



HAL
open science

Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes d'altération

Estelle Rose

► **To cite this version:**

Estelle Rose. Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes d'altération. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT: 1999INPL024N . tel-01749930

HAL Id: tel-01749930

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749930>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

99INPL024N

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
Centre National de la Recherche Scientifique

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de
Lorraine

Spécialité Géosciences

par
Estelle ROSE

Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes



Soutenue publiquement le 11 Février 1999 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :



C. Fouillac
C. France-Lanord

Examinateur
Directeur de Thèse
Rapporteur
Examinateur
Rapporteur
Directeur de Thèse

136019143 2

99INPL024N

**Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
Centre National de la Recherche Scientifique**

(M) 1998 ROSE E

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
**Docteur de l'Institut National Polytechnique de
Lorraine**

Spécialité Géosciences

par
Estelle ROSE

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes

Soutenue publiquement le 11 Février 1999 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM.	J. Carignan	Examineur
	M. Chaussidon	Directeur de Thèse
	N. Clauer	Rapporteur
	J. Edmond	Examineur
	C. Fouillac	Rapporteur
	C. France-Lanord	Directeur de Thèse

A la mémoire de mes Grand-pères,
A mes Parents,
A Emelyne, Alec et Martial.

En reconnaissance à Mme Vidal,
Institutrice à l'école du Centre à l'Hay.

*"Bornons ici cette carrière:
Les longs ouvrages me font peur.
Bain d'épuiser une matière,
On n'en doit prendre que la fleur. "*

Epilogue (livre 6^e, Fables de La Fontaine)

Je tiens sincèrement à remercier mes deux Directeurs de Thèse, Marc et Christian, qui par leur dynamisme et leur immense complicité m'ont sans cesse motivée et confortée dans l'idée de ce que je me faisais de la recherche et de son environnement. Leur pédagogie et leur disponibilité de tout instant ont été un soutien extrêmement important et je leur en sais grée.

Je remercie les membres du jury : J. Carignan, Ingénieur de Recherche au CRPG-C.N.R.S. et J. Edmond, Professeur au M.I.T., de l'intérêt porté à ce travail et je remercie tout spécialement N. Clauer, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et C. Fouillac, Directeur de Recherche au B.R.G.M., d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe de chercheurs au sein de laquelle il règne une ambiance des plus propices au travailet aussi parfois à la rigolade. Entre, le coup de la comète au milieu de la nuit dans les Vosges (Bernard), les transparents douteux glissés subrepticement dans l'exposé d'un collègue (Chocho), le soit disant test de sensibilité à l'hypnose (Chocho), la tentative d'empoisonnement à la mirabelle frelatée (CFL), et le show de la remise du "diplôme de mangeur de harengs" (Guy et Champ), sans oublier Jean avec qui c'est "un plaisir" d'aller échantillonner les pluies, surtout quand il reste dans la voiture, Gaston qui m'a tant fait rêver avec ses histoires de "cailloux précieux" et Raphaël toujours là pour me dire une petite phrase de soutien et d'encouragement aux détours des couloirs. Je n'ai jamais été déçue par l'imagination de ces "Éminences Grises". De profonds remerciements sont à adresser ensuite aux personnes qui font que le CRPG est un centre de recherche de qualité au point de vue scientifique, mais aussi au point de vue humain. Dans le désordre je citerai : Jean-Claude, efficace et toujours de bon conseil ; Annie-la-main-verte, la sauveuse Endnote ; pti-Luc, bien "qu'on n'ait pas des métiers faciles", le service rendu est sa devise et en mon absence surveille bien la Charlotte ; Jitka, dont l'accent va me manquer ; Danièle, complice trop rare de balade à vélo ; Suzanne, toujours de bonne humeur ; Michel Vernet, mon professeur ès-chromato ; Chantal, clé de voûte de l'administration et mieux vaut avoir de la répartie quand on va la voir ; Denis, le Zorro de la sonde ; Champ et son franc parler qui décoiffe ; Jacky, le roi de la retouche sur

image ; Christiane, ma fournisseuse de "bloc-notes de récupération"; Bertrand, le râleur au coeur tendre ; Pierre, patient et méticuleux ; Caro, tout simplement irremplaçable ; Bruno, batteur doué et volleyeur efficace ; Jean-Marc, gardien consciencieux qui ne m'a jamais enfermée par mégarde à la chromato ; Jacques M., sommelier confirmé et conteur d'histoire averti ; Xavier, "le petit canard noir au milieu des cygnes blancs" ; Catherine, Miss Finnigan est son deuxième prénom ; Laurent Z., champion de squash que je battrai un jour. Et vient alors l'équipe de joyeux lurons sans laquelle je ne me serais pas autant plu au CRPG et à Nancy pendant ces trois années de thèse : les garçons du bureau, Albert, Jérôme A. et Pascal H. qui ont toujours supporté, avec le sourire, d'être envahis par mes plantes vertes ; un merci spécial à Jérôme pour notre escapade à La Réunion ; les garçons d'à côté, Franck, Jérôme et Pascal A., même dans un bureau fumeur ça a toujours été une bouffée d'oxygène d'aller s'y divertir ; les filles d'en haut, Anne-Catherine (fabuleuse complice sportive), Claire, Sarah, Nath., Peggy, Sylvie et bien sûr je n'oublie pas les représentants masculins, Tix et Dereje, qui sont là pour surveiller que tout ce petit monde ne papote pas trop (à moins que ce ne soit l'inverse!?) ; Yannick, cher co-allocataire ; Pavel et Nico D. adeptes parmi d'autres des "week-ends au labo"; Judith, voisine et copine idéale ; Fredo, à qui j'ai pu raconter mes "problèmes qui n'en sont pas" ce qui nous a valu de bonnes parties de fou-rires ; Thierry mon complice préféré, mon bol d'air extra-labo et danseur hors-pair ; Pierre adepte très très très motivé des courses à pied si elles ne sont ni trop longues, ni trop fréquentes. Un énorme merci à ma Mamy qui depuis trois ans a su être mon point d'ancrage familial nancéien.

Enfin, je tiens non seulement à remercier mais à dédier ce manuscrit de thèse à mes parents, à Emelyne, Alec et Martial. Depuis le début, mes parents m'ont suivie et soutenue dans mes choix sans jamais relâcher leurs encouragements. Un grand coup de chapeau à mes frère et soeur, des anges tombés du ciel sur lesquels je peux toujours compter et qui, à leur manière, ont contribué à l'élaboration de ce travail. Et Martial, que je remercie tendrement pour sa patience et son soutien quotidien pendant ces années d'éloignement.

TABLE DES MATIÈRES

Listes des tableaux

Listes des figures

PREFACE	1
CHAPITRE 1	5
Introduction générale	
1.1) Comportement physico-chimique du bore : notions essentielles	5
1.1.1) Généralités physico-chimiques	5
a) Valence, abondance naturelle et spéciation du bore	5
b) Distribution dans les différents réservoirs terrestres	7
1.1.2) Généralités isotopiques	8
a) Présentation des isotopes	8
b) Notion de fractionnement isotopique	9
i) fractionnement en solution	9
ii) fractionnement dû à l'adsorption/incorporation	11
iii) fractionnement cinétique	15
c) Quelques exemples	15
i) Adsorption sur les argiles	15
ii) Le cas des carbonates	16
d) Intérêt de l'étude des isotopes du bore	17
1.2) Les grandes inconnues du cycle de surface du cinquième élément	19
1.2.1) Quelle est l'origine de la composition isotopique du bore de l'eau de mer ?	20
1.2.2) Le bore lors de l'érosion des continents : un traceur de sources ou de conditions d'altération ?	23
1.2.3) Les objectifs de cette thèse	25
CHAPITRE 2	29
Méthodes analytiques	
2.1) Les mesures de concentrations	29

2.1.1) Dans la phase dissoute : la chromatographie ionique	29
a) Principe général de la chromatographie ionique	30
b) La phase mobile	30
c) Les phases stationnaires	31
d) La colonne de neutralisation (ou suppresseur chimique à micromembrane)	32
e) Relation de base et principe de l'enregistreur-intégrateur	32
f) Bilan pour le cas du bore	35
2.1.2) Dans les phases solides	37
a) La colorimétrie : application aux lichens	37
2.2) Les analyses de compositions isotopiques en bore	39
2.2.1) La microsonde ionique Cameca ims 3f	39
a) Description de l'analyseur ims 3f	39
b) Trajet des ions et traitement du signal	41
c) L'analyse des isotopes du bore par ims 3f	46
d) Calibration et variation du fractionnement instrumental (α_{inst})	48
2.2.2) Matériaux analysés et résultats en images	49
2.2.3) Innovations, avantages et limites de la méthode	55
CHAPITRE 3	61
Transfert du bore du continent à l'océan	
3.1) Etat des connaissances sur l'interaction eau-roche à basses températures	61
3.1.1) Rappels des connaissances sur les argiles et les phénomènes d'adsorption	
3.1.2) Le bore et les argiles	63
3.1.3) Conséquences des réactions d'adsorption sur les isotopes du bore	67
3.2) Le système himalayen : géologie, climat et végétation	69
3.2.1) Généralités	69
3.2.2) La structure géomorphologique de la chaîne	70
3.2.3) Le climat de mousson au Népal	73
3.2.4) Le système Kali-Trisuli-Narayani.	73
3.2.5) Où est le bore en Himalaya ?	74
3.2.5.1) Les échantillons solides	74
3.2.5.2) Le bore dissous	78

**3.3) Fractionnement des isotopes du bore pendant les processus d'érosion :
l'exemple de rivières himalayennes** 82

Résumé	82
Abstract	85
1. Introduction	86
2. Himalayan erosion system and sampling	87
3. Analyses	88
3.1. Concentrations measurements	89
3.2. B isotopic determination	89
4. Results	90
4.1. Major ion chemistry of river waters	90
4.2. Boron concentrations and isotopic compositions of river waters	94
4.3. Boron concentrations and isotopic compositions of rain waters	94
5. Discussion	94
5.1. Atmospheric B contribution to the rivers	94
5.2. "Source rock" control on riverine boron	94
5.3. Assessment of the relative contributions of evaporites and silicates weathering to riverine boron	98
5.4. Isotopic variations of the riverine "silicate" B	101
5.5. B isotope fractionations related to silicate weathering	103
6. Conclusion	104

**3.4) La composition isotopique des argiles de sédiments de rivière et de sols
himalayens : une nouvelle approche des processus d'érosion** 106

Résumé	106
Abstract	109
1. Introduction	109
2. Sample description and treatment	110
3. Boron isotope analysis in clay minerals by ion microprobe	111
3.1. Ion probe settings and precision	111
3.2. Preparation of flat clay minerals for ion probe analysis	111
3.3. Removal of adsorbed B from the clays	114
4 Results	115
4.1. Boron concentrations of Himalayan clay fractions	115
4.2. Boron isotopic compositions of Himalayan clay fractions	116
5. Discussion	119

5.1. $\delta^{11}\text{B}$ variability of secondary clay minerals	119
5.2. B isotopic variations during chemical weathering in soils	120
5.3. Relationship between $\delta^{11}\text{B}$ values of river waters and river sediments	122
5.4. Constraints on weathering processes in Nepalese soils	123
6. Conclusion	125

CHAPITRE 4

Transfert du bore des océans au continent

4.1) Le cycle atmosphérique du bore: état des connaissances	132
4.1.1) L'océan comme source de bore à l'atmosphère	132
4.1.2) L'océan comme puit de bore	132
4.1.3) Paradoxe de l'origine "océanique" du bore atmosphérique	134
4.2) Origine du bore atmosphérique : informations obtenues à partir des pluies et des lichens épiphytes	136
4.2.1) Localisation de l'échantillonnage	137
4.2.2) Données sur la chimie de l'atmosphère à partir des échantillons de pluies et de lichens du Québec et du Népal	140
4.2.3) Origine du bore atmosphérique	143
4.2.4) Comportement du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer	147
4.3) Une approche expérimentale du comportement du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer	151
4.3.1) Protocole expérimental	152
4.3.2) Résultats des expériences : $\delta^{11}\text{B}$ et concentrations en bore des condensats	154
4.3.3) Fractionnement isotopique du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer.	155
4.3.3.1) Informations données par le δD	156
4.3.3.2) Informations données par les concentrations en bore des condensats	158

4.3.3.3) Informations données par les compositions isotopiques de bore des condensats	161
CHAPITRE 5	169
Conclusion générale	
5.1) Les compositions isotopiques du bore dans les rivières	169
5.2) Les compositions isotopiques du bore dans les fractions argileuses	170
5.3) Les compositions isotopiques du bore dans l'atmosphère	170
5.4) Perspectives	171
Bibliographie	175
Annexes	189
Annexe 1	189
Annexe 2	191

Liste des figures

CHAPITRE 1

- Fig.1.1 : Spéciation du bore à 20°C et 1 atm. en fonction du pH. La constante d'acidité de l'acide borique ou pK_a est égale dans l'eau de mer à $\approx 8,7$ à 20°C (Michard G., 1989).
- Fig.1.2a : (a) Variation du $\delta^{11}B$ de $B(OH)_4^-$ et du facteur de fractionnement entre les formes trigonale et tétraédrique $\alpha_{3/4} = ([^{11}B/^{10}B_{B(OH)_3}]/[^{11}B/^{10}B_{B(OH)_4^-}])$ avec la température (à partir de l'équation de Kotaka M., 1973; Kakihana H. et al., 1977). Cas d'une solution d'eau de mer de salinité $\approx 35\%$.
- Fig.1.2 : (b) $\delta^{11}B$ de $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ à 20°C, dans l'océan, en fonction du pH, en avec le facteur de fractionnement théorique ($\alpha_{3/4} = 1,019586$) de Kakihana et al., 1977. (c) Variation du fractionnement isotopique du bore $\alpha_{3/4}$ en fonction du pH, à 20°C, pour des solutions de salinités différentes. A pH constant, l'augmentation de salinité diminue le fractionnement isotopique à cause du pK_a de l'acide borique (cf. Tableau 1.3 et éq.5).
- Fig.1.3 : Schéma qui illustre l'adsorption préférentielle de l'espèce chimique tétravalente du bore ($B(OH)_4^-$) sur un sédiment argileux.
- Fig.1.4 : Variation du facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{argile-solution}}$ pour l'espèce $B(OH)_4^-$, en fonction du pH lors de l'adsorption du bore (d'après Palmer M.R. et al., 1987). Le fractionnement est plus fort à $pH=6,5$ car l'espèce dominante en solution est $B(OH)_3$ qui s'adsorbe bien moins que $B(OH)_4^-$. A pH élevé, $pH > 9$, la seule espèce en solution est $B(OH)_4^-$ et il n'y a pas alors de fractionnement entre bore adsorbé et bore en solution (i.e. fractionnement égal à 1). Le fractionnement entre argile et solution dépend donc fortement de la spéciation du bore en solution (i.e. du pH) et ne dépend que très faiblement de la température.
- Fig.1.5 : $\delta^{11}B$ des carbonates marins en équilibre avec une eau de mer ayant un $\delta^{11}B$ de $+40\%$ (l'eau de mer actuelle) en fonction du pH de l'eau de mer. La courbe montre les valeurs de $\delta^{11}B$ prédites par la théorie (calcul de la spéciation du bore en solution pour chaque pH et ensuite calcul par bilan de masse du $\delta^{11}B$ de l'espèce $B(OH)_4^-$ qui est incorporée dans les carbonates). Les valeurs de $\delta^{11}B$ pour les foraminifères Holocènes (Spivack A.J. et al., 1993; Sanyal A. et al., 1995), les carbonates actuels en général (Vengosh A. et al., 1991c; Gaillardet J. & Allègre C.J., 1995) et les coraux (Vengosh A. et al., 1991c; Hemming N.G. & Hanson G.N., 1992) sont placés aux pH supposés ou mesurés pour chacun de ces échantillons.
- Fig.1.6 : Schéma de l'état des connaissances sur le cycle supergène du bore. Les concentrations estimées pour les rivières et la croûte continentale sont des moyennes.
- Fig.1.7 : Comparaison des concentrations en éléments majeurs et en bore dans l'eau des océans, des précipitations et des rivières.
- Fig.1.8 : Inventaire des $\delta^{11}B$ des différents réservoirs naturels (d'après Barth S., 1993).
- Fig.1.9 : $\delta^{11}B$ prédit en fonction du rapport eau/roche du fluide altérant par le modèle de Spivack et al. (1987) pour des basaltes altérés d'après l'équation : $\delta^{11}B_{\text{roche}} = \alpha \times (\delta^{11}B_{\text{sw}} + 10^3) \times \exp[D \times (1 - \alpha) / (W/R)] - 10^3$, où W/R est le rapport eau/roche avec $\alpha = 0,968$ et le coefficient de distribution D du bore entre une smectite marine précipitant dans l'océan est $D = 33$.

CHAPITRE 2

Fig.2.1 : Courbe de calibration par chromatographie ionique pour 5 standards de bore variant en concentration entre 10 et 200 $\mu\text{g/l}$.

Fig.2.2 : Chromatogrammes de trois solutions standards (0.1, 0.025 et 0.010 mg/l) ainsi qu'un exemple de spectre pour un échantillon naturel d'une rivière himalayenne, LO304.

Fig.2.3 : Reproductibilité des mesures de deux standards de bore par chromatographie ionique sur plusieurs séances (\pm écart-type).

Fig.2.4 : Exemple de courbes de calibration pour des standards de bore par colorimétrie lors de deux séances d'analyses.

Fig.2.5 : Schéma du duoplasmatron et de l'optique primaire (modifié d'après un document Caméca).

Fig.2.6 : Les atomes et les molécules sont arrachés de la surface de l'échantillon par des collisions en cascade. Les ions se forment par rupture de liaisons ou pendant la traversée des couches de surface de l'échantillon (modifié d'après Hinton, 1995).

Fig.2.7 : Schéma d'ensemble de la microsonde Caméca ims 3f, situant les différents plans optiques, les lentilles et les secteurs analytiques (électrostatique et magnétique).

Fig.2.8 : Trajet des ions secondaires dans le secteur électrostatique.

Fig.2.9 : Schéma du principe du filtrage en énergie.

Fig.2.10 : trajectoire des ions secondaires dans le secteur électromagnétique.

Fig.2.11 : Schéma de principe de la résolution de masse.

Fig.2.12 : Spectre de haute résolution à la masse 11, effectué sur le verre standard GB₄. Avec la résolution de masse de $M/\Delta M=1800$, l'interférence principale du $^{10}\text{BH}^+$ sur le $^{11}\text{B}^+$ est résolue.

Fig.2.13 : Calibration du fractionnement instrumental (α_{inst}) pour les isotopes du bore lors d'une session d'analyses d'une semaine.

Fig.2.14 : Variation du fractionnement instrumental α_{inst} avec le temps, déterminé sur le standard de verre GB₄. Après correction du α_{inst} , les $\delta^{11}\text{B}$ mesurés pendant un an, montrent une déviation standard (1σ) de $\pm 1.3\text{‰}$ et une erreur (σ/\sqrt{n}) de 0.16‰ .

Fig.2.15 : Photographies au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, d'un dépôt de quelques gouttes d'eau de mer. a) Vue globale du dépôt qui fait environ 3 mm de diamètre et des cristaux de sels qui sont concentrés à la périphérie du dépôt. b) Détail du dépôt précédent, les cristaux cubiques de NaCl sont clairement distinguables et souvent suffisamment gros ($\approx 130\mu\text{m}$ sur cette photo) pour que le cratère, dû au faisceau de la sonde, tienne sur un seul cristal.

Fig.2.16 : Photographies au MEB du dépôt de l'échantillon MO17 (eau de pluie avec de faibles concentrations en éléments dissous) + ajout de $1\mu\text{l}$ d'eau de mer sans

bore. a) Les cristaux de cet échantillon ont des formes dendritiques et aucun cristal cubique n'est visible. Dans ce cas, le μl d'eau de mer sans bore ajouté sert à augmenter la teneur en sodium de l'échantillon afin de pouvoir plus aisément effectuer l'alignement sur la masse du Na (23) qui est un des éléments qui a une bonne émission. b) Le cratère $100 \times 100 \mu\text{m}$ dû à l'impact du faisceau d'oxygène de la sonde est très nettement visible sur l'image en électrons rétrodiffusés. c) et d) Détails des deux photos précédentes.

Fig.2.17 : Photographie au MEB en électrons secondaires. Détail de cristaux de sel en bordure du dépôt d'un échantillon de rivière dans lequel $1 \mu\text{l}$ d'eau de mer sans bore a été ajouté. C'est toujours en périphérie de dépôt que la concentration en sel est la plus élevée (car c'est le dernier endroit à s'évaporer) et que les analyses à la sonde ionique sont faites.

Fig.2.18 : Photographie au MEB en électrons rétrodiffusés (a et b) et en électrons secondaires (c), d'un dépôt d'un échantillon d'eau de rivière très chargée en sel, LO96. Aucun ajout d'eau de mer sans bore n'a été effectué. a) Vue d'ensemble du dépôt avec un profil de sonde bien distinguable. b) et c) Détail de la périphérie du dépôt, à l'emplacement des impacts des cratères de sonde. Les mesures correspondant aux cratères en dehors du dépôt peuvent servir à estimer le bruit de fond de bore sur la plaque de silicium.

Fig.2.19 : Photographie au MEB en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) du dépôt d'un échantillon d'eau de mer. a) Il est possible de distinguer des formes de petits spicules ou aspérités à l'emplacement de l'impact du faisceau, qui pourraient être le résultat de refroidissement/recristallisation après le passage du faisceau.

Fig.2.20 : Limite de détection et reproductibilité des analyses de $\delta^{11}\text{B}$ à la sonde ionique sur des solutions standards ayant des concentrations en bore variables (en $\mu\text{mol/l}$). Le fractionnement de masse instrumental (α_{inst}) est déterminé à partir des analyses du standard de verre, GB4. Après correction du α_{inst} , les $\delta^{11}\text{B}$ du standard NBS951 et de l'eau de mer sont déterminés (pour des concentrations variant de 0.18 à $425 \mu\text{mol/l}$) avec une précision de $\pm 1\%$ (1σ) et $\pm 0.7\%$ (1σ), respectivement.

CHAPITRE 3

Fig.3.1 : assemblage des couches de tétraèdres et d'octaèdres dans le cas d'une montmorillonite.

Fig.3.2 : Modification de la valeur du pzc en fonction de l'espèce spécifiquement adsorbée. Les cations adsorbés augmentent le pH du pzc, alors que les anions adsorbés diminuent le pH du pzc.

Fig.3.3 : Spéciation du bore en solution en fonction du pH. 3 courbes de concentrations relatives des groupements $=\text{SOH}_2^+$, $=\text{SOH}$ et $=\text{SO}^-$ (à la surface d'une kaolinite par exemple, S étant mis pour solide) sont reportés en fonction du pH. La courbe charge de surface délimite le domaine des $\text{pH} < 4.8$ pour lesquels la charge de surface de l'argile sera globalement positive (i.e. au dessus de la ligne horizontale de la neutralité de la surface), des $\text{pH} > 4.8$ pour lesquels la charge de surface de l'argile sera négative.

Fig.3.4 : Variation du facteur de fractionnement α en fonction de la fraction de l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ présente en solution (d'après les données de Palmer et al., 1987). L'ordonnée à l'origine, i.e. quand il n'y a pas de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en solution, donne la valeur du fractionnement de l'espèce $\text{B}(\text{OH})_3$ $\alpha = 0.969 \pm 0.002$ entre bore adsorbé et bore en solution. Pour un pH extrêmement basique, où $\text{B}(\text{OH})_4^- = 1$, est

la seule espèce présente en solution, il n'y a pas de fractionnement lors de son adsorption sur le sédiment argileux et dans ce cas extrême, $\alpha = 1$.

Fig.3.5 : (a) Isotherme d'adsorption du B sur une illite calcique, dans une solution à 0.01N CaCl₂, pour deux pH différents.(b) Comparaison des adsorptions du B sur des formes calciques de montmorillonite, kaolinite et illite, en fonction du pH de la suspension, pour une quantité fixée de B (graphes modifiés d'après Keren R. & Mezuman U., 1981).

Fig.3.6 : Profil d'altitude de la chaîne Himalayenne et d'une rivière type traversant la chaîne globalement du Nord au Sud.

Fig.3.7 : Carte géologique simplifiée du Népal à la Baie du Bengale (modifiée d'après Galy, 1998). Les échantillons d'eau de rivières sont symbolisés par des ronds blancs.

Fig.3.8 : Carte géologique simplifiée du Népal Central et localisation de l'échantillonnage des eaux de rivières.

Fig.3.9 : Pluviométrie mensuelle (histogrammes) et température moyenne sur l'année 1980 (courbes) qui illustrent les variations climatiques en fonction de la localisation des stations. Graphe construit à partir des données de l'ouvrage Climatological Records of Nepal (MWR, 1982) et des précipitations à Kathmandu pendant la mousson de 1997.

Fig.3.10 : Carte de localisation de l'échantillonnage des sols.

Fig.3.12 : Profil de concentration en B dans deux sols népalais. MO33 est un sol du Haut Himalaya Cristallin et MO122 est un sol rouge du Moyen Pays qui contient beaucoup d'oxyde de fer (≈ 8 poids%).

Fig.3.13 : Variation des concentrations de bore entre la source de la Kali Gandaki et celle de la Trisuli jusqu'à l'embouchure du Gange et du Brahmapoutre.

Fig.3.14 : Répartition des concentrations en bore dans les rivières du Népal Central et du Bangladesh (à l'exception de LO96 et MO520).

Fig.1 : Sample locations in Bangladesh and in Central Nepal. When several samples were taken at the same location, only one is noted and the entire data set is reported in Tables 1, 2 and 3.

Fig.2 : Reproducibility of B isotopic compositions determined by ion microprobe for isotopic standard solutions of different B concentrations (given in $\mu\text{mol/l}$). Instrumental mass fractionation (α_{inst}) is determined from the analysis of the GB4 glass standard. After correction for α_{inst} , the $\delta^{11}\text{B}$ values of the NBS951 boric acid standard and of seawater can be determined (for B concentrations in the range 0.18 to 425 $\mu\text{mol/l}$) at $\pm 1\%$ (1σ) and $\pm 0.7\%$ (1σ), respectively.

Fig.3 : Variation of $\delta^{11}\text{B}$ values of the Kali river as a function of the distance from the source of the river. The horizontal layers correspond to the different lithological units across which the river runs (see Fig. 1). The major thrust between the LH and the HHC (Main Central Thrust) is represented by a thicker line. Note that the $\delta^{11}\text{B}$ values show systematic variations in each lithological unit.

Fig.4 : Variations of B and Cl concentrations (named B* and Cl* after correction for the cyclic contribution, see text) in several Himalayan rivers. Note that the B* and Cl* concentrations are positively correlated for the Kali, Trisuli and

Narayani rivers, but with different B*/Cl* ratios. These correlations suggest that a significant input from evaporite dissolution is present in all these rivers for B and Cl.

Fig.5 : Variation of $\delta^{11}\text{B}^*$ values of Himalayan rivers as a function of $1/\text{B}^*$ (values corrected for the cyclic input, see text). Most Himalayan rivers can be described as a mixing in various proportions of three end members: NAG21 running through evaporites (named a), KN95 running exclusively through silicates from the HHC (named c) and a 94-02 type of endmember with a low $\delta^{11}\text{B}$ value (named b).

Fig.6 : Variations of Cl^*/TDS^* (Total Dissolved Salts) as a function of the fraction of end member a (NAG21 see Fig. 5) calculated by the mixing model (see text and Table 3). The positive correlation between the Cl^*/TDS^* ratio and the fraction of end member a, characterized by high B concentrations and high $\delta^{11}\text{B}$ values, demonstrates that this end member stands for evaporitic B.

Fig.7 : Modelled changes in B isotopic compositions in soil porewaters during weathering processes (see text for details) as a function of water pH. The increase in the K/Si ratio relative to the HHC value corresponds to an increased formation of secondary clay minerals (shown in % relative as horizontal lines, see text for details). Due to the systematics of B isotopic fractionations during adsorption of dissolved B onto secondary minerals such as clays or oxyhydroxides (as indicated by Fe/Si ratio, see text), the largest changes in $\delta^{11}\text{B}$ values are anticipated for porewaters having $\text{pH} \leq 7.5$. These B isotopic fractionations can explain the range of $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values ($\delta^{11}\text{B}$ values corrected for cyclic and evaporite contributions, see text) observed in Himalayan rivers (the symbols are the same as previous). Thus riverine $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values seem to "keep memory" of pH variations at secondary mineral formation sites.

Fig.1: Sample location in Bangladesh and Nepal. The main lithological units of the Himalayan belt North to South are the Thetian Sedimentary Series (TSS), the High Himalayan Crystalline (HHC), the Lesser Himalayas (LH) and the Gangetic Plain.

Fig.2 : B concentrations (Fig 2a) and $\delta^{11}\text{B}$ values (Fig 2b) of clay fractions versus their proportions of secondary minerals (smectite+kaolinite+goethite+gibbsite). Circles are for the clay fractions $< 2\mu\text{m}$ and squares for the clay fractions $< 0.1\mu\text{m}$, samples for which both clay fractions were analyzed being linked by a straight line. Black symbols represent soils samples and open symbols represent river sediment samples. Note the large variability of B concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ values of the clay fractions, either higher or lower than those of the protolith (shaded areas).

Fig.3 : B concentrations (Fig 3a) and $\delta^{11}\text{B}$ values (Fig 3b) of clay fractions versus those of the corresponding river waters (same symbols as in Figs 2). No clear correlation is observed for the B concentrations (Fig 3a). Negative trends appear between $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ and $\delta^{11}\text{B}_{\text{river}}$ for different sets of samples grouped (dark grey and light grey symbols) on the basis of the mixing curves they display in a $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ versus $[\text{B}]_{\text{clay}}$ diagram (see Fig 4). Such negative trends are contradictory with first order predictions assuming B isotopic equilibrium between clays and rivers (dashed field calculated for equilibrium in a pH range between 7 and 9, see text).

Fig. 4 : $\delta^{11}\text{B}$ versus B concentrations for the clay fractions (same symbols as in Fig 3). Soil clay fractions (black symbols) and most river clay fractions (dark grey and light grey symbols) follow mixing curves (shaded area and dashed curve for light grey symbols) between a B-rich component with a high $\delta^{11}\text{B}$ and a B-

poor component with a low $\delta^{11}\text{B}$. Note that mixing curves cross the field of unweathered micas which are in the protolith the major source of B for the clay minerals. Two samples (NAG 48 and LO 315) show large B enrichments unrelated to variations in $\delta^{11}\text{B}$ values: these samples rich in detrital minerals probably contain a small fraction (<1wt%) of detrital tourmaline (see text for details).

