols forestiers boréaux liées au réchauffement climatique.

Bibliographie

Abaimov, A. P., A. I. Bondarev, Z. O. A., and S. S. A. : 1997, 'Polar Forests of Krasnayarsk Region'. *Nauka (in Russian)*.

Alexeev, S., L. Alexeeva, V. Borisov, O. Shouakar-Stash, S. Frape, F. Chabaux, and A. Kononov : 2007, 'Isotopic composition (H, O, Cl, Sr) of ground brines of the Siberian Platform'. *Russian Geology and Geophysics* **48**, 225–236.

Allard, T., P. Ildefonse, C. Beaucaire, and G. Calas : 1999, 'Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine'. *Chem. Geol.* **158**, 81–103.

Ames, L. L., J. E. McGarrah, and B. A. Walker : 1983a, 'Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. I Uranium.'. *Clays & Clay Minerals* **31**, 321–334.

Ames, L. L., J. E. McGarrah, and B. A. Walker : 1983b, 'Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite.'. *Clays & Clay Minerals* **31**, 343–351.

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

Andersen, M., C. Stirling, D. Porcelli, A. Halliday, P. Andersson, and M. Baskaran : 2007, 'The tracing of riverine U in Arctic seawater with very precise 234U/238U measurements'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **259**, 171–185.

Anderson, R. F., M. P. Bacon, and P. G. Brewer : 1982, 'Elevated concetrations of actinides in Mono Lake'. *Science* **216**, 514–516.

Andersson, K., R. Dahlqvist, D. Turner, B. Stolpe, T. Larsson, J. Ingri, and P. Andersson : 2006, 'Colloidal rare earth elements in a boreal river : Changing sources and distributions during the spring flood'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3261–3274.

Andersson, P., D. Porcelli, O. Gustafsson, J. Ingri, and G. Wasserburg : 2001, 'The importance of colloids for the behavior of uranium isotopes in the low-salinity zone of a stable estuary'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 13–25.

Andersson, P., D. Porcelli, G. Wasserburg, and J. Ingri : 1998, 'Particle transport of 234U-238U in the Kalix River and in the Baltic Sea'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 385–392.

Andersson, P., G. Wasserburg, J. Chen, D. Papanastassiou, and J. Ingri : 1995, '238U/234U and232Th/230Th in the Baltic Sea and in river water'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **130**, 217–234.

Anisimov, O. and F. Nelson : 1993, 'Zonality of the cryolithic zone of Russia under anthropogenic climate change'. *Russian Meteorology & Hydrology* **10**, 70–74.

Anisimov, O. and F. Nelson : 1996, 'Permafrost distribution in the northern hemisphere under scenarios of climatic change'. *Global and Planetary Change* **14**, 59–72.

Appleby, P. G., N. Richardson, and P. J. Nolan : 1992, 'Self-absorption corrections for well-type germanium detectors'. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B* **71**, 228–233.

Aubert, D., P. Stille, and A. Probst : 2001, 'REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads : Sr and Nd isotopic evidence'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 387–406.

Bagard, M.-L., F. Chabaux, O. Prokovsky, J. Viers, A. Prokushkin, P. Stille, S. Rihs, and B. Dupré : submitted, 'Seasonal variability of element sources in rivers from high latitude permafrost areas (Kochechum River and Nizhnyaya Tunguska River, Central Siberia)'.

Bain, D. C. and J. R. Bacon : 1994, 'Strontium isotopes as indicators of mineral weathering in catchments'. *Catena* **22**, 201–214.

Baligar, V. C. : 1985, 'Potassium uptake by plants, as characterized by root density, species and K/Rb ratio'. *Plant Soil* **85**, 43–53.

Beaucaire, C. and P. Toulhoat : 1987, 'Redox chemistry of uranium and iron, radium geochemistry, and uranium isotopes in the groundwaters of the LodÃšve Basin, Massif Central, France'. *Appl. Geochem.* **2**, 417–426.

Beaulieu, E. : 2008, 'Impact des mélèzes sur le cycle biogéochimique des métaux dans la zone boréale à pergélisol (Sibérie centrale)'. Master's thesis, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie - Université Paul Sabatier, Toulouse.

Benes, P., F. Sebasta, and J. Sedlacek : 1983, 'Particulate forms of radium and barium in uranium mine waste waters and receiving river waters'. *Water Research* **17**, 619–624.

Berner, R., A. Lasaga, and R. Garrels : 1983, 'The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years.'. *American Journal of Science* **283**, 641–683.

Biscaye, P. E., F. E. Grousset, M. Revel, S. Van der Gaast, G. A. Zielinski, A. Vaars, and G. Kukla : 1997, 'Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core, Summit, Greenland'. *J. Geoph. Res.* **102**, 26765–26781.

Björkvald, L., I. Buffam, H. Laudon, and C.-M. Mörth : 2008, 'Hydrogeochemistry of Fe and Mn in small boreal streams : The role of seasonality, landscape type and scale'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2789–2804.

Blum, J. D. and Y. Erel : 1997, 'Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence : The importance of biotite weathering'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3193–3204.

Bonotto, D. M. : 1998, 'Implications of groundwater weathered profile interactions to the mobilization of radionuclides'. *Journal of South American Earth Sciences* **11**, 389–405.

Bullen, T. D., J. A. Fitzpatrick, A. F. White, M. S. Schultz, and D. V. Vivit : 2004, *Water-Rock Interaction, Proceedings of the Eleventh International Symposium on Water-Rock*

Interaction, 27 June-2 July 2004, Saratoga Springs, New York, USA, Vol. 2, Chapt. Calcium stable isotope evidence for three soil calcium pools at a granitoid chronosequence, pp. 813–817. Taylor & Francis.

Cameron, E., G. Hall, J. Veizer, and H. Krouse : 1995, 'Isotopic and elemental hydrogeochemistry of a major river system : Fraser River, British Columbia, Canada.'. *Chem. Geol.* **122**, 149–169.

Candy, I., S. Black, and B. W. Sellwood : 2004, 'Quantifying time scales of pedogenic calcrete formation using U-series disequilibria'. *Sedimentary Geology* **170**, 177–187.

Candy, I., S. Black, and B. W. Sellwood : 2005, 'U-series isochron dating of immature and mature calcretes as a basis for constructing Quaternary landform chronologies for the Sorbas basin, southeast Spain'. *Quaternary Research* **64**, 100–111.

Carignan, J. and C. Gariépy : 1995, 'Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4427–4433.

Cenki-Tok, B., F. Chabaux, D. Lemarchand, A.-D. Schmitt, M.-C. Pierret, D. Viville, M.-L. Bagard, and P. Stille : 2009, 'The impact of water-rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case)'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2215–2228.

Chabaux, F., B. Bourdon, and J. Riotte : 2008, 'Chapter 3 U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes'. *Radioactivity in the Environment* **13**, 49–104.

Chabaux, F., R. O'Nions, A. Cohen, and J. Hein : 1997, '238U-234U-230Th disequilibrium in hydrogenous oceanic Fe-Mn crusts : Palaeoceanographic record or diagenetic alteration ?'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3619–3632.

Chabaux, F., D. B. Othman, and J. L. Birck : 1994, 'A new RaBa chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks'. *Chem. Geol.* **114**, 191–197.

Chabaux, F., J. Riotte, and O. Dequincey : 2003, 'U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport'. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**.

Chadwick, O. A., L. A. Derry, C. R. Bern, and P. M. Vitousek : 2009, 'Changing sources of strontium to soils and ecosystems across the Hawaiian Islands'. *Chem. Geol.* **267**, 64–76.

Chaudhuri, S., N. Clauer, and K. Semhi : 2007, 'Plant decay as a major control of river dissolved potassium : A first estimate'. *Chem. Geol.* **243**, 178–190.

Chen, J., G. Li, J. Yang, W. Rao, H. Lu, W. Balsam, Y. Sun, and J. Ji : 2007, 'Nd and Sr isotopic characteristics of Chinese deserts : Implications for the provenances of Asian dust'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3904–3914.

Chen, J. H. and G. J. Wasserburg : 1981, 'Isotopic determination of uranium in picomole and subpicomole quantities'. *Anal. Chem.* **53**, 2060–2067.

Chen, S. B., Y. G. Zhu, and Q. H. Hu : 2005, 'Soil to plant transfer of 238U, 226Ra and 232Th on a uranium mining-impacted soil from southeastern China'. *J. Environ. Radioactivity*.

Cherdyntsev, V. V., P. Chalov, and G. Khaidarov : 1955, 'Uranium series disequilibrium dating'. *Trans. 3rd Sess. Commission for determining the absolute age of geological formations, Izd. Akad. Nauk., SSSR* pp. 175–182.

Cline, J. F. and F. P. Hungate : 1960, 'Accumulation of potassium, caesium-137 and rubidium-86 in bean plants grown in nutrient solutions'. *Plant Physiology* **35**, 826–829.

Clow, D. W., M. A. Mast, T. D. Bullen, and J. T. Turk : 1997, 'Strontium 87/strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado'. *Water Resources Research* **33**, 1335–1351.

Cobert, F., A. D. Schmitt, P. Bourgeade, P. Stille, F. Chabaux, P. M. Badot, and T. Jaegler : 2010, 'Experimental identification of mechanisms controlling calcium isotopic fractionations by the vegetation'. *Geophysical Research Abstracts EGU2010-8595* **12**.

Condomines, M., J.-C. Tanguy, and V. Michaud : 1995, 'Magma dynamics at Mt Etna : Constraints from U-Th-Ra-Pb radioactive disequilibria and Sr isotopes in historical lavas'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 25–41.

Cooper, L., J. McClelland, R. Holmes, P. Raymond, J. Gibson, G. C.K., and B. Perterson : 2008, 'Flow-weighted values of runoff tracers (d18O, DOC, Ba, Alkalinity) from the six largest Arctic rivers'. *Geophys. Res. Lett.* **35**.

Cory, N., I. Buffam, H. Laudon, S. Köhler, and K. Bishop : 2006, 'Landscape control of stream water aluminum in a boreal catchment during spring flood'. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3494–3500.

Courtillot, V. E. and P. R. Renne : 2003, 'On the ages of flood basalt events'. *Comptes Rendus - Geoscience* **335**, 113–140.

Dahlqvist, R., K. Andersson, J. Ingri, T. Larsson, B. Stolpe, and D. Turner : 2007, 'Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 5339–5354.

Dearlove, J., G. Longworth, M. Ivanovich, D. B. Kim, J.I., and P. Zeh : 1991, 'A study of ground waters colloids and their geochemical interactions with natural radionuclides in Gorleben aquifer systems'. *Radiochim. Acta* **52/53**, 83–89.

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

Derry, L.A. and, P.-R. J., A. Kurtz, and J. Troester : 2006, 'Ge/Si and 87Sr/86Sr tracers of weathering reactions and hydrologic pathways in a tropical granitoid system'. *J. Geochem. Explor.* **88**, 271–274.

Dessert, C., B. Dupré, J. Gaillardet, L. François, and C. Allègre : 2003, 'Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle'. *Chem. Geol.* **202**, 257–273.

Dia, A., C. Chauvel, M. Bulourde, and M. Gérard : 2006, 'Eolian contribution to soils on Mount Cameroon : Isotopic and trace element records'. *Chem. Geol.* **226**, 232–252.

Dia, A., G. Gruau, G. Olivié-Lauquet, C. Riou, J. Molénat, and P. Curmi : 2000, 'The distribution of rare earth elements in groundwaters : Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4131–4148.

Dosseto, A., B. Bourdon, J. Gaillardet, C. J. Allègre, and N. Filizola : 2006a, 'Time scale and conditions of weathering under tropical climate : Study of the Amazon basin with U-series'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 71–89.

Dosseto, A., B. Bourdon, J. Gaillardet, L. Maurice-Bourgoin, and C. J. Allègre : 2006b, 'Weathering and transport of sediments in the Bolivian Andes : Time constraints from uranium-series isotopes'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 759–771.

Dosseto, A., B. Bourdon, and S. Turner : 2008a, 'Uranium-series isotopes in river materials : Insights into the timescales of erosion and sediment transport'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 1–17.

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

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

Drever, J. I. : 1994, 'The effect of land plants on weathering rates of silicate minerals'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2325–2332.

Dupré, B., J. Viers, J.-L. Dandurand, M. Polve, P. Bénézeth, P. Vervier, and J.-J. Braun : 1999, 'Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters : Ultrafiltration of natural and spiked solutions'. *Chem. Geol.* **160**, 63–80.

Durand, S., F. Chabaux, S. Rihs, P. Duringer, and P. Elsass : 2005, 'U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters : Example of the Upper Rhine hydrosystem'. *Chem. Geol.* **220**, 1–19.

Edmond, J. M., M. R. Palmer, C. I. Measures, B. Grant, and R. F. Stallard : 1995, 'The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3301–3325.

Egli, M., A. Mirabella, and G. Sartori : 2008, 'The role of climate and vegetation in weathering and clay mineral formation in late Quaternary soils of the Swiss and Italian Alps'. *Geomorphology* **102**, 307–324.

Ewing, S. A., W. Yang, D. J. DePaolo, G. Michalski, C. Kendall, B. W. Stewart, M. Thiemens, and R. Amundson : 2008, 'Non-biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama Desert, Chile'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1096–1110.

Fedorenko, V. A., P. C. Lightfoot, A. J. Naldrett, G. K. Czamanske, C. J. Hawkesworth, J. L. Wooden, and D. S. Ebel : 1996, 'Petrogenesis of the flood-basalt sequence at Noril'sk, North Central Siberia'. *International Geology Review* **38**, 99–135.

Fleischer, R. L. : 1980, 'Isotopic disequilibrium of uranium : Alpha-recoil damage and preferential solution effects'. *Science* **207**, 979–981.

Fotiev, S. M., N. S. Danilova, and N. S. Sheveleva : 1974, *Geocryological conditions of Central Siberia.*

French, H. M. : 2007, *The Periglacial Environment.* John Wiley & Sons, Ltd.

Fukuda, M. : 1994, 'Methane flux from thawing permafrost (ice complexes). Results from field observations'. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* **74 (44)**, 86.

Gaillardet, J., B. Dupré, and C. Allègre : 1995, 'A global geochemical mass budget applied to the Congo basin rivers : Erosion rates and continental crust composition'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3469–3485.

Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat, and C. Allègre : 1999, 'Global silicate weathering and CO2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers'. *Chem. Geol.* **159**, 3–30.

Geagea, M. L., P. Stille, F. Gauthier-Lafaye, and M. Millet : 2008, 'Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes'. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 692–698.

Genkin, A. : 1971, 'Some replacement phenomena in copper-nickel sulphide ores'. *Miner. Deposita* **6**, 348–355.

Ghaleb, B., E. Pons-Branchu, and P. Deschamps : 2004, 'Improved method for radium extraction from environmental samples and its analysis by thermal ionization mass spectrometry'. *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 906–910.

Gordeev, V. V., V. Rachold, and I. E. Vlasova : 2004, 'Geochemical behaviour of major and trace elements in suspended particulate material of the Irtysh river, the main tributary of the Ob river, Siberia'. *Appl. Geochem.* **19**, 593–610.

Granet, M., F. Chabaux, P. Stille, A. Dosseto, C. France-Lanord, and E. Blaes : 2010, 'U-series disequilibria in suspended river sediments and implication for sediment transfer time in alluvial plains : The case of the Himalayan rivers'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **Article in Press**.

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

Griffin, W. L. and V. Rama Murthy : 1969, 'Distribution of K, Rb, Sr and Ba in some minerals relevant to basalt genesis'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 1389–1414.

Gritsenko, Y. D. and E. M. Spiridonov : 2008, 'Maucherite from metamorphic-hydrothermal assemblages of the Noril'sk ore field'. *Geology of Ore Deposits* **50**, 590–598.

Gussone, N., F. Böhm, A. Eisenhauer, M. Dietzel, A. Heuser, B. M. A. Teichert, J. Reitner, G. Wörheide, and W.-C. Dullo : 2005, 'Calcium isotope fractionation in calcite and aragonite'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4485–4494.

Harvey, B. G. : 1962, *Introduction of Nuclear Physics and Chemistry.*

Herczeg, A. L., H. James Simpson, F. Robert, and R. Anderson : 1988, 'Uranium and radium mobility in groundwaters and brines within the delaware basin, Southeastern New Mexico, U.S.A.'. *Chemical Geology : Isotope Geoscience Section* **72**, 181–196.

Hippler, D., A. D. Schmitt, N. Giussone, A. Heuser, P. Stille, A. Eisenhauer, and T. F. Nägler : 2003. *Geostand. Newsl.* **27**, 13–19.

Hirt, B. and S. Epstein : 1964, 'A search for isotopic variations in some terrestrial and meteoritic calcium'. *Trans. Am. Geophys. Union* **45**, 113.

Hissler, C., P. Stille, A. Krein, M. L. Geagea, T. Perrone, J.-L. Probst, and L. Hoffmann : 2008, 'Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen Xanthoria parietina'. *Sci. Total Environ.* **405**, 338–344.

Holmden, C. and N. Bélanger : 2010, 'Ca isotope cycling in a forested ecosystem'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 995–1015.

Honda, M., S. Yabuki, and H. Shimizu : 2004, 'Geochemical and isotopic studies of aeolian sediments in China'. *Sedimentology* **51**, 211–230.

Horwitz, E. P., R. Chiarizia, and M. Dietz : 1992, *Novel strontium-selective extraction chromatographic resin*, Vol. 10.

Hubbel, J. H. : 1982, 'Photon Mass Attenuation and Energy-Absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV'. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **33**, 1269–1290.

Huh, Y. and J. Edmond : 1999, 'The fluvial geochemistry of the rivers of Eastern Siberia : III. Tributaries of the Lena nabar draining the basement terrain of the Siberian Craton and the Trans-Baikal Highlands'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 967–987.

Huh, Y., G. Panteleyev, D. Babich, A. Zaitsev, and J. Edmond : 1998b, 'The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia : II. Tributaries of the Lena, Omoloy, Yana, Indigirka, Kolyma, and Anadry draining the collisional/accretionary zone of the Verkhoyansk and Cherskiy ranges'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2053–2075.

Huh, Y., M.-Y. Tsoi, A. Zaitsev, and J. Edmond : 1998a, 'The fluvial geochemistry of the rivers of eastern Siberia : I. Tributaries of the Lena River draining the sedimentary platform of the Siberian Craton'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1657–1676.

Ingri, J., D. Malinovsky, I. Rodushkin, D. Baxter, A. Widerlund, P. Andersson, O. Gustafsson, W. Forsling, and B. Ohlander : 2006, 'Iron isotope fractionation in river colloidal matter'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**, 792–798.

Ingri, J., A. Widerlund, and M. Land : 2005, 'Geochemistry of major elements in a pristine boreal river system ; hydrological compartments and flow paths'. *Aquatic Geochemistry* **11**, 57–88.

Ingri, J., A. Widerlund, M. Land, O. Gustafsson, P. Andersson, and B. Ohlander : 2000, 'Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a Boreal river ; the role of colloidal particles'. *Chem. Geol.* **166**, 23–45.

Innocent, C., C. Bollinger, F. Chabaux, C. Claude, N. Durand, A. Le Faouder, B. Kiefel, and C. Pomies : 2004, 'Intercomparison of new Th isotopic standards : Preliminary results'. In : *14th Goldschmidt Conference, Copenhagen, Danemark.*

Ivanovich, M., K. Fröhlich, and M. Hendry : 1991, 'Uranium-series radionuclides in fluids and solids, Milk River aquifer, Alberta, Canada'. *Appl. Geochem.* **6**, 405–418.

Ivanovich, M. and R. Harmon : 1992, *Uranium-series disequilibrium : applications to Earth, Marine, and Environmental sciences.* Clarendon Press.

Jacobson, A. and J. Blum : 2003, 'Relationship between mechanical erosion and atmospheric CO2 consumption in the New Zealand Southern Alps'. *Geology* **31**, 865–868.

Jacobson, A. D. and C. Holmden : 2008, 'd44Ca evolution in a carbonate aquifer and its bearing on the equilibrium isotope fractionation factor for calcite'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **270**, 349–353.

Kanayama, S., S. Yabuki, F. Yanagisawa, and R. Motoyama : 2002, 'The chemical and strontium isotope composition of atmospheric aerosols over Japan : The contribution of long-range-transported Asian dust (Kosa)'. *Atmospheric Environment* **36**, 5159–5175.

Kaspari, S., P. A. Mayewski, M. Handley, E. Osterberg, S. Kang, S. Sneed, S. Hou, and D. Qin : 2009, 'Recent increases in atmospheric concentrations of Bi, U, Cs, S and Ca from a 350-year Mount Everest ice core record'. *J. Geoph. Res.* **114**.

Kaufman, A. and W. S. Broecker : 1965, 'Comparison of 230Th and 14C ages for carbonate materials from lakes Lahontan and Bonneville'. *J. Geophys. Res.* **70**, 4039–4054.

Kigoshi, K. : 1971, 'Alpha-recoil thorium-234 : Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature'. *Science* **173**, 47–48.

Koide, M. and E. D. Goldberg : 1964, *234U/238U ratios in sea water. Progress in oceanography, 3.*

Kosla, T., E. Skibniewska, B. Debski, and G. Urbanska-Slomka : 2002, 'Rubidium in the trophic chain soil-plants-animals'. *Trace Elements and Electrolytes* **19**, 171–176.

Kraemer, T. F. and D. F. Reid : 1984, 'The occurrence and behavior of radium in saline formation water of the U.S. Gulf Coast region.'. *Isotope Geoscience* **2**, 153–174.

Krishnaswami, S., W. C. Graustein, K. K. Turekian, and J. F. Dowd : 1982, 'Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters : application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors (Connecticut).'. *Water Resources Research* **18**, 1663–1675.

Ku, T. L., W. E. Bull, S. T. Friedman, and K. G. Knauss : 1979, '230Th/234U dating of pedogenetic carbonates in gravely desert soils of Vidal valley, Southeastern California'. *Geol. Soc. Am.* **90**, 1063–1073.

Lahd Geagea, M., P. Stille, M. Millet, and T. Perrone : 2007, 'REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions'. *Sci. Total Environ.* **373**, 404–419.

Land, M., J. Ingri, and B. Ohlander : 1999, 'Past and present weathering rates in northern Sweden'. *Appl. Geochem.* **14**, 761–774.

Land, M. and B. Ohlander : 1997, 'Seasonal variations in the geochemistry of shallow groundwater hosted in granitic till'. *Chem. Geol.* **143**, 205–216.

Land, M. and B. Ohlander : 2000, 'Chemical weathering rates, erosion rates and mobilty of major and trace elements in a Boreal granitic till'. *Aquatic Geochemistry* **6**, 435–460.

Landre, A. L., S. A. Watmough, and P. J. Dillon : 2010, 'Metal pools, fluxes, and budgets in an acidified forested catchment on the precambrian shield, central Ontario, Canada'. *Water, Air, and Soil Pollution* **209**, 209–228.

Langmuir, D. : 1978, 'Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547–569.

Langmuir, D. : 1997, *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall.

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

Langmuir, D. and D. Melchior : 1985, 'The geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra sulfates in some deep brines from the Palo Duro Basin, Texas'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2423–2432.

Latham, A. G. and H. P. Schwarcz : 1987, 'The relative mobility of U, Th and Ra isotopes in the weathered zones of the Eye-Dashwa Lakes granite pluton, northwestern Ontario, Canada'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2787–2793.

Lawrence, D. and A. Slater : 2005, 'A projection of severe near-surface permafrost degradation during the 21st century'. *Geophys. Res. Lett.* **32**, 1–5.

Lemarchand, D. and J. Gaillardet : 2006, 'Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **245**, 174–189.

Lemarchand, D., G. J. Wasserburg, and D. A. Papanastassiou : 2004, 'Rate-controlled calcium isotope fractionation in synthetic calcite'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4665–4678.

Lenhart, J. J., S. E. Cabaniss, P. MacCarthy, and B. D. Honeyman : 2000, 'Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids'. *Radiochim. Acta* **88**, 345–353.

Lienert, C., S. A. Short, and H. R. V. Gunten : 1994, 'Uranium infiltration from a river to shallow groundwater'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5455–5463.

Lin, J. C., W. S. Broecker, R. F. Anderson, S. Hemming, J. L. Rubenstone, and G. Bonani : 1996, 'New 230Th/U and 14C ages from Lake Lahontan carbonates, Nevada, USA, and a discussion of the origin of initial thorium'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 2817–2832.

Louvat, P. and C. Allègre : 1997, 'Present denudation rates on the island of Réunion determined by river geochemistry : Basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3645–3669.

Ludwig, K. R. : 2003, 'Mathematical-statistical treatment of data and errors for²³⁰Th/U geochronology'. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **52**.

Lupker, M., S. M. Aciego, B. Bourdon, J. Schwander, and T. F. Stocker : 2010, 'Isotopic tracing (Sr, Nd, U and Hf) of continental and marine aerosols in an 18th century section of the Dye-3 ice core (Greenland)'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 277–286.

Ma, L., F. Chabaux, E. Pelt, E. Blaes, L. Jin, and S. Brantley : In press, 'Regolith production rates calculated with uranium-series isotopes at Susquehanna/Shale Hills Critical Zone Observatory'. *Earth Planet. Sci. Lett.*

MacLean, R., M. Oswood, J. Irons III, and W. Mcdowell : 1999, 'The effect of permafrost on stream biogeochemistry : A case study of two streams in the Alaskan (U.S.A.) taiga'. *Biogeochemistry* **47**, 239–267.

Malek, S. : 2010, 'Nutrient fluxes in planted norway spruce stands of different age in southern poland'. *Water, Air, and Soil Pollution* **209**, 45–59.

Meheruna, A. and T. Akagi : 2006, 'Role of fine roots in the plant-induced weathering of andesite for several plant species'. *Geochem. J.* **40**, 57–67.

Michel, J. : 1984, 'Redistribution of uranium and thorium series isotopes during isovolumetric weathering of granite'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1249–1255.

Michel, J., W. S. Moore, and P. T. King : 1981, 'gamma-ray spectrometry for determination of radium-228 and radium-226 in natural waters'. *Anal. Chem.* **53**, 1885–1889.

Millot, R., J. Gaillardet, B. Dupré, and C. Allègre : 2003, 'Northern latitude chemical weathering rates : Clues from the Mackenzie River Basin, Canada'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 1305–1329.

Montavon, G., A. Mansel, A. Seibert, H. Keller, J. V. Kratz, and N. Trautmann : 2000, 'Complexation studies of UO₂²⁺ with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods'. *Radiochim. Acta* **88**, 17–24.

Moreira-Nordemann, L. : 1980, 'Use of 234U/238U disequilibrium in measuring chemical weathering rate of rocks'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 103–108.

Moulin, V. and G. Ouzounian : 1992, 'Role of colloids and humic substances in the transport of radio elements through the geosphere'. *Appl. Geochem.* **I**, 179–186.

Moulton, K. L., J. West, and R. A. Berner : 2000, 'Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering'. *American Journal of Science* **300**, 539–570.

Murphy, W. S., A. H. Hunter, and P. F. Pratt : 1955, 'Absorption of rubidium by plants from solution and soils'. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **19**, 433–435.

Négrel, P., C. Allègre, B. Dupré, and E. Lewin : 1993, 'Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river : The Congo Basin case'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**, 59–76.

Oechel, W., S. Hastings, G. Vourlitis, M. Jenkins, G. Riechersi, and N. Grulke : 1993, 'Recent change of Arctic tundra ecosystems from a net carbon dioxide sink to a source'. *Nature* **361**, 520–523.

Oelke, C., T. Zhang, and M. C. Serreze : 2004, 'Modeling evidence for recent warming of the Arctic soil thermal regime'. *Geophys. Res. Lett.* **31**, L07208 1–4.

Oelke, C., T. Zhang, M. C. Serreze, and R. L. Armstrong : 2003, 'Regional-scale modeling of soil freeze/thaw over the Arctic drainage basin'. *J. Geoph. Res.* **108**, ACL 9–1 – 9–19.

Ohlander, B., M. Land, J. Ingri, and A. Widerlund : 1996, 'Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden'. *Appl. Geochem.* **11**, 93–99.

Oliva, P., B. Dupré, F. Martin, and J. Viers : 2004, 'The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France) : Chemical and mineralogical evidence'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2223–2244.

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

Osmond, J. K. and J. B. Cowart : 1976, 'The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology'. *Atomic Energy Rev.* **14**, 621–679.

Page, B. D., T. D. Bullen, and M. Mitchell : 2008, 'Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation'. *Biogeochemistry* **88**, 1–13.

Pédrot, M., A. Dia, M. Davranche, M. Bouhnik-Le Coz, O. Henin, and G. Gruau : 2008, 'Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface'. *J. Colloid Interface Sci.* **325**, 187–197.

Peate, D. W., C. J. Hawkesworth, P. W. Van Calsteren, R. N. Taylor, and B. J. Murton : 2001, '238U-230Th constraints on mantle upwelling and plume-ridge interaction along the Reykjanes Ridge'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **187**, 259–272.

Pelt, E. : 2007, 'Datation des processus d'altération par l'étude des déséquilibres radioactifs 238U-234U-230Th-226Ra dans les profils d'altération'. Ph.D. thesis, University of Strasbourg.

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

Petrychenko, O., T. Peryt, and E. Chechel : 2005, 'Early Cambrian seawater chemistry from fluid inclusions in halite from Siberian evaporites'. *Chem. Geol.* **219**, 149–161.

Pett-Ridge, J. C., L. A. Derry, and A. C. Kurtz : 2009, 'Sr isotopes as a tracer of weathering processes and dust inputs in a tropical granitoid watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 25–43.

Pett-Ridge, J. C., V. M. Monastra, L. A. Derry, and O. A. Chadwick : 2007, 'Importance of atmospheric inputs and Fe-oxides in controlling soil uranium budgets and behavior along a Hawaiian chronosequence'. *Chem. Geol.* **244**, 691–707.

Phillips, J. D., A. V. Turkington, and D. A. Marion : 2008, 'Weathering and vegetation effects in early stages of soil formation'. *Catena* **72**, 21–28.

Plater, A. J., M. Ivanovich, and R. E. Dugdale : 1992, 'Uranium series disequilibrium in river sediments and waters : the significance of anomalous activity ratios'. *Appl. Geochem.* **7**, 101–110.

Pogge von Strandmann, P., K. Burton, R. James, P. van Calsteren, S. Gislason, and F. Mokadem : 2006, 'Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **251**, 134–147.

Pokrovsky, O., A. Feurtet-Mazel, R. Martinez, S. Morin, M. Baudrimont, T. Duong, and M. Coste : 2010a, 'Experimental study of cadmium interaction with periphytic biofilms'. *Appl. Geochem.* **25**, 418–427.

Pokrovsky, O. and J. Schott : 2002, 'Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia)'. *Chem. Geol.* **190**, 141–179.

Pokrovsky, O., J. Schott, and B. Dupré : 2006, 'Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3239–3260.

Pokrovsky, O., J. Schott, D. I. Kudryavtzev, and B. Dupré : 2005, 'Basalt weathering in Central Siberia under permafrost conditions'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 5659–5680.

Pokrovsky, O., J. Viers, L. Shirokova, V. Shevchenko, A. Filipov, and B. Dupré : 2010b, 'Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary'. *Chem. Geol.* **273**, 136–149.

Popova, O. N., R. P. Kodaneva, and P. P. Vavilov : 1964, 'Distribution in plants of radium absorbed from the soil'. *Sov. Plant Phys.* **11**, 371–375.

Porcelli, D., P. Andersson, M. Baskaran, and G. Wasserburg : 2001, 'Transport of U- And Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2439–2459.

Porcelli, D., P. Andersson, G. Wasserburg, J. Ingri, and M. Baskaran : 1997, 'The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4095–4113.