Fig. 5 : Schematic $\delta^{11}\text{B}$ relationships produced between water and clay minerals (same symbols as in Fig 3) according to a Rayleigh type fractionation process in soils (see Fig 6 and text). Fig 4 shows the $\delta^{11}\text{B}$ values predicted either for clay minerals crystallised at a given time of the fractionation process ("instantaneous" clay) or for bulk clays present in the soil at that time ("cumulative" clays). The negative mixing trends observed for different set of samples (same symbols as in previous diagrams) are suggestive of mixing between clay minerals formed at different times in the fractionation process. The river waters can be considered as a mixing between waters differently fractionated at various levels in soils, which might explain some of their low $\delta^{11}\text{B}$ values (see text).

Fig. 6 : Variations of $\delta^{11}\text{B}$ and B concentrations of clay minerals crystallised in soils assuming a Rayleigh type fractionation process for B between soil, water, and clays. Curve 1 is calculated for a constant pH of 8.3 ($\Delta_{\text{clay-water}} = -15\%$) and variable water/rock ratios from 50 to 4.5. Curve 2 is calculated at a constant water/rock ratio of 50 for variable pHs from 6.5 to 7.7. Such extreme values for these parameters were chosen to show that B isotopic fractionation processes consistent with the $\delta^{11}\text{B}$ found in the clay fractions (same symbols as in previous diagrams) can occur in a wide range of conditions in soils. Note that soil clay fractions with high $\delta^{11}\text{B}$ are nearly pure smectite.

CHAPITRE 4

Fig.4.1 : Variation de la concentration en bore des eaux de pluies de la Floride sur un profil allant du Golfe du Mexique à l'océan Atlantique. La concentration en bore est nettement plus élevée au bord de la mer qu'au dessus des terres, ce qui indique que l'océan est la source de bore dans l'atmosphère (d'après Carriker N.E. & Brezonik P.L., 1978).

Fig.4.2 : (a) Photo de lichens fruticuleux sur un arbre, (b) lichen foliose.

Fig.4.3 : carte de localisation des prélèvements de précipitations et de lichens de la Baie d'Hudson, au Québec. Les points 8, 9, 10, 12 et 13 sont des lichens sur le profil allant de Noranda jusqu'à la mer. Aux points 13, deux lichens ont été échantillonnés, un bryoria, un évernia.

Fig.4.4: Variation du rapport isotopique du strontium dans des carottes de neige de quelques centimètres de profondeur en fonction du rapport Mg/Mn. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des neiges se rapproche de celui de l'eau de mer lorsqu'on se rapproche des océans (d'après Simonetti et al., 1999).

Fig.4.5 : Carte de localisation des prélèvements de pluies et de lichens au Népal et Bangladesh.

Fig.4.6: Répartition des concentrations en bore dans les précipitations, sur 34 analyses faites par ICP-MS (Annexe 1).

Fig.4.7 : Variation de la concentration en bore dans les lichens du Québec le long du profil de la Baie d'Hudson à Noranda, i.e. en fonction de la distance à la mer.

- Fig.4.8 : Variation du rapport Na/Cl en fonction de la teneur en chlore. Une augmentation du rapport Na/Cl dans les échantillons moins riches en chlore (Carignan & Gariépy, 1995).
- Fig.4.9 : schéma des différentes phases (gazeuse et particulaire) sous lesquelles les éléments peuvent être transférés des océans à l'atmosphère.
- Fig.4.10 : Variation du rapport B/Cl de lichens du Népal et du Québec en fonction de la concentration en chlore des lichens. Le rapport B/Cl des lichens est constant pour les échantillons riches en chlore (pour les lichens du Québec), alors qu'il augmente pour les échantillons moins riches en chlore.
- Fig.4.11 : Variation du rapport B/Ca dans les pluies du Népal et du Bangladesh, en fonction de la concentration en Ca. Les rapports B/Ca mesurés dans les pluies se situe entre une composante d'origine marine et une d'origine détritrique carbonatée.
- Fig.4.12 : Variation du rapport B/Cl dans les pluies du Népal, Bangladesh et de Calcutta (données des pluies de Calcutta d'après Handa, 1969).
- Fig.4.13 : Variation du rapport Br/Cl dans les lichens du Québec en fonction de la concentration en chlore.
- Fig.4.14 : Fractionnement de l'iode rapporté au chlore et normalisé au rapport I/Cl de l'eau de mer, en fonction de la taille des particules collectées à 20 m au dessus d'Hawaii (d'après Moyers & Duce, 1972b).
- Fig.4.15 : Variation du rapport I/Cl des lichens du Québec en fonction de la concentration en chlore.
- Fig.4.16 : Fractionnement chimique des rapports B/Cl, Br/Cl et I/Cl entre les lichens et l'eau de mer, en fonction du rapport atmosphérique entre les phases gazeuses et particulaires de chaque élément B, Br et I.
- Fig.4.17 : Histogramme des différentes compositions isotopiques de bore de précipitations du Népal. Les pluies sont reportées en gris clair et les neiges en gris foncé.
- Fig.4.18: schéma du montage pour les expériences d'évaporation d'eau de mer.
- Fig.4.19: comparaison des quantités de bore évaporé et d'eau évaporée dans l'ensemble des expériences d'évaporation.
- Fig.4.20: Variation du δD lors de l'évaporation de l'eau de mer. Les expériences sont toutes au dessus de la droite de l'équilibre isotopique de l'hydrogène (équation : $1000 \times \ln \alpha_{\text{liq/vap}}^H = 24,844 \times 10^6 \times T^2 - 76,248 \times 10^3 \times T^{-1} + 52,612$, d'après Majzoub, 1971).
- Fig.4.21 : variation du rapport $B(OH)_3$ expérimental / $B(OH)_3$ théorique dans la vapeur en fonction du fractionnement isotopique de bore entre le $\delta^{11}B$ du $B(OH)_3$ de la vapeur mesurée et le $\delta^{11}B$ du $B(OH)_3$ de la solution initiale. Les vapeur provenant des solutions à pH=9,5 s'écartent le plus de la tendance générale à cause de l'influence plus marquée des effets de la diminution du pH dans la couche d'eau superficielle.
- Fig.4.22 : variation du rapport de concentration en $B(OH)_3$ exp. / $B(OH)_3$ théor. ac. du condensat en fonction de l'écart à l'équilibre isotopique pour l'hydrogène. La

concentration $B(OH)_3$ théorique acide est calculée pour une solution a $pH < 7,5$ correspondant à la diminution de pH dans la couche superficielle.

Fig.4.23 : variation du rapport $B(OH)_3$ expérience/théorique en fonction du fractionnement isotopique de $B(OH)_3$ entre vapeur et liquide en tenant compte du pH acide de surface de la couche de surface.

Fig.4.24 : schéma illustrant les variations possibles des compositions isotopiques du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer et de la condensation de la pluie.

CHAPITRE 5

Fig.5.1: schéma du cycle du bore (par exemple) entre les différents réservoirs terrestres (modifié d'après GERM 98).

Liste des tableaux

CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : concentrations en B dans les différents réservoirs terrestres.

Tableau 1.2 : Récapitulatif des valeurs obtenues pour le standard de bore NBS SRM 951 selon les différentes méthodes d'analyses.

Tableau 1.3 : Constante d'acidité de la réaction 1 avec la température et la salinité (d'après Michard, G., 1989).

Tableau 1.4 : Altérabilité croissante de quelques minéraux. Les minéraux sont cités dans un ordre de résistance croissante à l'altération, mais les positions exactes de certains d'entre eux peuvent varier d'un ou deux rangs selon la taille des grains, le climat... (D'après Berner E.K. & Berner R.A., 1996).

CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Tableau récapitulatif des procédures d'analyses par chromatographie ionique.

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des performances des mesures effectuées par chromatographie ionique.

Tableau 2.3 : Analyses des concentrations en bore de différentes eaux du laboratoire et d'une solution d'alcool.

Tableau 2.4 : Intérêt du choix de l'analyse par chromatographie ionique.

Tableau 2.5 : Tableau comparatif des méthodes d'analyses des isotopes du bore.

CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Adsorption du bore sur différentes argiles, pour des solutions initiales de dont la concentration en bore varie entre 0,1 et 1,5mmol/l (d'après Keren R. & Mezuman U., 1981).

Tableau 3.2 : Teneur en bore de certains minéraux, les granites proviennent de la ceinture du Haut Himalaya et les pegmatites de la Formation I de la Dalle du Tibet (Rai S.M., 1993). Analyses faites par chimie sur des minéraux séparés avec des possibilités d'effet de pépité de petits cristaux de tourmaline sur les analyses de muscovites et de biotites.

Tableau 3.3 : Compositions isotopiques et concentrations en bore de quelques roches et minéraux des différentes formations himalayennes († d'après Chaussidon et al, 1991; Chaussidon & Albarède, 1992). Analyses faites par sonde ionique.

Tableau 3.4 : Localisation et résultats d'analyses de concentrations en bore et compositions isotopiques en bore des eaux de rivières himalayennes.

Table 1 : Chemistry of Himalayan rivers and rain waters.

Table 2 : B, Cl concentrations, B isotopic compositions, pH and dissolved load of Himalayan rivers and rain waters

Table 3 : Fraction of NAG21 (a), 94-02 type (b) and KN95 (c) and corrected B concentrations ($\mu\text{mol/l}$) and isotopic compositions (‰).

TABLE 1 : Major element and mineralogical compositions of clay samples from soils and river sediments.

TABLE 2 : $\delta^{11}\text{B}$ values and B concentrations of clay samples (soils and river sediments) and of river waters.

TABLE 3 : Boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ compositions of unweathered Himalayan rocks and minerals.

CHAPITRE 4

Tableau 4.1 : composition de l'atmosphère en bore gazeux et bore particulaire.

Tableau 4.2 : Valeur de la constante de Henry et concentration en bore dans l'atmosphère au dessus des océans, pour différentes températures.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des données chimiques sur les lichens du Québec.

Tableau 4.4 : Récapitulatif des données chimiques sur les lichens du Népal (échantillonnés en Mai 1997).

Tableau 4.5 : Concentrations en bore dans les neiges du Québec. Le bore a été mesuré par ICP-MS (cf. Annexe 1).

Tableau 4.6 : Compositions chimiques et isotopiques des précipitations au Népal et Bangladesh (* neige).

Tableau 4.7 : caractéristiques des expériences d'évaporation d'eau de mer avec laine de quartz, composition isotopique en bore et concentration en bore de la vapeur (le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer résiduelle de l'expérience n°11 a été mesurée à $+39.5 \pm 1.5\text{‰}$ et le pH de toute les vapeurs est constant =5).

Tableau 4.8 : calcul de la concentration en B(OH)_3 théorique présent dans la vapeur à l'équilibre au dessus des solutions d'eau de mer à différentes températures et différents pH.

PREFACE

A la surface de la Terre, plusieurs éléments de masses atomiques faibles (H, C, O, N, S) possèdent au moins deux isotopes stables. Quand ces éléments réagissent pour former des composés, les molécules qui sont produites diffèrent les unes des autres par les isotopes qui les constituent. Les différences entre leurs poids moléculaires affectent la manière dont elles se répartissent lors de certains processus physiques qui dépendent de la masse. L'étude de ces effets subtils est devenue très importante en sciences de la Terre parce qu'elle améliore la connaissance des cycles géochimiques de la surface de la Terre et des paléoclimats.

Des limitations analytiques ont jusqu'à maintenant freiné le développement d'autres isotopes stables tels que Li, B et Si. Avec l'émergence d'instruments de mesure de nouvelle génération (microsonde ionique, ICP-MS multi-collection) l'utilisation de ces isotopes s'est accrue. Jusqu'à présent, il n'existait pas (ou très peu) de données sur les compositions isotopiques du bore dans les rivières, les argiles et les eaux de pluie. L'objectif de cette thèse a été de développer des techniques d'analyses isotopiques du bore avec ces instruments "nouveaux" et de faire un bond quantique dans nos connaissances des variations de $\delta^{11}\text{B}$ dans le cycle de surface en étudiant un environnement bien connu : le système himalayen.

L'intérêt d'utiliser le bore comme nouveau traceur isotopique pour modéliser les cycles géochimiques entre croûte terrestre et hydrosphère vient du fait (1) qu'il subit de forts fractionnements chimiques et isotopiques lors des processus de surface, et (2) qu'il est le seul système d'isotopes stables à être sensible au pH. Ces deux particularités font que les fractionnements isotopiques du bore, une fois enregistrés dans les sédiments, peuvent apporter des informations sur (1) les conditions d'altération lors du cycle supergène de cet élément, et (2) les changements de l'environnement dans le passé (pH des eaux, variation des apports cycliques de bore...). Les premières études sur les isotopes du bore ont été stimulées par la sensibilité de ce traceur aux conditions de pH des solutions. Le bore dissous se partage entre deux espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$, dont les compositions isotopiques sont très différentes. La composition isotopique du bore peut donc permettre de déduire le pH d'une solution. Appliqués au milieu marin comme traceurs des paléo-pH, les isotopes du bore répondraient à certaines interrogations sur les variations du cycle global du carbone à travers les âges géologiques.

Cette étude a pour objectifs (1) de s'intéresser à la partie érosion continentale du cycle du bore en étudiant les processus d'altération liés aux rivières et à l'interaction eau/roche dans les sols, et (2) d'apporter des renseignements sur le transfert du bore entre océans et continents, à partir d'une étude expérimentale et d'observations sur la chimie du bore des précipitations.

Cette thèse a bénéficié des résultats de travaux antérieurs sur les rivières népalaises et sur le Gange et le Brahmapoutre, des programmes d'études des grands fleuves mondiaux financés par le CNRS (programme DBT Grands Fleuves, programme PROSE) auxquels participe le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques. Elle s'inscrit donc au sein d'une étude multidisciplinaire, qui vise à comprendre les processus supergènes d'altération.

*Le trop d'expédients peut gâter une affaire :
On perd du temps au choix, on tente, on veut tout faire
N'en ayons qu'un, mais qu'il soit bon.*

J. de la Fontaine (Le Chat et le Renard)

CHAPITRE 1

Introduction générale

1.1) Comportement physico-chimique du bore : notions essentielles

Le bore a été formé à basse température, dans le milieu interstellaire par spallation (*i.e.* bombardement d'atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène par les particules très énergétiques du rayonnement cosmique ; Reeves H. *et al.*, 1970).

1.1.1) Généralités physico-chimiques

a) Valence, abondance naturelle et spéciation du bore

Le bore a une masse atomique de 10,81. Avec un numéro atomique de 5 (le cinquième élément dans le tableau périodique des éléments de Mendelév), il appartient au groupe IIIb du tableau périodique au même titre que l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In) et le thallium (Tl). Le bore est trivalent et la faible taille de son rayon ionique fait que les électrons sont difficilement arrachés au noyau, par conséquent le bore donne difficilement un ion positif (B^{3+}) et il se différencie ainsi des autres éléments de sa colonne. Le bore dans les roches et les eaux, est toujours lié à l'oxygène avec qui il forme un complexe tétraédrique $B(OH)_4^-$ ou trigonal $B(OH)_3$.

En solution, le bore est présent sous la forme d'acide borique $B(OH)_3$, d'anion borate $B(OH)_4^-$, de polyborates et de borates tels que $NaB(OH)_4$, $MgB(OH)_4^+$ et $CaB(OH)_4^+$ (Christ C.L., 1978); les espèces dominantes du bore dans l'eau de mer sont les formes trigonales $B(OH)_3$ et tétraédriques $B(OH)_4^-$ (Hershey J.P. *et al.*, 1986). Le bore n'a pas de chimie rédox naturelle, de sorte que le fractionnement entre les deux isotopes est presque entièrement contrôlé par la répartition en solution entre espèces trigonale ou tétraédrique. Plusieurs facteurs influencent la spéciation du bore. Pour de faibles concentrations, la proportion relative des deux espèces dominantes du bore est essentiellement fonction du pH de la solution (Fig.1.1), alors que la spéciation est aussi influencée par la formation de polyborates à concentrations élevées (saumures).

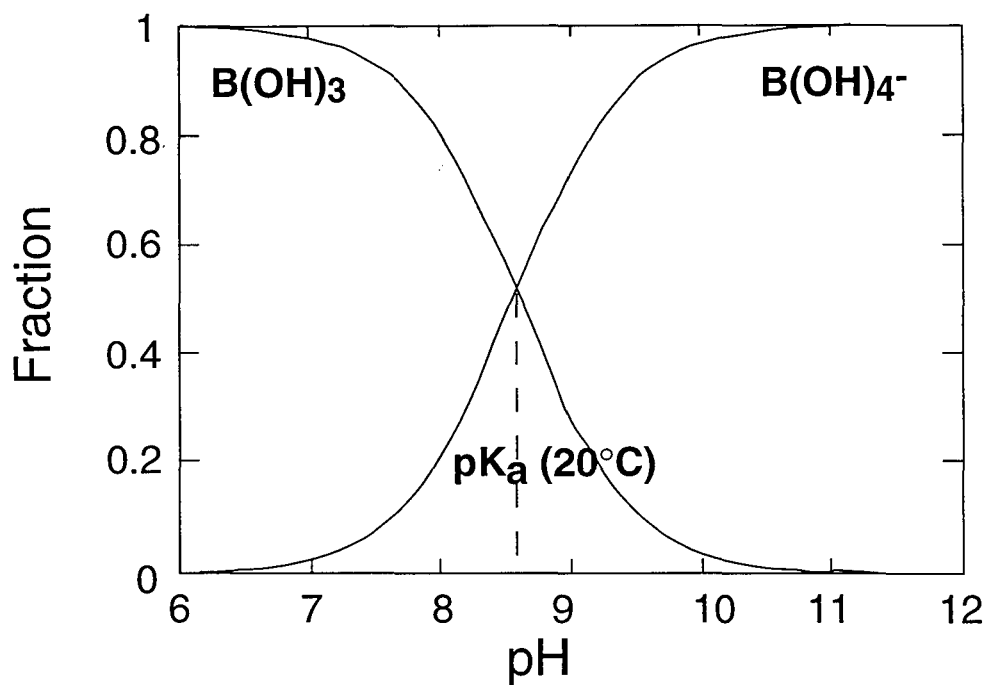


Fig.1.1: Spéciation du bore à 20°C et 1 atm. en fonction du pH. La constante d'acidité de l'acide borique ou pK_a est égale dans l'eau de mer à $\approx 8,7$ à 20°C (Michard G., 1989).

b) Distribution dans les différents réservoirs terrestres

Malgré les incertitudes liées aux mesures du bore en faibles concentrations, les teneurs suivantes sont celles le plus généralement admises dans la littérature (Tableau 1.1).

Tableau 1.1: concentrations en bore dans les différents réservoirs terrestres.

	Teneur	Volume (km ³)	B total (g) % du B total
Croûte continentale	10 ppm (Harder H., 1974)	≈0,75×10 ¹⁰ #	≈2,0×10 ²⁰ 70%
Croûte océanique moyenne MORB sains OIB	8,5 ppm 0,3 à 2 ppm 0,34 à 1,54 ppm 0,21 à 2,23 ppm (Palmer M. R. & Slack J. F., 1989 ; Ryan J. G. & Langmuir C. H., 1993 ; Chaussidon M. & Marty B., 1995)	≈0,16×10 ¹⁰ #	≈4,4×10 ¹⁹ 15%
Océans	4,5 ppm	≈0,14×10 ¹⁰ †	≈6,5×10 ¹⁸ 2%
Manteau supérieur	0,1±0,02 ppm (Chaussidon M. & Marty B., 1995)	≈9,5×10 ¹⁰ *	≈3,5×10 ¹⁹ 12%
Fluides hydrothermaux	3,8 à 6,1 ppm (Palmer M.R., 1991a)	-	
Rivières	0,2 à 1390 ppm (Vengosh A. <i>et al.</i> , 1991b ; Vengosh A. <i>et al.</i> , 1995a)	≈1,7×10 ³ †	≈3,4×10 ¹⁰ -
Atmosphère pluie	1,4 à 223 ng/m ³ (Fogg T.R. & Duce R.A., 1985) 0,3 à 65 µg/l (Handa B.K., 1969 ; Martens C.S. & Harriss R.C., 1976 ; Fogg T.R. & Duce R.A., 1985 ; Meybeck M., 1986)	≈0,16×10 ¹⁰ ‡	≈3,3×10 ¹² -

en prenant les teneurs globales des réservoirs d'après Chaussidon M. & Albarède F., 1992 et des densités de 2,6 et 3,2 pour la croûte continentale et la croûte océanique, respectivement.

* en prenant une épaisseur du manteau supérieur de 650 km (Anderson D.L., 1989).

† d'après Berner & Berner, 1996.

‡ pour une hauteur d'air de 10 km.

Pour les enveloppes terrestres, la croûte continentale est le principal réservoir de bore avec 2×10^{20} g de bore, ce qui est ≈ 5 fois supérieur à ce que contient le réservoir crustal océanique et plus de 30 fois supérieur à ce que contient le réservoir océanique (Tableau 1.1).

1.1.2) Généralités isotopiques

a) Présentation des isotopes

Le bore naturel est composé de deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B dont les abondances respectives sont approximativement de 20 et 80%. Du fait de la grande différence relative de masse entre les isotopes et de la réactivité géochimique élevée du bore, d'importantes variations du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ sont prévisibles. Les rapports isotopiques sont exprimés en écart relatif, $\delta^{11}\text{B}$ (en ‰), en divisant le rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ de l'échantillon (R) par celui d'un standard (R_{St}):

$$\delta^{11}\text{B} = (R/R_{\text{St}} - 1) \times 1000$$

Le standard NBS SRM 951 est un borate évaporitique du Lac Searles aux Etats-Unis. Il existe plusieurs valeurs officielles de ce standard légèrement différentes les unes des autres selon les méthodes spectrométriques d'analyses (Tableau 1.2).

Tableau 1.2: Récapitulatif des valeurs obtenues pour le standard de bore NBS SRM 951.

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	$2\sigma_{\text{m}}$	méthode thermoionisation	référence
4,000	0,006	positive	Schwarcz H.P. et al., 1969
4,04362	0,00137	positive	Catanzaro E.J. et al., 1970
4,03877	0,0002 (1σ)	positive	Zeininger H. & Heumann K.G., 1983
4,01767	0,0002 (1σ)	négative	Zeininger H. & Heumann K.G., 1983
4,04558	0,00035	positive	Palmer M.R. et al., 1987
4,05037	0,00022 (1σ)	positive	Xiao Y.K. et al., 1988
3,9960	0,009	négative	Vengosh A. et al., 1989
4,0513	0,0004	positive	Ishikawa T. & Nakamura E., 1990
4,04990	0,00012	positive	Leeman W.P. et al., 1991
4,0512	0,0004	positive	Nakamura E. et al., 1992
4,0014	0,0027	négative	Hemming N.G. & Hanson G.N., 1994
4,0510	0,0008	positive	Gaillardet J. & Allègre C.J., 1995
4,00125	0,00264	négative	Barth S., 1997

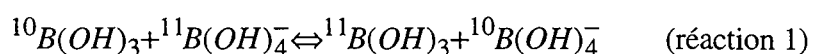
La valeur retenue pour la suite de cette étude, a été mesurée par spectromètre de masse en thermoionisation positive à 4,04558 avec une reproductibilité de $\pm 0,35\%$ (Palmer M.R. *et al.*, 1987). Bien que cette valeur soit choisie arbitrairement, les mesures à la sonde ionique sont des mesures relatives par rapport à ce standard et tous nos résultats peuvent être immédiatement corrigés et exprimés en fonction d'une autre valeur du rapport du NBS SRM 951, si jamais un consensus émergeait sur cette composition.

b) Notion de fractionnement

Le fractionnement isotopique du bore peut être défini d'une manière générale comme la différence de composition isotopique résultant d'une réaction chimique ou d'un processus physique. Il est important de distinguer plusieurs types de fractionnements : (1) le fractionnement du bore en solution lié aux échanges isotopiques entre les espèces $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$, (2) le fractionnement lors des phénomènes d'adsorption lié à la plus grande affinité des sédiments argileux pour l'espèce chimique tétraédrique $B(OH)_4^-$, et (3) le fractionnement cinétique lié à la plus grande vitesse de vaporisation de l'isotope léger ^{10}B . Ces différents fractionnements sont détaillés dans les paragraphes qui suivent.

i) Fractionnement en solution

Ce fût Kakihana qui le premier établit que les isotopes du bore, ^{10}B et ^{11}B , sont enrichis dans des proportions différentes selon l'espèce présente en solution, suivant la réaction d'échange isotopique ci-dessous (Kakihana H. *et al.*, 1977) :



Lors de cette réaction il n'y a pas de fractionnement chimique, c'est-à-dire qu'il y a dans la solution finale autant de moles de l'espèce $B(OH)_3$ (ou $B(OH)_4^-$) qu'au départ, en revanche il y a un fractionnement isotopique. Cette constante α entre les espèces $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ en solution (notée ici $\alpha_{3/4}$) est, *sensu stricto*, le fractionnement isotopique à l'équilibre du bore en solution entre l'espèce trigonale et l'espèce tétraédrique.

$$\alpha_{3/4} = \frac{\frac{^{11}B(OH)_3}{^{10}B(OH)_3}}{\frac{^{11}B(OH)_4^-}{^{10}B(OH)_4^-}}$$

A l'équilibre, $\alpha_{3/4}$ de la réaction 1 est évaluée à 0,980 à 2°C (Kotaka M., 1973).

Dans ce cas, le fractionnement isotopique du bore $\alpha_{3/4}$ ne dépend que de la température, et le $\delta^{11}B$ de chacune des espèces en solution dépend de la spéciation du bore en solution (Fig.1.2a). Par exemple, l'espèce $B(OH)_3$ est enrichie en ^{11}B de 20‰ par rapport à $B(OH)_4^-$, à 20°C. Dans ce cas pour un $\delta^{11}B$ total de la solution de +39,5‰, à pH=7, $\delta^{11}B_{B(OH)_3} = +39,5\%$ et $\delta^{11}B_{B(OH)_4^-} = +19,5\%$ et à pH=9, $\delta^{11}B_{B(OH)_3} = +57,0\%$ et $\delta^{11}B_{B(OH)_4^-} = +37,0\%$ (Fig.1.2b, Kotaka M., 1973; Kakihana H. *et al.*, 1977).

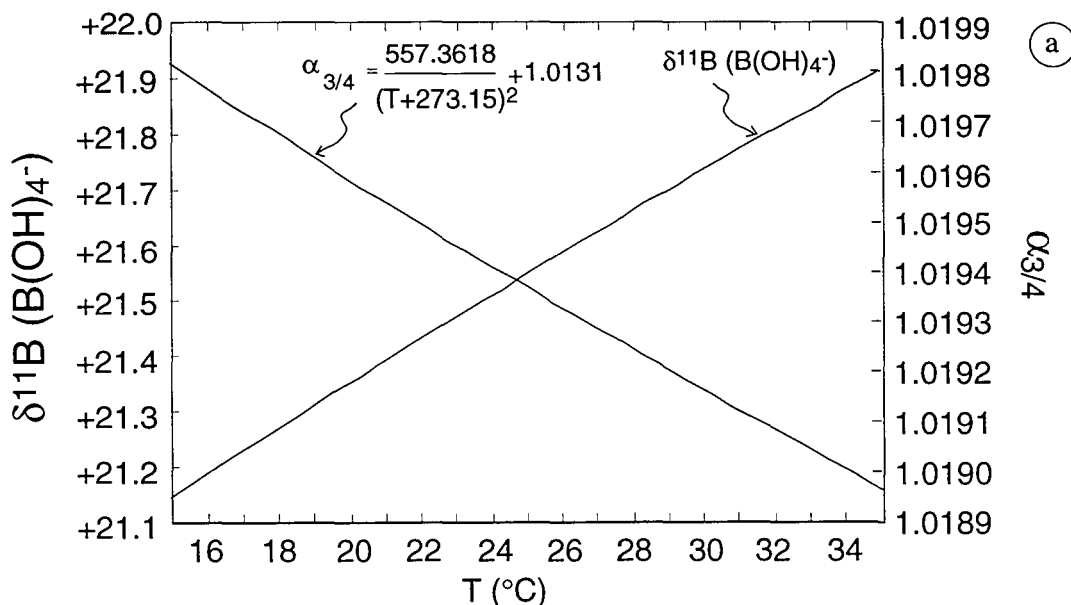


Fig.1.2a: (a) Variation du $\delta^{11}\text{B}$ de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ et du facteur de fractionnement entre les formes trigonale et tétraédrique $\alpha_{3/4} = ([^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_3}] / [^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}])$ avec la température (à partir de l'équation de Kotaka M., 1973; Kakihana H. *et al.*, 1977). Cas d'une solution d'eau de mer de salinité $\approx 35\text{‰}$.

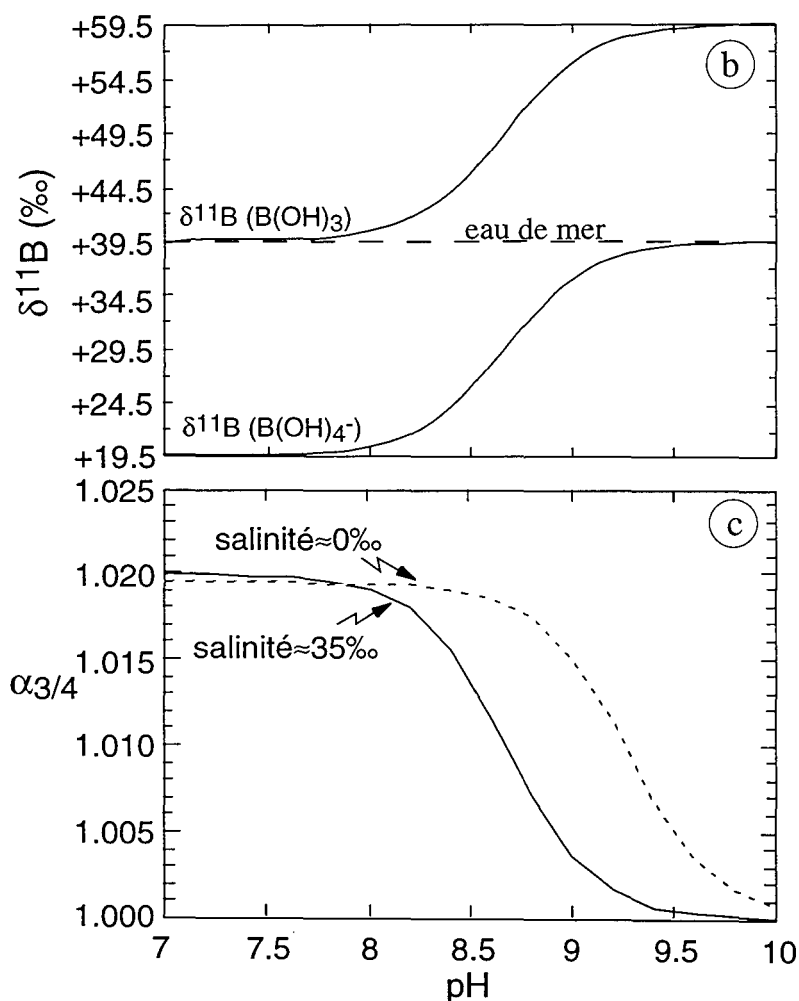


Fig.1.2: (b) $\delta^{11}\text{B}$ de $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ à 20°C , dans l'océan, en fonction du pH en abscisse ($\alpha_{3/4} = 1,019586$ de Kakihana *et al.*, 1977). (c) Variation du fractionnement isotopique du bore $\alpha_{3/4}$ en fonction du pH, à 20°C , pour des solutions de salinités différentes. A pH constant, l'augmentation de salinité diminue le fractionnement isotopique à cause du pK_a de l'acide borique (*cf.* Tableau 1.3 et *eq.5*).

ii) Fractionnement dû à l'adsorption/incorporation

Un deuxième facteur de fractionnement isotopique peut être défini dans le cas d'une solution contenant du bore en présence d'une phase solide sur laquelle le bore s'adsorbe. Pendant l'interaction solution-phase solide, la différence d'adsorption des deux espèces majoritaires du bore en solution conduit à un fractionnement isotopique (Schwarcz H.P. *et al.*, 1969, Fig.1.3). Des expériences d'adsorption du bore sur des sédiments argileux ont montré que la solution résiduelle (après adsorption du bore) avait une composition isotopique en bore plus riche en ^{11}B que sa composition initiale (avant adsorption). Il a donc été proposé que l'espèce ionique $\text{B}(\text{OH})_4^-$ s'adsorbait préférentiellement sur la phase solide (Schwarcz H.P. *et al.*, 1969; Palmer M.R. *et al.*, 1987; Spivack A.J. & Edmond J.M., 1987; You C.-F. *et al.*, 1995a).

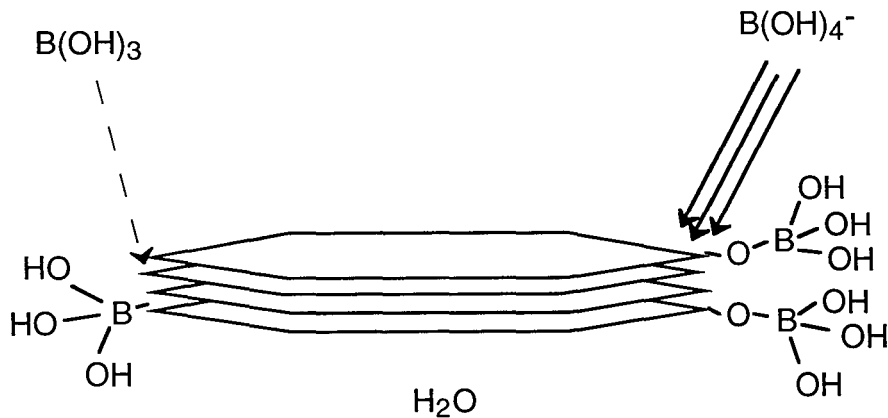


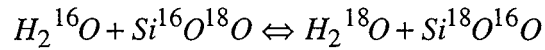
Fig.1.3: Schéma qui illustre l'adsorption préférentielle de l'espèce chimique tétravalente du bore ($\text{B}(\text{OH})_4^-$) sur un sédiment argileux.

Les deux espèces chimiques, $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ existent en solution et pour chacune d'elle il y a la molécule isotopiquement légère et celle isotopiquement lourde, *i.e.* $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ et $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$, ainsi que $^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$ et $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$. L'espèce adsorbée étant seulement ou surtout la tétravalente, $^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-$ et $^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ sont soustraites à la solution et se retrouvent dans la phase adsorbée. L'hypothèse de travail dans ce scénario est qu'il n'y a pas de fractionnement isotopique lié au phénomène même de l'adsorption, *i.e.* pas de fractionnement isotopique entre le $\text{B}(\text{OH})_4^-$ de la phase liquide et le $\text{B}(\text{OH})_4^-$ adsorbé. Le fractionnement qui résulte du phénomène d'adsorption n'est lié qu'à la répartition du bore entre espèce trigonale ou tétragonale dans la solution.

Dans ce cas, un facteur empirique α est défini :

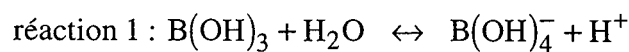
$$\alpha = \frac{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{adsorbé}}}{\left(\frac{^{11}\text{B}}{^{10}\text{B}} \right)_{\text{solution}}}$$

Il est également appelé facteur de fractionnement par analogie avec le facteur de fractionnement déterminé dans les autres systèmes d'isotopes stables, lors d'interactions eau-roche, comme par exemple dans le cas d'échange isotopique d'oxygène entre silicate et eau :



Dans le cas du bore, le facteur de fractionnement déterminé lors des processus d'adsorption ne traduit pas l'équilibre d'une réaction d'échange isotopique entre le minéral et la solution (comme c'est le cas pour l'oxygène par exemple) : soit par exemple le cas de solutions à pH extrême, très basiques, où seule dans ce cas l'espèce $B(OH)_4^-$ est présente, le $\delta^{11}B$ de l'espèce $B(OH)_4^-$ restant en solution et le $\delta^{11}B$ de l'espèce $B(OH)_4^-$ adsorbée sont les mêmes, il n'y a pas de fractionnement isotopique. Dans le cas de solutions à pH intermédiaires, le fractionnement isotopique qui a lieu lors de l'adsorption n'est donc pas phénoménologique, c'est-à-dire qu'il n'est pas relié au processus même de l'adsorption, mais bel et bien lié à la répartition relative du bore sous forme $B(OH)_3$ ou $B(OH)_4^-$ dans la solution initiale, *i.e.* à la spéciation. Ce fractionnement isotopique du bore dépend donc du pH (Fig.1.1), ainsi que de la température et de la pression. Ici, seuls les processus de surface sont considérés (Palmer M.R. *et al.*, 1987; Palmer M.R. *et al.*, 1992; Vengosh A. *et al.*, 1992). Il est possible de déterminer l'expression formelle qui lie le $\delta^{11}B$ d'une argile en fonction du pH et du $\delta^{11}B$ de la solution initiale.

L'équilibre chimique des deux espèces du bore en solution se traduit par la réaction 1.



$$pK_a = 9,22 \text{ à } 5^\circ C$$

$$K_a = \frac{[B(OH)_4^-][H^+]}{[B(OH)_3]} = 10^{-9,22}$$

$$\left(\frac{[B(OH)_3]}{[B(OH)_4^-]} \right) = \frac{10^{-pH}}{10^{-pK_a}} \text{ (éq.1)}$$

L'équation 1 définit donc la fraction relative de l'espèce B(OH)₃ (ou B(OH)₄⁻) dans une solution en fonction du pH et du pK_a. La constante d'acidité de la réaction 1 (ou pK_a) dépend de deux paramètres, (1) des éléments chimiques en solution, *i.e.* de la salinité (Tableau 1.3, Michard G., 1989) et (2) de la température de la solution d'après la relation de Van't Hoff (Garrels & Christ, 1965):

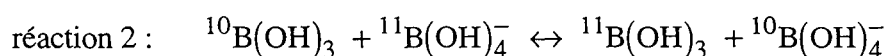
$$2,303 \times \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

où ΔH_r^0 est l'enthalpie de la réaction 1 et vaut 12830 J/mol et R=8,32 J/mol/K est la constante des gaz parfaits. Dans le cas de l'équation 1 par exemple, le pK_a retenu de 9,22, est celui d'une eau naturelle non chargée en sels à 5°C.

Tableau 1.3: Constante d'acidité de la réaction 1 en fonction de la température et de la salinité (d'après Michard, G., 1989).

Température (°C)	5	10	15	20	25	30
Salinité (‰)						
0	9,220	8,966	8,923	8,888	8,861	8,843
20	8,964	8,899	8,836	8,775	8,716	8,659
25	8,920	8,856	8,793	8,732	8,673	8,616
30	8,886	8,821	8,758	8,697	8,638	8,581
35	8,859	8,794	8,731	8,670	8,611	8,554
40	8,840	8,775	8,712	8,651	8,592	8,535

La réaction 2 traduit l'équilibre isotopique des deux espèces de bore, d'où est tirée l'équation 2 qui exprime la notion de fractionnement isotopique.



$$\alpha_{3/4} = \frac{[{}^{11}\text{B}(\text{OH})_3][{}^{10}\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[{}^{10}\text{B}(\text{OH})_3][{}^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-]} \text{ avec } \frac{{}^{11}\text{B}(\text{OH})_3}{{}^{10}\text{B}(\text{OH})_3} = R_3$$

$$\alpha_{3/4} = \frac{R_3}{R_4} \text{ (éq. 2)}$$

$\alpha_{3/4}$ varie seulement en fonction de la température suivant la relation (Kotaka M., 1973):

$$\alpha_{3/4} = \frac{a}{T^2} + b \quad \text{où } T \text{ est exprimé en Kelvin}$$

Avec la conservation de la masse pour l'élément bore et le bilan de la composition isotopique, dans lesquelles f représente la fraction molaire de $B(OH)_3$, il vient :

$$[B] = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad \text{éq.3}$$

$$R_{\text{solution}}^{\text{initial}} \times [B] = R_3 \times f + (1-f) \times R_4 \quad \text{avec} \quad f = \frac{[B(OH)_3]}{[B(OH)_3] + [B(OH)_4^-]} \quad \text{éq.4}$$

Par association des deux équations précédentes :

$$\frac{R_s^i}{R_4} \times [f \times B_3 + (1-f) \times B_4] = \alpha_{3/4} \times B_3 \times f + (1-f) \times B_4$$

avec la relation reliant le pH de la solution (c'est à dire la spéciation du bore en solution, éq.1), le rapport R_4 peut être déterminé :

$$R_4 = \frac{R_s^i \times f + \frac{R_s^i \times 10^{-pK_a}}{10^{-pH}} \times (1-f)}{[\alpha_{3/4} \times f + (1-f) \times \frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH}}]}$$

En transformant l'équation précédente en notation δ avec $\delta^{11}B = (R/R_{\text{std}} - 1) \times 1000$, le $\delta^{11}B$ de l'argile ($\delta^{11}B_{B(OH)_4^-}$) s'écrit:

$$\delta^{11}B_{B(OH)_4^-}^{\text{argile}} = \frac{\delta^{11}B_{\text{solution}}^{\text{initial}} \times [f \times 10^{-pH} + 10^{-pK_a} \times (1-f)] - 1000 \times (\alpha_{3/4} - 1) \times f \times 10^{-pH}}{10^{-pH} \times \alpha_{3/4} \times f + (1-f) \times 10^{-pK_a}}$$

éq.5

Si une argile est ajoutée à une solution dont le $\delta^{11}B$ initial est connu à un pH donné, il est possible de calculer la composition isotopique en bore adsorbé sur l'argile à partir de l'équation 5.

iii) Fractionnement cinétique

L'évaporation d'une solution ou d'un solide contenant du bore peut se passer hors équilibre et le fractionnement isotopique du bore est alors contrôlé par des effets cinétiques. Si les deux espèces $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$ sont présentes dans la solution initiale, l'espèce neutre d'acide borique est évaporée plus facilement et il y a donc un premier fractionnement chimique qui intervient. Il peut également y avoir un deuxième fractionnement isotopique cinétique au sein d'une même espèce entre les deux phases, par exemple entre le $B(OH)_3$ en solution et le $B(OH)_3$ vapeur. La composition isotopique globale du bore de la phase vapeur est la conjonction de ces deux fractionnements isotopiques. Pour faire la part de chacun, il faut se placer dans des conditions expérimentales qui annulent l'un de ces fractionnements isotopiques, comme c'est le cas lorsqu'une solution initialement à pH extrême est évaporée. Dans ces conditions, une seule espèce chimique du bore est en solution et le fractionnement isotopique lié au fractionnement chimique est supprimé.

Cette contribution au fractionnement du bore est mal connue et il a été tenté au cours de cette thèse (chapitre 4) de déterminer ce fractionnement lors de l'évaporation expérimentale de l'eau de mer. Le coefficient de fractionnement α est décrit comme étant alors l'inverse de la racine carrée des masses des espèces s'évaporant (Davis A.M. *et al.*, 1990). Dans le cas du fractionnement du ^{10}B par rapport ^{11}B entre une phase gazeuse et une phase liquide, $\alpha = \sqrt{10/11}$ soit $\approx -47\%$ si le bore s'évapore sous forme monoatomique ou $\alpha = \sqrt{61/62}$, soit $\approx -8\%$ s'il s'évapore sous la forme $B(OH)_3$ moléculaire.

c) Quelques exemples

i) Adsorption sur les argiles

En se basant sur leur étude de l'adsorption du bore sur des argiles, Palmer M. R. *et al.* (1987) ont proposé que l'incorporation du bore dans les aluminosilicates commençait par l'adsorption sous forme de $B(OH)_4^-$ ou $B(OH)_3$ sur la surface du minéral, sans adsorption significative des espèces polynucléaires de bore (Bassett R.L., 1976). Leurs expériences montrent que l'ion borate est préférentiellement adsorbé sur les argiles et que ce phénomène entraîne un fractionnement isotopique plus important si la solution de départ est riche en $B(OH)_3$ (pH < 8,5). Ces expériences suggèrent que le bore est ensuite incorporé dans la structure du minéral sans autre fractionnement isotopique majeur.

Dans les minéraux aluminosilicatés, le bore est susceptible de se substituer à l'aluminium (3+) trivalent ou au silicium (4+) tétravalent dans la structure même du silicate (Grew E.S. & Anovitz L.M., 1996). La boromuscovite est un exemple naturel extrême et rare pour lequel le bore s'est entièrement substitué à l'aluminium tétraédrique

(Foord E.E. *et al.*, 1991). Le facteur de fractionnement dépend de la proportion des deux espèces en solution et est donc fonction du pH : il est d'autant plus faible que le pH est élevé (Fig.1.4).

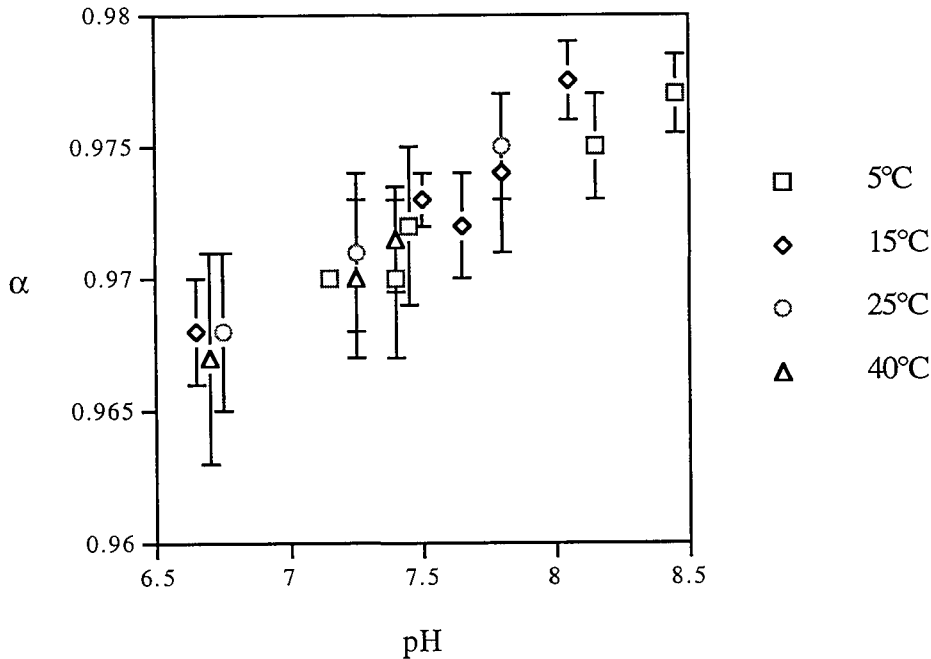


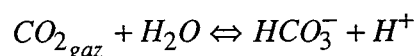
Fig.1.4: Variation du facteur de fractionnement isotopique $\alpha_{\text{argile-solution}}$ pour l'espèce B(OH)_4^- , en fonction du pH lors de l'adsorption du bore (d'après Palmer M.R. *et al.*, 1987). Le fractionnement est plus fort à $\text{pH}=6,5$ car l'espèce dominante en solution est B(OH)_3 qui s'adsorbe bien moins que B(OH)_4^- . A pH élevé, $\text{pH} > 9$, la seule espèce en solution est B(OH)_4^- et il n'y a pas alors de fractionnement entre bore adsorbé et bore en solution (i.e. fractionnement égal à 1). Le fractionnement entre argile et solution dépend donc fortement de la spéciation du bore en solution (i.e. du pH) et ne dépend que très faiblement de la température.

ii) Le cas des carbonates

Les mécanismes de coprécipitation du bore inorganique dans les carbonates de calcium ont commencé à être étudiés dans les années 70 (Ichikuni M. & Kikuchi K., 1972 ; Kitano Y. *et al.*, 1978). Ces études ont montré que la quantité de bore coprécipitée avec l'aragonite était plus importante que celle coprécipitée avec la calcite ; la structure minéralogique du solide qui incorpore le bore semble conditionner la quantité incorporée. Cependant en 1991 il a été découvert (Vengosh A. *et al.*, 1991c) que certains coraux aragonitiques contenaient jusqu'à 100 ppm de bore, alors que des coquilles de Gastéropodes en aragonite n'en contenaient que 1 à 3 ppm. Par conséquent, la teneur en bore des squelettes biogéniques est indépendante de leur structure minéralogique. En revanche, beaucoup de carbonates biogéniques se calcifient à partir d'un fluide interne ou d'eau de mer modifiée ayant un pH plus faible que l'eau de mer ambiante (Wada K. & Fujinuki T., 1976). L'analyse des carbonates ne refléterait pas directement la valeur du pH du milieu dans lequel l'organisme a vécu, mais garderait également une signature, difficilement corrigeable, du pH du milieu palléal de l'invertébré (Sanyal A. *et al.*, 1996).

d) Intérêt de l'étude des isotopes du bore

Depuis la révolution industrielle, le CO₂ de l'atmosphère terrestre augmente de manière continue chaque année. Le constat en 1993 était que la concentration en CO₂ de l'atmosphère était 27% plus élevée qu'en 1800, soit 355 ppm. Cet excès de CO₂ n'inquiéterait pas tant si le dioxyde de carbone n'était pas un gaz à effet de serre. La molécule de CO₂ n'est pas transparente au rayonnement réfléchi par la Terre et empêche le retour vers l'espace de l'énergie reçue du Soleil. Elle participe par conséquent, à l'échelle de quelques dizaines d'années, au réchauffement global de la planète. Il est estimé que lorsque les 600 ppm de CO₂ seront atteints dans l'atmosphère, la température moyenne de la Terre aura augmenté d'environ 3 à 4°C par rapport à l'actuel (Broecker W.S., 1987). Néanmoins, l'excès de CO₂ mesuré chaque année ne représente qu'environ la moitié de celui produit par la combustion d'hydrocarbures. Une importante partie de l'excès de CO₂ est solubilisée dans l'océan et forme des ions HCO₃⁻ suivant la réaction:



L'équation ci-dessus montre que toute modification de l'alcalinité de l'eau de mer s'accompagne d'une modification du pH. Un traceur du pH océanique dans le temps permettrait donc de reconstituer la paleo-alcalinité des océans donc les paléo-pressions partielles en CO₂ atmosphérique.

En effet, le pK_a de l'acide borique est proche du pH de l'eau de mer (pK_a = 8,7 à 25°C et pH_{océan} = 8,3), de telle manière qu'un léger changement d'alcalinité des océans (résultant par exemple d'un changement de teneur en CO₂ de l'atmosphère) peut radicalement changer les proportions relatives en bore tri- ou tétra-coordonné en solution. Ainsi, si la température moyenne de l'océan est fixé à 20°C, une variation de pH de 0,4 unité pH, faisant passer l'eau de mer d'un pH de 8,2 à 8,6, se manifesterait sur la spéciation du bore en solution en augmentant la fraction de l'espèce ionique tétraédrique de bore de f(B(OH)₄⁻) = 25% à 45%, ce qui se répercuterait sur la composition isotopique d'un carbonate marin se développant à l'équilibre dans cet océan, en la faisant varier de δ¹¹B_{(B(OH)₄⁻)} = +21,6‰ à +27,8‰. Le bore dissous de l'eau de mer joue par conséquent un rôle significatif dans le traçage des changements d'alcalinité des océans.

Ainsi, il est possible que la composition isotopique du bore chimique et/ou celle du bore provenant de sédiments biogéniques, puisse enregistrer les changements de pH des océans de manière très sensible, tout au moins dans la gamme de variation de pH encadrant le pK_a de l'acide borique, où les courbes d'abondances relatives des deux espèces de bore varient le plus, c'est-à-dire pour des pH de 8,5 ± 2. Dans cette orientation de recherche, l'étude de la systématique de l'incorporation du bore dans les carbonates de calcium entreprise par certains auteurs est essentielle et peut permettre de retracer les variations de pH marin au cours des âges géologiques (Vengosh A. *et al.*,

1991c ; Hemming N.G. & Hanson G.N., 1992 ; Spivack A.J. *et al.*, 1993; Gaillardet J. & Allègre C.J., 1995 ; Sanyal A. *et al.*, 1995 ; Palmer M. R. *et al.*, 1998).

En théorie ce raisonnement est plausible, mais il nécessite de déterminer le $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan ancien. La plupart des études sur le rôle de pH-mètre du bore ont été réalisées sur des carbonates océaniques modernes afin de s'affranchir dans un premier temps des effets de la diagenèse dus à l'enfouissement du carbonate, sachant que le choix d'un matériel marin est justifié car l'eau de mer est un des réservoirs le plus riche en bore ($[\text{B}] = 0,416 \text{ mmol/l}$ ou $4,5 \text{ ppm}$). Recalculer le pH de l'océan est alors possible à partir de mesures sur un carbonate marin (équation 6).

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{B(OH)}_4^-} = \frac{\delta^{11}\text{B}_{\text{océan}} \times \left[f \times 10^{-\text{pH}} + 10^{-\text{pK}_a} \times (1-f) \right] - 1000 \times (\alpha_{3/4} - 1) \times f \times 10^{-\text{pH}}}{10^{-\text{pH}} \times \alpha_{3/4} \times f + (1-f) \times 10^{-\text{pK}_a}}$$

éq.6

D'après l'éq.6, qui est schématisée sur la Fig.1.5, il est possible de déduire la valeur du pH de l'eau de mer si le $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan est connu à l'époque de la précipitation du carbonate. Le problème est souvent contourné en supposant que le $\delta^{11}\text{B}$ des océans est constant dans le temps, à travers les âges géologiques ($\delta^{11}\text{B}_{\text{océan}} = +40\%$), ou tout au moins constant pendant les 21 derniers Ma (Spivack A.J. *et al.*, 1993). Le temps de résidence du bore dans les océans ($\approx 10\text{-}20 \text{ Ma}$) est certes suffisant pour justifier sa teneur marine homogène pendant les derniers 21 Ma, mais comment savoir si cela a toujours été le cas ? Et comment justifier une composition isotopique riche en ^{11}B et constante au cours du temps ?

Les fractionnements isotopiques du bore dépendent surtout du pH et ont certainement existé depuis les débuts de l'évolution de la Terre. La quantité de B venant de la croûte océanique et recyclée dans le manteau supérieur par des procédés de subduction, est sans doute faible (comparée à la quantité de bore injectée du manteau vers la croûte), puisque le bore a été décrit comme s'échappant de la plaque subductée lors des processus de déshydratation et de fusion (Morris J.D. *et al.*, 1990 ; Palmer M.R., 1991). Il est surprenant que le bore soit évoqué comme un outil de reconstitution des paléo-pHs, alors que les $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer et de la croûte continentale pourraient avoir varié au cours des âges géologiques (Palmer M.R. *et al.*, 1998).

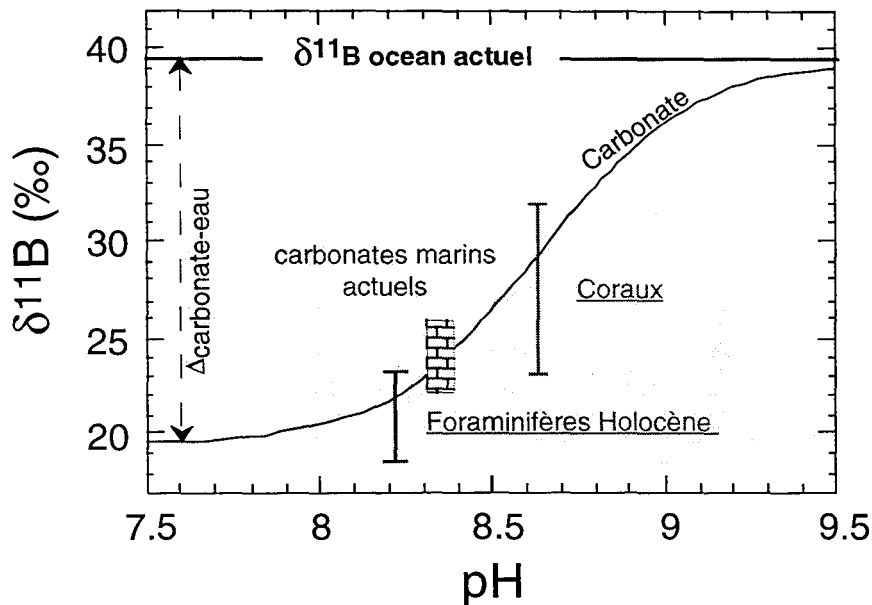


Fig.1.5 : $\delta^{11}\text{B}$ des carbonates marins en équilibre avec une eau de mer ayant un $\delta^{11}\text{B}$ de +40‰ (l'eau de mer actuelle) en fonction du pH de l'eau de mer. La courbe montre les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ prédites par la théorie (calcul de la spéciation du bore en solution pour chaque pH et ensuite calcul par bilan de masse du $\delta^{11}\text{B}$ de l'espèce $\text{B}(\text{OH})_4^-$ qui est incorporée dans les carbonates). Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ pour les foraminifères holocènes (Spivack A.J. *et al.*, 1993 ; Sanyal A. *et al.*, 1995), les carbonates actuels en général (Vengosh A. *et al.*, 1991c ; Gaillardet J. & Allègre C.J., 1995) et les coraux (Vengosh A. *et al.*, 1991c ; Hemming N.G. & Hanson G.N., 1992) sont placés aux pHs supposés ou mesurés pour chacun de ces échantillons.

Des études ont proposé que les variations du $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer et de la croûte continentale sont dues à l'addition progressive de bore du manteau supérieur vers le système océan-croûte continentale, addition se faisant sans grand fractionnement isotopique (Chaussidon M. & Albarède F., 1992). A partir d'analyses de compositions isotopiques de tourmalines d'un conglomérat marin daté à 3,8 Ga qui provient de la formation archéenne d'Isua (West Greenland), une valeur minimale de $\delta^{11}\text{B} = +27 \pm 11\%$ a été proposée pour l'océan il y a 3,8 Ga (Chaussidon M. & Appel P.W.U., 1997). Ce $\delta^{11}\text{B}$ minimal pour l'océan archéen serait en accord avec les bilans de masse du bore effectués entre l'eau de mer, la croûte continentale et le manteau (Chaussidon M. & Albarède F., 1992).

1.2) Les grandes inconnues du cycle de surface du cinquième élément

Le schéma de la Fig1.6 décrit le cycle de surface du bore en faisant une compilation des différentes données de la littérature. Premièrement il faut observer qu'il y a beaucoup plus de puits de bore (adsorption sur les minéraux argileux, assimilation par les carbonates biogéniques, altération de la croûte océanique, évaporation) que de sources de bore aux océans (altération de la croûte continental, dégazage du manteau). Néanmoins

l'eau de mer reste très concentrée en bore. Deuxièmement, la composition isotopique de bore de l'eau de mer est nettement plus élevée que celle des autres réservoirs.

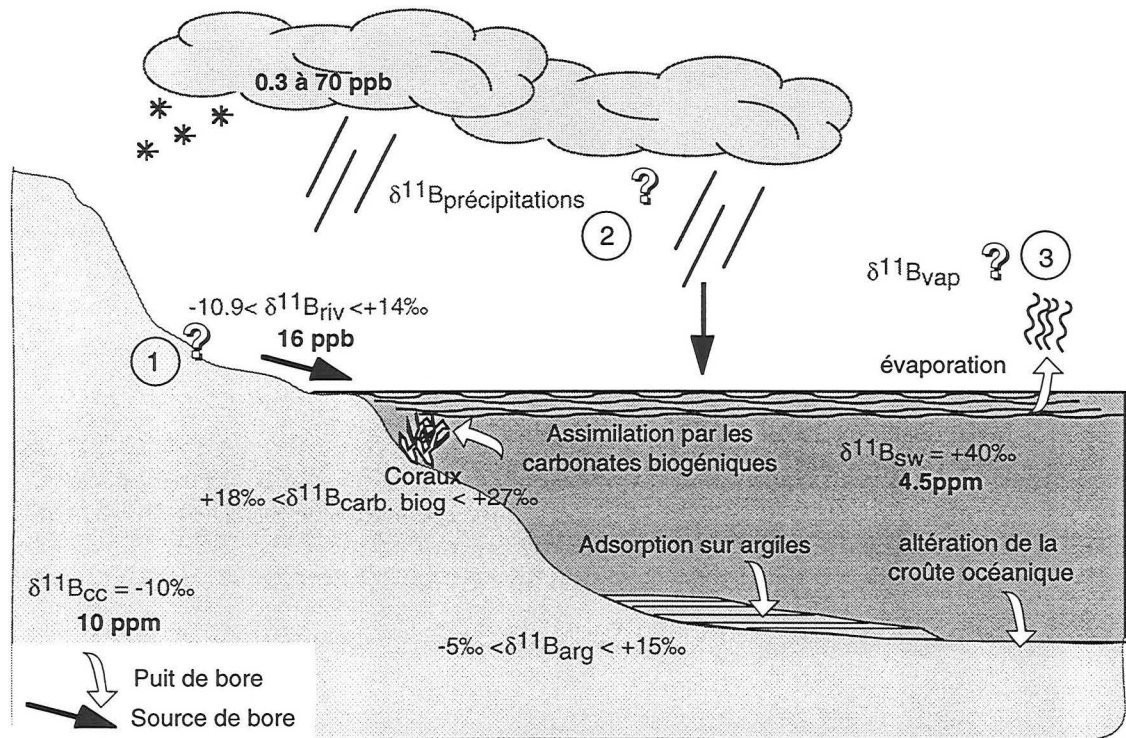


Fig.1.6: Schéma de l'état des connaissances sur le cycle supergène du bore. Les concentrations estimées pour les rivières et la croûte continentale sont des moyennes.

Le propos de cette thèse est de contribuer à la compréhension du transfert du bore des continents aux océans, en s'intéressant en particulier à ses compositions isotopiques dans les rivières, les sédiments et les sols, lors des processus d'altération susceptibles de provoquer un fractionnement du bore (point n°1). Un autre aspect de l'étude porte sur le transfert du bore dans le système atmosphère-hydrosphère, par la mesure de ses compositions isotopiques dans les précipitations (point n°2) et par la détermination expérimentale des fractionnements qu'engendre l'évaporation de l'eau de mer (point n°3).