Prokushkin, A., I. Gavrilenko, A. Abaimov, S. Prokushkin, and A. Samusenko : 2006, 'Dissolved organic carbon in upland forested watersheds underlain by continuous permafrost in Central Siberia'. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* **11**, 223–240.

Prokushkin, A., G. Gleixner, W. McDowell, S. Ruehlow, and E.-D. Schulze : 2007, 'Source- and substrate-specific export of dissolved organic matter from permafrost-dominated forested watershed in central Siberia'. *Global Biogeochem. Cycles* **21**.

Prunier, J. : 2008, 'Etude du fonctionnement d'un écosystème forestier en climat tempéré par l'apport de la géochimie élémentaire et isotopiques (Sr, U-Th-Ra). Cas du bassin versant du Strenbach (Vosges, France)'. Ph.D. thesis, University of Strasbourg.

Read, D., P. Hooker, M. Ivanovich, G. Longworth, and A. Milodowski : 1991, 'A natural analogue study of an abandonned uranium mine in Cornwall, England'. *Radiochim. Acta* **52/53**, 349–356.

Rember, R. and J. Trefry : 2004, 'Increased concentrations of dissolved trace metals and organic carbon during snowmelt in rivers of the alaskan arctic'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 477–489.

Riotte, J. and F. Chabaux : 1999, '(234U/238U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes : The Strengbach watershed (Vosges, France)'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 1263–1275.

Riotte, J., F. Chabaux, M. Benedetti, A. Dia, M. Gérard, Boulègue, and J. J., Etamé : 2003, 'Uranium colloidal transport and origin of the 234 U- 238 U fractionation in surface waters : New insights from Mount Cameroon'. *Chem. Geol.* **202**, 365–381.

Rosholt, J. N., B. Doe, and M. Tatsumoto : 1966, 'Evolution of isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles'. *Geol. Soc. Am. Bull.* **77**, 987–1004.

Rosholt, J. N., W. R. Shields, and E. L. Garner : 1963, 'Isotopic fractionation of uranium in sandstone'. *Science* **139**, 224–226.

Ross, P.-S., I. Ukstins Peate, M. K. McClintock, Y. G. Xu, I. P. Skilling, J. D. L. White, and B. F. Houghton : 2005, 'Mafic volcaniclastic deposits in flood basalt provinces : A review'. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **145**, 281–314.

Rossbach, M., R. Jayasekera, G. Kniewald, and N. Thang : 1999, 'Large scale air monitoring : Lichen vs. air particulate matter analysis'. *Sci. Total Environ.* **232**, 59–66.

Rubin, K. H. : 2001, 'Analysis of 232Th/230Th in volcanic rocks : A comparison of thermal ionization mass spectrometry and other methodologies'. *Chem. Geol.* **175**, 723–750.

Rusanova, G. V. : 1964, 'Behavior of radium and calcium in soil-plant system'. *Sov. Soil Sci.* **3**, 275–280.

Russell, W. A. : 1978, 'Calcium isotope fractionation in ion-exchange chromatography'. *Anal. Chem.* **50**, 1151–1154.

Russell, W. A., D. A. Papanastassiou, and T. A. Tombrello : 1978, 'Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1075–1090.

Rydell, H. S. and J. M. Prospero : 1972, 'Uranium and thorium concentrations in windborne saharan dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean'. *Earth Planet Sci Lett* **14**, 397–402.

Schmitt, A.-D., G. Bracke, P. Stille, and B. Kiefel : 2001, 'The calcium isotope composition of modern seawater determined by thermal ionisation mass spectrometry'. *Geostandards Newsletter* **25**, 267–275.

Schmitt, A.-D., F. Chabaux, and P. Stille : 2003, 'The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **213**, 503–518.

Schmitt, A.-D., S. Gangloff, F. Cobert, D. Lemarchand, P. Stille, and F. Chabaux : 2009, 'High performance automated ion chromatography separation for Ca isotope measurements in geological and biological samples'. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1089–1097.

Schmitt, A.-D. and P. Stille : 2005, 'The source of calcium in wet atmospheric deposits : Ca-Sr isotope evidence'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3463–3468.

Serreze, M. C., D. H. Bromwich, M. P. Clark, A. J. Etringer, T. Zhang, and R. Lammers : 2003, 'Large-scale hydro-climatology of the terrestrial Arctic drainage system'. *J. Geoph. Res.* **108**, ALT 1–1 ALT 1–28.

Sharma, M., A. R. Basu, and G. V. Nesterenko : 1992, 'Temporal Sr-, Nd- and Pb-isotopic variations in the Siberian flood basalts : Implications for the plume-source characteristicsn'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**, 365–381.

Shirokova, L., O. Pokrovsky, S. Kirpotin, and B. Dupré : 2009, 'Heterotrophic bacterioplankton in thawed lakes of the northern part of Western Siberia controls the CO2 flux to the atmosphere'. *International Journal of Environmental Studies* **66**, 433–445.

Shlesinger, M. H. : 1996, *Biochemistry. An analysis of global change.*

Sholkovitz, E. : 1992, 'Chemical evolution of rare earth elements : fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 77–84.

Short, S., R. Lowson, and J. Ellis : 1988, '234U/238U and 230Th/234U activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2555–2563.

Short, S. A., R. T. Lowson, J. Ems, and M. P. David : 1989, 'Thorium-uranium disequilibrium dating of Late Quaternary ferruginous concretions and rinds'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1379–1389.

Shouakar-Stash, O., S. Alexeev, S. Frape, L. Alexeeva, and R. Drimmie : 2007, 'Geochemistry and stable isotopic signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the Siberian Platform, Russia'. *Appl. Geochem.* **22**, 589–605.

Spiridonov, E. M., Y. D. Gritsenko, and A. I. Ponomarenko : 2008, 'Metamorphic-hydrothermal parkerite and associated minerals in the Noril'sk ore field'. *Geology of Ore Deposits* **50**, 755–762.

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

Steinmann, M. and P. Stille : 2006, 'Rare earth element transport and fractionation in small streams of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France)'. *J. Geochem. Explor.* **88**, 336–340.

Stille, P. and N. Clauer : 1994, 'The process of glauconitization : chemical and isotopic evidence'. *Contrib. Mineral. Petrol.* **117**, 253–262.

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

Stille, P., M. Steinmann, M.-C. Pierret, F. Gauthier-Lafaye, F. Chabaux, D. Viville, L. Pourcelot, V. Matera, G. Aouad, and D. Aubert : 2006, 'The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case)'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3217–3230.

Sturchio, N. C., J. K. Bohlke, and F. J. Markun : 1993, 'Radium isotope geochemistry of thermal waters, Yellowstone National Park, Wyoming, USA'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1203–1214.

Taylor, A. S. and A. C. Lasaga : 1999, 'The role of basalt weathering in the Sr isotope budget of the oceans'. *Chem. Geol.* **161**, 199–214.

Taylor, S. R. and S. M. McLennan : 1985, *The Continental Crust : its Composition and Evolution. An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks.*

Thurber, D. L. : 1962, 'Anomalous 234U/238U in nature'. *J. Geoph. Res.* **67**, 4518–4523.

Tipper, E. T., A. Galy, and M. J. Bickle : 2006, 'Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents : Implications for the oceanic Ca cycle'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 267–279.

Tipper, E. T., A. Galy, and M. J. Bickle : 2008, 'Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region : Lithological or fractionation control ?'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1057–1075.

Tricca, A., G. Wasserburg, D. Porcelli, and M. Baskaran : 2001, 'The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1187–1210.

Tyler, G. : 1983, 'Rubidium - availability and plant uptake in natural soils.'. *Communications in Soil Science & Plant Analysis* **14**, 1075–1089.

Uno, I., K. Eguchi, K. Yumimoto, T. Takemura, A. Shimizu, M. Uematsu, Z. Liu, Z. Wang, Y. Hara, and N. Sugimoto : 2009, 'Asian dust transported one full circuit around the globe'. *Nature Geoscience* **2**, 557–560.

Vasyukova, E., O. Pokrovsky, J. Viers, P. Oliva, B. Dupré, F. Martin, and F. Candaudap : 2010, 'Trace elements in organic- and iron-rich surficial fluids of the boreal zone : Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 449–468.

Viers, J., B. Dupré, J.-J. Braun, S. Deberdt, B. Angeletti, J. Ngoupayou, and A. Michard : 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'. *Chem. Geol.* **169**, 211–241.

Viers, J., B. Dupré, M. Polvé, J. Schott, J. L. Dandurand, and J. J. Braun : 1997, 'Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon) : Comparison between organic-poor and organic-rich waters'. *Chem. Geol.* **140**, 181–206.

Viers, J., M. Roddaz, N. Filizola, J.-L. Guyot, F. Sondag, P. Brunet, C. Zouiten, C. Boucayrand, F. Martin, and G. Boaventura : 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 Planet. Sci. Lett.* **274**, 511–523.

Viers, J. and G. Wasserburg : 2004, 'Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2043–2054.

Vigier, N., B. Bourdon, E. Lewin, B. Dupré, S. Turner, G. Chakrapani, P. van Calsteren, and C. Allègre : 2005, 'Mobility of U-series nuclides during basalt weathering : An example from the Deccan Traps (India)'. *Chem. Geol.* **219**, 69–91.

Vigier, N., B. Bourdon, S. Turner, and C. Allègre : 2001, 'Erosion timescales derived from U-decay series measurements in rivers'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **193**, 549–563.

Vigier, N., K. Burton, S. Gislason, N. Rogers, S. Duchene, L. Thomas, E. Hodge, and B. Schaefer : 2006, 'The relationship between riverine U-series disequilibria and erosion rates in a basaltic terrain'. *Earth Planet. Sci. Lett.* **249**, 258–273.

Wang, X., D. Xia, T. Wang, X. Xue, and J. Li : 2008, 'Dust sources in arid and semiarid China and southern Mongolia : Impacts of geomorphological setting and surface materials'. *Geomorphology* **97**, 583–600.

Webster, R. K., D. F. Dance, J. W. Morgan, E. R. Preece, L. J. Slee, and A. A. Smales : 1960, 'The determination of U-235 by the isotope dilution method'. *Anal. Chim. Acta* **23**, 101–115.

White, W. M. : 2001, *Geochemistry*, Vol. Chapter 7 : Trace Elements.

Wiegand, B. A., O. A. Chadwick, P. M. Vitousek, and J. L. Wooden : 2005, 'Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii'. *Geophys. Res. Lett.* **32**, 1–4.

Wooden, J. L., G. K. Czamanske, V. A. Fedorenko, N. T. Arndt, C. Chauvel, R. M. Bouse, B.-S. W. King, R. J. Knight, and D. Siems : 1993, 'Isotopic and trace-element constraints on mantle and crustal contributions to Siberian continental flood basalts, Noril'sk area, Siberia'. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3677–3704.

Yershov, Y. I. : 1996, 'Patterns of soil formation in the Central Siberian Upland'. *Eurasian Soil Science* **28**, 29–37.

Yongming, H., D. Peixuan, C. Junji, and E. Posmentier : 2006, 'Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China'. *Sci. Total Environ.* **355**, 176–186.

Yu, J.-Y., Y.-W. Wang, and C.-W. Chang : 2010, 'Asian dust storm activity and its association with atmospheric circulation from 1995 to 2006'. *Terrestrial, Atmospheric and Oceanic Sciences* **21**, 375–391.

Zhang, T., O. W. Frauenfeld, M. C. Serreze, A. Etringer, C. Oelke, J. McCreight, R. G. Barry, D. Gilichinsky, D. Yang, H. Ye, F. Ling, and S. Chudinova : 2005, 'Spatial and temporal variability in active layer thickness over the Russian Arctic drainage basin'. *J. Geoph. Res.* **110**, 1–14.

Zolotukhin, V. V. and A. I. Al'Mukhamedov : 1988, *Traps of the Siberian Platform. In : Continental Flood Basalts*. Kluwer Academic.

Annexe 1 : Temporal variability of river water composition

Nizhnyaya Tunguska River

Date	Discharge (m^3/s)	HCO3- mgC/L	OC ppm	pH	Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm
24/10/2005		21.4	12.1	8.5	53.9	140.3	1.68	12.5	340.2	41.7
22/11/2005		27.7	7.5	7.5	48.5	130.3	1.91	15.7	258.1	48.6
27/12/2005	98	29.4	7.5	7.3	68.2	123.5	3.27	15.4	215.6	33.0
25/01/2006	80	37.7	6.1	7.4	85.2	169.7	2.87	17.0	398.6	60.7
27/02/2006	77	39.1	6.0	7.9	114.9	207.7	4.31	24.5	452.6	59.4
26/03/2006	77	31.4	7.6	7.4	93.6	226.5	2.91	29.5	547.2	70.5
26/04/2006	80	43.7	6.1	7.0	136.8	283.9	11.94	29.5	593.7	70.8
20/05/2006	1275									
21/05/2006	6568	7.8	24.4	6.6	50.3	115.5	1.94	14.9	254.5	41.0
22/05/2006	11130	4.3	23.2	6.3	9.6	14.0	0.58	1.7	23.8	3.5
23/05/2006	13560	3.8	25.7	7.4	8.4	9.4	0.49	1.5	16.2	2.8
24/05/2006	12365	3.2	26.0	6.8	12.3	28.2	0.83	2.7		
25/05/2006	12482	3.0	25.1	6.8	9.1	29.1	0.76	2.2	44.4	8.7
02/06/2006	12055	5.2	20.9	6.9	8.1	8.6	0.61	2.1		
11/06/2006	12560	5.9	22.5	6.9	9.6	10.2	0.72	2.6	12.0	3.4
17/06/2006	11921	5.9	25.9	7.2	11.0	12.2	0.94	3.0	16.3	4.7
14/07/2006	1004	13.6	19.6	7.6	25.8	40.1	1.78	5.7	84.4	13.1
01/08/2006	375	18.0	15.0	7.8	40.8	66.1	2.14	7.7	151.1	20.6
12/09/2006	3512	23.0	8.3	8.0	60.7	116.7	3.59	10.8	261.0	33.0
25/10/2006	223	31.0	7.5	7.9	86.4	205.9	3.26	19.7	450.8	67.3
20/11/2006	58	34.1	7.0	7.8	88.9	223.5	2.91	19.5	475.2	76.8
21/12/2006	33	34.7	7.0	7.9	89.7	227.6	3.37	21.9	499.3	82.4
20/01/2007	21	38.3	7.1	7.9	97.5	237.7	3.26	21.7	537.6	88.0
20/02/2007	15	42.5	6.8	7.8	110.5	291.8	4.18	24.7	643.6	99.5
20/03/2007	9	44.5	6.3	7.8	127.6	324.2	4.96	26.3	701.1	105.3
20/04/2007	30	42.8	7.5	7.8	123.9	303.7	4.60	27.0	718.8	112.6
04/05/2007	2183	13.3	17.5	7.5	39.2	89.3	1.54	8.1	201.6	29.7
10/05/2007	6742	8.4	21.2	7.1	18.7	36.9	1.27	3.9	68.9	13.4
21/05/2007	9437	5.3	23.4	6.9	8.7	10.4	0.66	2.2	9.4	3.7
03/06/2007	12248	5.0	25.7	6.9	8.6	7.7	0.63	2.3	11.2	3.2
05/06/2007	11749	6.4	22.2	6.8	10.4	12.9	0.76	2.7	16.3	4.2
25/06/2007	6727	10.7	19.0	7.3	18.2	24.2	1.03	4.1	44.7	8.5
30/06/2007	6640	6.8	18.8	7.4	15.4	18.8	0.76	3.2	30.7	5.5
15/07/2007	1942	12.6	16.9	7.5	20.8	31.1	0.95	4.5	55.6	9.7
30/07/2007	2201	14.2	16.6	7.7	24.6	38.8	1.06	5.4	24.6	3.7
11/08/2007	2096	17.6	13.5	7.7	33.2	53.1	1.27	6.4	111.2	15.5
22/08/2007	3111	16.7	12.8	7.6	31.1	48.1	1.02	6.0	97.5	13.3
18/09/2007	4271	12.7	14.4	7.3	19.9	29.7	0.54	4.4	46.9	7.7
20/09/2007	4224	13.8	14.4	7.3	19.9	29.8	0.54	4.4	46.9	7.7
31/10/2007	602		13.0	7.5	14.4	15.3	0.20	2.0	132.8	17.1
30/11/2007	294		10.9	6.9	16.8	26.9	0.43	2.7	118.1	21.8
23/12/2007	83		10.2	7.7	20.0	31.2	0.67	3.1	150.4	28.6

Nizhnyaya Tunguska River

Date	Rb	Sr	Zr	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
24/10/2005	0.662	663	0.154	15.8	21.02	0.008	0.001	0.008	0.006	0.004
22/11/2005	0.753	534	0.238	19.7	0.038	0.032	0.010	0.052	0.011	
27/12/2005	1.011	708	0.339	25.8	0.042	0.024	0.012	0.064	0.018	0.006
25/01/2006	1.361	749	0.242	20.3	0.004	0.004	0.001	0.004	0.011	
27/02/2006	1.269	1207	0.229	38.6	0.004	0.003	0.001	0.002		
26/03/2006	1.156	1004	0.020	20.4	0.001	0.000				
26/04/2006	2.043	det sat	0.141	50.1	0.008	0.003		0.002	0.001	0.001
20/05/2006	0.709	290	0.945	11.0	0.170	0.305	0.048	0.226	0.057	0.012
21/05/2006	1.203	557	0.438	17.1	0.143	0.271	0.038	0.173	0.043	0.010
22/05/2006	0.382	78	0.526	3.6	0.274	0.511	0.069	0.314	0.073	0.020
23/05/2006	0.299	63	0.650	2.9	0.289	0.543	0.074	0.331	0.076	0.019
24/05/2006	0.449	102	0.611	4.9	0.300	0.550	0.073	0.341	0.081	0.016
25/05/2006	0.407	85	0.623	4.3	0.287	0.546	0.076	0.347	0.081	0.020
02/06/2006	0.283	72	0.731	3.5	0.371	0.690	0.109	0.508	0.123	0.030
11/06/2006	0.315	92	0.841	4.6	0.377	0.658	0.110	0.500	0.134	0.017
17/06/2006	0.314	93	0.895	4.7	0.260	0.430	0.078	0.373	0.083	0.030
14/07/2006	0.746	271	0.506	11.9	0.882	0.093	0.026	0.134	0.036	0.010
01/08/2006	0.889	403	0.310	15.2	0.074	0.025	0.010	0.056	0.021	0.005
12/09/2006	0.832	519	0.128	17.4	0.048	0.013	0.004	0.018	0.010	0.005
25/10/2006	1.102	819	0.098	28.2	0.034	0.015	0.002	0.014	0.013	0.003
20/11/2006	1.053	938	0.075	32.8	0.009	0.010	0.003	0.016	0.005	0.004
21/12/2006	1.110	1055	0.071	34.3	0.008	0.008	0.002	0.008	0.012	0.008
20/01/2007	1.225	1164	0.054	39.5	0.127	0.017	0.002	0.008	0.013	0.005
20/02/2007	1.418	1429	0.071	58.1	0.017	0.018	0.003	0.010	0.004	0.013
20/03/2007	1.937	1619	0.052	58.7	0.037	0.041	0.003	0.016	0.024	0.007
20/04/2007	1.744	1557	0.078	59.6	0.163	0.027	0.004	0.020	0.021	0.012
04/05/2007	0.783	402	0.503	14.8	0.192	0.257	0.043	0.209	0.060	0.015
10/05/2007	0.582	153	0.785	6.6	0.305	0.522	0.077	0.304	0.088	0.023
21/05/2007	0.261	78	0.737	4.3	0.389	0.737	0.115	0.544	0.127	0.036
03/06/2007	0.208	63	0.630	3.6	0.265	0.432	0.074	0.340	0.082	0.022
05/06/2007	0.366	96	0.939	5.2	0.402	0.709	0.107	0.525	0.121	0.029
25/06/2007	0.423	163	0.680	6.5	0.163	0.200	0.048	0.228	0.047	0.014
30/06/2007	0.351	125	0.778	6.3	0.891	0.183	0.052	0.273	0.067	0.019
15/07/2007	0.503	167	0.910	7.8	0.117	0.110	0.035	0.158	0.031	0.010
30/07/2007	0.568	207	0.620	8.6	0.482	0.055	0.017	0.075	0.010	0.006
11/08/2007	0.692	280	0.417	10.3	0.052	0.043	0.014	0.070	0.021	0.006
22/08/2007	0.534	229	0.460	8.5	0.239	0.083	0.022	0.101	0.030	0.009
18/09/2007	0.310	138	0.670	4.6	0.133	0.159	0.036	0.177	0.047	0.013
20/09/2007	0.310	138	0.670	4.6	0.133	0.159	0.036	0.177	0.047	0.013
31/10/2007	0.112	151	0.062	3.8	0.009	0.009	0.002	0.013	0.003	0.001
30/11/2007	0.258	170	0.044	6.0	0.012	0.008	0.004	0.020	0.005	0.003
23/12/2007	0.454	214	0.047	7.3	0.006	0.004	0.002	0.010	0.002	0.001

Nizhnyaya Tunguska River

Date	Si	Al	Sc	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
24/10/2005	5.95	1.71	0.62	0.39	4.20	4.3	0.08	0.99	3.14	5.43
22/11/2005	4.94	2.65	2.21	1.22	2.41	50.3	0.03	1.51	4.87	123.8
27/12/2005	7.00	3.10	3.26	1.06	0.26	26.9	0.54	1.52	2.96	4.16
25/01/2006	7.23	2.05	3.71	1.24		18.6	0.06	1.49	3.23	2.59
27/02/2006	6.69	3.24	3.27	1.79	5.85	16.9	0.05	1.46	5.38	3.07
26/03/2006	3.59	1.06	1.84	1.11	0.34	17.9	0.06	1.57	3.23	9.46
26/04/2006	8.42	3.76	3.85	2.05	0.53	0.0	0.06	1.78	32.23	13.06
20/05/2006	2.86	95.34	1.24	2.58	34.41	162.7	0.15	1.43	5.81	4.17
21/05/2006	3.54	46.02	1.53	1.87	44.39	79.2	0.22	1.90	3.86	23.80
22/05/2006	2.17	63.64	0.89	1.73	23.26	83.1	0.12	1.10	2.63	
23/05/2006	2.38	96.21	0.85	4.57	20.49	111.1	0.14	1.24	2.76	
24/05/2006	2.30	72.41	0.92	1.99	20.26	88.7	0.12	1.38	2.72	
25/05/2006	2.31	85.22	0.94	2.34	15.01	130.2	0.12	1.80	3.14	1.28
02/06/2006	2.85	103.80	1.04	1.79	3.27	145.5	0.06	2.32	4.07	2.76
11/06/2006	3.12	85.59	1.29	1.90	6.90	132.6	0.08	2.03	4.22	2.47
17/06/2006	4.30	25.53	1.83	1.26	3.96	89.9	0.09	2.11	4.79	7.22
14/07/2006	5.58	8.72	0.85	0.53	0.66	32.0	0.04	1.61	2.82	17.74
01/08/2006	4.84	0.74	0.48	0.26	0.08	8.5	0.03	1.09	11.09	6.59
12/09/2006	3.46	1.29	0.39	0.15	0.49	13.3	0.02	0.73	1.19	5.27
25/10/2006	4.61	3.48	0.46	0.35	2.89	5.3	0.08	1.00	2.29	21.20
20/11/2006	4.34	2.73	0.48	0.42	2.85	3.5	0.08	0.74	1.34	6.97
21/12/2006	5.38	2.56	0.54	0.69	4.08	21.4	0.07	0.79	1.02	11.69
20/01/2007	5.77	4.13	0.62	0.57	4.23	23.0	0.08	0.79	1.21	11.00
20/02/2007	6.66	4.22	0.69	0.80	15.32	36.0	0.09	0.78	0.99	12.09
20/03/2007	7.02	5.96	0.75	0.77	63.72	31.7	0.11	1.20	2.35	22.71
20/04/2007	6.62	8.92	0.63	0.62	11.04	38.0	0.11	1.39	2.11	19.08
04/05/2007	3.79	44.41	0.52	1.63	16.56	57.5	0.10	1.38	2.36	6.84
10/05/2007	4.04	75.43	0.56	2.47	7.20	87.4	0.09	1.63	4.19	233.3
21/05/2007	2.98	92.36	0.51	2.19	7.19	152.8	0.10	3.01	3.56	8.28
03/06/2007	3.11	91.02		1.86	7.07	114.0	0.10	1.51	3.09	4.95
05/06/2007	3.66	169.30	0.63	6.33	7.95	201.0	0.10	1.80	3.18	9.78
25/06/2007	4.72				4.80	54.0	0.10	1.70	2.90	1.30
30/06/2007	5.27	34.13	0.91	1.05	0.13	44.4	0.04	1.28	3.21	8.73
15/07/2007	6.80			12.00	2.70	41.0	0.09	2.00	3.50	18.60
30/07/2007	6.22	130.00				17.0	0.10	1.80	2.30	22.50
11/08/2007	6.83	8.70	0.95	0.55	0.50	18.8	0.05	1.04	13.09	11.23
22/08/2007	6.56	8.85	0.90	0.68	1.83	22.5	0.05	1.05	7.57	13.79
18/09/2007	7.33	32.24	1.11	1.41	4.87	41.6	0.08	1.17	2.31	15.56
20/09/2007	7.32	32.24	1.11	1.41	4.87	41.6	0.08	1.17	2.31	15.56
31/10/2007	2.16	1.13		0.26	6.64	7.5	0.02	0.30	0.47	1.30
30/11/2007	2.54	0.35		0.25	0.55	6.9	0.01	0.35	1.21	3.73
23/12/2007	2.77	0.42		0.33	0.33	6.7	0.01	0.62	0.73	3.71

Nizhnyaya Tunguska River

Date	Gd ppb	Tb ppb	Dy ppb	Ho ppb	Er ppb	Yb ppb	Lu ppb	Th ppb	U ppb
24/10/2005	0.093		0.005	0.001	0.004	0.004	0.001	0.003	0.847
22/11/2005	0.022	0.002	0.018	0.003	0.013	0.012	0.002	0.004	0.578
27/12/2005	0.036	0.004	0.026	0.005	0.020	0.021	0.003	0.005	0.497
25/01/2006	0.002		0.003	0.001	0.002	0.002		0.002	0.534
27/02/2006	0.001		0.002		0.001			0.001	0.756
26/03/2006									0.441
26/04/2006	0.002		0.001		0.001	0.001			0.983
20/05/2006	0.065	0.010	0.070	0.016	0.048	0.043	0.008	0.021	0.207
21/05/2006	0.046	0.007	0.049	0.010	0.030	0.030	0.005	0.010	0.609
22/05/2006	0.073	0.012	0.073	0.016	0.050	0.042	0.007	0.023	0.115
23/05/2006	0.091	0.013	0.080	0.017	0.053	0.049	0.007	0.029	0.103
24/05/2006	0.083	0.012	0.081	0.018	0.051	0.047	0.008	0.026	0.080
25/05/2006	0.088	0.012	0.086	0.018	0.053	0.049	0.008	0.024	0.109
02/06/2006	0.125	0.019	0.122	0.027	0.073	0.063	0.010	0.058	0.078
11/06/2006	0.118	0.018	0.117	0.025	0.074	0.063	0.010	0.050	0.075
17/06/2006	0.091	0.014	0.097	0.021	0.063	0.057	0.009	0.043	0.074
14/07/2006	0.049	0.007	0.041	0.009	0.028	0.028	0.005	0.045	0.074
01/08/2006	0.023	0.003	0.023	0.005	0.015	0.015	0.002	0.017	0.172
12/09/2006	0.007	0.001	0.009	0.002	0.007	0.006	0.001	0.001	0.355
25/10/2006	0.003	0.001	0.006	0.001	0.003	0.004	0.001	0.000	0.829
20/11/2006	0.007	0.001	0.005	0.001	0.005	0.004	0.001	0.001	1.480
21/12/2006	0.003		0.002	0.001	0.001	0.004	0.001		0.927
20/01/2007	0.003		0.004	0.000	0.004	0.003			1.510
20/02/2007	0.007	0.003	0.007	0.001	0.005	0.007	0.001		1.098
20/03/2007	0.004	0.001	0.005	0.002	0.006	0.005	0.001		1.220
20/04/2007	0.005		0.005	0.002	0.006	0.006	0.001		1.200
04/05/2007	0.068	0.010	0.067	0.014	0.046	0.042	0.007	0.035	0.267
10/05/2007	0.081	0.017	0.107	0.023	0.069	0.063	0.010	0.071	0.125
21/05/2007	0.186	0.020	0.132	0.027	0.079	0.069	0.011	0.119	0.074
03/06/2007	0.093	0.015	0.087	0.018	0.055	0.049	0.008	0.030	0.046
05/06/2007	0.152	0.020	0.129	0.027	0.078	0.071	0.011	0.122	0.076
25/06/2007	0.059	0.007	0.059	0.015	0.040	0.036	0.007	0.030	0.128
30/06/2007	0.083	0.013	0.082	0.018	0.054	0.054	0.009	0.054	0.110
15/07/2007	0.044	0.005	0.047	0.013	0.034	0.032	0.007		0.064
30/07/2007	0.021	0.001	0.024	0.008	0.019	0.018	0.004		0.076
11/08/2007	0.025	0.004	0.025	0.006	0.019	0.018	0.003	0.015	0.158
22/08/2007	0.040	0.007	0.042	0.009	0.030	0.026	0.005	0.016	0.154
18/09/2007	0.060	0.009	0.061	0.013	0.042	0.042	0.007	0.027	0.537
20/09/2007	0.060	0.009	0.061	0.013	0.042	0.042	0.007	0.027	0.537
31/10/2007	0.006	0.001	0.005	0.001	0.004	0.004			0.159
30/11/2007	0.006	0.001	0.005	0.001	0.004	0.005	0.001		0.222
23/12/2007	0.005		0.002	0.001	0.003	0.003	0.001	0.001	0.192