1.2.1) Quelle est l'origine de la composition isotopique du bore de l'eau de mer ?

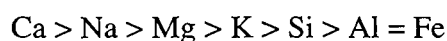
La composition chimique de l'eau de pluie tombée sur les continents est influencée par son interaction avec les roches. Cette eau peut également être absorbée par les plantes et repasser dans l'atmosphère par évapotranspiration, enfin elle peut pénétrer dans les couches plus profondes de la croûte pour être recyclée dans d'autres réservoirs. Dans tous les cas, l'eau réagit avec des substances qui modifient sa composition originelle (Fig.1.7). Pour établir l'origine de la composition isotopique de l'eau de mer, il est possible d'étudier les processus qui modifient la chimie des eaux avant leur déversement

dans les océans. L'eau de pluie est très peu chargée en sel (Fig.1.7), mais elle se charge progressivement en ions au contact des roches qui se dissolvent. Certains minéraux s'altèrent plus aisément que d'autres et une échelle de résistance à l'action de l'eau est définie, Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : Altérabilité croissante de quelques minéraux. Les minéraux sont cités dans un ordre de résistance croissante à l'altération, mais les positions exactes de certains d'entre eux peuvent varier d'un ou deux rangs selon la taille des grains, le climat... (D'après Berner E.K. & Berner R.A., 1996).

Halite
Gypse-anhydrite
Pyrite
Calcite
Dolomite
Verre volcanique
Olivine
Plagioclase-Ca
Pyroxène
Plagioclase Ca-Na
Amphibole
Plagioclase-Na
Biotite
Feldspath-K
Muscovite
Vermiculite, smectite
Quartz
Kaolinite
Gibbsite, hématite, goethite

Il est également possible de classer les éléments chimiques en terme de mobilités. Par exemple dans un sol, si la mobilité est définie comme le rapport de la concentration totale d'un élément donné dans la solution sur la concentration de ce même élément dans la roche initiale non altérée, l'ordre de mobilité est le suivant (Feth J.H. *et al.*, 1964) :



L'eau ruisselle ou pénètre dans les sols et les aquifères et se rassemble au niveau de rivières qui finissent leurs cours dans l'océan. Ainsi la plupart des éléments majeurs des précipitations et des rivières se retrouvent dans les océans mais à des concentrations bien différentes. L'enrichissement en Na, Cl et B est très marqué dans les océans par rapport aux précipitations et aux rivières, alors qu'au contraire, la concentration de HCO_3^- diminue franchement dans les océans, alors que celle des autres constituants diminue peu ou reste constante (Fig.1.7).

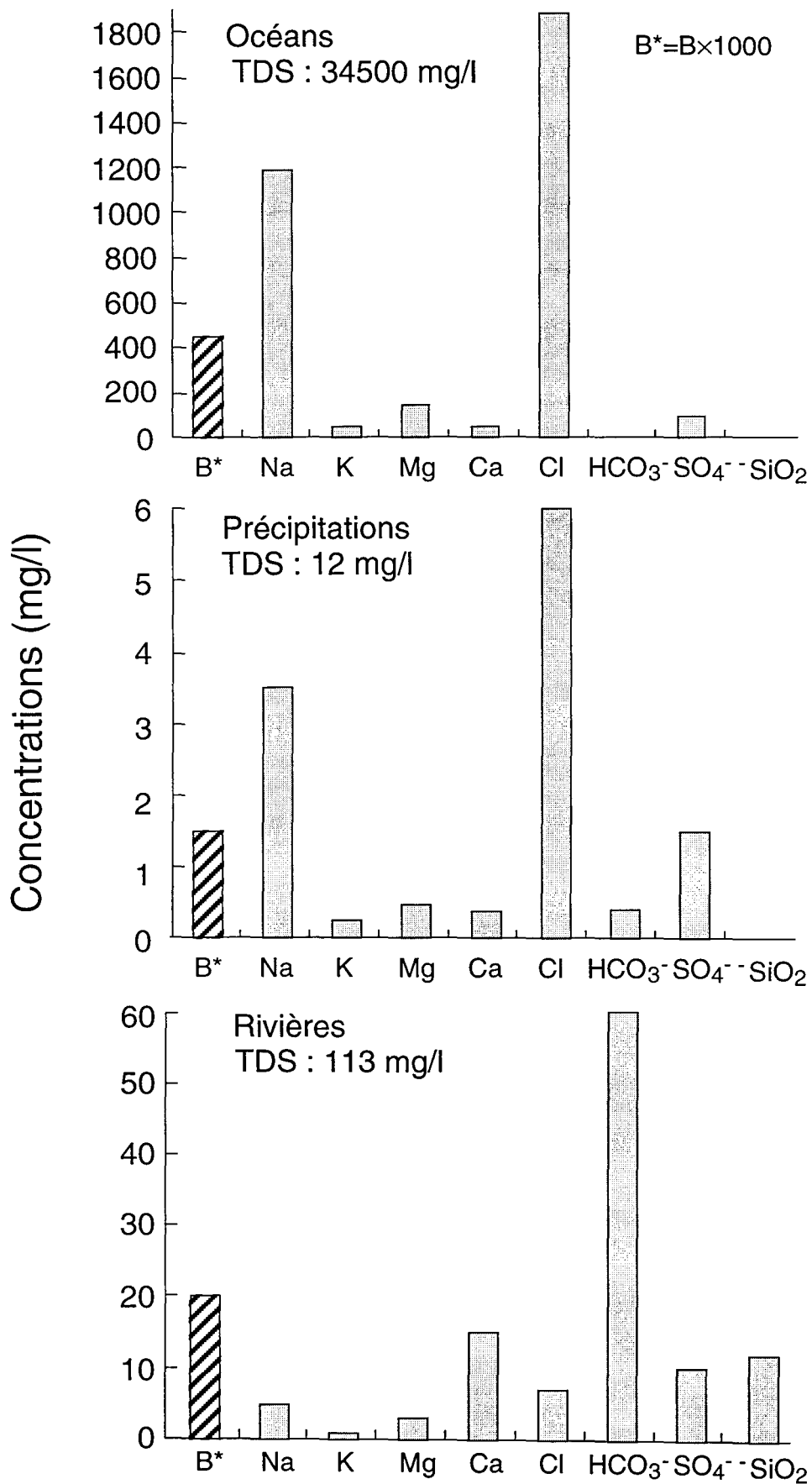


Fig.1.7: Comparaison des concentrations en éléments majeurs et en bore dans l'eau des océans, des précipitations et des rivières.

La concentration du bore dans l'océan est 3000 fois plus élevée que dans les précipitations et ≈ 200 fois plus élevée que dans les rivières. La composition isotopique en bore de l'océan est de $+40\text{‰}$, alors que la composition isotopique en bore de la source continentale est en moyenne de -10‰ . Comment ce $\delta^{11}\text{B}$ marin si élevé et si homogène au niveau des océans peut il être expliqué ? Depuis les années 60, la réponse à cette question semble résider dans les changements physico-chimiques (salinité, pH, matière en suspension...) qui s'opèrent au niveau des estuaires, lorsque les rivières rejoignent l'océan. Schwarcz H.P. *et al.* (1969) suggèrent que le fractionnement isotopique du bore qui a lieu pendant les phénomènes d'adsorption et qui enrichit en ^{10}B la phase adsorbée, tamponne le $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan. Bien que le fractionnement des isotopes du bore lors de l'adsorption tende à augmenter le $\delta^{11}\text{B}$ de la solution, comment un seul processus tel que l'adsorption du bore sur les sédiments marins peut expliquer l'homogénéité du $\delta^{11}\text{B}$ des océans ? Quelles sont les $\delta^{11}\text{B}$ des rivières ? Sont elles identiques à l'échelle mondiale ?

1.2.2) Lors de l'érosion des continents, le bore est-il un traceur de sources ou de conditions d'altération ?

Le bore sous forme dissoute dans les rivières provient de la dissolution partielle ou totale des minéraux et roches qui sont altérés.

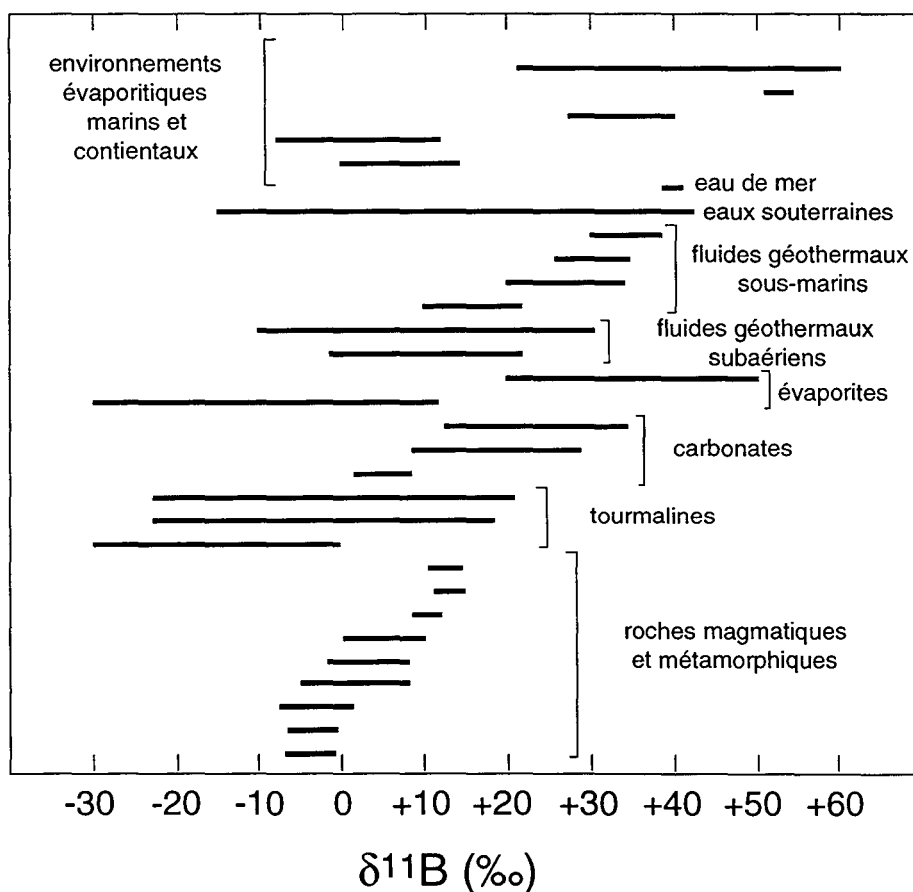


Fig.1.8: Inventaire des $\delta^{11}\text{B}$ des différents réservoirs naturels (d'après Barth S., 1993).

L'étendue des variations des compositions isotopiques du bore des différentes composantes de la croûte (entre -30‰ et +60‰) fait qu'il est théoriquement possible par la mesure du $\delta^{11}\text{B}$ d'une eau de rivière, de reconnaître les mélanges de réservoirs qui ont contribué à la composition isotopique mesurée (e.g. les lithologies qui ont été parcourues, Fig.1.8), faisant de cet élément un traceur de sources. Cependant, les fractionnements isotopiques du bore qui ont lieu pendant les processus de surface, par exemple lors de son adsorption sur les sédiments ou lors de changements de pH, peuvent masquer les signatures des sources et accentuer celles des conditions d'altération.

Des échanges de bore à grande échelle, entre croûte océanique et eau de mer, ont été mis en évidence au niveau des rides océaniques. Pour de nombreux éléments, le flux de ces fluides hydrothermaux à hautes températures influence de manière significative la composition de l'eau de mer et sa stabilité à long terme (Edmond J.M. *et al.*, 1979). Dans le cas de basaltes très altérés, un modèle a été proposé qui utilise le $\delta^{11}\text{B}$ mesuré des roches altérées pour remonter aux conditions physico-chimiques d'altération, notamment au rapport eau/roche (Spivack A.J. & Edmond J.M., 1987). Bien que le modèle proposé dans cette étude soit simplifié, il permet d'estimer la proportion de roches qui a réagi avec l'eau de mer qui circulait. Bien entendu, les isotopes de l'oxygène sont aussi de bons traceurs du degré d'altération (Muehlenbachs K. & Clayton R.N., 1972 ; Yeh H.W. & Savin S.M., 1976), mais l'oxygène est moins sensible à de faibles variations de rapport eau/roche que le bore car l'oxygène est un élément majeur dans les deux phases, liquide et solide. Les résultats de l'étude menée par Spivack *et al.* montrent que le bore est un traceur efficace des conditions d'altération pour des rapports eau/roche inférieurs à 100 (Fig.1.9).

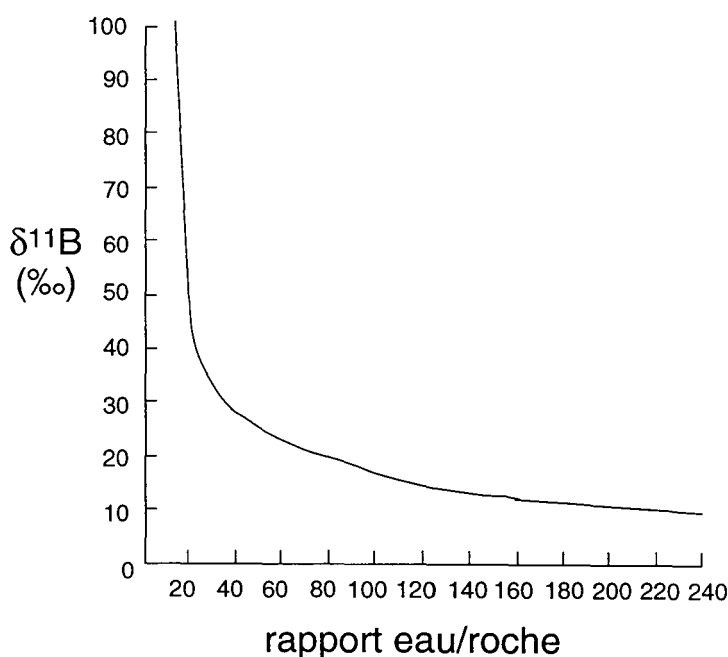


Fig.1.9 : $\delta^{11}\text{B}$ prédit en fonction du rapport eau/roche du fluide altérant par le modèle de Spivack *et al.* (1987) pour des basaltes altérés d'après l'équation : $\delta^{11}\text{B}_{\text{roche}} = \alpha \times (\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} + 10^3) \times \exp[D \times (1 - \alpha) / (W/R)] - 10^3$, où W/R est le rapport eau/roche avec $\alpha = 0,968$ et le coefficient de distribution D du bore entre une smectite marine précipitant dans l'océan est $D = 33$.

Si le bore est potentiellement un traceur de l'altération au niveau des rides océaniques, ne peut-il pas l'être également en milieu continental ? Les réactions chimiques qui ont lieu pendant l'érosion se font en présence d'eau, mais la quantité d'eau mise en jeu lors de ce phénomène est mal définie. La connaissance des conditions d'altération des continents devrait faciliter l'estimation de la quantité de matière qui arrive sous forme dissoute ou particulaire à l'océan par voie fluviale, et devrait également permettre de modéliser l'évolution des continents au cours des âges géologiques.

1.2.3) Les objectifs de cette thèse

La problématique de la valeur du $\delta^{11}\text{B}$ océanique reste posée (pourquoi est-il constant à +40‰ ?). Pour apporter de nouveaux éléments de réflexion, il convient de s'intéresser en premier lieu aux mécanismes responsables de la variation de la composition isotopique du bore marin. Le bore des océans, et en particulier des sédiments marins, a plusieurs origines, chacune avec une signature en $\delta^{11}\text{B}$ bien différente. En particulier, il est facile de distinguer le bore dissous dans l'océan, avec un $\delta^{11}\text{B}$ élevé, du bore détritique d'origine continentale contenu dans les minéraux arrachés à la croûte continentale, qui ont un $\delta^{11}\text{B}$ plutôt négatif. Cette étude a donc porté en priorité sur l'étude des apports de "bore continental" à l'océan. Les rivières représentent la principale source de bore aux océans (37×10^7 kg/an). Le Gange et le Brahmapoutre contribuent ensemble à un apport d'eau douce d'environ $1050 \text{ km}^3/\text{an}$ aux océans. Bien que cet apport ne représente que 7% de l'apport total en eau à l'échelle des 20 plus grands fleuves du monde, il correspond à plus de 20% de l'apport particulaire aux océans (Berner E.K. & Berner R.A., 1996) car ces deux fleuves érodent de manière intense (en partie à cause des fortes précipitations qui ont lieu pendant les mois de mousson) la plus haute chaîne de montagne du monde : l'Himalaya.

Les $\delta^{11}\text{B}$ des rivières sont très mal connus, essentiellement à cause de difficultés analytiques résultant des faibles concentrations en bore mises en jeu. Seules quelques valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ de rivières ont été proposées jusqu'à présent par quelques auteurs (Spivack A.J., 1986 ; Xiao Y. et al., 1992 ; Mossadik H., 1997). Le premier défi relevé pendant cette thèse a donc été d'ordre analytique. L'élaboration d'une procédure d'analyse des isotopes du bore dans des eaux de rivières et de pluies faiblement chargées en bore (de l'ordre du dixième de $\mu\text{mol/l}$) a été mise au point avec la microsonde ionique Cameca ims 3f du CRPG-CNRS. Cette nouvelle méthode d'analyse sera détaillée dans le **chapitre 2**.

Un des objectifs principaux de cette thèse a donc été d'étudier l'apport de bore à l'océan par les rivières, afin de préciser les variations de compositions isotopiques en B de ces dernières, *i.e.* de comprendre les mécanismes qui contrôlent le $\delta^{11}\text{B}$ des rivières.

Le **chapitre 3** présente le terrain d'étude et un bilan succinct de l'hydrographie et de la géologie du Népal central (paragraphe 3.1). Après un rappel théorique sur les phénomènes d'adsorption du bore sur les argiles et les conséquences sur la composition isotopique du bore en solution (paragraphe 3.2), l'étude du cas précis du contrôle du bore des rivières himalayennes par les processus d'érosion est présentée dans son intégralité sous forme d'un article en anglais soumis pour publication (paragraphe 3.3). Cet article se propose de caractériser le bore comme traceur de l'altération en examinant successivement : (1) les différentes sources de bore, *i.e.* l'apport atmosphérique, l'influence de la lithologie sur la teneur en bore et sa composition isotopique dans les eaux de rivières et (2) le contrôle du $\delta^{11}\text{B}$ des rivières par les réactions d'adsorption qui ont lieu dans les sols.

Les océans sont d'importants réservoirs de bore terrestre. L'évaporation à la surface de la Terre est le point de départ du cycle de l'eau. Au dessus des océans elle représente $\approx 86\%$ du flux mondial d'évaporation, avec un flux de $434000 \text{ km}^3/\text{an}$ (Berner E.K. & Berner R.A., 1996). Dès lors, comprendre et caractériser les processus qui ont lieu lors de l'évaporation des océans semble être un prérequis pour étudier plus avant le cycle supergène du bore. Dans une première partie du **chapitre 4**, l'évolution de [B] et $\delta^{11}\text{B}$ atmosphérique est envisagée par l'étude de lichens qui sont des biomarqueurs de l'atmosphère particulièrement efficaces. Le bore dans l'atmosphère existe sous deux formes, 10% sous forme particulaire et le reste sous forme gazeuse (Fogg T.R. & Duce R.A., 1985). Les principales inconnues de la géochimie du bore atmosphérique sont la répartition spatiale des espèces gazeuses et particulaires du bore, et la contribution et l'extension sur les continents du bore atmosphérique d'origine marine. Des expériences préliminaires d'évaporation ont aussi été réalisées en laboratoire pour différentes valeurs des paramètres susceptibles d'influencer le comportement du bore lors de ce processus. Ces expériences confirment les résultats obtenus par d'autres auteurs (Feldman C., 1961 ; Creac'h P.V. *et al.*, 1966 ; Ishikawa T. & Nakamura E., 1990 ; Leeman W.P. *et al.*, 1991 ; Xiao Y.K. *et al.*, 1997), et montrent que l'espèce $\text{B}(\text{OH})_3$ est préférentiellement évaporée. Elles apportent de nouvelles informations sur l'influence des paramètres tels que le pH et la température sur le fractionnement du bore marin lors de l'évaporation.

*Vingt fois sur le métier remettez votre ouvrage;
Polissez le sans cesse et le repolissez.*

Boileau (Art poétique)

CHAPITRE 2

Méthodes analytiques

Les échantillons analysés lors de cette étude, sont de deux types, des eaux naturelles (de mer, de rivières ou de précipitations) ou des solides de type sédiments de rivières, argiles de sols. Ainsi dans ce chapitre, seront développées les différentes approches analytiques utilisées afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs, les teneurs en bore et les compositions isotopiques du bore dans ces échantillons.

2.1) Les mesures de concentrations

2.1.1) Dans la phase dissoute : la chromatographie ionique

La chromatographie ionique réalise le couplage de la détection conductimétrique avec les séparations sur résines échangeuses d'ions. La détection par conductivité est fondée sur la conductivité électrique d'une solution ionique lorsque celle-ci est placée entre deux électrodes chargées positivement et négativement. La présence d'ions dans la solution permet au courant électrique d'aller d'une électrode à l'autre. A de faibles concentrations ioniques, la conductivité est directement proportionnelle à la concentration en espèces conductrices de la solution. La concentration ionique totale de la solution dans la cellule et la température de la solution affectent la linéarité de cette relation. Le détecteur conductimétrique est particulièrement bien adapté à la détection des ions même très faiblement concentrés en solution. Pour l'analyse d'acides faibles en solution (tels que l'acide borique), l'eau déionisée (18 mégohm/cm) est utilisée comme phase mobile pour se placer dans le cas le plus favorable, dans lequel la conductivité de la phase mobile est extrêmement faible. En revanche, des éluants spécifiques sont préférables pour analyser les cations (un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide di-aminopropionique) et les anions (un mélange de NaHCO_3 et Na_2CO_3). L'idée de base est la neutralisation de l'éluant dans une colonne supplémentaire (appelée suppresseur chimique à micromembrane) entre la colonne de séparation et le détecteur, de façon à éliminer les ions de l'éluant par réactions acide-base et permettre ainsi la détection des ions de l'échantillon par conductimétrie dans une phase mobile, rendue aussi peu conductrice que possible.

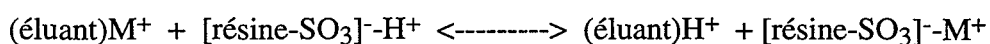
a) Principe général de la chromatographie ionique

Après introduction de l'échantillon sur la colonne, une réaction de permutation a lieu par élution, l'espèce que l'on cherche à analyser ion ou composé polaire, s'adsorbe sur la résine (phase stationnaire) qui relâche un ion de même charge dans la phase mobile. Bien sûr, les différents ions ont une affinité différente pour une même résine. L'ion ayant la plus faible affinité pour la résine ne sera pas retenu et migrera à la même vitesse que la phase mobile dans la colonne, alors que celui ayant une forte affinité migre plus lentement. Ainsi les différents ions de la solution sont séparés en bout de colonne. Deux phases sont donc à distinguer dans ce principe, la phase mobile qui est la solution, et la phase stationnaire qui est la résine.

b) La phase mobile

C'est une solution aqueuse contenant des électrolytes. Les échantillons ainsi que les groupements fonctionnels de la phase stationnaire sont ionisés, ce qui permet la mise en place d'un mécanisme d'élution par déplacement des équilibres ioniques (affinités croissantes). La nature de la phase mobile est différente pour les analyses (1) de cations, (2) d'anions, ou (3) de bore. Les trois paragraphes suivants résument schématiquement les réactions qui ont lieu dans les trois cas précédemment cités.

Avec la résine cationique (colonne CS12, échangeuse de cations) : si la phase stationnaire comporte par exemple le groupement sulfonate, la phase mobile utilisée sera préalablement rendue acide par apport d'HCl. La présence d'un électrolyte M^+ dans l'éluant modifiera l'équilibre au niveau des sites échangeables:



La résine anionique (colonne AS12A, échangeuse d'anions): de manière tout à fait semblable, si la colonne contient un matériau basique de type ammonium, la phase mobile sera constituée par exemple d'hydrogénéocarbonate de sodium. Un électrolyte A^- introduit dans l'éluant donnera lieu à l'équilibre suivant :



La résine à groupements sulfonates (colonne ICE-AS1, spécifique acides faibles) : cette colonne n'est pas utilisée comme le prévoit le fabricant. L'éluant utilisé est une solution de mannitol 0.1M, sans passage par le suppresseur. L'affinité du bore pour le mannitol est plus grande que pour la résine et le bore est donc progressivement élué et détecté par la cellule conductimétrique.

c) Les phases stationnaires

Ce sont principalement des matériaux de type polymères sous forme de petites billes sphériques qui satisfont à des propriétés bien particulières d'hydrophilie, de granulométrie, de résistance mécanique et de bonne tenue aux pH relativement extrêmes. Cette phase stationnaire constitue ce qui est communément appelé la colonne échangeuse d'ions. En sortie de colonne, se sont des ions séparés dans un flot d'éluant qui se dirigent vers le détecteur conductimétrique.

d) La colonne de neutralisation (ou supprimeur chimique à micromembrane) :

Elle a pour fonction de diminuer la conductance de l'éluant pour permettre aux ions de l'échantillon d'être plus facilement détectés après séparation. Seul les ions apportés par l'éluant sont neutralisés. Les groupements fonctionnels du supprimeur chimique sont donc de charges opposées à ceux de la colonne de séparation. Par exemple si un mélange contenant des cations Na^+ et K^+ a été séparé avec une colonne cationique dont la phase mobile est de l'acide chlorhydrique dilué, les ions Na^+ et K^+ sont accompagnés des anions Cl^- dans un milieu contenant HCl , en sortie de colonne. L'électroneutralité du milieu est conservée. Après la colonne séparatrice, les ions traversent la colonne de neutralisation qui contient une résine anionique basique dont l'ion mobile est OH^- . Les ions Cl^- déplacent les ions OH^- . Ceux-ci réagissent à leur tour sur les ions H^+ pour donner de l'eau. Finalement Na^+ Cl^- et K^+ restent en présence en aval de cette seconde colonne. Les ions H^+ auront disparu. Le passage des ions Na^+ et K^+ est alors plus facilement mis en évidence.

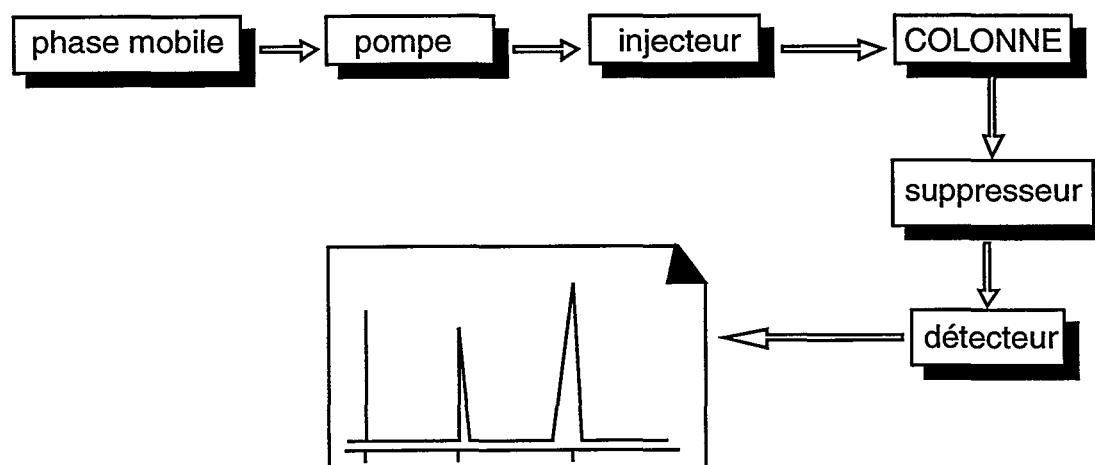
e) Quantification et principe de l'enregistreur-intégrateur

Les méthodes de quantification en chromatographie sont basées sur les aires des pics d'élution mesurées sur le chromatogramme. Il est admis qu'il existe pour chaque pic, une relation linéaire entre son aire et la quantité du composé correspondant dans l'échantillon injecté. Par l'injection préalable d'un volume connu d'une solution de référence (solution standard) de concentration connue, une courbe de calibration est déterminée pour des solutions standards (Fig.1.1). Ensuite, un même volume de l'échantillon est injecté, sans changer aucune des conditions d'analyse. Il y a proportionnalité entre les aires (qui dépendent des volumes injectés) et les concentrations :

$$C_{\text{éch}} = C_{\text{std}} * (A_{\text{éch}}/A_{\text{std}})$$

La précision de cette mesure exige que les concentrations des solutions de référence et de l'échantillon soient du même ordre de grandeur. De plus, il faut une excellente reproductibilité des volumes injectés, ce qui est réalisé avec les boucles d'injections (25 ou 100 μl).

Schéma du principe de fonctionnement :



Selon le type d'analyse désiré, il y a donc trois choix à faire outre celui de la résine spécifique échangeuse d'ions : ceux de l'éluant, du régénérant et de la boucle d'injection. Le tableau qui suit (Tableau 2.1), récapitule les différentes associations possibles utilisées pour les mesures.

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des procédures d'analyses par chromatographie ionique.

	Eluant	Régénérant	Boucle	Paramètres	Standards
Bore colonne ICE-AS1 sans supprimeur	eau+mannitol 0.1M	rien	100µl	Débit: 1ml/min P.lim=1500psi P.usuelle=900 sensibilité=1µS conduct.usuelle: 900nS à 1.4µS PT=seuil de détection=2000	B=0.010mg/l B=0.025mg/l B=0.1mg/l
Anions colonne AS10 avec supprimeur anionique	2.7mM Na ₂ CO ₃ + 0.3mM NaHCO ₃ <u>Eluant conc. 25 fois:</u> pour les stand. et les éch.	50mM H ₂ SO ₄ pression=10psi	25µl	Débit: 1ml/min P.lim=2000psi P.usuelle=1600 sensibilité=1µS conduct.usuelle: 15µS à 17µS éluant conc. dans chaque éch. PT=5000	F=0.25mg/l Cl=0.5mg/l Br=1mg/l NO ₃ =1mg/l HPO ₄ =2mg/l SO ₄ =2mg/l + éluant conc.