Kochechum River

Date	Discharge (m^3/s)	HCO3- mgC/L	OC ppm	pH	Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm
24/10/2005		8.9	8.2	7.0	24.7	13.9	0.24	3.60	49.5	1.34
22/11/2005		10.1	4.8	6.9	35.6	23.3	0.24	4.08	75.7	1.98
27/12/2005	73	11.6	5.5	6.8	55.1	42.4	3.36	5.15	135.4	
25/01/2006	59	11.8	3.6	7.1	83.5	55.8	0.78	5.88	291.6	3.66
27/02/2006	40	12.4	4.9	6.2	138.8	80.8	1.12		371.7	
26/03/2006	41	11.9	3.2	7.0	135.7	88.7	1.62	7.43	488.1	3.09
26/04/2006	72	11.6	3.4	6.7	147.6	93.4	2.06		404.6	
15/05/2006	317	11.9	3.5	7.2	122.8	79.2	0.55	6.30	433.9	3.52
17/05/2006	327	8.5	4.8	6.3	100.1	70.1	0.45	5.68	290.1	2.71
20/05/2006	611	4.1	20.7	6.3	27.8	17.2	0.40	2.31	52.3	1.14
21/05/2006	935	3.6	20.8	6.1	43.6	22.5	0.49	2.75		
22/05/2006	1224	2.3	17.9	6.2	58.7	25.7	0.55	2.62	143.3	
23/05/2006	2137		22.9	6.6	46.8	16.6	0.51	2.41		
24/05/2006	2004		21.9	6.0	19.8	9.1	0.40	1.71		
25/05/2006	2198	2.0	21.2	6.2	12.3	6.2	0.31	1.51		
02/06/2006	4203		13.9	6.1	3.9	1.5	0.15	0.94		
09/06/2006	9267	2.2	13.0	6.7	3.3				0.9	0.60
10/06/2006	6741	2.5	9.3	6.6	3.6	1.5	0.17	0.97	1.3	0.61
11/06/2006	5872	2.3	11.4	6.7	4.1	2.0	0.17	1.08	1.8	0.51
14/06/2006	11111	2.8	8.9	6.7	3.9	2.0	0.12	1.04	1.8	0.46
15/06/2006	11473	2.8	10.1	6.7	3.8	2.1	0.22	1.06		
16/06/2006	8420	2.5	11.0	6.8	3.9	1.9	0.16	1.11	1.6	0.45
17/06/2006	7052	3.1	11.7	6.9	4.1				1.2	0.38
18/06/2006	5848	3.2	9.9	6.9	4.7	2.3	0.18	1.28	9.5	0.69
14/07/2006	439	5.8	9.2	7.5	12.1	7.4	0.42	2.31	23.5	1.32
21/07/2006	231	6.2	6.7	7.5	15.8	10.9	0.22	2.63	39.2	1.33
01/08/2006	189	5.9	4.6	7.5	28.3	17.7	0.58	2.95	80.8	1.63
09/08/2006	296				29.8	20.0	0.30	2.97		
21/08/2006	274	7.7	5.7	7.8	27.2	20.9	0.28	3.33	82.9	1.77
11/09/2006	2530	5.0	12.1	7.5	8.5	4.9	0.11	2.20	9.6	1.08
12/09/2006	2353	4.9	11.2	7.6	8.4	3.8	0.20	1.93	8.4	1.18
14/09/2006	2579	5.3	9.4	7.6	7.9	3.9	0.14	1.88	6.4	1.27
20/10/2006	682	8.2	5.8	7.5	20.3	10.6	0.32	3.03	42.1	2.16
19/11/2006	298	10.6	5.1	7.6	33.4	20.2	1.55	3.82	88.7	2.81
20/12/2006	79	10.0	3.5	7.4	44.4	33.7	1.19	2.98	138.4	2.96
21/01/2007	52	9.8	3.0	7.3	59.2	32.9	0.55	4.72	191.9	3.47
25/02/2007	35	11.3	3.0	7.4	87.5	58.6	1.11	5.86	282.8	3.78
21/03/2007	33	11.0	2.7	7.4	110.3	74.3	1.04	7.33	388.6	4.32
04/05/2007	428	4.6	18.8	6.9	99.3	41.6	0.80	4.80	322.3	3.16
21/05/2007	688	2.0	21.6	6.6	11.0	4.7	0.36	1.61	20.8	1.07
26/05/2007	4264	1.3	17.2	6.6	4.8	2.1	0.23	1.02	5.3	0.54
02/06/2007	5218	1.7	14.1	6.8	3.8	1.1	0.15	1.00	1.6	0.66
05/06/2007	6139	1.9	11.3	6.7	3.7	1.4	0.20	1.00	1.3	0.45
08/06/2007	5218	2.4	10.0	6.8	4.0	1.5	0.15	1.07	1.8	0.52
13/06/2007	7477	2.6	8.6	6.8	4.2	1.8	0.11	1.06	2.3	0.52
20/06/2007	6114	3.1	6.3	6.9	4.4	2.0	0.13	1.11	2.5	0.64
30/06/2007	5681	3.6	11.6	7.1	5.3	2.2	0.08	1.44	2.7	0.61
15/07/2007	1441	4.9	8.2	7.2	8.6	4.4	0.13	1.84	11.1	0.81
20/07/2007	1340	5.3	7.2	7.4	11.4	6.1	0.14	2.09	22.0	1.09
30/07/2007	1960	5.9	9.0	7.3	8.3	4.4	0.12	2.00	7.5	0.84
20/09/2007	2385	6.4	9.1	7.1	8.3	4.0	0.12	2.34	5.7	1.29
31/10/2007	235		7.3	6.5	10.1	4.9	0.04	0.88		2.52
30/11/2007	131		5.3	6.4	12.9	6.9	0.19	1.09		2.86

Kochechum River

Date	Si	Al	Sc	Ti	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
24/10/2005	2.90	11.4	2.58	0.43	1.01	33.7	0.02	1.01	7.92	8.47
22/11/2005	4.05	1.3	2.62	0.34	0.21	6.6	0.12	0.56	2.62	7.90
27/12/2005	4.88	1.1	2.60	0.26	0.36	0.0	1.48	1.03	3.93	14.76
25/01/2006	5.60	1.7	3.12	0.34	0.44	0.0	0.11	3.76	11.29	7.30
27/02/2006	3.52	1.5	2.81	0.49	2.39	0.0	0.19	5.38	3.10	9.57
26/03/2006	5.77	1.7	3.44	0.52	0.69	17.0	1.51	1.33	2.19	6.21
26/04/2006	7.05	0.6	3.32	0.46	0.49	33.7	1.97	0.95	1.36	17.16
15/05/2006	6.40	2.6	0.58	0.09	3.49	6.1	0.09	0.60	1.18	212.4(
17/05/2006	5.73				3.00		0.25	2.80	1.10	54.80
20/05/2006	2.94	106.3	1.25	2.72	18.42	105.6	0.13	1.20	4.01	
21/05/2006	2.72	94.5	1.16	2.21	21.38	103.5	0.13	1.21	3.66	
22/05/2006	2.10	76.7	0.98	1.64	30.89	104.0	0.16	1.23	3.27	
23/05/2006	1.91	88.6	0.90	1.61	31.49	101.1	0.18	1.50	3.68	0.91
24/05/2006	1.66	88.5	0.74	1.50	22.04	93.0	0.12	1.07	3.19	
25/05/2006	1.98	118.7	0.71	2.27	19.85	146.3	0.14	1.31	3.77	
02/06/2006	1.50	73.6	0.57	1.32	2.17	76.2	0.04	1.04	5.18	
09/06/2006	1.69	68.6	0.79	1.42	3.46	66.6	0.08	0.93	3.63	7.77
10/06/2006	1.82	74.0	0.70	1.83	2.66	75.9	0.03	0.96	3.75	9.12
11/06/2006	2.13	63.7	0.81	1.51	2.59	65.3	0.02	0.98	4.08	9.37
14/06/2006	2.39	52.0	0.92	1.30	0.94	63.3	0.00	0.80	3.27	6.16
15/06/2006	2.33	47.1	0.87	0.95	4.59	59.6	0.02	0.76	3.41	7.90
16/06/2006	2.82	54.3	0.97	1.49	1.47	52.0	0.02	0.84	3.91	8.17
17/06/2006	2.87	24.7	1.30	1.10	1.58	58.6	0.05	0.95	14.06	9.59
18/06/2006	3.18	48.5	1.21	1.49	1.99	55.6	0.03	1.05	3.88	1.26
14/07/2006	4.54	9.2	0.49	0.33	0.21	16.1	0.01	0.88	3.53	12.38
21/07/2006	5.61	2.8	0.58	0.19	0.17	9.9	0.01	0.70	18.94	6.80
01/08/2006	4.65	1.1	0.44	0.10	1.60	3.4	0.06	3.68		11.19
09/08/2006	4.16	20.0				2.0	0.07	1.45	4.80	1.57
21/08/2006	5.17	3.9	2.51	0.34	0.37	30.0		0.78	5.93	3.05
11/09/2006	5.26	11.9	1.56	0.70	1.93	42.2	0.06	1.04	4.49	4.48
12/09/2006	5.54	19.4	0.69	1.43	0.95	42.9	0.03	0.92	3.65	6.39
14/09/2006	5.56	18.5	2.48	0.98	0.93		0.05	1.03	4.73	10.47
20/10/2006	5.22	8.0	0.68	0.37	1.90	12.2	0.05	0.86	3.50	16.79
19/11/2006	5.83	6.6	0.56	0.29	3.39	12.0	0.03	1.04	5.16	47.15
20/12/2006	5.18	15.0	0.66	0.49	1.69	10.6	0.02	0.92	3.03	128.8(
21/01/2007	5.73	3.0	0.53	0.13	0.55	9.8	0.03	0.49	1.79	21.69
25/02/2007	6.50	1.5	0.60	0.11	1.80	14.5	0.06	0.81	3.34	39.25
21/03/2007	6.74	8.2	0.67	0.42	1.65	27.5	0.08	1.01	3.54	32.01
04/05/2007	4.07	59.7	0.59	1.37	25.11	60.7	0.11	1.24	3.38	10.23
21/05/2007	2.62	118.8	0.45	1.83	5.04	112.3	0.04	1.20	3.76	11.05
26/05/2007	1.48	106.2	0.32	1.33	1.84	73.6	0.02	0.95	3.10	10.86
02/06/2007	1.95	95.8	0.24	1.55	3.27	44.4	0.04	1.68	4.01	12.98
05/06/2007	1.92	52.5			0.76	40.7	0.03	0.53	2.00	5.63
08/06/2007	2.13	74.1	0.41	1.15	2.08	68.9	0.04	1.80	3.35	9.18
13/06/2007	2.62	40.0				41.0	0.03	1.20	2.10	4.40
20/06/2007	2.84	8.6	0.29	0.42	0.38	13.3	0.01	0.59	2.42	8.75
30/06/2007	4.22	12.1	0.50	0.77	0.31	39.4	0.03	0.93	3.54	8.23
15/07/2007	4.84					27.0	0.05	0.87	2.40	1.80
20/07/2007	5.28	11.0	0.55	0.41	0.33	19.5	0.02	0.65	2.64	7.63
30/07/2007	5.77					24.0	0.06	1.03	3.00	30.20
20/09/2007	6.47	31.5	0.79	0.91	0.74	39.2	0.03	0.89	3.10	14.10
31/10/2007	1.61	0.4		0.17	0.43	4.3	0.01	0.23	0.91	3.06
30/11/2007	1.61	3.1		0.30	4.60	9.4	0.04	0.33	1.68	10.08

Kochechum River

Date	Rb ppb	Sr ppb	Zr ppb	Ba ppb	La ppb	Ce ppb	Pr ppb	Nd ppb	Sm ppb	Eu ppb
24/10/2005	0.214	198	0.426	1.8	0.053	0.056	0.016	0.078	0.020	0.005
22/11/2005	0.279	295	0.225	2.6	0.026	0.022	0.007	0.038	0.010	0.003
27/12/2005	0.985	549	0.113	5.3	0.014	0.009	0.003	0.017	0.006	0.001
25/01/2006	0.932	978	0.093	6.2	0.014	0.011	0.003	0.015	0.004	0.001
27/02/2006	0.915	1477	0.122	11.5	0.018	0.017	0.004	0.023	0.005	
26/03/2006	0.750	1843	0.162	11.6	0.018	0.013	0.005	0.027	0.009	0.001
26/04/2006	0.946	1969	0.087	12.0	0.005	0.004	0.001	0.007	0.004	
15/05/2006	0.611	1584	0.051	12.4	0.088	0.019	0.004	0.018	0.010	0.003
17/05/2006	0.612	1560	0.150	8.5	0.064					
20/05/2006	0.657	341	0.944	2.5	0.141	0.248	0.042	0.191	0.053	0.011
21/05/2006	0.723	500	0.876	4.1	0.137	0.244	0.040	0.194	0.049	0.017
22/05/2006	0.811	719	0.684	5.2	0.126	0.225	0.035	0.163	0.041	0.012
23/05/2006	0.750	224	0.640	3.9	0.157	0.274	0.042	0.185	0.052	0.012
24/05/2006	0.507	105	0.640	1.8	0.147	0.283	0.040	0.193	0.051	0.014
25/05/2006	0.479	77	0.706	1.4	0.179	0.321	0.048	0.222	0.060	0.021
02/06/2006	0.200	18	0.431	0.4	0.137	0.246	0.038	0.181	0.047	0.012
09/06/2006	0.156	17	0.435	0.4	0.121	0.218	0.035	0.167	0.044	0.010
10/06/2006	0.169	16	0.467	0.4	0.116	0.203	0.033	0.153	0.043	0.011
11/06/2006	0.189	18	0.450	0.5	0.115	0.195	0.033	0.151	0.042	0.012
14/06/2006	0.153	17	0.415	0.4	0.101	0.162	0.029	0.151	0.038	0.011
15/06/2006	0.150	15	0.413	0.4	0.099	0.164	0.029	0.136	0.034	0.015
16/06/2006	0.151	16	0.482	0.4	0.108	0.172	0.032	0.156	0.040	0.012
17/06/2006	0.142	17	0.460	0.6	0.093	0.151	0.028	0.135	0.036	0.011
18/06/2006	0.167	18	0.495	0.5	0.099	0.152	0.030	0.138	0.038	0.010
14/07/2006	0.246	77	0.353	2.9	0.089	0.071	0.020	0.108	0.032	0.008
21/07/2006	0.332	129	0.217	2.3	0.047	0.043	0.010	0.057	0.016	0.004
01/08/2006	0.397	264	0.102	8.2	0.010	0.006	0.002	0.009	0.004	0.002
09/08/2006	0.481	359	0.050	2.2		0.002		0.003		
21/08/2006	0.445	269	0.252	2.3	0.031	0.029	0.007	0.037	0.011	0.003
11/09/2006	0.126	35	0.496	0.5	0.117	0.157	0.028	0.139	0.039	0.009
12/09/2006	0.110	34	0.438	1.7	0.162	0.155	0.030	0.155	0.050	0.012
14/09/2006	0.134	36	0.523	0.5	0.087	0.121	0.027	0.130	0.035	0.010
20/10/2006	0.191	144	0.170	1.2	0.123	0.048	0.012	0.064	0.018	0.005
19/11/2006	0.954	277	0.096	3.3	0.032	0.046	0.008	0.036	0.009	0.003
20/12/2006	0.497	427	0.065	3.1	0.148	0.049	0.007	0.035	0.010	0.003
21/01/2007	0.424	612	0.036	3.8	0.023	0.022	0.006	0.022	0.008	0.002
25/02/2007	0.849	984	0.027	6.6	0.019	0.011	0.004	0.018	0.007	0.003
21/03/2007	0.670	1298	0.024	8.6	0.075	0.015	0.004	0.019	0.007	0.003
04/05/2007	0.811	1089	0.631	7.4	0.165	0.215	0.033	0.191	0.052	0.013
21/05/2007	0.421	73	0.511	1.1	0.156	0.283	0.044	0.213	0.055	0.014
26/05/2007	0.288	29	0.367	0.6	0.138	0.244	0.035	0.174	0.044	0.011
02/06/2007	0.140	16	0.418	0.8	0.155	0.265	0.043	0.200	0.052	0.014
05/06/2007	0.283	14	0.460	0.4	0.082	0.146	0.028	0.116	0.032	0.012
08/06/2007	0.149	18	0.381	0.6	0.106	0.186	0.032	0.160	0.043	0.010
13/06/2007	0.119	18	0.490	0.3	0.048	0.095	0.021	0.099	0.025	0.008
20/06/2007	0.117	18	0.215	0.8	0.360	0.095	0.020	0.098	0.028	0.007
30/06/2007	0.106	21	0.488	3.4	0.643	0.197	0.038	0.195	0.054	0.012
15/07/2007	0.148	39	0.260	0.4	0.044	0.064	0.015	0.069	0.019	0.005
20/07/2007	0.183	72	0.287	2.3	0.294	0.066	0.017	0.089	0.027	0.007
30/07/2007	0.129	41	0.320	0.5	0.066	0.088	0.021	0.103	0.026	0.008
20/09/2007	0.100	42	0.467	0.6	0.088	0.108	0.027	0.135	0.039	0.010
31/10/2007	0.075	105	0.043	1.1	0.010	0.010	0.003	0.018	0.006	0.002
30/11/2007	0.235	128	0.038	1.3	0.014	0.023	0.005	0.023	0.006	0.002