Cations	80ml HCl 1N dans 2li. + 12mM DAP	100mM TBAOH (i.e. 130ml/2li.) pression=15psi	25µl	Débit: 1ml/min P.lim=2000psi P.usuelle=1300 sensibilité=3µS conduct.usuelle= 10 à 15µS	Na=0.5mg/l K=1mg/l Mg=0.5mg/l Ca=2mg/l + éluant conc.
Colonne CS12 avec suppresseur cationique	<u>Eluant concentré 25 fois</u> <i>Pour les alcalins: 80ml HCl 1N dans 2li. + 4mM DAP</i> <u>Eluant conc. 25 fois</u>	<i>Pour les alcalins pression=10psi</i>		éluant conc. dans chaque éch. PT=1000	(possibilité de faire le Sr et Li) Li: sensi.=10µS std=0.25mg/l DAP=4mM

Après plusieurs centaines d'échantillons d'eaux naturelles mesurés en utilisant chacune des trois colonnes citées dans le tableau précédent, les performances de la méthode sur un appareil Dionex 4500i ont pu être estimées (Tableau 2.2). Les très faibles détections limites trouvées pour la plupart des ions analysés (à l'exception du calcium) font de la chromatographie ionique la méthode particulièrement bien adaptée à la détermination des faibles concentrations en anions, cations et bore des échantillons d'eaux naturelles, telles que les pluies et les eaux de rivières. L'erreur relative sur une mesure à la chromatographie est de l'ordre de 10%.

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des performances des mesures effectuées par chromatographie ionique.

	Temps approx. de rétention (min)	Limite de détection atteinte (mg/l)	Concentration du standard (mg/l)	Erreur relative sur une mesure de standard (%)
B	7.3	0.001	0.01 0.025 0.1	12.07 4.11 4.49
Fl	2.0	0.002	0.25	5.54
Cl	3.4	non déterminé	0.5	18.02
Br	6.9	0.001	1	14
NO3	8.1	0.010	1	9.85
HPO4	9.5	0.002	2	9.66
SO4	11.2	non déterminé	2	9.65
Na	1.9	0.010	0.5	11.76
K	2.2	non déterminé	1	8.03
Mg	3.2	0.008	0.5	10.82
Ca	5.2	>0.079	2	3.91

Les différentes eaux du laboratoire, distillée, bidistillée et usuelle du robinet, ont en outre été testées par chromatographie afin de déterminer celle qui présente le moins de risque de pollution lors de lavages (vaisselle, lessivage d'argile...). Le tableau 2.3 récapitule les résultats obtenus. L'eau distillée de type Elga est donc celle retenue pour la chimie du bore. Bien que les avantages de cette méthode soient indiscutables, il existe un inconvénient majeur qui est celui du pH des solutions à analyser.

Tableau 2.3: Analyses des concentrations en bore de différentes eaux du laboratoire et d'une solution d'alcool.

solution	concentration en bore (mg/l)
eau du robinet à Vandoeuvre	0.057
eau distillée (filtre+résine)	0.001
eau distillée:	
Elga, charbon + résine + lampe UV	<0.001
alcool	0.073

Tant que l'analyse porte sur des solutions naturelles, il n'y a aucun problème, les pH étant compris entre 6.5 et 8.5, mais lors des expériences d'adsorption/désorption de bore sur des argiles, les solutions résiduelles avaient quelques fois des pH trop extrêmes pour avoir une lecture juste du chromatogramme, en particulier avec des chevauchements et des interférences de pics dûs à une acidité ou basicité trop prononcée.

Tableau 2.4 : Intérêt du choix de l'analyse par chromatographie ionique.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - nécessite un petit volume d'échantillon (25 à 100µl par injection) - temps d'analyse raisonnable (10 à 15min) - donne les concentrations de plusieurs ions en une injection - bonne reproductibilité des mesures 	<ul style="list-style-type: none"> - on ne peut pas analyser de solutions ayant des pH extrêmes (pollution de la colonne) - aucune suspension, ni aucun colloïde ne doivent être injectés dans la machine - lenteur de stabilisation de la conductivité de la machine en début de manipulation

f) Bilan pour le cas du bore

Les très faibles teneurs en bore des eaux de pluies sont mesurées par chromatographie ionique (appareil Dionex 4500i, dont le principe a été expliqué antérieurement), avec une colonne spécifique ICE AS1. L'acquisition d'un spectre dure 15 minutes et les spectres ou chromatogrammes restent parfaitement lisibles pour des solutions naturelles, malgré l'abondance d'autres formes ioniques dans certaines d'entre elles (Fig.2.2).

La détection limite est de l'ordre de 1 à 3 ppb de bore (Fig.2.1, la détection limite correspond graphiquement à la valeur mesurée pour une $[B]=0$ mg/l, i.e. 3 ppb dans ce cas là) et l'erreur relative commise sur une mesure de l'ordre de 10% (Fig.2.3). Lors de séries d'analyses, après calibration, un standard (i.e. "standard externe") est intercalé tous les cinq échantillons pour vérifier la calibration initiale. Ainsi sur plusieurs séances d'analyses, la Fig.2.3 montre la reproductibilité des deux standards les plus fréquemment utilisés. Après le passage d'échantillons très chargés, un nettoyage à l'eau bidistillée est conventionnellement effectué jusqu'à obtention d'un blanc correct et avant de repasser un standard externe.

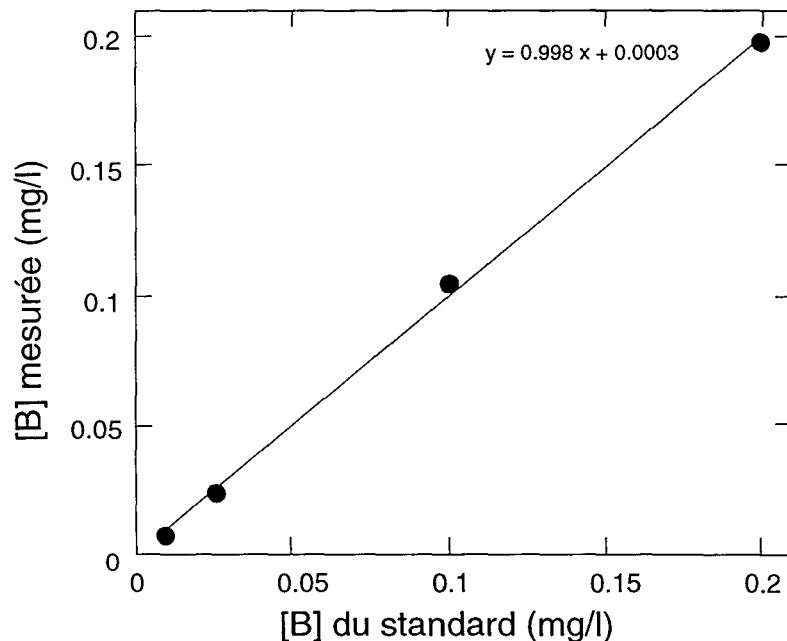


Fig.2.1: Courbe de calibration par chromatographie ionique pour 5 standards de bore variant en concentration entre 10 et 200 $\mu\text{g/l}$.

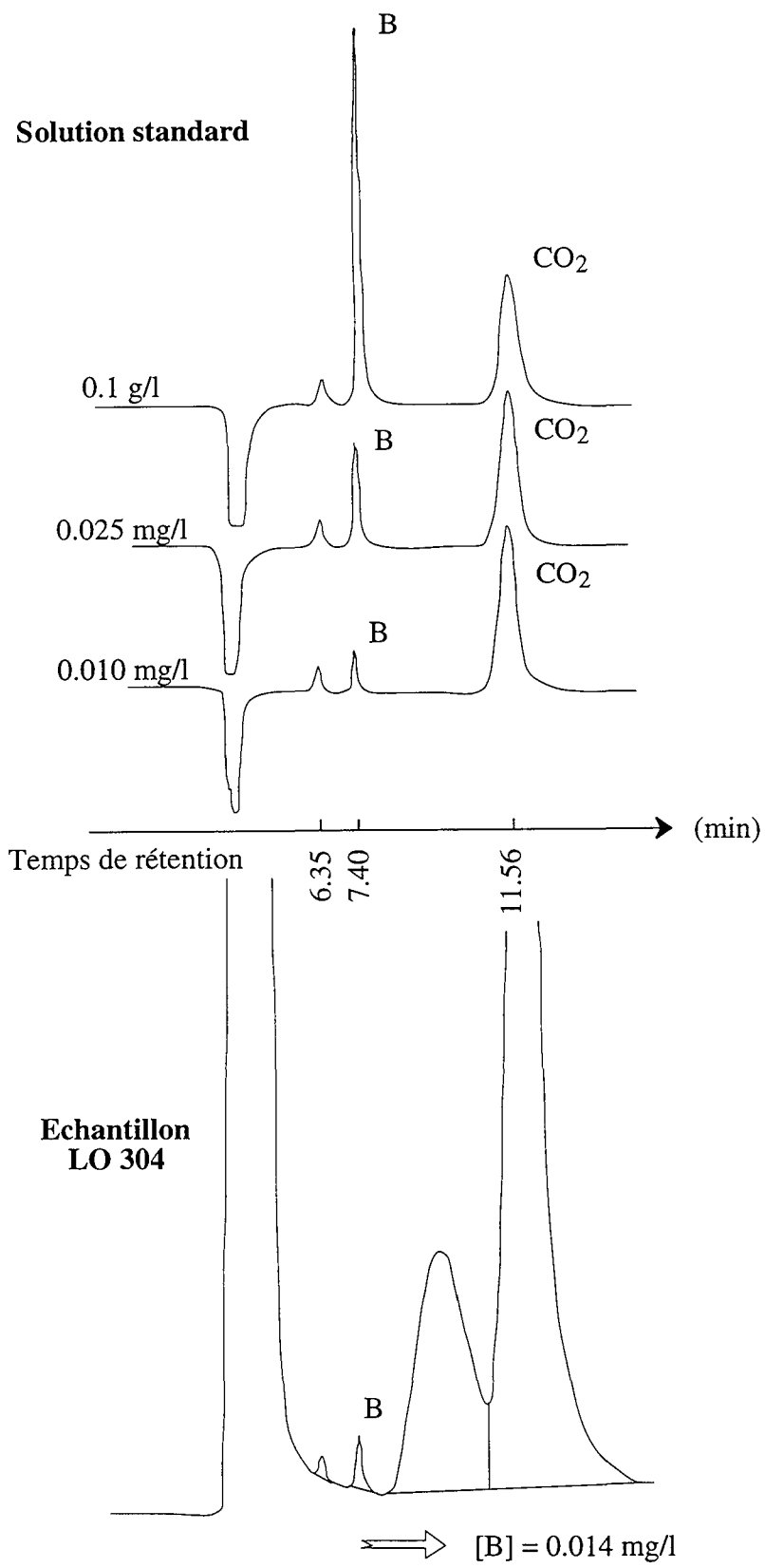


Fig.2.2 : Chromatogrammes de trois solutions standards (0.1, 0.025 et 0.010 mg/l) ainsi qu'un exemple de spectre pour un échantillon naturel d'une rivière himalayenne, LO304.

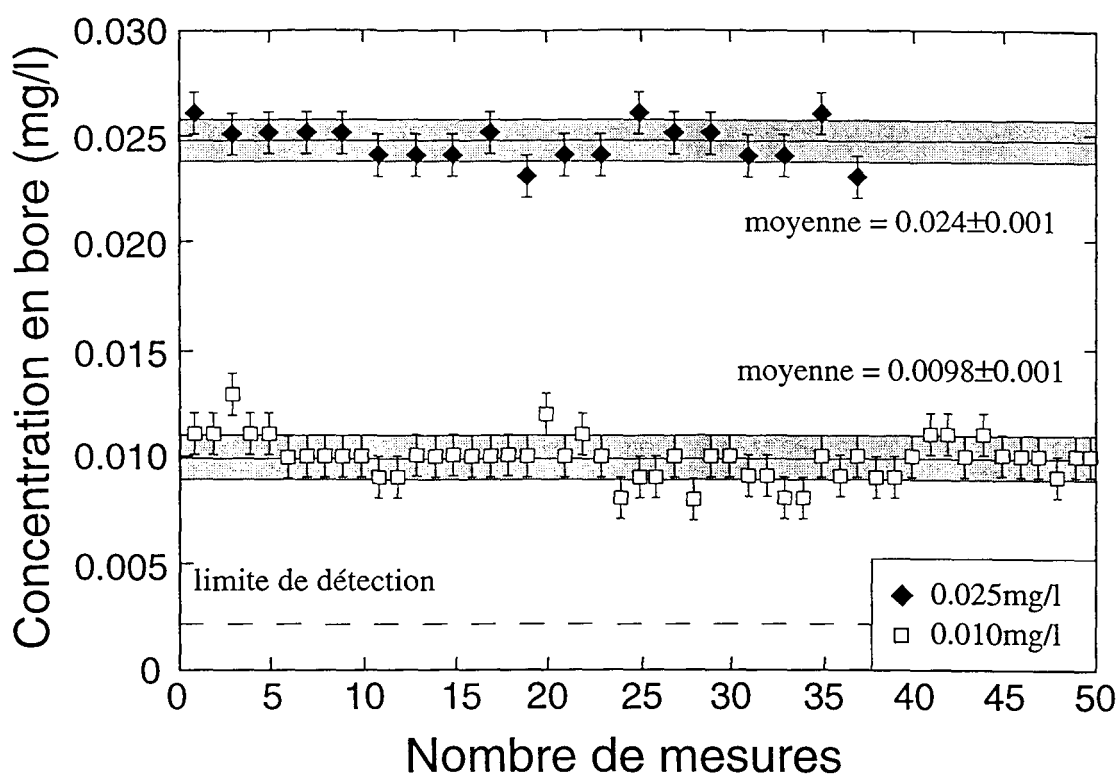


Fig.2.3 : Reproductibilité des mesures de deux standards de bore par chromatographie ionique sur plusieurs séances (\pm écart-type).

2.1.2) Dans les phases solides

a) La colorimétrie : application aux lichens

L'analyse du bore dans les lichens se fait par colorimétrie (ou spectrophotométrie d'absorption moléculaire) suivant le protocole légèrement modifié, au carmin 40 décrit par Kiss (1988). Une calcination préalable des échantillons de lichens en présence de chaux est nécessaire, pour conserver un pH basique et éviter ainsi toute volatilisation du bore et pour éliminer toute la matière organique qui pourrait en se réduisant, endommager les creusets en platine utilisés dans la suite du mode opératoire. Il est important de noter que la montée en température lors de la fusion au four, doit se faire progressivement par paliers pour ensuite seulement rajouter le NaKCO_3 et suivre le protocole de Kiss (Kiss E., 1988). La séparation sur colonne (amberlite IRA-743) s'effectue normalement si ce n'est que l'ajout de 0.25ml d'une solution de mannitol à 0.1% est largement suffisant et interfère moins sur l'affinité du carmin 40 pour le bore ce qui permet une meilleure sensibilité du spectrophotomètre (Marin L., comm.pers.).

La spectrophotométrie est basée sur le principe d'absorption de la lumière par un composé coloré. Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse une solution, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré, selon la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.c$

où A est l'absorbance définie par $\log(\text{intensité du faisceau entrant dans la cuve}/\text{intensité du faisceau sortant de la cuve})$, ϵ est le coefficient d'extinction spécifique, en $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, c est la concentration de la solution exprimée en g/l et l est l'épaisseur de la cuve contenant la solution traversée par le faisceau de lumière monochromatique ($\lambda=600\text{nm}$ pour l'analyse du bore). Les solutions à doser sont incolores et pour analyser le bore par spectrophotométrie, il est nécessaire de former une solution colorée par un complexe rouge qui est obtenu au bout de 45 minutes après ajout du carmin 40.

L'appareil utilisé est le spectrophotomètre monochromatique Beckman DU62. Il est équipé pour des analyses dans les longueurs d'onde du visible (≈ 400 à 800 nm). Les cuves à base carrée utilisées sont en silice et ont une largeur de 1cm et une contenance de 0.5ml. Tout le matériel utilisé est en polyéthylène ou en Téflon. L'absorbance des solutions est mesurée à la longueur d'onde $\lambda=600$ nm. La concentration est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage, élaborée à partir d'acide borique (Fig.2.4). La détection limite de cette méthode est de l'ordre de 0.5 ppm de bore et la reproductibilité de la mesure de l'ordre de 3%.

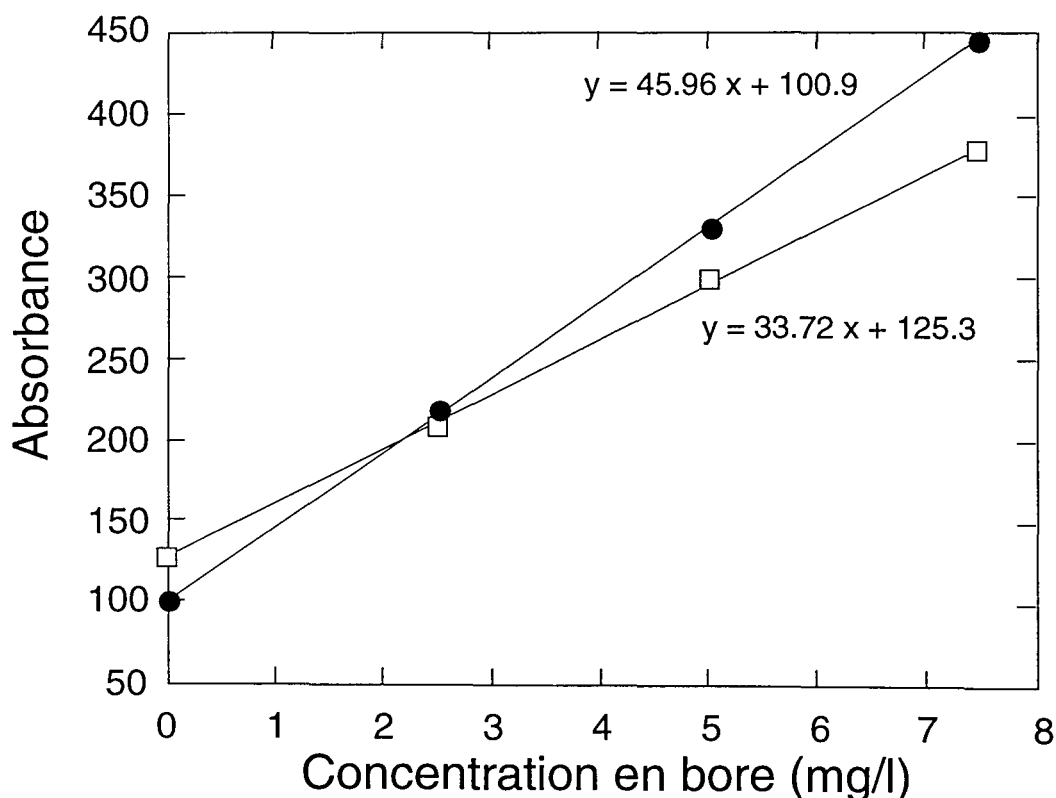


Fig.2.4 : Exemple de courbes de calibration pour des standards de bore par colorimétrie lors de deux séances d'analyses.

2.2) Les analyses de composition isotopique en bore

Les mesures isotopiques sur les roches, les argiles et sur les eaux (pour les isotopes du bore) se font à la sonde Cameca ims 3f au CRPG de Nancy.

2.2.1) La microsonde ionique Cameca ims 3f

a) Description de l'analyseur ims 3f

Le principe du SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) consiste à analyser les ions créés lors du bombardement d'une cible par un faisceau d'ions primaires (oxygène négatif dans notre cas), dont l'énergie varie de quelques kV à 15kV. La source d'ions primaires est constituée d'un duoplasmatron avec cathode, anode et d'une électrode intermédiaire, ainsi que d'un ensemble d'optique électrostatique. Le duoplasmatron est le générateur d'ions primaires positifs et négatifs. La polarité des ions utilisés pour l'analyse est déterminée par la position du plasma vis à vis de l'axe optique du faisceau primaire (en effet les ions positifs occupent le centre du plasma et les ions négatif la périphérie). Aussi, l'un ou l'autre type d'ion peut être extrait en déplaçant ce plasma. Elle est aussi déterminée par la polarité de la tension d'accélération. L'optique électrostatique comprend (1) deux ensembles de déviateurs et lentilles permettant de régler l'intensité du faisceau primaire, (2) des diaphragmes qui limitent l'ouverture du faisceau selon le diamètre de sonde désiré, (3) un stigmatiseur, (4) un double déviateur permettant à la fois d'aligner le faisceau, d'obtenir un balayage de ce faisceau et de dévier le faisceau vers une cage de Faraday afin de mesurer l'intensité du courant primaire, et (5) une lentille électrostatique L_3 permettant de focaliser le faisceau sur l'échantillon (Fig.2.5).

Lors du bombardement de l'échantillon, plusieurs types particules sont créées (atomes neutres, électrons, photons, atomes et ions primaires rétrodiffusés), mais elles ne sont pas analysées en SIMS. Le bombardement et la création d'ions secondaires sont schématisés sur la figure 2.6 dans le cas de la sonde Cameca ims 3f, où l'angle d'incidence du faisceau primaire est de 45° . Des atomes des six premières couches atomiques peuvent être éjectées, pour peu que l'énergie initiale (celle des ions primaires), transmise par les particules incidentes lors des chocs successifs, soit suffisante. Différents mécanismes ont été proposés pour rendre compte, dans des cas d'école, de l'émissivité des ions (e.g. les modèles de rupture de liaison ou d'émission par effet Auger).

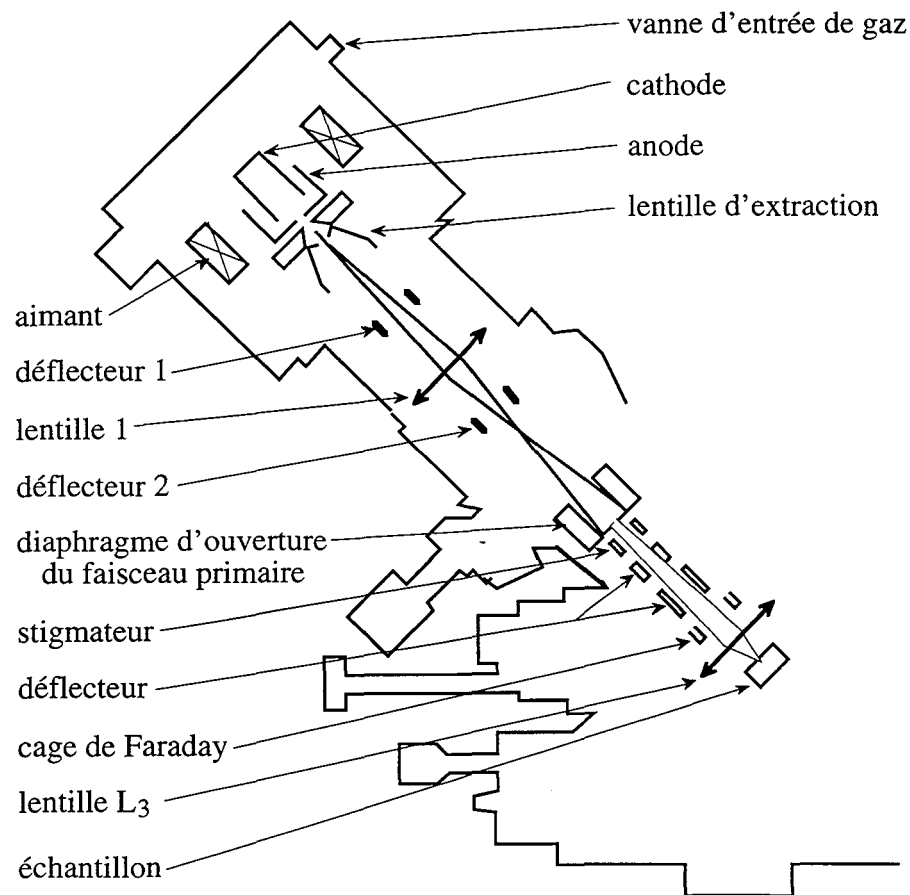


Fig.2.5 : Schéma du duoplasmatron et de l'optique primaire (modifié d'après un document Caméca)

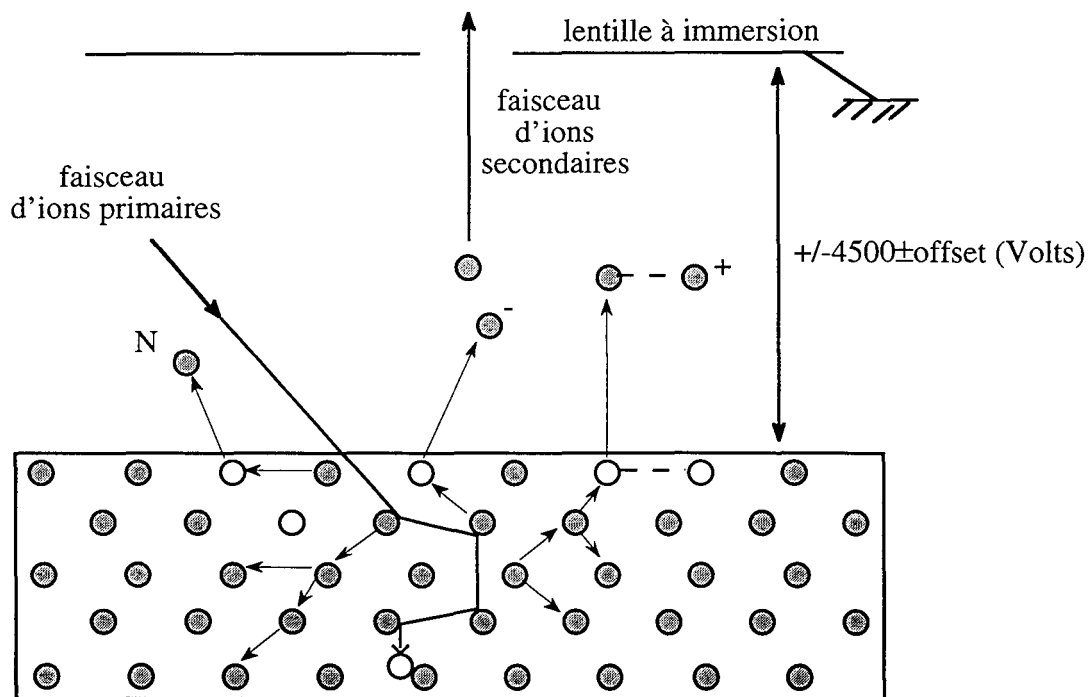


Fig.2.6: Les atomes et les molécules sont arrachés de la surface de l'échantillon par des collisions en cascade. Les ions se forment par rupture de liaisons ou pendant la traversée des couches de surface de l'échantillon (modifié d'après Hinton, 1995).

Après éjection de la cible, les ions secondaires sont accélérés entre la cible et la lentille à immersion par la tension objet ($\pm 4500 \pm 120$ Volts, selon les ions secondaires voulus, positifs ou négatifs). L'énergie d'un ion secondaire est la somme de l'énergie électrostatique (4500 eV) et de l'énergie cinétique acquise lors de l'extraction (de l'ordre de quelques centaines d'eV). Il n'y a pas d'ions secondaires avec des énergies < 4500 eV, car ces derniers ont des énergies d'extraction négatives et restent dans l'échantillon. Les molécules interférentielles et les ions éjectés directement de la surface de l'échantillon (susceptible d'être polluée par l'air pour les éléments les plus volatils comme l'H et le B) sont émis avec une énergie moindre que les ions monoatomiques de même masse sortant de la profondeur saine de l'échantillon. Les émissions des ions secondaires se produisent avec une dispersion en énergie qui est une cause potentielle d'erreur. Elle est corrigée plus tard de la même manière que des aberrations optiques sont traitées par des jeux de lentilles, de diaphragmes et de fentes.

La durée de l'ensemble du processus d'émission d'un ion secondaire est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-14} seconde, tandis que le courant primaire est tel qu'environ un ion arrive sur l'échantillon toutes les 10^{-7} à 10^{-10} secondes. Par conséquent, l'émission d'un ion est terminée bien avant qu'un autre ion primaire n'arrive sur l'échantillon (Shimizu N. & Hart S.R., 1982). Les intensités du courant primaire sont donc trop faibles pour que les émissivités des ions varient considérablement avec elles. Parfois l'échantillon est soumis à une tension d'accélération plus faible que 4500 V (e.g. offset de -60V), afin de se placer sur un point de la courbe des distributions en énergie où, pour une même masse, les ions ayant les moins fortes énergies soient filtrés.

En conclusion, les contraintes apportées par l'émission ionique secondaire sont les suivantes:

- accepter les ions secondaires avec de grandes énergies latérales et avec de grandes différences d'énergie, pour optimiser la sensibilité de l'analyse (rôle du diaphragme de contraste),
- à l'inverse, pour éliminer ou diminuer les interférences entre des ions de masses et d'énergie différentes, filtrer en énergie ou utiliser des réglages de haute résolution de masse,
- enfin la composition des échantillons (effets de matrice) gouverne la répartition en énergie des ions secondaires ainsi que les fractionnements chimiques et isotopiques instrumentaux. Donc toute analyse requiert l'analyse préalable de standards de manière à pouvoir calibrer empiriquement ce type de fractionnements instrumentaux.

b) Trajet des ions et traitement du signal

Afin d'optimiser la reproductibilité et la fiabilité des mesures par l'analyseur ionique Cameca ims 3f, celui-ci est pourvu d'un système de traitement optique du signal

qui lui confère la qualité de microscope ionique. En produisant des images de la distribution des ions sur un plan focal (plan cross-over), on peut visualiser et stabiliser le faisceau d'ions secondaires. Cette dualité microscope-analyseur requiert trois plans de focalisation : en image, en énergie et en masse, assurés respectivement par l'optique de transfert (précédant la partie analytique de la sonde), le secteur électrostatique et le secteur magnétique. Deux plans optiques différents peuvent être distingués :

- le plan image (plan virtuel sur Fig.2.7) dans lequel la position initiale dans l'échantillon lors de leur émission et non pas de leur énergie initiale;
- le plan cross-over (plan virtuel sur Fig.2.7) dans lequel la position des ions ne dépend que de leur énergie initiale lors de leur extraction et non pas de leur position initiale dans l'échantillon.

Une résolution latérale dans un plan image de $1\mu\text{m}$ peut être atteinte grâce à l'optique de transfert, qui permet surtout de focaliser le maximum d'ions du faisceau secondaire à l'entrée du spectromètre de manière à optimiser la sensibilité de la mesure.