Kochechum River

Date	Gd ppb	Tb ppb	Dy ppb	Ho ppb	Er ppb	Yb ppb	Lu ppb	Th ppb	U ppb
24/10/2005	0.028	0.005	0.033	0.008	0.025	0.028	0.005	0.005	0.099
22/11/2005	0.018	0.003	0.020	0.004	0.016	0.016	0.003	0.002	0.133
27/12/2005	0.021	0.002	0.013	0.002	0.009	0.014	0.002	0.001	0.063
25/01/2006	0.001	0.000	0.006	0.001	0.005	0.006	0.001	0.001	0.059
27/02/2006	0.005	0.001	0.010	0.002	0.008	0.009	0.001	0.001	0.146
26/03/2006	0.021	0.003	0.018	0.003	0.012	0.016	0.003	0.001	0.078
26/04/2006	0.007		0.005	0.001	0.003	0.005	0.001	0.000	0.114
15/05/2006	0.008	0.001	0.010	0.002	0.008	0.008	0.002	0.005	0.052
17/05/2006				0.002			0.001		0.028
20/05/2006	0.059	0.010	0.070	0.016	0.048	0.046	0.008	0.017	0.076
21/05/2006	0.061	0.011	0.067	0.015	0.047	0.043	0.007	0.017	0.108
22/05/2006	0.050	0.009	0.054	0.013	0.039	0.035	0.006	0.013	0.108
23/05/2006	0.059	0.010	0.063	0.015	0.041	0.040	0.006	0.014	0.032
24/05/2006	0.060	0.010	0.066	0.016	0.045	0.041	0.006	0.015	0.044
25/05/2006	0.061	0.011	0.071	0.017	0.048	0.046	0.007	0.014	0.013
02/06/2006	0.056	0.009	0.058	0.013	0.038	0.034	0.006	0.008	0.007
09/06/2006	0.050	0.009	0.057	0.013	0.038	0.037	0.005	0.011	0.009
10/06/2006	0.051	0.009	0.057	0.012	0.040	0.035	0.006	0.010	0.010
11/06/2006	0.051	0.008	0.054	0.013	0.038	0.035	0.006	0.009	0.010
14/06/2006	0.047	0.007	0.054	0.012	0.038	0.034	0.005	0.008	0.010
15/06/2006	0.043	0.008	0.050	0.012	0.037	0.035	0.006	0.008	0.011
16/06/2006	0.055	0.009	0.058	0.013	0.041	0.040	0.006	0.010	0.013
17/06/2006	0.045	0.007	0.049	0.011	0.035	0.034	0.005	0.010	0.013
18/06/2006	0.044	0.008	0.052	0.012	0.037	0.035	0.006	0.008	0.008
14/07/2006	0.045	0.007	0.045	0.012	0.034	0.036	0.006	0.018	0.015
21/07/2006	0.024	0.004	0.026	0.006	0.018	0.022	0.003	0.011	0.011
01/08/2006	0.005	0.001	0.005	0.001	0.005	0.006	0.001	0.004	0.048
09/08/2006			0.002		0.002	0.003			0.020
21/08/2006	0.011	0.002	0.017	0.004	0.014	0.015	0.002	0.002	0.012
11/09/2006	0.048	0.009	0.058	0.014	0.041	0.040	0.006	0.005	0.008
12/09/2006	0.063	0.010	0.072	0.017	0.052	0.054	0.008	0.026	0.014
14/09/2006	0.047	0.008	0.055	0.013	0.039	0.042	0.006	0.007	0.011
20/10/2006	0.026	0.004	0.031	0.006	0.023	0.025	0.004	0.004	0.083
19/11/2006	0.016	0.002	0.020	0.004	0.013	0.016	0.002		0.054
20/12/2006	0.012	0.002	0.015	0.003	0.012	0.014	0.002		0.145
21/01/2007	0.009	0.001	0.009	0.003	0.011	0.011	0.002		0.175
25/02/2007	0.005	0.001	0.010	0.002	0.008	0.008	0.002		0.159
21/03/2007	0.007	0.001	0.008	0.002	0.006	0.008	0.001		0.026
04/05/2007	0.064	0.010	0.075	0.015	0.054	0.048	0.006	0.034	0.024
21/05/2007	0.063	0.010	0.073	0.014	0.048	0.043	0.006	0.025	0.009
26/05/2007	0.065	0.008	0.057	0.011	0.039	0.029	0.005	0.020	0.007
02/06/2007	0.083	0.011	0.077	0.015	0.048	0.042	0.006	0.014	0.014
05/06/2007	0.042	0.010	0.044	0.013	0.032	0.031	0.007	0.010	0.007
08/06/2007	0.057	0.009	0.059	0.012	0.037	0.033	0.005	0.020	0.009
13/06/2007	0.035	0.006	0.041	0.010	0.030	0.029	0.005		0.010
20/06/2007	0.038	0.006	0.044	0.010	0.030	0.031	0.005	0.017	0.009
30/06/2007	0.074	0.012	0.082	0.018	0.056	0.055	0.009	0.036	0.013
15/07/2007	0.024	0.004	0.027	0.006	0.019	0.019	0.004		0.006
20/07/2007	0.035	0.006	0.032	0.009	0.029	0.031	0.005	0.016	0.010
30/07/2007	0.034	0.006	0.038	0.009	0.028	0.029	0.005		0.013
20/09/2007	0.055	0.009	0.057	0.013	0.045	0.037	0.008	0.018	0.197
31/10/2007	0.007	0.001	0.006	0.001	0.007	0.005	0.001		0.142
30/11/2007	0.008	0.002	0.010	0.002	0.007	0.007	0.001		0.061

Annexe 2 : Chemical and isotopic compositions of the Kulingdakan watershed waters

	Date	Alcalinity mgIC/L	OC ppm	pH	Ca ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	Cl ppm	SO4 ppm	Si ppm
Kulingdakan stream waters	18/05/2006	1.32	22.3		3.57						4.01
	07/06/2006	1.68	17.6		3.49						2.31
	08/06/2006	2.28	25.6		5.62						4.01
	11/06/2006	3.00	24.7	6.7	5.57				0.33	0.28	4.61
	14/06/2006	2.76	26.2	6.7	6.08						5.05
	16/06/2006	2.40	27.1	6.7	5.14	1.58	0.12	1.48	0.27	0.31	3.95
	14/07/2006	11.88	10.9	7.5	10.18	3.81	0.17	3.53	0.32	3.36	10.17
	18/07/2006	12.00	10.3	7.6	11.12	4.12	0.30	3.79	0.60	11.07	9.81
	26/07/2006	10.92	10.8	7.7	10.11	3.69	0.12	3.43	0.33	1.94	8.99
	10/09/2006	4.92	17.1	7.2	6.43	2.11	0.10	1.93	0.23	1.32	2.03
	03/10/2006	7.32	13.8	7.7	7.72	2.85	0.21	2.51	0.30	2.40	5.91
	03/06/2007	1.56	16.6	6.7	3.17	0.90	0.09	0.82	1.15	0.32	2.23
	05/06/2007	1.44	16.8	6.6	3.05	0.78	0.09	0.86	0.23	0.28	2.48
	06/06/2007	1.44	15.7	6.7	2.84	0.71	0.08	0.82	0.10	0.26	2.42
	09/06/2007	1.68	16.2	6.7	3.02	0.82	0.09	0.87	0.19	0.23	2.74
	11/06/2007	1.92	17.9	6.7	3.49	1.00	0.09	1.01	0.18	0.28	3.48
	25/06/2007	2.88	29.0	7.0	6.73	1.56	0.04	1.65	0.18	0.29	5.76
	15/07/2007				7.71	2.19		2.00			5.27
	20/07/2007				7.63	2.28		2.10			4.00
	25/07/2007	5.40	21.6	7.1	7.94	2.34	0.08	2.07	0.09	0.67	7.91
	27/07/2007	6.00	20.6	7.1	6.30	2.62	0.17	2.12	0.25	0.59	8.01
	30/07/2007				8.59	2.62		2.29			5.59
	11/08/2007	8.28	15.5	7.2	7.12	3.20	0.15	2.58	0.29	0.76	8.42
	22/08/2007	3.12	26.9	7.1	5.61	2.30	0.09	1.89	0.17	0.54	7.94
	20/09/2007	7.44	15.8	7.2	6.59	3.19	0.10	2.47	0.15	0.89	8.68
South Slope soil solutions	september 2005	0.72			3.91	0.17	2.60		0.27	1.70	0.11
		0.84			1.88	0.20	3.92		0.34	1.49	0.58
					7.46	0.28	12.95	2.55			0.05
					3.65	0.17	0.91	1.31			0.13
	September 2006				11.85	9.83	11.22	2.96			0.39
					6.69	0.33	1.66	2.25			0.50
	July 2007		43.3	5.7	3.61	0.38	3.69	1.12	0.44	1.57	0.86
	September 2007				4.64	0.12	2.50	1.49			1.00
	June 2008		47.9		5.06	0.22	2.56	1.46	0.53	4.09	2.11
Noth Slope soil solutions	June 2006	0.96	23.8		3.86						0.86
					2.85	0.41	0.85		0.28	0.32	0.09
					2.98	0.33	0.34	0.93			0.33
	September 2006	1.56	31.0		4.97	0.14	1.45				0.50
		1.44	35.8		5.74	0.61	1.84				0.53
					4.93	0.61	1.38	1.56			0.25
	July 2007		32.9	6.7	4.83	0.63	1.37	1.31	1.17	0.90	2.61
	September 2007				3.88	0.39	0.60	1.20			0.35
	June 2008		47.0	5.7	3.42	0.60	0.13	0.86	0.14	0.22	2.70
Snow	October 2007			4.5	0.13	0.04	0.01	0.02	0.39	0.59	
	November 2007			4.5	0.12	0.06	0.02	0.02	0.21	1.01	
	Décember 2007			5.1	0.28	0.09	0.01	0.03	0.95	0.75	
	January 2008			5.3	0.31	0.23	0.18	0.06	1.11	1.55	0.08
	February 2008			4.4	0.42	0.70	0.03	0.12	0.77	6.09	
	March 2008			4.9	1.12	3.80	1.21	0.43	5.96	16.32	
	April 2008			4.4	0.51	0.22	0.04	0.06	2.62	0.94	0.04
	May 2008		0.9	5.4	0.06	0.01	0.003	0.002	0.02	0.06	

	Date	Al ppb	Sc ppb	Ti ppb	Mn ppb	Fe ppb	Co ppb	Ni ppb	Cu ppb	Zn ppb	Rb ppb
Kulingdakan stream waters	18/05/2006	119	0.78	2.84	18.22	118	0.14	0.95	4.09	16.00	0.925
	07/06/2006	148	0.99	2.87	2.88	146	0.09	1.36	16.07	7.32	0.110
	08/06/2006	198	2.19	4.29	5.38	198	0.15	1.74	9.08	32.95	0.241
	11/06/2006	147	1.61	3.73	1.15	163	0.07	2.06	9.32	10.19	0.136
	14/06/2006	193	1.75	4.81	2.05	207	0.10	1.03	9.24	6.71	0.099
	16/06/2006	369	2.56	11.68	5.30	451	0.24	2.34	11.13	29.96	0.204
	14/07/2006	21	1.02	1.48	1.45		0.05	1.23	5.52	12.90	0.218
	18/07/2006	59	0.97	3.81	2.56		0.07	1.24	5.69	40.42	0.332
	26/07/2006	17	0.97	0.76	0.95		0.03	1.15	7.64	10.51	0.166
	10/09/2006	50	4.10	2.34	0.74	73	0.06	1.47	9.15	7.63	0.122
	03/10/2006	20	1.32	1.09	0.66	10	0.04	1.33	6.31	8.04	0.139
	03/06/2007	185	0.59	7.99	4.77	191	0.14	1.97	5.63	20.13	0.313
	05/06/2007	212	0.62	6.97	6.33	226	0.13	1.35	22.16	23.82	0.300
	06/06/2007	133	0.49	3.17	1.93	142	0.08	1.05	5.44	3.81	0.096
	09/06/2007	133	0.60	3.40	2.20	118	0.07	1.18	6.22	3.48	0.104
	11/06/2007	128	0.76	2.60	0.98	108	0.05	1.73	7.19	6.68	0.108
	25/06/2007	219		4.01	1.08		0.07	1.45	9.63	3.23	0.083
	15/07/2007	10				27	0.06	1.72	7.60	2.68	0.105
	20/07/2007	10				67	0.06	1.70	7.30	2.42	0.113
	25/07/2007	104		2.96	0.776	94	0.06	1.19	8.95	2.80	0.103
	27/07/2007	80	1.21	2.81	0.42		0.05	1.64	8.20	9.72	0.193
	30/07/2007	20				72	0.06	1.61	7.10	4.53	0.108
	11/08/2007	36	1.15	2.09	0.69		0.04	1.36	5.92	30.93	0.175
	22/08/2007	132	1.27	5.25	1.24		0.08	1.89	15.75	17.84	0.116
	20/09/2007	75	1.16	2.61	1.25		0.06	1.39	6.57	24.13	0.105
South Slope soil solutions	September 2005	214	0.18	2.92	279	149	0.23	1.42	2215	35.4	7.0
		148	0.41	2.93	173	117	0.25	1.28	1713	28.6	6.8
		607	0.06	8.71	501	516		4.76	4527	48.0	45.4
		193		3.48	337	224		1.21	4285	27.1	3.1
	September 2006	417	0.15	8.53	715	520		10.88	4760	287.2	27.9
		286	0.13	4.55	513	407		3.09	8950	37.2	3.6
	July 2007	163		5.44	134	211	0.28	1.80	1398	35.5	8.4
	September 2007	250			332	243	0.34	1.70	3440	29.1	3.6
	June 2008	258		4.99	378	189	0.37	1.95	2655	40.8	5.4
North Slope soil solutions	June 2006	136	0.53	4.02	51	161	0.22	1.36	482	37.3	0.8
		159	0.20	3.61	29	136	0.11	1.16	158	15.1	0.8
		109	0.05	2.68	84	113		1.02	99	11.1	0.8
	September 20	89	0.36	2.64	12	177	0.08	2.19	673	14.0	0.7
		131	0.41	6.44	18	251	0.11	2.06	1442	28.2	0.9
		164	0.01	4.39	51	233		1.69	1599	15.9	1.8
	July 2007	45		5.33	161	127	0.38	1.34	152	93.5	1.2
	September 2007	140				146	0.11	1.30	407	7.4	0.5
	June 2008	204		4.65	47	209	0.29	1.36	167	8.4	0.2
Snow	October 2007	3		0.02	3.2	2	0.01	0.08	0.17	2.7	0.044
	November 2007	10		0.09	2.1	2	0.02	0.09	0.33	4.9	0.031
	Décember 2007	11		0.19	2.7	6	0.03	0.12	0.18	5.6	0.022
	January 2008	25		0.47	7.6	12	0.05	0.24	1.67	8.2	0.187
	February 2008	32		0.20	4.8	12	0.06	0.15	0.25	4.3	0.072
	March 2008	12		0.25	4.3	7	0.05	1.75	11.52	59.0	1.158
	April 2008	13		0.13	9.9	9	0.05	0.16	0.13	9.3	0.072
	May 2008	1		0.05	0.5	2	0.005	0.003		5.6	0.012