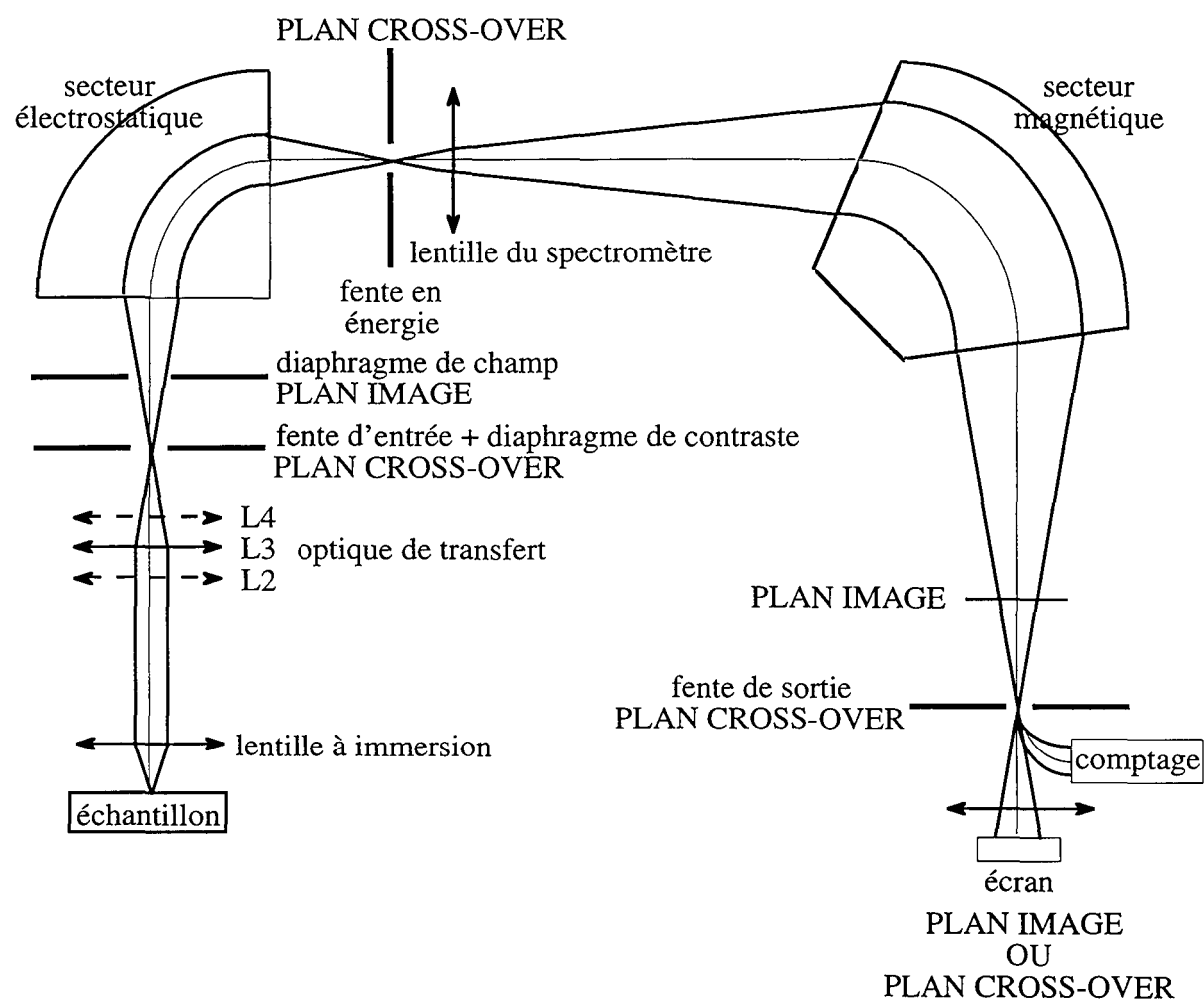


Fig.2.7: Schéma d'ensemble de la microsonde Caméca ims 3f, situant les différents plans optiques, les lentilles et les secteurs analytiques (électrostatique et magnétique).

Comme le montre la Fig.2.7, les fentes d'entrée et de sortie des secteurs électrostatique et magnétique sont situées dans des plans cross-over, ainsi que le diaphragme de contraste qui, en délimitant la taille du cross-over (20, 60, 150, 400 μ m), sert à éliminer les ions secondaires ayant des énergies latérales trop importantes. Par contre, le diaphragme de champ qui sert à déterminer avec l'optique de transfert, la taille de la zone analysée, est situé dans un plan image. Enfin, un plan cross-over ou un plan image peuvent être focalisés sur l'écran fluorescent par le jeu des lentilles de projection, ce qui permet les réglages des paramètres instrumentaux avant chaque mesure. Le système de comptage se trouve dans un plan cross-over.

La partie dite secondaire de la sonde comporte un spectromètre à double focalisation, en énergie par le secteur électrostatique, et en masse par le secteur magnétique. Le rôle primordial du secteur électrostatique est de discriminer les différentes sortes d'ions en fonction de leur énergie, afin qu'il n'y ait qu'une seule énergie qui entre dans l'aimant, et afin de supprimer les interférences entre ions moléculaires et monoatomiques. Le secteur électrostatique va donc disperser les ions de même masse selon leur énergie initiale. La fente en énergie va sélectionner une bande en énergie, à la fois en largeur (fermeture de la fente) et en valeur (position de la fente). La figure 2.9 montre que les ions moléculaires (ou pluri-atomiques) ont une distribution en énergie beaucoup plus étroite que les ions monoatomiques. Grâce au secteur électrostatique, les ions moléculaires et les ions ayant quittés l'échantillon avec une énergie axiale trop importante sont éliminés, d'où une meilleure résolution latérale de l'image. Les ions sont ensuite triés en masse par le secteur magnétique, ainsi des ions ayant des masses légèrement différentes à l'entrée du secteur magnétique seront focalisés en deux points distincts en sortie de secteur, alors que des ions de même masse mais ayant des énergies initiales différentes sont quand même focalisés à la sortie du champ magnétique en un seul point. C'est le principe de base de la double focalisation. L'association de ces deux systèmes focalisateurs permet d'atteindre des résolutions en masse ($M/\Delta M$) supérieures à 10000.

Le secteur électrostatique, compris entre la fente d'entrée et la fente en énergie, est constitué de deux plaques hémisphériques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Les ions sont déviés selon une trajectoire dont le rayon moyen est donné par la relation $R=2V_{ac}/E$, où V_{ac} est la tension d'accélération et E la tension entre les deux plaques du secteur (fig du principe du secteur électrostatique). La trajectoire d'un ion dans le secteur électrostatique dépend dans uniquement de son énergie initiale. Plus l'énergie initiale d'une particule est forte, plus le rayon R de sa trajectoire est grand car E est constant (Fig.2.8).

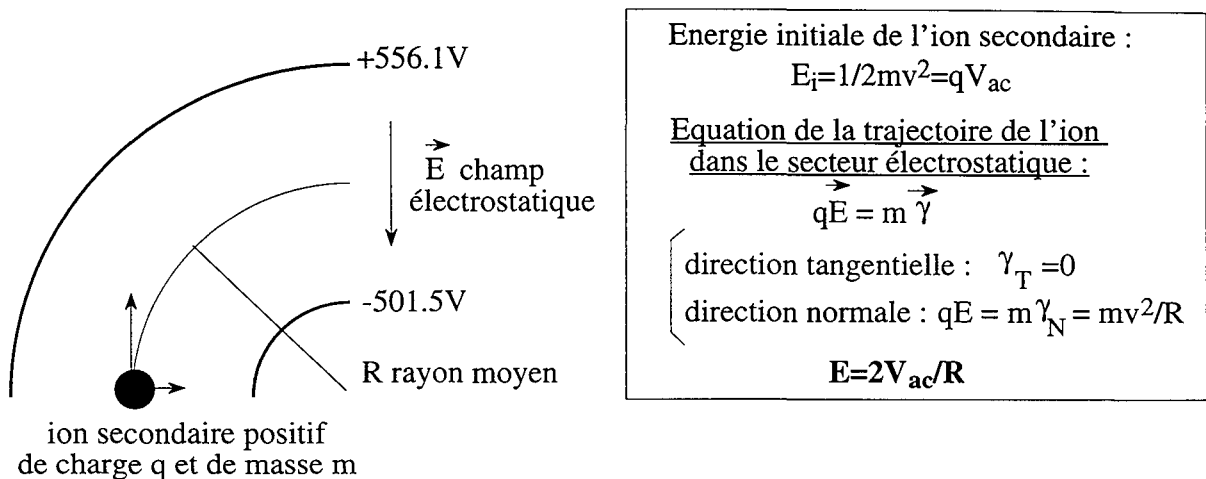


Fig.2.8 : Trajet des ions secondaires dans le secteur électrostatique.

Entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique, se situe la fente en énergie qui permet de sélectionner une gamme d'énergie, à la fois en largeur (fermeture de la fente) et en intensité (alignement de la fente). Cette propriété peut être utilisée pour éliminer, avant qu'elle n'entre dans le secteur magnétique, une bonne partie des molécules interférentielles et des ions monoatomiques de surface pour ne laisser passer que les ions monoatomiques provenant de la profondeur des échantillons, puisque ces deux types d'ions ont des distributions en énergie différentes (Fig.2.9). Les ions pénètrent ensuite dans le secteur magnétique qui permet l'analyse de masse variant de 1 à 500uma. L'équation de la trajectoire des ions dans le secteur magnétique est donnée dans la figure 2.10. Le rayon de la trajectoire des ions dépend uniquement de leur énergie initiale (V_{ac}), de leur masse et de leur charge (Fig.2.10) :

- pour une même énergie, le rayon dépend du rapport masse/charge,
- pour une même masse, le rayon dépend de l'énergie des ions et c'est pourquoi il faut filtrer en énergie avant d'analyser en masse.

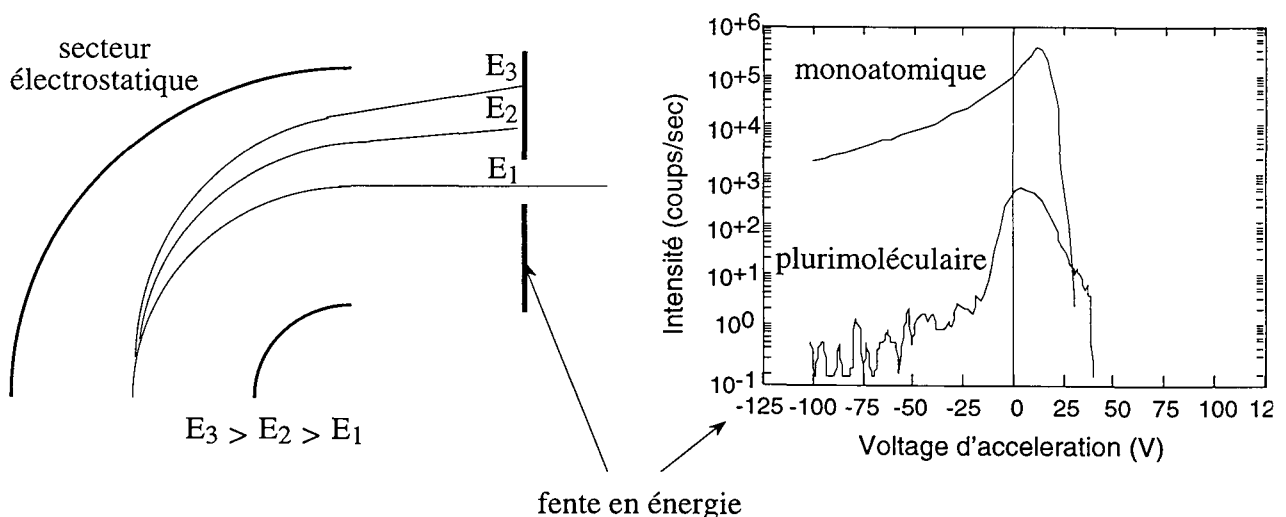


Fig.2.9 : Schéma du principe du filtrage en énergie.

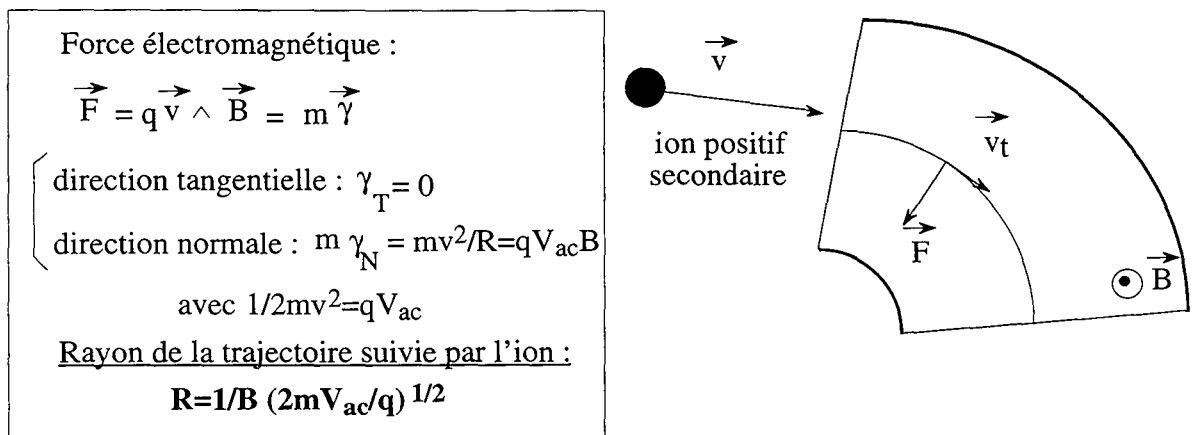


Fig.2.10 : trajectoire des ions secondaires dans le secteur électromagnétique.

La propriété de focalisation du champ magnétique est liée à sa forme. Pour des raisons de fabrication, cette forme n'est pas parfaite, la dispersion en énergie (et en angles d'émission) des ions secondaires est amplifiée lors de la focalisation du faisceau dans le champ magnétique. A la sortie du champ magnétique, il y aura donc des aberrations dans les deux directions (verticale et horizontale). Cela se traduira par un halo d'aberrations autour du cross-over. Pour réduire ces aberrations, il existe différents moyens, dont l'alignement parfait de l'optique secondaire, l'utilisation d'un petit diaphragme de contraste qui supprime les ions secondaires partis avec des énergies latérales trop importantes et enfin le filtrage en énergie.

La résolution en masse traduit l'écart relatif de masse entre deux ions de masses voisines, par exemple entre ions analysés et ions interférentiels. Ces ions sont mélangés dans le plan cross-over à l'entrée du spectromètre et séparés dans le plan cross-over à la sortie du spectromètre. Ceci est obtenu grâce à l'effet conjugué des secteurs électrostatiques et magnétiques et des fentes d'entrée, en énergie et de sortie (Fig.2.11).

Le pouvoir de résolution de masse est défini par $M/\Delta M$. Il caractérise la distance séparant deux milieux de pics de masses voisines de ΔM (M et $M+\Delta M$). Deux masses seront considérées comme entièrement séparées lorsque la distance entre les deux cross-over (D =distance entre les milieux des deux pics) sera égale à la largeur de la fente de sortie. En pratique, les discriminations de masse sont presque toujours calculées à 10% de la hauteur du pic. De plus, pour des raisons de stabilité du signal, il est toujours préférable que la largeur de l'image de la fente d'entrée représente environ un tiers de la largeur de la fente de sortie, ce qui garantit une transmission constante du faisceau secondaire à travers la fente de sortie, malgré de petites instabilités du champ magnétique.

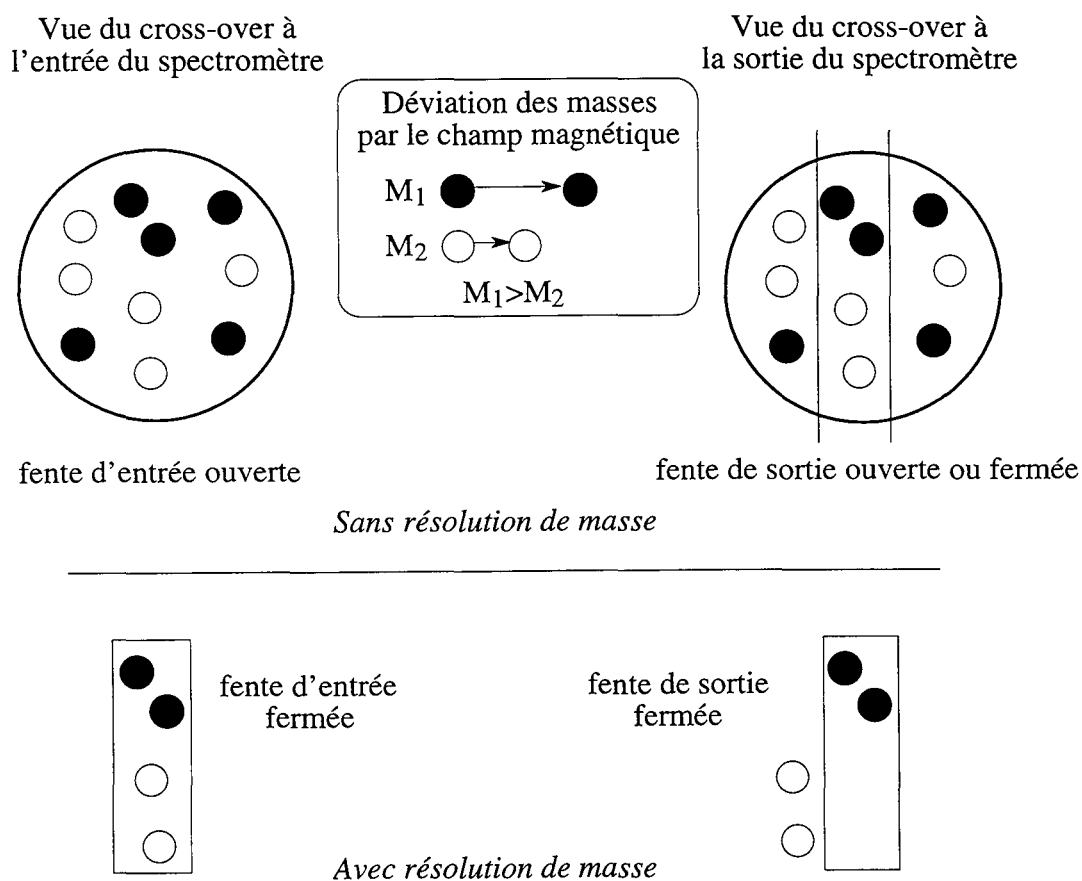


Fig.2.11 : Schéma de principe de la résolution de masse.

c) L'analyse des isotopes du bore par ims 3f

Des ions primaires sont créés dans le duoplasmatron par décharges électriques dans de l'oxygène gazeux. Une partie de ces ions (O_2^-) est extraite du duoplasmatron et accélérée par une tension de +10kV. Le faisceau primaire est dirigé sur l'échantillon, sur lequel il est focalisé, avec un angle de 45° . Des ions secondaires dont les ions B^+ sont arrachés à l'échantillon et accélérés par une tension de 4500V à travers une lentille de transfert qui refocalise le faisceau secondaire, puis après un passage dans la lentille du spectromètre pour refocaliser le faisceau, ils sont triés en masse dans le secteur magnétique. Ils sont ensuite soit projetés sur un écran fluorescent pour donner une image ionique de l'échantillon, soit comptés par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday. Il n'y a pas de réglages spécifiques à l'analyse du bore, le diaphragme de contraste est ouvert au maximum ainsi que le diaphragme de champ. La fente en énergie est centrée et également entièrement ouverte pour les analyses isotopiques alors qu'elle est fermée (avec un offset associé de -60 V) pour les analyses de concentrations de bore. Les mesures de $^{11}B/^{10}B$ se font en 10 blocs de 10 cycles chacun avec un temps de comptage différent, 5 secondes à la masse 10 et 3 secondes à la masse 11. Ceci donne un temps d'analyse total d'environ 24 minutes par point. L'intensité du faisceau primaire est ajustée en fonction de la teneur en bore du dépôt, de manière à produire au moins une centaine de coups par point d'analyse, sur la masse 10.

Le deux problèmes liés à l'analyse du bore sont (1) l'interférence possible des ions ${}^1\text{H}^9\text{Be}^+$ avec les ions ${}^{10}\text{B}^+$ et surtout ${}^{10}\text{BH}^+$ avec ${}^{11}\text{B}^+$, et (2) la stabilité du fractionnement de masse instrumental. Avec une résolution de masse supérieure à 1416 (i.e. $M/\Delta M > 1416$), les pics de ${}^{11}\text{B}^+$ et de ${}^1\text{H}^{10}\text{B}^+$ sont bien différenciés (Fig.2.12) et cela permet aussi de s'affranchir de toutes les autres interférences possibles (notamment ${}^1\text{H}^{10}\text{B}^+$ sur ${}^{11}\text{B}^+$ ou encore ${}^1\text{H}^9\text{Be}^+$ sur ${}^{10}\text{B}^+$...), puisqu'elles ont lieu à des résolutions de masse bien inférieures (respectivement à +962 et +1416). Donc le bon compromis est de travailler à $M/\Delta M \approx 1420$, ce qui est une résolution de masse suffisante et ce qui permet de ne pas perdre trop de transmission.

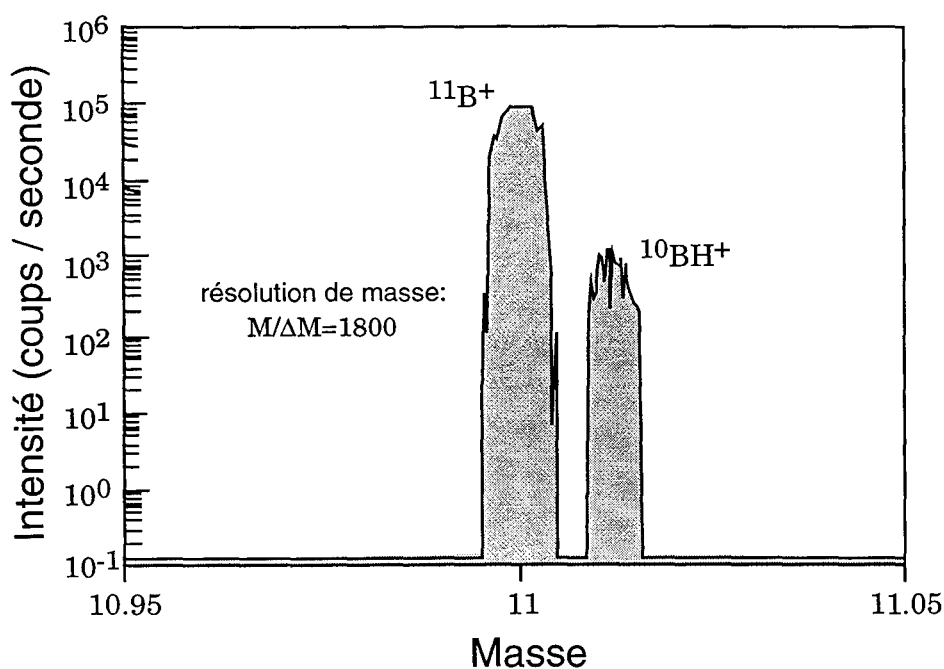


Fig.2.12 : Spectre de haute résolution à la masse 11, effectué sur le verre standard GB₄. Avec la résolution de masse de $M/\Delta M = 1800$, l'interférence principale du ${}^{10}\text{BH}^+$ sur le ${}^{11}\text{B}^+$ est résolue.

En pratique la fente d'entrée du spectromètre est bien moins ouverte que ce qui correspond à une résolution de masse de 1000, car pour avoir un sommet de pic bien plat et un signal le plus stable possible, il est nécessaire de refermer la fente d'entrée de manière à ce qu'elle soit environ 3 fois plus fine que la fente de sortie du spectromètre. Il est clair que la parade à un faible signal n'est pas l'augmentation démesurée de l'intensité du faisceau primaire parce que cela produit une taille de spot plus large, ce qui ajoute des aberrations au faisceau secondaire et rend la mesure isotopique moins précise. Une variante de ces réglages est appliquée pour les mesures de concentration en bore, avec l'application de la technique classique de filtrage en énergie (Chaussidon M. et al., 1997). Cette technique consiste en gardant la même résolution de masse, à fermer la fente en énergie jusqu'à une épaisseur de $\pm 10\text{eV}$ et à appliquer un offset de -60V à l'échantillon.

Ces mesures, qui sont cruciales en tant que paramètre pour interpréter géochimiquement et compléter les mesures des rapports ${}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}$, se font par sonde

ionique plutôt que par chromatographie ionique lorsque le volume de solution à analyser est limitant. Typiquement, des solutions n'atteignant pas le ml en quantité sont mesurées à la sonde qui ne requiert que 100µl de dépôt alors que la chromatographie consomme en moyenne 1ml (car en pratique il est bon de rincer la boucle d'injection et la seringue avec la solution à analyser).

d) Calibration et variation du fractionnement instrumental (α_{inst})

Le fractionnement instrumental est défini comme étant le rapport entre $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ mesuré à la sonde sans correction du fractionnement instrumental et $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ absolu pour un standard donné. Pour les isotopes du bore, les réglages de la sonde sont simples et aisément reproductibles ce qui fait que seuls le vieillissement du multiplicateur d'électrons et les effets de matrices peuvent causer des variations de α_{inst} (McKeegan et al., 1985; Chaussidon M. & Albarède F., 1992; Deloule E. et al., 1992; Hervig R.L. et al., 1992; McKeegan K.D. et al., 1985; Chaussidon & Albarède, 1992; Deloule et al., 1992; Hervig et al., 1992).

Afin de mettre en évidence les effets de matrice, une calibration expérimentale a été testée pour deux types de matrices très différentes (en composition et en structure) : un verre standard synthétique, fait au CRPG (GB₄) et deux solutions évaporées sur plaque de silicium, de l'eau de mer et la solution standard conventionnel de bore NBS951 (Fig.2.13). Ces analyses furent effectuées sur une période de temps d'une semaine, période pendant laquelle le vieillissement du multiplicateur d'électron est considéré comme négligeable (le changement du multiplicateur d'électron à lieu en moyenne deux à trois fois par an).

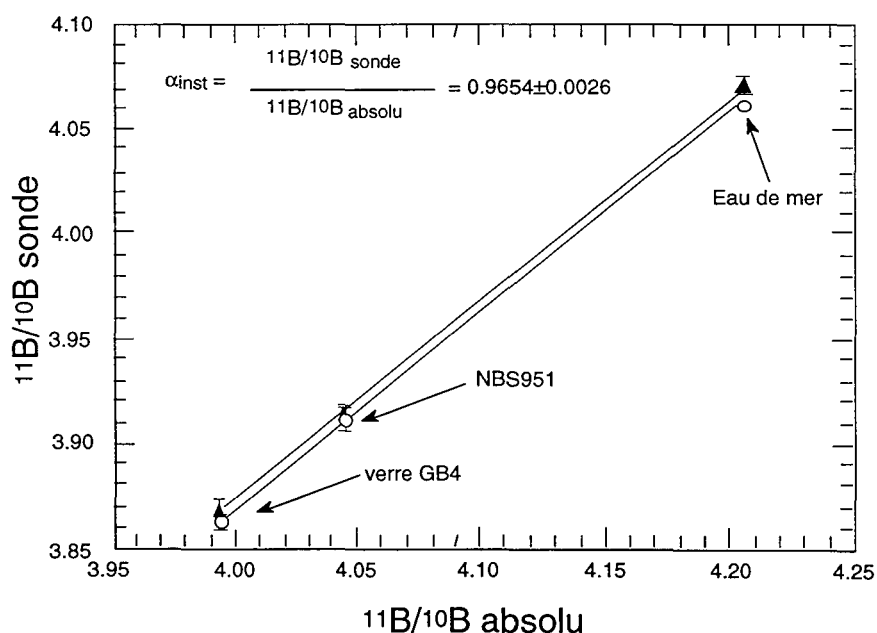


Fig.2.13 : Calibration du fractionnement instrumental (α_{inst}) pour les isotopes du bore lors d'une session d'analyses d'une semaine.

Les résultats de ce test sont présentés dans la Fig.2.13 et montrent, du fait de l'alignement de ces mesures, que l'effet de matrice est très faible et par conséquent négligeable dans le cas de la mesure des isotopes du bore (Chaussidon M. & Albarède F., 1992; Chaussidon M. & Jambon A., 1994). L'absence d'effet de matrice ($\ll 1\%$) permet de corriger du fractionnement instrumental avec une seule valeur qui est obtenue en début de chaque session de mesure, par des mesures répétées sur un standard de verre comme GB₄ par exemple. C'est aussi lors de cette détermination de fractionnement instrumental que les réglages de la sonde sont faits. Ce protocole systématique de début de série de mesures permet également de se rendre compte des variations du α_{inst} en fonction du temps, comme sur la Fig.2.14 sur une période d'une année.

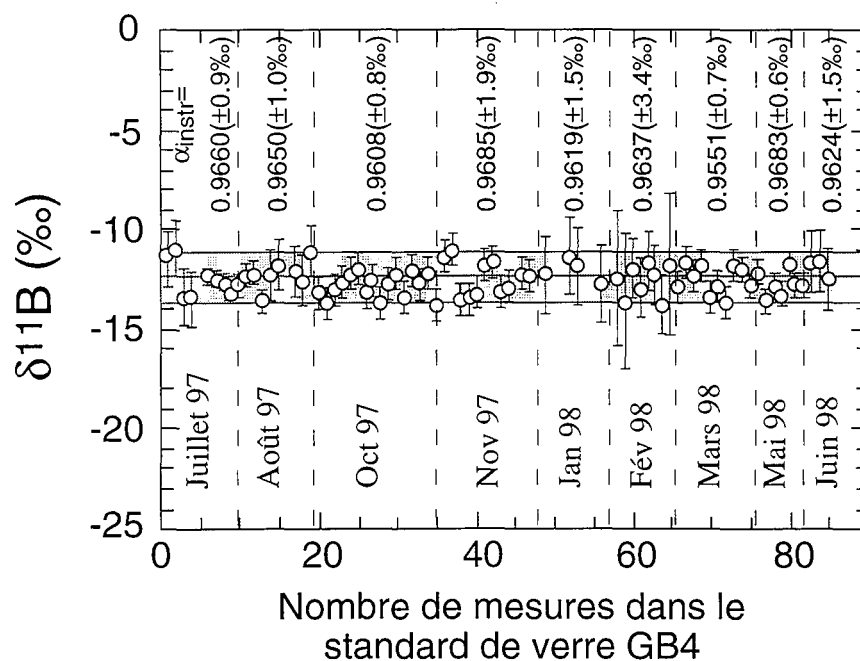


Fig.2.14: Variation du fractionnement instrumental α_{inst} avec le temps, déterminé sur le standard de verre GB₄. Après correction du α_{inst} , les $\delta^{11}B$ mesurés pendant un an, montrent une déviation standard (1σ) de $\pm 1.3\%$ et une erreur (σ/\sqrt{n}) de 0.16% .

2.2.2) Matériaux analysés et résultats en images

Environ 1 μ l d'eau de mer, au préalable débarrasser du bore par passage sur colonne (amberlite 742), est ajouté à chaque dépôt d'eau de rivière pour (1) améliorer la cristallisation du dépôt, et (2) faciliter l'alignement instrumental de la sonde sur la masse du sodium qui émet plus efficacement que le bore. C'est sur les pourtours du dépôt que les analyses sont faites car les cristaux de sels y sont bien développés. Chaque spot d'analyse est effectué en balayage sur un carré de $100 \times 100 \mu m$ afin d'avoir un signal moyen homogénéisé sur une surface donnée et de s'affranchir au maximum des défauts de surfaces (Fig.2.15 à 2.19).