	Date	Zr ppb	Ba ppb	La ppb	Ce ppb	Pr ppb	Nd ppb	Sm ppb	Eu ppb	Gd ppb	Tb ppb
Kulingdakan stream waters	18/05/2006	1.03	0.754	0.150	0.267	0.043	0.205	0.051	0.016	0.065	0.011
	07/06/2006	1.34	0.522	0.218	0.389	0.064	0.324	0.082	0.025	0.107	0.018
	08/06/2006	1.67	0.813	0.308	0.538	0.090	0.436	0.118	0.028	0.148	0.025
	11/06/2006	1.88	0.529	0.275	0.428	0.080	0.387	0.105	0.031	0.119	0.022
	14/06/2006	2.21	0.506	0.305	0.510	0.093	0.438	0.122	0.034	0.149	0.026
	16/06/2006	1.71	1.513	0.362	0.616	0.109	0.509	0.133	0.037	0.161	0.028
	14/07/2006	0.99	3.620	0.204	0.141	0.033	0.183	0.055	0.014	0.069	0.013
	18/07/2006	0.94	4.126	0.102	0.126	0.030	0.165	0.047	0.014	0.067	0.011
	26/07/2006	0.94	2.428	0.098	0.095	0.026	0.148	0.044	0.012	0.061	0.010
	10/09/2006	2.13	0.384	0.147	0.189	0.049	0.249	0.069	0.023	0.093	0.017
	03/10/2006	0.97	0.477	0.110	0.124	0.035	0.172	0.053	0.013	0.071	0.013
	03/06/2007	1.07	1.328	0.275	0.526	0.072	0.312	0.073	0.023	0.103	0.016
	05/06/2007	1.26	1.607	0.374	0.726	0.093	0.414	0.100	0.027	0.135	0.019
	06/06/2007	1.07	0.311	0.178	0.315	0.053	0.261	0.071	0.020	0.097	0.016
	09/06/2007	1.22	0.520	0.191	0.353	0.060	0.272	0.069	0.022	0.105	0.016
	11/06/2007	1.45	0.470	0.203	0.338	0.065	0.297	0.082	0.026	0.118	0.019
	25/06/2007	2.44	0.490	0.271	0.443	0.087	0.427	0.116	0.034	0.149	0.027
	15/07/2007	1.57	0.340	0.161	0.208	0.054	0.266	0.075	0.022	0.097	0.018
	20/07/2007	1.54	0.570	0.171	0.219	0.056	0.275	0.076	0.022	0.101	0.018
	25/07/2007	1.95	0.390	0.630	0.264	0.062	0.304	0.085	0.025	0.115	0.020
	27/07/2007	1.77	3.899	0.488	0.324	0.068	0.379	0.106	0.030	0.160	0.024
	30/07/2007	1.39	0.440	0.140	0.173	0.045	0.224	0.061	0.018	0.084	0.015
	11/08/2007	1.24	0.458	0.138	0.158	0.039	0.217	0.062	0.016	0.087	0.014
	22/08/2007	2.26	0.741	0.321	0.551	0.092	0.506	0.120	0.040	0.212	0.033
	20/09/2007	1.48	0.461	0.147	0.205	0.049	0.269	0.078	0.023	0.114	0.018
South Slope soil solutions	september 2005	0.35	11.94	0.138	0.165	0.023	0.095	0.025	0.007	0.020	0.004
		0.48	7.010	0.073	0.166	0.021	0.093	0.026	0.005	0.022	0.004
		0.80	6.458	0.432	0.829	0.110	0.477	0.126	0.035	0.140	0.022
		0.35	2.628	0.070	0.133	0.019	0.086	0.022	0.006	0.025	0.004
	September 2006	0.86	9.831	0.643	0.948	0.099	0.421	0.098	0.026	0.121	0.019
		0.71	6.015	0.139	0.332	0.048	0.217	0.057	0.016	0.067	0.010
	July 2007	0.93	5.756	0.196	0.429	0.063	0.299	0.077	0.019	0.099	0.014
	September 2007	0.39	10.46	0.066	0.165	0.025	0.096	0.015	0.007	0.022	0.001
	June 2008	0.55	13.46	0.111	0.236	0.036	0.146	0.039	0.011	0.050	0.008
North Slope soil solutions	June 2006	1.08	1.931	0.198	0.312	0.055	0.246	0.061	0.014	0.073	0.011
		0.70	1.707	0.175	0.314	0.049	0.222	0.057	0.014	0.064	0.010
		0.29	1.402	0.100	0.208	0.032	0.143	0.037	0.009	0.042	0.007
	September 20	0.92	2.309	0.309	0.384	0.087	0.408	0.102	0.030	0.119	0.019
		1.33	3.061	0.313	0.501	0.092	0.409	0.103	0.028	0.113	0.018
		0.59	2.134	0.166	0.308	0.050	0.218	0.057	0.014	0.069	0.011
	July 2007	1.19	3.486	0.194	0.334	0.055	0.249	0.060	0.016	0.075	0.013
	September 2007	0.86	1.380	0.166	0.281	0.054	0.245	0.051	0.014	0.073	0.009
	June 2008	1.14	1.310	0.199	0.350	0.060	0.280	0.065	0.019	0.091	0.013
Snow	October 2007	0.003	0.512	0.001	0.002	0.000	0.002	0.000			
	November 2007	0.014	1.252	0.011	0.023	0.002	0.012	0.002	0.001	0.003	
	Décember 2007	0.014	1.229	0.018	0.040	0.005	0.020	0.004	0.001	0.005	0.001
	January 2008	0.062	3.903	0.031	0.067	0.009	0.037	0.005	0.002	0.006	0.001
	February 2008	0.055	2.692	0.060	0.119	0.014	0.061	0.013	0.002	0.013	0.001
	March 2008	0.039	2.017	0.009	0.020	0.003	0.011	0.004	0.001	0.002	
	April 2008	0.050	2.216	0.008	0.017	0.002	0.010	0.002	0.001	0.003	
	May 2008	0.001	0.057	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001		0.001	

	Date	Dy ppb	Ho ppb	Er ppb	Yb ppb	Lu ppb	Th ppb	U ppb	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$(^{234}U/^{238}U)$
Kulingdakan stream waters	18/05/2006	0.071	0.018	0.052	0.053	0.008	0.020	0.016		
	07/06/2006	0.124	0.031	0.095	0.093	0.015	0.023	0.018		
	08/06/2006	0.165	0.038	0.116	0.114	0.018	0.030	0.023		
	11/06/2006	0.151	0.035	0.106	0.113	0.019	0.025	0.023		
	14/06/2006	0.177	0.040	0.129	0.134	0.021	0.029	0.025		
	16/06/2006	0.194	0.044	0.134	0.135	0.021	0.030	0.027		
	14/07/2006	0.087	0.021	0.064	0.073	0.012	0.032	0.018		
	18/07/2006	0.075	0.019	0.060	0.060	0.010	0.029	0.022		
	26/07/2006	0.073	0.017	0.060	0.066	0.012	0.026	0.032		
	10/09/2006	0.116	0.029	0.092	0.099	0.017	0.021	0.022		
	03/10/2006	0.083	0.019	0.065	0.072	0.012	0.019	0.010		
	03/06/2007	0.105	0.022	0.071	0.073	0.011	0.065	0.020	0.70727	1.43
	05/06/2007	0.129	0.027	0.083	0.082	0.014	0.060	0.023		
	06/06/2007	0.113	0.025	0.073	0.073	0.012	0.041	0.016		
	09/06/2007	0.115	0.028	0.082	0.085	0.014	0.052	0.017		
	11/06/2007	0.128	0.031	0.094	0.098	0.016	0.055	0.017		
	25/06/2007	0.177	0.040	0.132	0.133	0.022	0.038	0.022	0.70732	1.32
	15/07/2007	0.120	0.029	0.093	0.096	0.017	0.018	0.017	0.70728	
	20/07/2007	0.121	0.029	0.093	0.100	0.017	0.020	0.020	0.70733	
	25/07/2007	0.140	0.033	0.107	0.113	0.020	0.022	0.021	0.70728	1.41
	27/07/2007	0.163	0.037	0.119	0.125	0.021	0.073	0.025		
	30/07/2007	0.099	0.023	0.077	0.083	0.014	0.016	0.022	0.70729	
	11/08/2007	0.100	0.023	0.075	0.081	0.014	0.031	0.020		
	22/08/2007	0.217	0.049	0.164	0.167	0.028	0.087	0.031		
	20/09/2007	0.128	0.030	0.097	0.101	0.017	0.047	0.031	0.70736	1.53
South Slope soil solutions	September 2005	0.023	0.005	0.014	0.013	0.002	0.016	0.019		
		0.024	0.005	0.014	0.012	0.002	0.055	0.019		
		0.140	0.028	0.085	0.078	0.012	0.021	0.126		
	September 2006	0.026	0.005	0.017	0.017	0.003	0.010	0.017		
		0.123	0.026	0.079	0.077	0.012	0.043	0.048		
		0.068	0.015	0.045	0.044	0.006	0.022	0.012		
	July 2007	0.096	0.020	0.056	0.056	0.008	0.032	0.428		
	September 2007	0.023	0.007	0.016	0.014	0.003	0.010	0.001	0.70760	1.51
	June 2008	0.049	0.010	0.028	0.032	0.005	0.034	0.018	0.70758	2.27
North Slope soil solutions	June 2006	0.072	0.016	0.051	0.049	0.007	0.022	0.022		
		0.067	0.015	0.042	0.038	0.006	0.020	0.019		
		0.041	0.009	0.027	0.029	0.004	0.005	0.042		
	September 2006	0.127	0.028	0.081	0.069	0.010	0.021	0.011		
		0.119	0.026	0.080	0.070	0.011	0.029	0.009		
		0.069	0.015	0.044	0.039	0.007	0.012	0.035		
	July 2007	0.085	0.018	0.052	0.048	0.008	0.029	0.030		
	September 2007	0.071	0.017	0.046	0.040	0.007	0.020	0.006	0.70821	1.62
	June 2008	0.086	0.019	0.065	0.054	0.009	0.022	0.011	0.70774	1.34
Snow	October 2007							0.092		
	November 2007	0.002		0.002	0.002		0.001	0.222		
	Décember 2007	0.002	0.001	0.002	0.002		0.002	0.003		
	January 2008	0.006	0.001	0.004	0.004	0.001	0.008	0.008		
	February 2008	0.011	0.001	0.006	0.006	0.001	0.004	0.200		
	March 2008	0.002		0.002	0.002			0.274		
	April 2008	0.001			0.003		0.010	0.137		
	May 2008						0.001	0.0002	0.70485	1.31

Annexe 3 : Composition chimique du basalte, des sols et de la végétation échantillonnés dans le bassin versant de la Kulingdakan (ppm)

		Sols du profil exposé au nord			
	basalte	0-10 cm	10-20cm	20-40 cm	40-60 cm
Na	16320	8568	12776	13019	14548
Mg	37200	17790	25577	24749	24829
Al	82000	53666	55713	58779	60903
Si		217339	223096	223283	224453
P		285	486	446	596
K		3153	1772	2782	3904
Ca	50511	30544	53806	53407	52148
Ti	6670	6709	7894	7588	8381
V	212	301	413	380	368
Cr	48	129	178	193	148
Mn	1130	1031	1795	1637	1889
Fe	98300	68728	79593	74494	79598
Co	37.2	37	44	42	47
Ni	88.3	69	89	81	87
Cu	117	79	65	71	84
Zn	84.9	120	117	121	118
Rb	7.6	14.2	5.6	11.6	13.0
Sr	180	181	203	217	193
Y	20.3	11.6	20.1	19.7	24.0
Zr	86	85	99	101	100
Nb	3.8	5.1	5.0	4.8	4.7
Mo	0.46	0.40	0.41	0.38	0.42
Cs	0.26	0.77	0.25	0.46	0.53
Ba	92	141	112	151	188
La	6.55	5.94	6.98	7.81	9.59
Ce	15.65	16.39	21.6	21.13	29.02
Pr	2.19	1.66	2.36	2.44	3.04
Nd	10.4	7.10	10.97	11.03	13.82
Sm	2.96	1.91	3.09	3.12	3.79
Eu	1.09	0.70	1.06	1.08	1.26
Gd	3.7	2.26	3.98	3.82	4.73
Tb	0.614	0.37	0.64	0.63	0.75
Dy	4.04	2.39	4.06	4.04	4.71
Ho	0.859	0.47	0.82	0.81	0.95
Er	2.49	1.42	2.38	2.38	2.81
Tm	0.348	0.20	0.33	0.33	0.39
Yb	2.27	1.34	2.12	2.13	2.52
Lu	0.352	0.21	0.32	0.31	0.37
Pb	1.71	4.37	2.77	3.10	3.12
Th	1.18	2.17	1.55	2.02	2.19
U	0.517	0.556	0.593	0.568	0.673
Ra	178	214	234	219	237

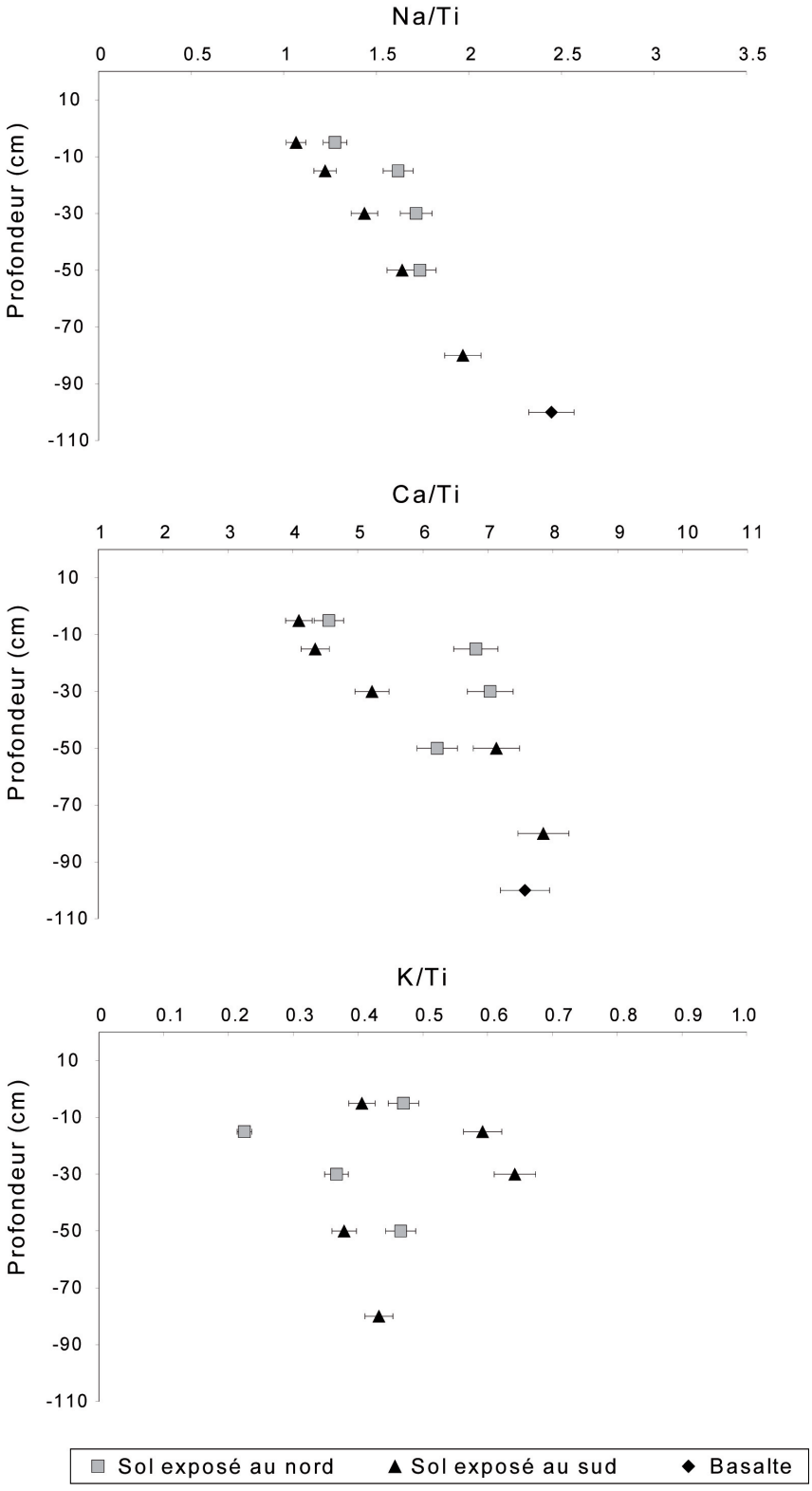
	Sols du profil exposé au sud				
	0-10 cm	10-20cm	20-40 cm	40-60 cm	60-100 cm
Na	8015	9300	9755	10695	14063
Mg	20598	20850	21002	22446	25656
Al	55815	56000	59180	50671	56557
Si	208775	21841	225810	222628	225997
P	273	306	220	470	663
K	3050	4501	4362	2468	3088
Ca	30752	33000	35449	46523	56140
Ti	7517	7600	6794	6523	7146
V	343	301	299	285	301
Cr	144	175	174	139	138
Mn	1513	1803	1416	1268	1287
Fe	77503	80870	71244	74572	73519
Co	39	42	40	42	41
Ni	91	89	85	100	100
Cu	87		89	108	90
Zn	132	117	108	101	110
Rb	13.8	17.8	21.1	8.5	9.4
Sr	148	192	183	186	186
Y	13.7	22.5	20.4	23.7	27.0
Zr	80	87	98	101	101
Nb	5.3	4.8	4.9	4.5	4.6
Mo	0.30	0.30	0.29	0.31	0.46
Cs	0.68	0.76	0.98	0.29	0.07
Ba	149	200	177	115	139
La	6.53	7.80	9.51	8.50	8.65
Ce	19.22	23.9	22.33	18.29	18.85
Pr	1.98	2.70	2.81	2.63	2.76
Nd	8.61	11.0	12.34	12.30	12.91
Sm	2.33	3.10	3.29	3.43	3.63
Eu	0.86	1.09	1.13	1.12	1.20
Gd	2.88	3.13	4.01	4.33	4.69
Tb	0.46	0.61	0.64	0.69	0.77
Dy	2.96	4.13	4.18	4.44	5.02
Ho	0.59	0.85	0.83	0.93	1.04
Er	1.75	2.16	2.44	2.78	3.10
Tm	0.24	0.36	0.34	0.38	0.43
Yb	1.57	2.16	2.26	2.45	2.80
Lu	0.23	0.33	0.34	0.38	0.43
Pb	4.90	04.4	4.10	2.67	2.05
Th	1.76	1.91	1.99	1.56	1.29
U	0.486	0.570	0.573	0.485	0.550
Ra	207	220	217	185	182

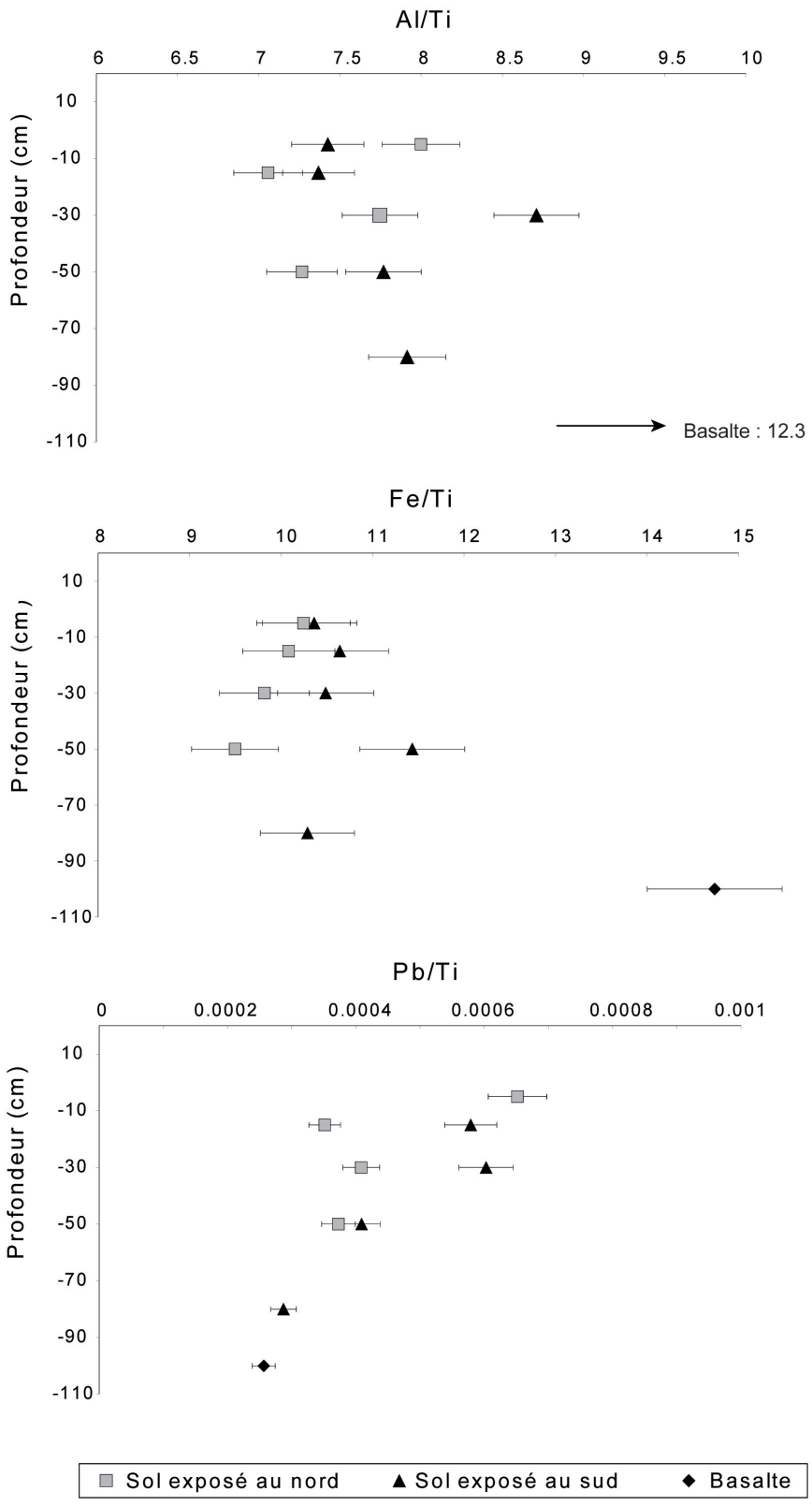
	végétaux		
	Aiguilles	Litière	Lichen
Na	2.36	52	7.2
Mg	160	1292	32
Al	22	349	84
Si	0.31		
P	34	332	7.7
K	31	364	12.4
Ca	629	5092	67
Ti	1.24	28.7	8.90
V	0.02	0.06	0.30
Cr		0.034	0.171
Mn	71	293	2.4
Fe	17.3	298	87
Co		0.020	0.058
Ni		0.068	0.068
Cu	0.089	0.126	0.150
Zn	0.570	0.751	0.484
Rb			
Sr	3.0	4.9	0.261
Y	0.006	0.123	0.010
Zr	0.014	0.674	0.073
Nb			
Mo	0.001	0.028	0.001
Cs	0.001	0.010	0.003
Ba	1.00	1.52	0.35
La	0.004	0.118	0.007
Ce	0.008	0.240	0.016
Pr	0.001	0.027	0.002
Nd	0.004	0.113	0.008
Sm	0.001	0.023	0.002
Eu	0.001	0.004	0.001
Gd	0.001	0.025	0.002
Tb	0.0002	0.004	0.0003
Dy	0.001	0.023	0.002
Ho	0.0002	0.005	0.0004
Er	0.001	0.014	0.001
Tm	0.0001	0.002	0.0002
Yb	0.001	0.013	0.001
Lu	0.0001	0.002	0.0002
Pb	0.045	0.482	0.051
Th	0.013	0.056	0.058
U	5.72	25.7	17.8
Ra	11.27	21.4	9.54

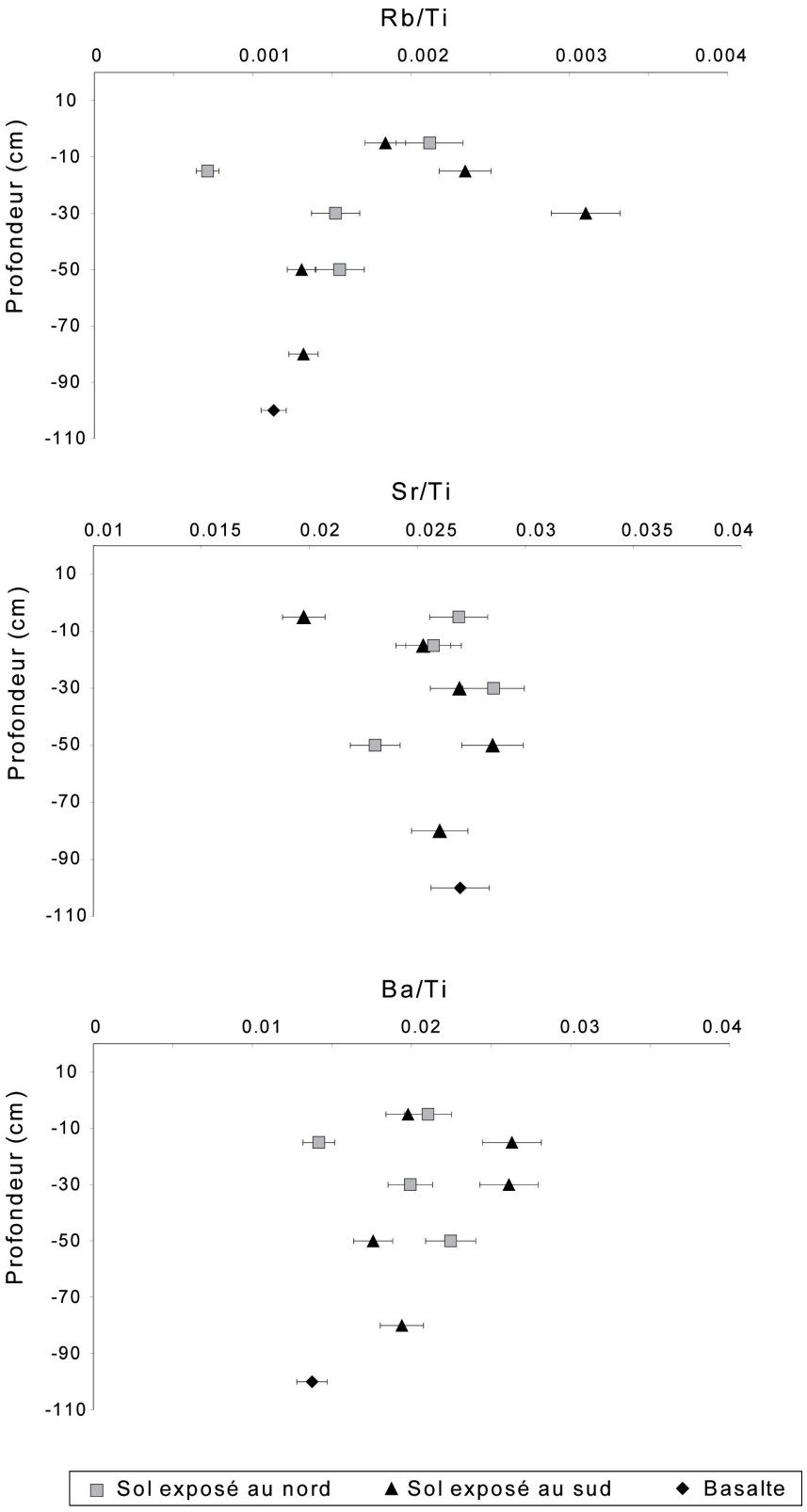
Annexe 4 : Variations des concentrations en Ti, Nb et Ta en fonction de la profondeur dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan

Nb (ppm)
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
0
-20
-40
-60
-80
-100
profondeur (cm)
Ta (ppm)
0.20
0.25
0.30
0.35
0.40
0.45
0.50
0
-20
-40
-60
-80
-100
profondeur (cm)
Ti (ppm)
4000
6000
8000
10000
12000
0
-20
-40
-60
-80
-100
profondeur (cm)
Sol exposé au sud
Sol exposé au nord
Basalte

Annexe 5 : Évolution, en fonction de la profondeur, des concentrations normalisées au Ti des éléments majeurs et en trace dans les sols du bassin versant de la Kulingdakan


Na/Ti
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Ca/Ti
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
K/Ti
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Sol exposé au nord
Sol exposé au sud
Basalte


Al/Ti
6
6.5
7
7.5
8
8.5
9
9.5
10
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Basalte : 12.3
Fe/Ti
8
9
10
11
12
13
14
15
Profondeur (cm)
Pb/Ti
0
0.0002
0.0004
0.0006
0.0008
0.001
Profondeur (cm)
Sol exposé au nord
Sol exposé au sud
Basalte


Rb/Ti
0
0.001
0.002
0.003
0.004
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Sr/Ti
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
0.035
0.04
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Ba/Ti
0
0.01
0.02
0.03
0.04
Profondeur (cm)
10
-10
-30
-50
-70
-90
-110
Sol exposé au nord
Sol exposé au sud
Basalte

**Étude géochimique et isotopique (Sr, Ca, séries de l'U et du Th)
de bassins versants sibériens
Origine des flux géochimiques dissous et
caractérisation des transferts eau-sol-plante en climat froid**

L'étude des flux chimiques et isotopiques (U, Sr) transportés par deux rivières sibériennes (Nizhnyaya Tunguska et Kochechum, affluents de la Ienisseï) a permis de mettre en évidence la prédominance successive de flux d'origines différentes au cours de l'année hydrologique. Durant l'hiver, le flux dissous transporté par la rivière est dominé par des apports d'eaux profondes trouvant leur source sous le permafrost, alors que durant le printemps et l'été un flux d'eau de surface contrôle le bilan des éléments chimiques. Ce dernier draine les horizons organiques superficiels des sols au moment de la fonte des neiges puis des horizons minéraux plus profonds durant l'été et transporte un flux colloidal qui joue un rôle majeur dans la mobilisation des éléments insolubles lors des périodes de crues. Finalement, les contributions relatives des eaux de surface et des eaux profondes au bilan des éléments dissous dans les rivières boréales apparaissent contrôlées par l'épaisseur du permafrost et par son caractère plus ou moins continu.

D'autre part, la caractérisation chimique et isotopique (Sr, Ca) détaillée d'un sous-bassin de la Kochechum, le bassin versant de la Kulingdakan, a mis en évidence le rôle des apports atmosphériques à l'échelle du profil de sol et l'impact majeur du couvert végétal et de son extension dans la distribution des éléments chimiques dans les sols et dans leur évolution. Ces effets sont confirmés par l'étude des nucléides des séries de désintégrations de l'^{238}U et du ^{232}Th qui indiquent également des modifications récentes ($<$ 10 ans) de la dynamique des couches de surface et un approfondissement de la couche active du pergélisol dans la région de la Kulingdakan.

**Geochemical and isotopic study (Sr, Ca, U- and Th-series) of Siberian watersheds
Sources of dissolved chemical fluxes and
characterization of soil-water-plant chemical exchanges**

The study of chemical and isotopic (U, Sr) fluxes carried by two Siberian Rivers (Nizhnyaya Tunguska and Kochechum Rivers, two tributaries of Yenisey River) permit to characterize different element fluxes which predominate successively over the hydrological year. Deep underground waters are the main chemical contributors to large rivers during winter, while surface waters significantly impact the budget of chemical elements during spring flood and summer periods. At the spring flood, the surface flux comes from the leaching of shallow organic soil levels and in summer it comes mainly from subsurface layers where the chemical flux is controlled by water-rock interactions within mineral soil. These surface fluxes carry a significant colloidal component that affects the mobilization of insoluble elements. Moreover, the high spatial resolution study of the Kochechum watershed suggests that the relative contributions of deep and surface fluxes strongly depends on the thickness and continuity of the permafrost under the watershed.

The chemical and isotopic (Sr, Ca) characterization of the different compartments of a little subwatershed of the Kochechum watershed, the Kulingdakan watershed, highlighted the role of atmospheric inputs on isotopic compositions at the soil profile scale and the major impact of vegetation on chemical element distribution within soils and on soil evolution. These features are confirmed by the study of ^{238}U and ^{232}Th decay series that also reveal recent modifications ($<$ 10 years) of soil dynamics and an increase of the depth of the active layer of the permafrost in the Kulingdakan region.