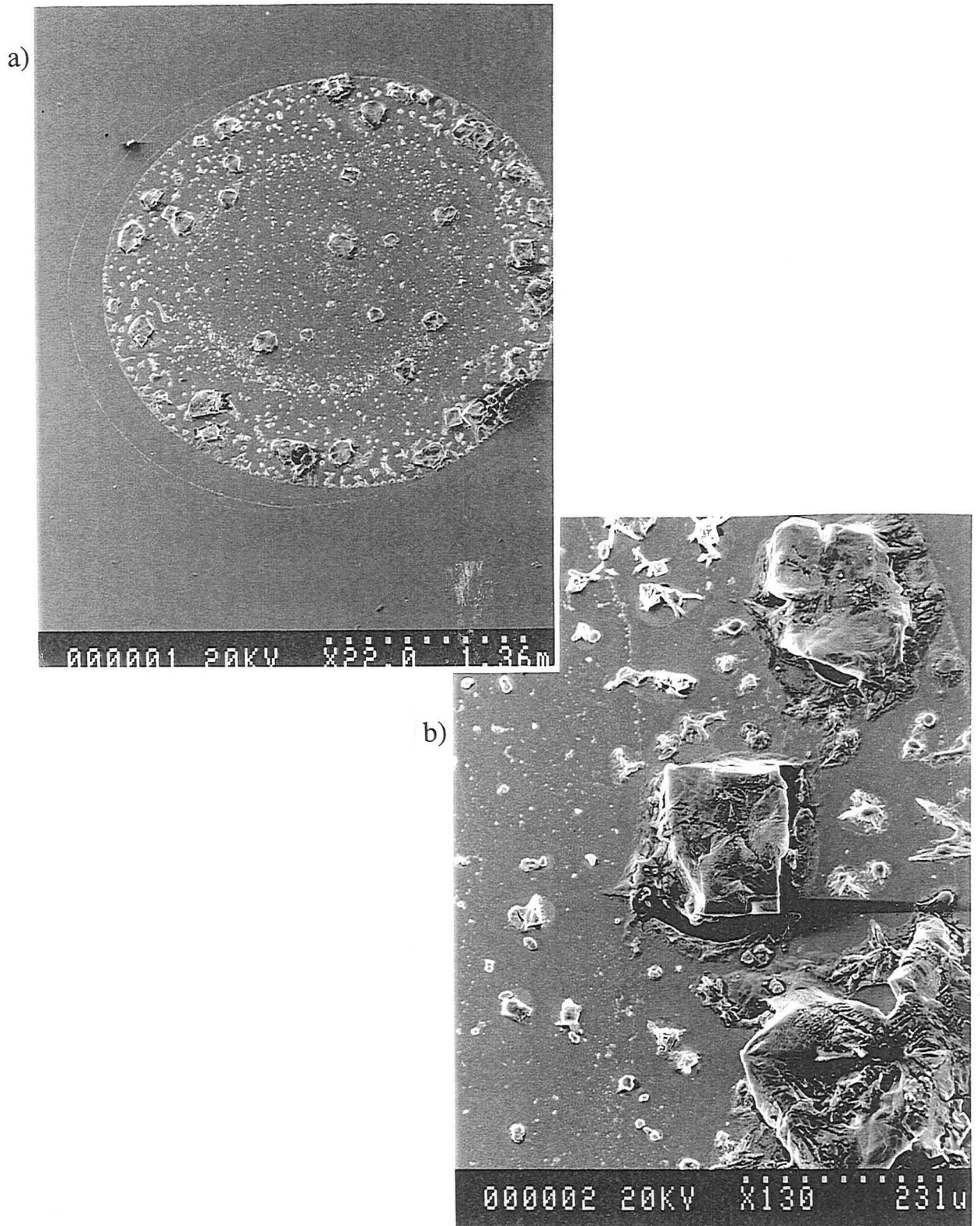


Fig.2.15 : Photographies au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires, d'un dépôt de quelques gouttes d'eau de mer. a) Vue globale du dépôt qui fait environ 3 mm de diamètre et des cristaux de sels qui sont concentrés à la périphérie du dépôt. b) Détail du dépôt précédent, les cristaux cubiques de NaCl sont clairement distinguables et souvent suffisamment gros ($\approx 130\mu\text{m}$ sur cette photo) pour que le cratère, dû au faisceau de la sonde, tienne sur un seul cristal.

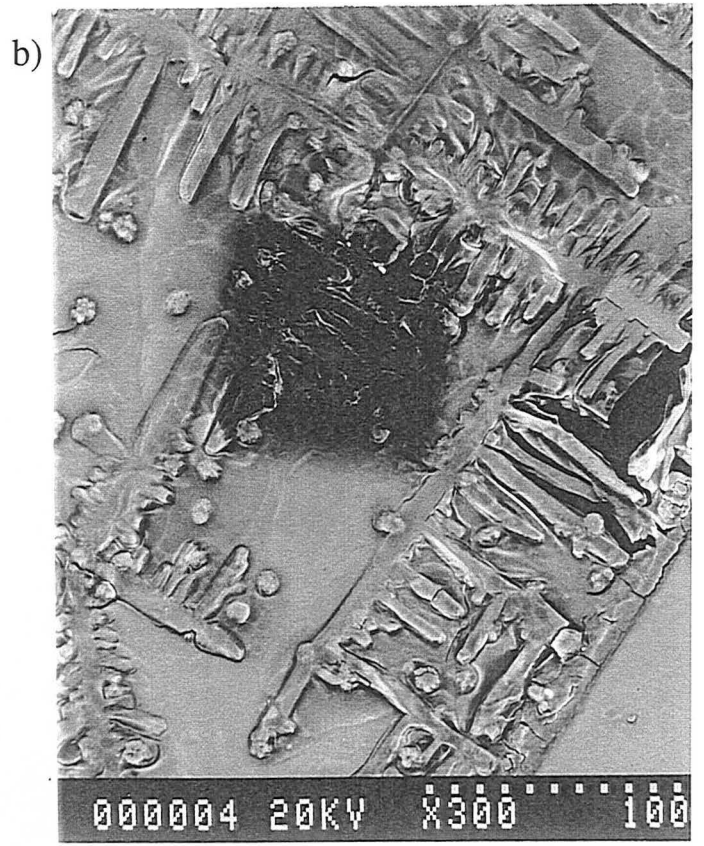
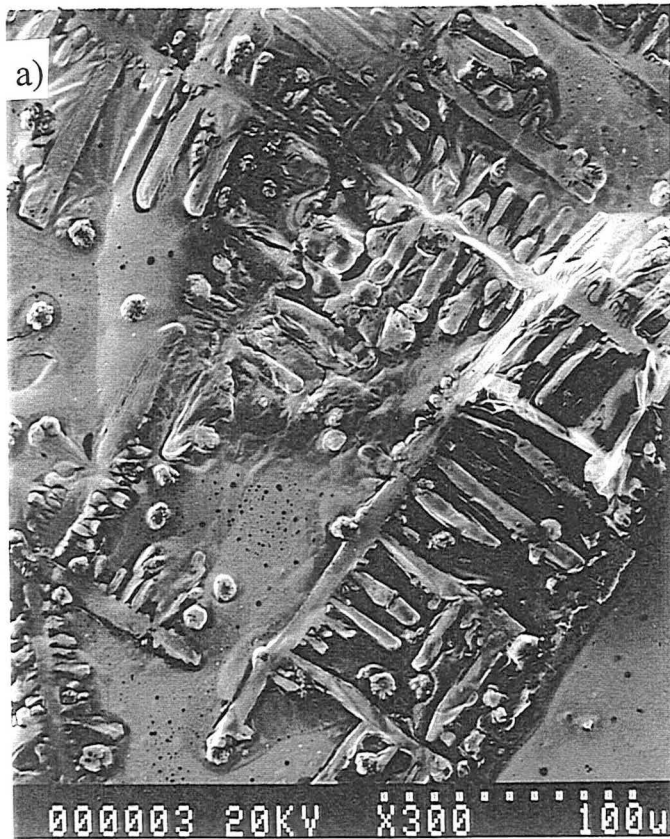


Fig.2.16 : Photographies au MEB du dépôt de l'échantillon MO17 (eau de pluie avec de faibles concentrations en éléments dissous) + ajout de 1 μ l d'eau de mer sans bore. a) Les cristaux de cet échantillon ont des formes dendritiques et aucun cristal cubique n'est visible. Dans ce cas, le μ l d'eau de mer sans bore ajouté sert à augmenter la teneur en sodium de l'échantillon afin de pouvoir plus aisément effectuer l'alignement sur la masse du Na (23) qui est un des éléments qui a une bonne émission. b) Le cratère 100x100 μ m dû à l'impact du faisceau d'oxygène de la sonde est très nettement visible sur l'image en électrons rétrodiffusés. c) et d) Détails des deux photos précédentes.

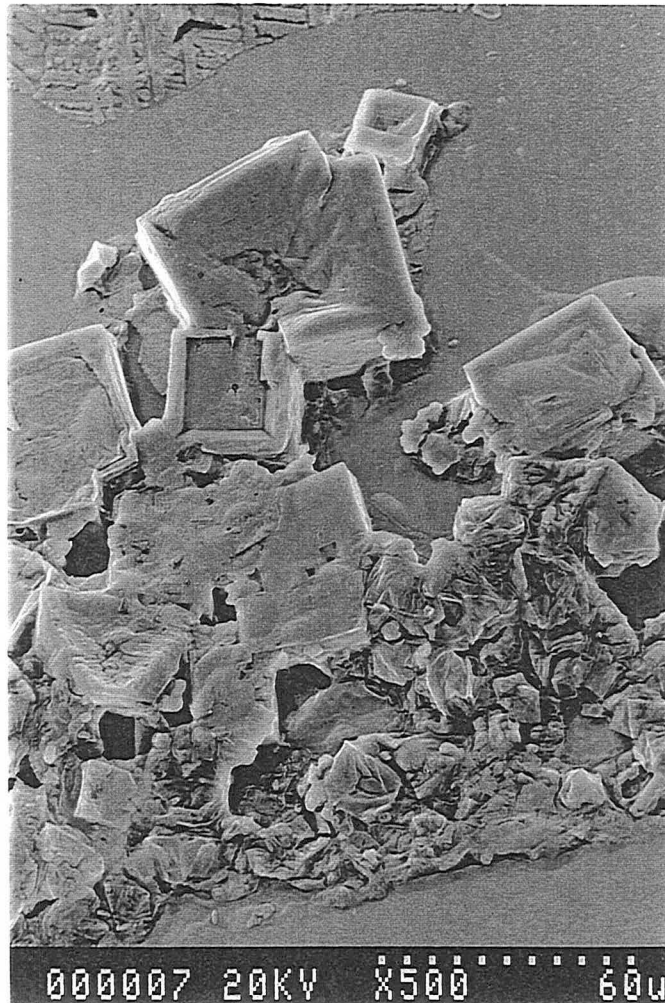


Fig.2.17 : Photographie au MEB en électrons secondaires. Détail de cristaux de sel en bordure du dépôt d'un échantillon de rivière dans lequel 1 μ l d'eau de mer sans bore a été ajouté. C'est toujours en périphérie de dépôt que la concentration en sel est la plus élevée (car c'est le dernier endroit à s'évaporer) et que les analyses à la sonde ionique sont faites.

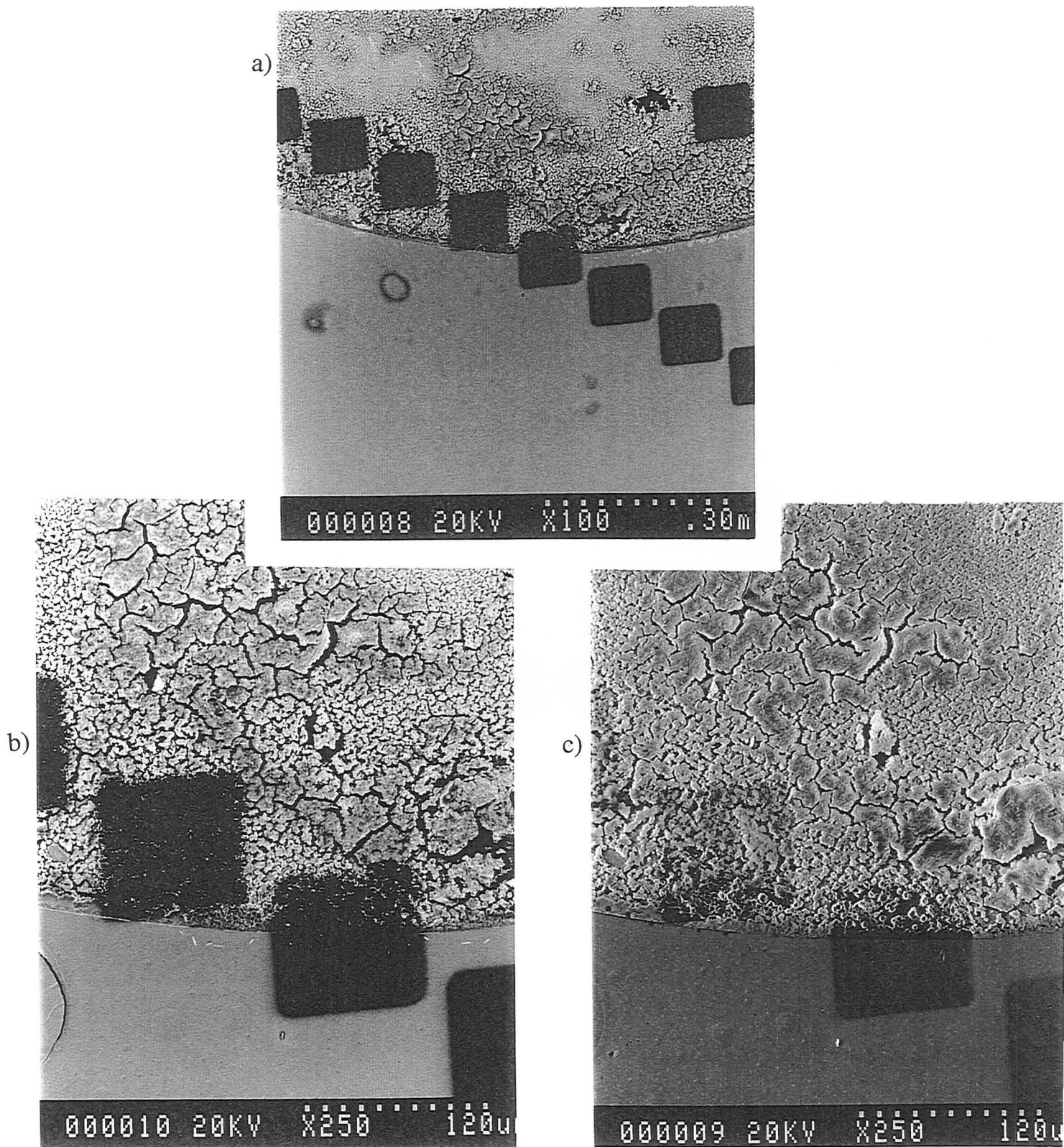


Fig.2.18 : Photographie au MEB en électrons rétrodiffusés (a et b) et en électrons secondaires (c), d'un dépôt d'un échantillon d'eau de rivière très chargée en sel, LO96. Aucun ajout d'eau de mer sans bore n'a été effectué. a) Vue d'ensemble du dépôt avec un profil de sonde bien distinguable. b) et c) Détail de la périphérie du dépôt, à l'emplacement des impacts des cratères de sonde. Les mesures correspondant aux cratères en dehors du dépôt peuvent servir à estimer le bruit de fond de bore sur la plaque de silicium.

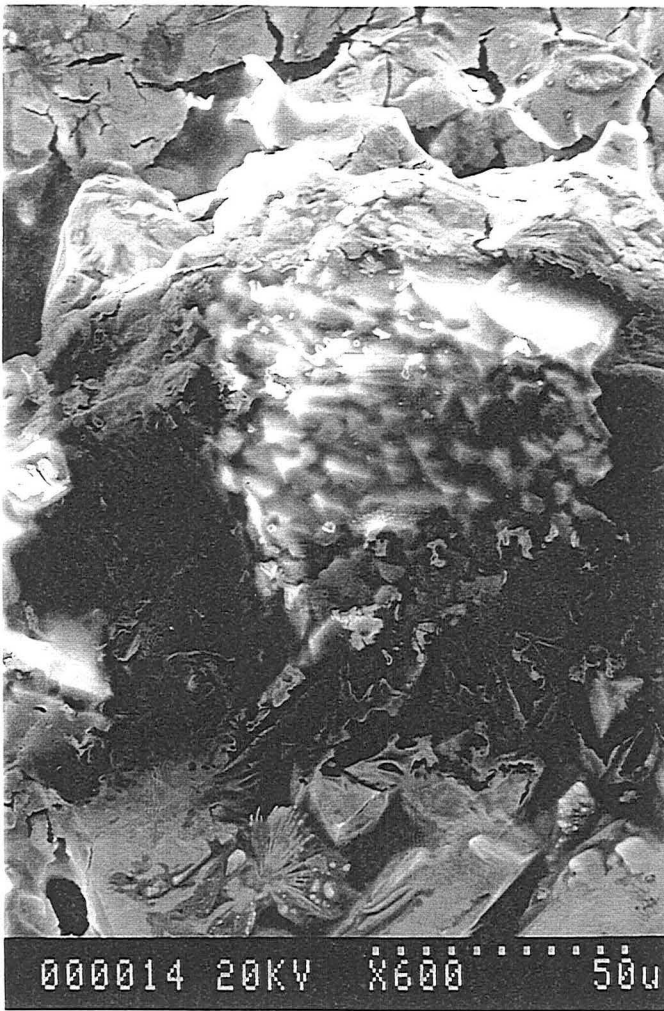


Fig.2.19 : Photographie au MEB en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) du dépôt d'un échantillon d'eau de mer. a) Il est possible de distinguer des formes de petits spicules ou aspérités à l'emplacement de l'impact du faisceau, qui pourraient être le résultat de refroidissement/recristallisation après le passage du faisceau.

2.2.3) Innovations, avantages et limites de la méthode

A priori, les mesures à la sonde ionique sont classiquement appliquées à l'analyse des roches terrestres et extra-terrestres, verres, pellicules d'altération...à tout se qui se présente sous la forme solide. L'innovation principale de cette étude a été d'utiliser la sonde ionique pour mesurer les isotopes du bore dans les eaux. La méthode consiste à évaporer les échantillons d'eau goutte à goutte (1 μ l) sur un plaque de silicium, à des températures inférieures à 50°C pour éviter les risques de fractionnement du bore. L'addition de mannitol à la solution avant évaporation n'est pas nécessaire puisque le mannitol ne cristallise mal, formant une sorte de gel qui est très instable sous l'effet du bombardement du faisceau d'oxygène s'évapore et se décroche du support en silicium. Des tests préalables sans mannitol ont aussi été réalisés sur le standard de bore NBS951 et sur de l'eau de mer, et ils montrent une reproductibilité et une précision de mesure satisfaisantes. Si la limite de détection est définie comme la quantité minimum de bore nécessaire pour donner la précision désirée lors d'une mesure isotopique dans une certaine matrice, alors la "détection limite" de cette méthode est de 0.18 μ mol/l dans les eaux peu salées avec une précision de $\pm 1\%$ et de 1.8 μ mol/l pour l'eau de mer à $\pm 0.7\%$ (1σ près, Fig.2.20).

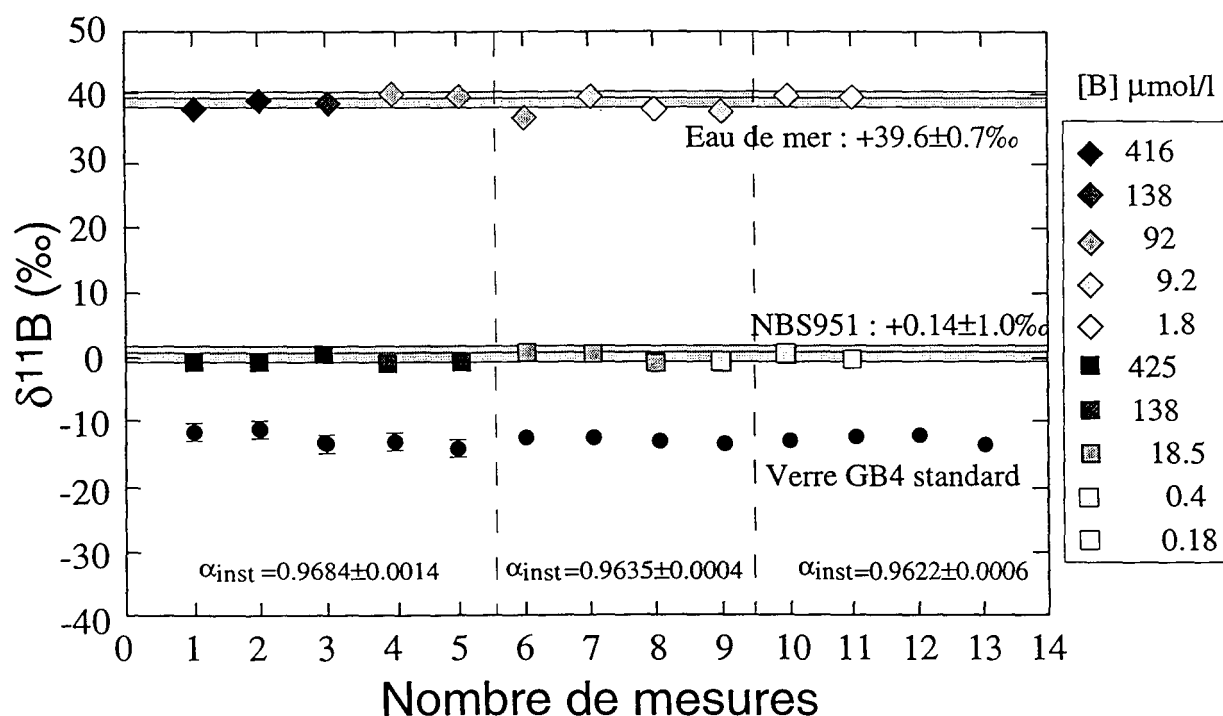


Fig.2.20: Limite de détection et reproductibilité des analyses de $\delta^{11}\text{B}$ à la sonde ionique sur des solutions standards ayant des concentrations en bore variables (en $\mu\text{mol/l}$). Le fractionnement de masse instrumental (α_{inst}) est déterminé à partir des analyses du standard de verre, GB4. Après correction du α_{inst} , les $\delta^{11}\text{B}$ du standard NBS951 et de l'eau de mer sont déterminés (pour des concentrations variant de 0.18 à 425 $\mu\text{mol/l}$) avec une précision de $\pm 1\%$ (1σ) et $\pm 0.7\%$ (1σ), respectivement.

L'absence de toute chimie réduit aussi considérablement les risques de pollution due aux réactifs utilisés, et elle diminue également les possibilités de fractionnement (par passage sur résine par exemple). De plus, par rapport au spectromètre de masse classique avec lequel l'analyse des $\delta^{11}\text{B}$ se fait soit par thermoionisation positive (Cs_2BO_2^+ libéré), ou par thermoionisation négative (libère des BO_2^-), la détection limite est bien plus faible (Tableau 2.5) et il n'existe pas d'interférence isobarique sur le $^{10}\text{BO}_2^-$ du genre de celle qui apparaît en thermoionisation négative à la masse 42 à cause des molécules organiques de type CNO.

Tableau 2.5: Tableau comparatif des méthodes d'analyses des isotopes du bore.

méthode	échantillon	précision	[B] en solution	références
Thermoionisation positive	eaux naturelles NBS951	$2\sigma_m : \pm 0.1\%$	Dépôt 0.1ng B avec chimie	Klötzli U.S., 1992; Spivack A.J. & Edmond J.M., 1986 Xiao Y.K. et al., 1988
Thermoionisation négative	eaux naturelles NBS951	$2\sigma_m : \pm 0.5\%$ $\pm 0.7\%$	$\leq 0.1\text{mg/l}$ avec chimie	Barth S., 1997
ICP-MS	eaux naturelles NBS951	± 1 à 2.0% $\pm 1.0\%$	$\leq 0.1\text{mg/l}$ avec chimie	Porteous N.C. et al., 1995
Microsonde ionique	eaux naturelles NBS951	$\sigma : \pm 0.7\%$ $\sigma : \pm 1.0\%$	$\leq 0.01\text{mg/l}$ sans chimie	Rose E.F. et al., submitted

Un autre avantage est de pouvoir effectuer des mesures avec très peu de solution, au minimum un dépôt de ≈ 0.1 ng de bore est suffisant pour faire des analyses. Les solutions les moins concentrées contenant $0.09\mu\text{mol/l}$, cela correspond à un volume de $100\mu\text{l}$. Le dépôt de gouttes successives permet d'avoir une épaisseur de matière suffisante pour résister à l'impact du faisceau primaire, le temps de plusieurs analyses, même si elles sont faites au même endroit. Les facteurs qui limite la précision des mesures $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ sont : (1) le fractionnement instrumental qui ne peut pas être stabilisé à mieux que $\pm 1\%$ sur une période d'analyse d'une dizaine de jours, et (2) le comptage de peu de coups sur les échantillons vraiment très pauvres en bore (eaux de pluie) sauf si plus de gouttes sont déposées au risque d'obtenir un dépôt avec une surface très irrégulière et plus difficilement analysable.

Conclusion partielle

Le développement analytique mené au laboratoire, a montré que les mesures des concentrations en bore et des isotopes du bore, dans les eaux naturelles, sont précises et reproductibles en utilisant la chromatographie ionique et la microsonde ionique. Ces deux méthodes sont particulièrement bien adaptées au souci d'économie d'échantillon en

volume pendant les différentes analyses avec une limite de détection suffisamment basse pour mesurer jusqu'à aussi peu que $0.09\mu\text{mol/l}$ de bore dans les eaux tout en ayant une précision de $\pm 1\%$ sur les mesures isotopiques.

La puissance de bien juger, de distinguer le vrai d'avec le faux, qui est proprement ce qu'on nomme le bon sens, ou la raison, est naturellement égale en tous les hommes.

Descartes (Discours de la Méthode)

CHAPITRE 3

Transfert du bore entre continent et océan

La croûte continentale est le plus grand réservoir de bore à la surface de la Terre. Dans quelle mesure l'érosion de cette croûte et le transport par les rivières influencent la composition isotopique du bore de l'eau de mer? Sachant qu'au niveau des zones de subduction, moins de 10% du bore de la plaque subductée est recyclé dans le manteau, la concentration du bore dans les océans devrait augmenter sans cesse. Or elle reste constante à 0.416 mmoles/l. Que se passe-t-il? Où est transféré l'excès de bore? Pour répondre à ces questions, une étude a été réalisée dans un cadre géologique particulièrement adapté à l'observation de l'érosion de la croûte continentale : la chaîne Himalayenne.

3.1) Etat des connaissances sur l'interaction eau-roche à basses températures

Le bore des océans est produit par l'érosion des continents (Chapitre 1, § 1.2.2). Le bore est un constituant mineur des roches (à l'exception des tourmalines) qui s'érodent, et ce caractère de trace est susceptible de lui procurer une sensibilité à l'altération plus importante que celle des éléments majeurs des roches et des solutions percolantes. L'altération produit des minéraux détritiques (minéraux primaires), des solutions et des minéraux néoformés (minéraux secondaires) issus de celles-ci. L'étude des roches sources et des produits de l'altération est donc primordiale pour comprendre les processus d'interaction eau-roche responsables du rejet de bore dans les rivières et plus tard dans les océans. Ces mécanismes de transfert du bore des continents à la mer restent encore mal connus. Bien que quelques études aient été menées sur le comportement du bore lors de la cristallisation de carbonates, ses fractionnements isotopiques n'ont encore jamais été étudié pendant l'altération/néoformation de minéraux silicatés. Ce chapitre propose les premières interprétations sur ce sujet.

3.1.1) Rappels des connaissances sur les argiles et les phénomènes d'adsorption

La formation des argiles peut se faire par quatre grands mécanismes : (1) la néoformation par précipitation d'éléments en solution, (2) la transformation de phases détritiques préexistantes sans changement de structure par échange ionique au niveau

interfoliaire, (3) la transformation de phases détritiques avec changement de structure par dissolution/reprécipitation et (4) le détritisme qui est un processus conservatif vis à vis des composants (Millot G., 1970). Une argile est constituée d'une trame silicatée disposée en feuillets empilés. Ces feuillets sont formés par une alternance de couches de tétraèdres de silicium avec des atomes d'oxygène apicaux et de couches d'octaèdres. Trois grandes familles peuvent être distinguées, selon les arrangements de ces couches :

- le motif TO pour lequel la couche octaédrique est associée à une seule couche tétraédrique et il n'y a pas de niveau interfoliaire disponible pour des cations (ex : kaolinite; cf. Pauling L., 1930; Brindley G. W., 1946).

- le motif TOT pour lequel la couche octaédrique est disposée entre deux couches tétraédriques et entre les feuillets peuvent s'incruster des cations échangeables ou non, c'est le cas des smectites et de l'illite (Fig.3.1; cf. Hendricks S. B., 1942).

- le motif TOT où une couche octaédrique libre supplémentaire s'intègre dans le niveau interfoliaire (ex: chlorite; cf. Grim R. E., 1937).

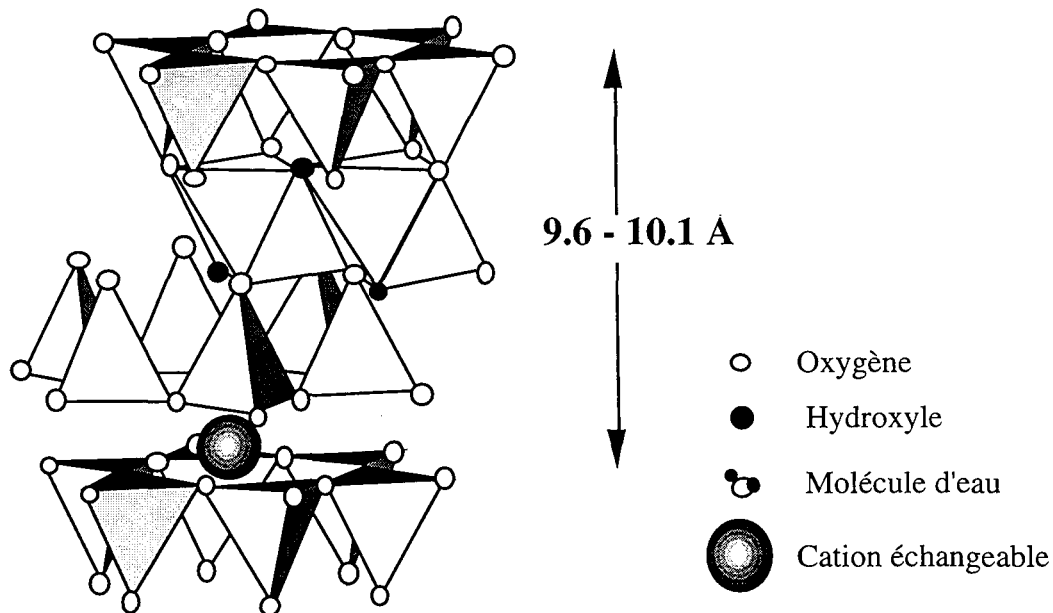


Fig.3.1: assemblage des couches de tétraèdres et d'octaèdres dans le cas d'une montmorillonite.

Les argiles sont aussi caractérisées par la charge de leurs feuillets et la composition des cations qui se trouvent en position interfoliaire. Chaque argile a, de ce fait, une capacité différente à adsorber des ions en solution.

3.1.2) Le bore et les argiles

Le bore est susceptible de s'adsorber sur les particules argileuses. Son adsorption est réversible sur la kaolinite et la montmorillonite alors que le bore adsorbé sur un mélange d'illite et de chlorite n'est pas désorbable par simple lavage à l'eau distillée. Fleet M.E.L., 1965, en ont déduit alors que le bore est initialement chimisorbé sur les particules d'illite, puis incorporé dans la matrice des illites par substitution avec les ions Si ou Al tétraédriques. Couch E.L. & Grim R.E., 1968 ont suggéré que le mécanisme passe par la diffusion intracristalline des ions $B(OH)_4^-$ dans les sites tétraédriques, où ils remplacent les Si et/ou Al structuraux tout au moins dans le cas des illites. Schwarcz H.P. *et al.* (1969) ont mis en évidence que le bore est préférentiellement adsorbé par les illites au moment de leur dépôt au fond des mers, voir pendant leur enfouissement de ces sédiments. Dès lors, parce que la teneur de bore en solution est proportionnelle à la salinité du milieu et qu'il peut être adsorbé par les illites, le bore de l'illite est considéré comme un marqueur de la salinité de l'eau au moment de son dépôt. De plus, la taille des particules d'une boue, i.e. l'importance de la fraction argileuse dans l'échantillon, contrôle sa teneur en bore. Ainsi, plus la proportion d'argile augmente dans le sédiment, plus la teneur en bore est importante. Spivack A. J. & Edmond J. M. (1987) ont extrapolé à partir des données isotopiques d'oxygène dans les argiles (Muehlenbachs K. & Clayton R. N., 1972 et Yeh H. W. & Savin S. M., 1976) et à partir des données de concentrations en bore de basalts marins très altérés (Donnelly T. W. *et al.*, 1979b), ce que devrait être la concentration en bore d'une smectite marine à l'équilibre isotopique avec l'eau de mer. Ils ont obtenu une valeur de 146 ± 3 ppm, ce qui donne un coefficient de partage du bore d'environ 33 entre sédiments et eau de mer. Shimp N.F. *et al.* (1969) et Jasmund K. & Linder B. (1973) ont remarqué que même après 180 jours de réaction, l'adsorption du bore sur illite, montmorillonite ou kaolinite continue. Ils ont suggéré alors que c'est un mécanisme identique qui régit l'adsorption du bore sur ces trois types d'argile. A l'aide des spectroscopies photoélectroniques (ESCA) et infrarouges, ces auteurs ont aussi montré que le bore existait sous quatre coordinences différentes dans les montmorillonites et les illites de synthèse, alors que rien de comparable n'était observé dans les kaolinites. Ils conclurent que le bore se substituait à l'aluminium tétraédrique et non au silicium tétraédrique.

Keren et collaborateurs (Keren R. & Mezuman U., 1981; Keren R. & Talpaz H., 1984) ont trouvé que la quantité de bore adsorbée par gramme d'illite est nettement plus grande que celle sur une montmorillonite, malgré la plus grande surface spécifique de cette dernière (Tableau 3.1 ci-dessous). Ils ont proposé une équation reliant la quantité totale de bore adsorbé (Q_{BT} , mole/g d'argile) à la quantité maximum de bore adsorbée, de la suspension, aux coefficients d'affinités pour l'adsorption (K_{HB} , K_B et K_{OH} , en litre/mole) et aux affinités de $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ et OH^- (i.e. au pH) de la suspension :

$$Q_{BT} = \frac{T \times [K_{HB} \times (B(OH)_4^-) + K_B \times (B(OH)_3)]}{1 + K_{HB} \times (B(OH)_4^-) + K_B \times (B(OH)_3) + K_{OH} \times (OH)}$$

Cette fraction adsorbée dépend également de la taille des particules d'argile. En fait, c'est l'importance de la surface des faces latérales des particules d'argile qui sera le facteur qui semble déterminer la quantité de bore adsorbée et non l'importance de la surface des faces basales. La nature même de l'ion $B(OH)_4^-$ rend attirante la notion d'adsorption du bore sur les faces latérales de l'argile. En effet, avec sa charge négative, sa géométrie tétraédrique et son encombrement stérique, l'ion tiendrait parfaitement comme simple extension de la couche tétraédrique préexistante de l'argile. Ces auteurs suggèrent aussi que l'adsorption du bore se ferait via un mécanisme d'échange de ligand avec les groupements hydroxyles de ces faces.

Tableau 3.1 : Adsorption du bore sur différentes argiles, pour des solutions initiales de dont la concentration en bore varie entre 0,1 et 1,5 mmol/l (d'après Keren R. & Mezuman U., 1981).

Argile	Cation échangeable	Maximum de bore adsorbé (T) (μmol/g)	K_{HB}	K_B (litre/mole)	K_{OH}
Kaolinite	Ca	2,94	373	17428	121626
Montmorillonite	Na	6,02	194	1745	25803
Montmorillonite	Ca	11,8	105	1034	9188
Illite	Ca	15,1	348	8727	40108

L'adsorption spécifique du bore sur d'autres matériaux, tels que des oxydes de fer ou d'aluminium, a été mise en évidence par l'observation du décalage du point de charge nul (PZC) vers des pH plus basiques (Blesa M.A. et al., 1984, Fig.3.2 d'après Blesa M.A. et al., 1984). Plus récemment ces observations ont été effectuées dans les sols avec les oxydes métalliques, les hydroxydes de magnésium et la matière organique (De Bussetti S.G. et al., 1995; Su C. & Suarez D.L., 1995; Goldberg S., 1997). L'électrophorèse est généralement utilisée pour déterminer le pzc. Une des faiblesses de cette technique est que seule la charge effective de surface est mesurée. En effet si le bore est adsorbé en formant des complexes de sphère internes (c'est le cas pour l'allophane sphérique), son adsorption est masquée par la charge effective des complexes de sphères externes et aucun changement significatif dans la mobilité électrophorétique n'est observé.

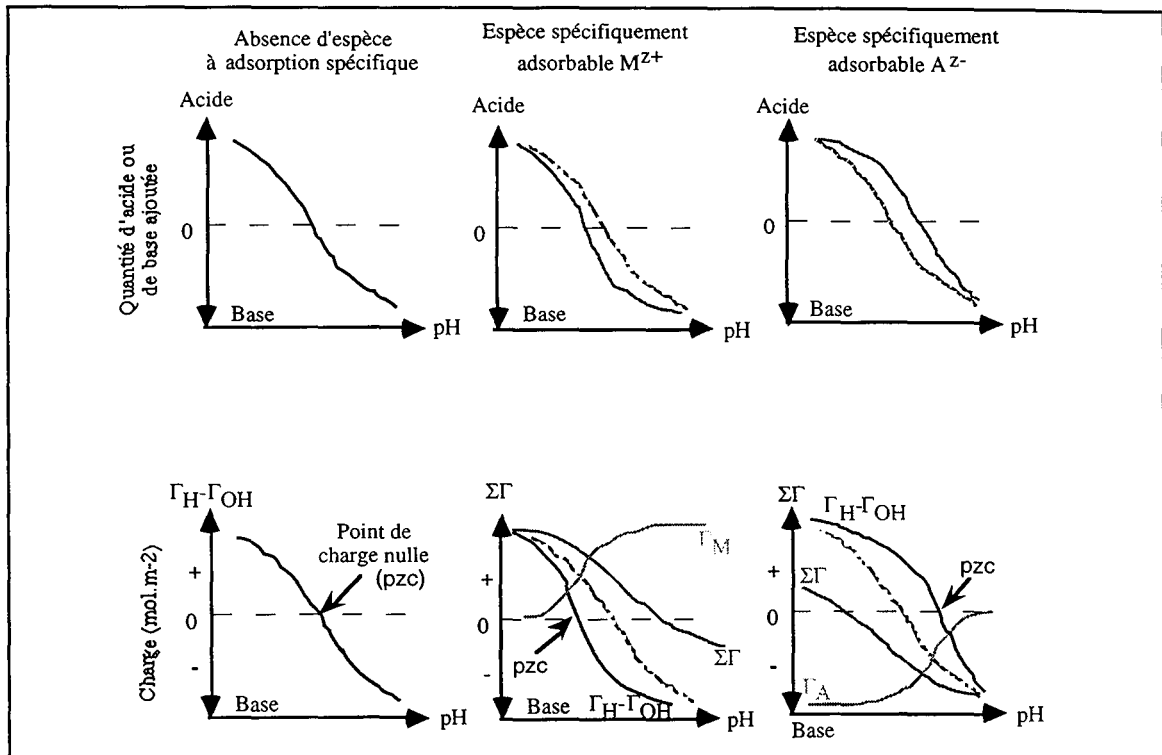
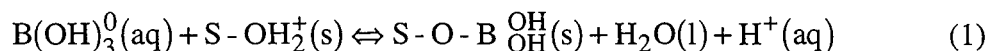


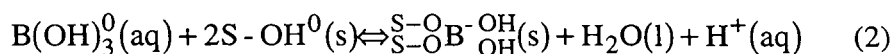
Fig.3.2 : Modification de la valeur du pzc en fonction de l'espèce spécifiquement adsorbée. Les cations adsorbés augmentent le pH du pzc, alors que les anions adsorbés diminuent le pH du pzc.

A contrario, Su C. & Suarez D.L. (1995) ont proposé, à partir des spectres in situ d'ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform InfraRed), qu'à des $pH < PZC$, lorsque le minéral a une charge de surface globalement positive, la réaction dominante est la suivante :



A ces pHs, l'espèce de bore prédominante en solution est la molécule neutre d'acide borique qui s'adsorbe en formant des complexes trivalents. Cette réaction est fonction du pH et une augmentation de celui ci jusqu'à une valeur équivalente au pK_a de la surface protonée, i.e. $S-OH_2^+$, favorise la réaction (1) de gauche à droite et diminuerait la "concentration" de $S-OH_2^+$. Ainsi, le maximum d'adsorption de $B(OH)_3^0$ pour former l'espèce trivalente de surface a lieu à des valeurs de pH probablement proches du pK_a de l'acide borique pour la plupart des adsorbants.

Quand le pH est augmenté au-dessus du pK_a de $S-OH_2^+$, mais au-dessous du pH auquel l'espèce $B(OH)_4^-$ prédomine en solution, le groupement fonctionnel neutre de surface $S-OH^0(s)$ devient dominant et la réaction (2) peut former l'espèce de bore tétravalente à la surface du solide en relâchant des protons dans la solution.



A des $\text{pH} > \text{pK}_a$ de l'acide borique, l'espèce dominante en solution qui s'adsorbe préférentiellement est $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Comme pour $\text{B}(\text{OH})_3$, l'adsorption de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ peut entraîner la formation des espèces trigonales et tétraédriques de bore à la surface du minéral. Cependant pour des pH très élevés, la charge de surface du minéral est globalement négative (cf. Fig.3.2, Fig.3.3) et l'ion borate ne s'adsorbe pas. Cette étude menée par Su et Suarez démontre que les deux espèces du bore (trigonale et tétraédrique) existent à la surface d'un minéral et que leur proportion relative dépend du pH de la solution et du type de minéral sur lequel le bore s'adsorbe (aluminium amorphe, hydroxyde de fer, allophane ou kaolinite).

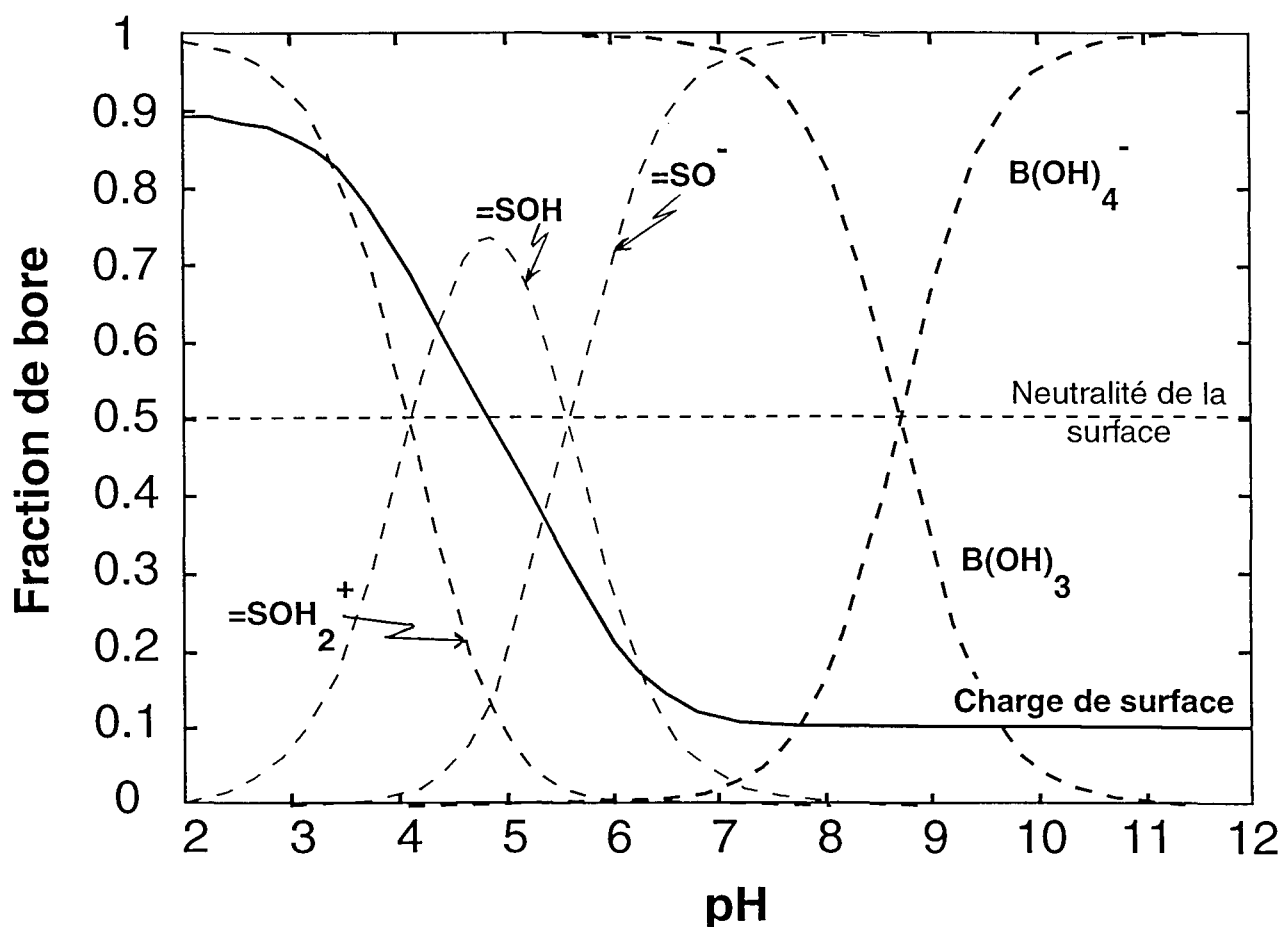


Fig.3.3 : Spéciation du bore en solution en fonction du pH . 3 courbes de concentrations relatives des groupements $=\text{SOH}_2^+$, $=\text{SOH}$ et $=\text{SO}^-$ (à la surface d'une kaolinite par exemple, S étant mis pour solide) sont reportés en fonction du pH . La courbe charge de surface délimite le domaine des $\text{pH} < 4.8$ pour lesquels la charge de surface de l'argile sera globalement positive (i.e. au dessus de la ligne horizontale de la neutralité de la surface), des $\text{pH} > 4.8$ pour lesquels la charge de surface de l'argile sera négative.

3.1.3) Conséquences des réactions d'adsorption sur les isotopes du bore

Le bore "incorporé" dans les argiles peut être considéré comme fractionné isotopiquement de la même façon, qu'il soit adsorbé ou structural. En effet, Sen *et al.* (1994) ont décrit dans une étude de la coordinence du bore faite par spectroscopie RMN du bore dans des aragonites marines synthétiques, que le fractionnement isotopique du bore entre solution et carbonate se produisait probablement lors de l'adsorption de $B(OH)_4^-$, et qu'ensuite le bore se retrouvait sous forme $B(OH)_4^-$ dans la structure du $CaCO_3$ sans autre fractionnement isotopique. Par analogie avec ces résultats, le fractionnement isotopique du bore entre argile et solution a lieu lors de l'adsorption, puis aucun autre fractionnement isotopique n'est pris en compte que le bore reste dans la phase adsorbée ou qu'il soit dans le réseau de l'argile.

D'après les chapitres précédents, les fractionnements isotopiques, tout comme les concentrations respectives de $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$, sont sensibles au pH de la solution, à la nature de l'argile et à la concentration en bore de la solution. Les variations de pH de la solution ont à la fois un effet discriminant sur les espèces de bore en solution, et sur les capacités d'adsorption de l'argile. Lors de l'adsorption, le fractionnement chimique causé par l'adsorption préférentielle de l'espèce $B(OH)_4^-$, induit à son tour un fractionnement isotopique qui mène à un enrichissement de l'argile en isotope léger ^{10}B . Ce fractionnement isotopique est lié au fait que l'isotope léger ^{10}B à l'équilibre en solution est porté par l'espèce chimique $B(OH)_4^-$ (également détaillé au Chapitre 1). Schwarcz H.P. *et al.*, 1969 envisagent que ce processus agit comme un régulateur de la composition isotopique du bore marin. Cette conclusion doit cependant être nuancer car leurs expériences furent menées sur des solutions 20 fois plus riches en bore que l'eau de mer (0.416 mmol/l), à des niveaux où les espèces polynucléaires de bore (très rares dans la nature, même dans l'eau de mer, Hershey J.P. *et al.*, 1986) peuvent être formées. Ces espèces risquent d'avoir des caractéristiques d'adsorption très différentes de celles de $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$. De plus le pH n'est pas précisé dans leur protocole, alors que c'est le paramètre qui contrôle principalement le fractionnement (cf. Chapitre 1).

Palmer M.R. *et al.*, 1987 ont étudié ces phénomènes d'adsorption du bore sur des sédiments marins pour des pH variant de 6.5 à 8.5 et des températures allant de 5 à 40°C. Ils définirent le facteur de fractionnement α tel que $\alpha = R_{\text{adsorbé}}/R_{\text{solution}}$ (cf. Chapitre 1 et Fig.3.4). Ces auteurs montrèrent que le fractionnement entre l'espèce de bore en solution et l'espèce de bore adsorbée est moins important aux pH élevés. Ils établirent ensuite le facteur de fractionnement individuel pour les deux espèces de bore, obtenant ainsi pour une température indifféremment comprise entre 5 et 40°C, un facteur de fractionnement de $\alpha_{\text{adsorbée-solution}} = 0.969 \pm 0.002$ pour $B(OH)_3$ et $\alpha_{\text{adsorbée-solution}} = 0.992 \pm 0.002$ pour $B(OH)_4^-$.

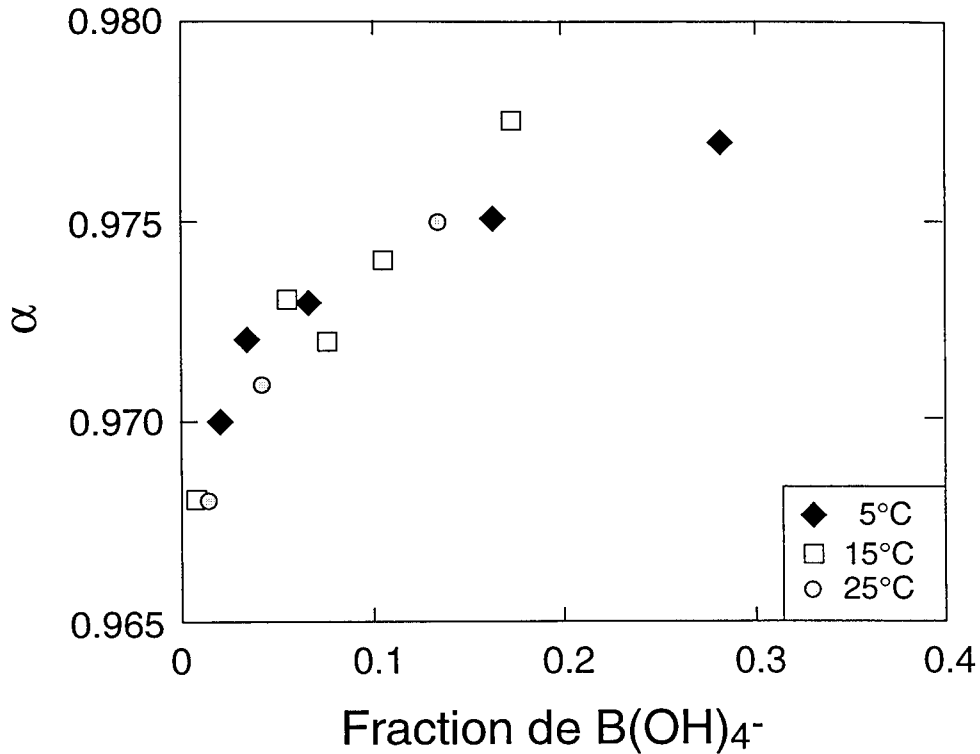


Fig.3.4: Variation du facteur de fractionnement α en fonction de la fraction de l'espèce $B(OH)_4^-$ présente en solution (d'après les données de Palmer et al., 1987). L'ordonnée à l'origine, i.e. quand il n'y a pas de $B(OH)_4^-$ en solution, donne la valeur du fractionnement de l'espèce $B(OH)_3$ $\alpha = 0.969 \pm 0.002$ entre bore adsorbé et bore en solution. Pour un pH extrêmement basique, où $B(OH)_4^- = 1$, est la seule espèce présente en solution, il n'y a pas de fractionnement lors de son adsorption sur le sédiment argileux et dans ce cas extrême, $\alpha = 1$.

La nature hétérogène du sédiment utilisé a sans doute engendré de nombreux sites différents d'adsorption, sans compter les sites sur les minéraux non argileux enveloppés, par exemple, par de la matière organique. C'est pourquoi de légères différences sont attendues entre l'adsorption du bore sur des sédiments naturels et sur des argiles pures.

Aucune étude ne donne de facteurs de fractionnement des isotopes du bore sur des argiles pures, mais il est légitime de penser que la valeur de ce fractionnement est influencée par l'affinité croissante du bore pour une kaolinite, une montmorillonite et une illite (Keren R. & Mezuman U., 1981). L'affinité spécifique d'un ion pour une surface chargée ne peut se manifester que si l'ion en solution est présent en quantité suffisante. Les isothermes d'adsorption du B dans le cas le plus favorable (i.e. sur une illite et pour des pH neutres à basiques) montrent qu'en deçà de 0,05 mmol/l de bore en solution il y a moins de 2,5 μmol de B adsorbé par gramme d'illite (Fig.3.5). Le bore ne s'adsorbera donc pas de manière significative sur une argile dans une rivière, à moins que la concentration initiale en bore dans la solution ne soit de quelques centaines de ppb (ou quelques dizaines de $\mu\text{mol/l}$).

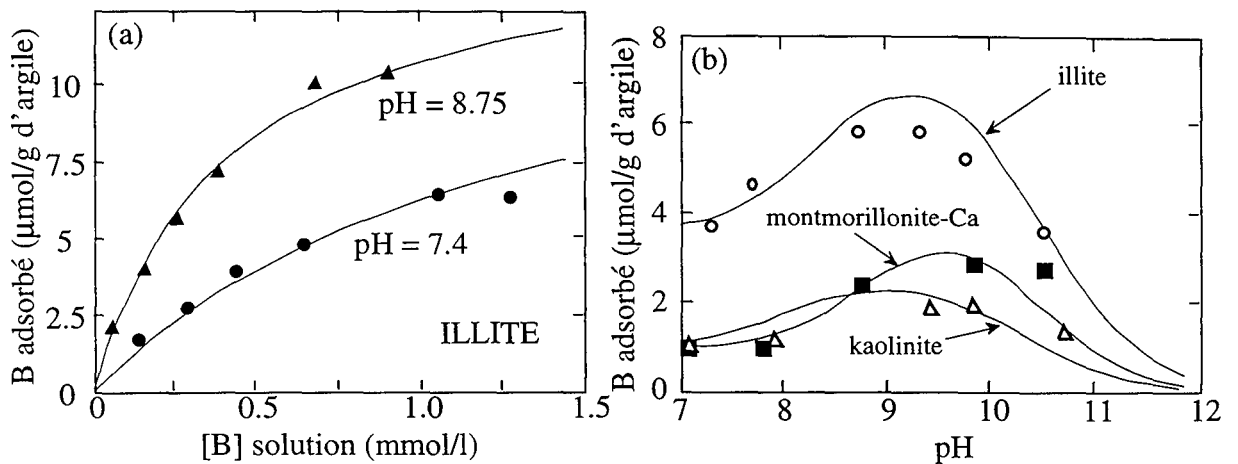


Fig.3.5 : (a) Isotherme d'adsorption du B sur une illite calcique, dans une solution à 0.01N CaCl₂, pour deux pH différents.(b) Comparaison des adsorptions du B sur des formes calciques de montmorillonite, kaolinite et illite, en fonction du pH de la suspension, pour une quantité fixée de B (graphes modifiés d'après Keren R. & Mezuman U., 1981).

3.2) Le système himalayen : géologie, climat et végétation.

3.2.1) Généralités

La chaîne himalayenne s'étend, au Nord de l'Inde, d'Ouest en Est sur presque 3000 km pour une largeur d'environ 300 km du Nord au Sud. Elle résulte de la collision des plaques indienne et eurasienne, il y a 50-55 Ma (Patriat P. & Achache J., 1984; Klootwijk C.T. et al., 1992). Elle montre un couplage important entre le climat et la tectonique. Le plateau tibétain au Nord, dont la surrection a suivi la mise en place de la chaîne, culmine à haute altitude (4000-5000 m) et modifie sensiblement la circulation atmosphérique jusqu'à en inverser le sens en été, provoquant un climat de mousson par appels de masses d'air humide de l'Océan Indien (Fig.3.6). Les pluies beaucoup plus abondantes pendant la mousson, gonflent les rivières et accentuent l'érosion pendant ces trois mois d'été. Ce couplage entre climat et orographie est caractéristique du système himalayen. Le flux de particules apporté aux océans est estimé à 2×10^9 tonnes/an de sédiments pour les seuls Gange et Brahmapoutre (Galy A., 1999). Il représente 10% du flux global de particules aux océans à l'échelle mondiale, soit environ 4% du flux d'espèces chimiques en solution pour seulement 2.6% du flux d'eau continentale.

La répartition de la végétation suit celle des différents climats. Aux altitudes intermédiaires telles que dans les Siwaliks, le couvert végétal est de type forêt tropicale luxuriante, alors que plus haut dans la formation Cristalline du Haut Himalaya (HHC) et au début des Séries Sédimentaires Téthysiennes (TSS), elle est plutôt de type montagnarde. Plus au Nord de la chaîne, le plateau du Tibet est en zone climatique tropicale, mais la végétation est plutôt désertique.

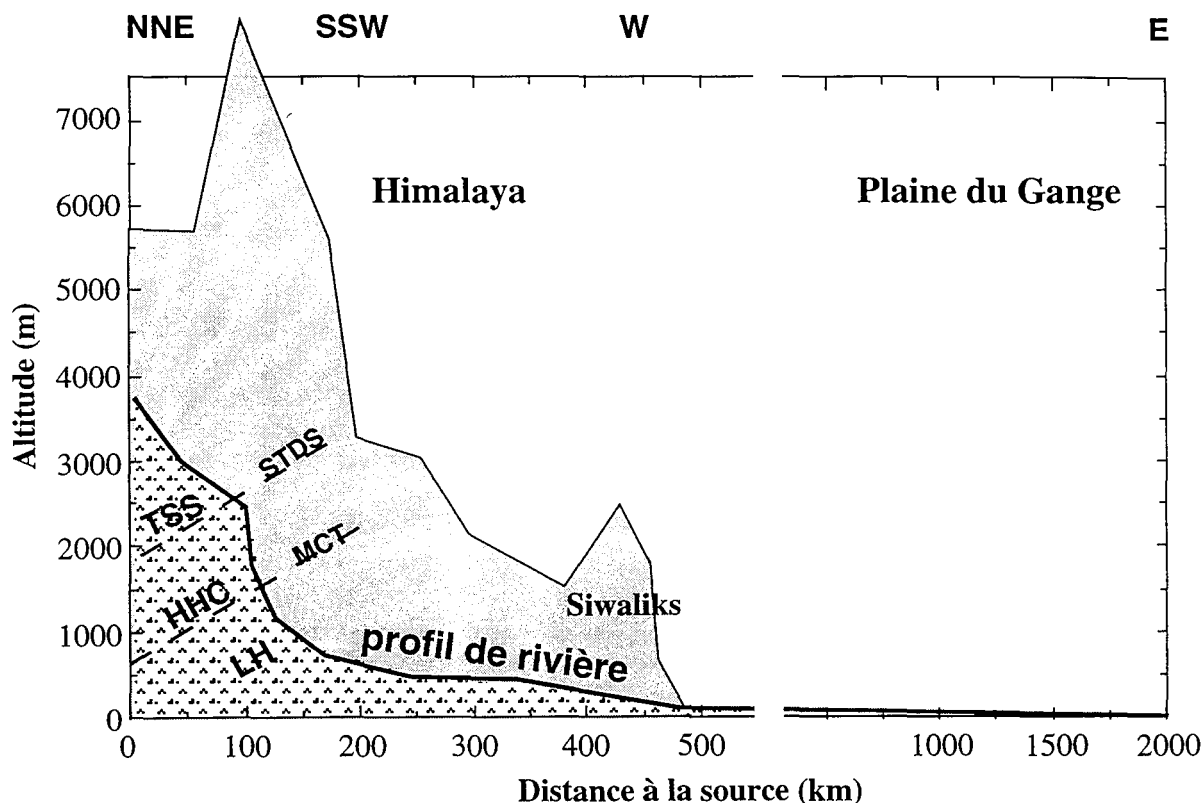


Fig.3.6 : Profil d'altitude de la chaîne Himalayenne et d'une rivière type traversant la chaîne globalement du Nord au Sud.

3.2.2) La structure géomorphologique de la chaîne

La chaîne himalayenne peut être découpée en 4 ceintures orientées W-E et allant du Nord au Sud (Fig.3.7 et 3.8) :

- les Séries Sédimentaires Téthysiennes (TSS) : l'Himalaya tibétain est constitué d'une importante couverture sédimentaire accumulée avant la formation de la chaîne dans un contexte d'avant arc au Nord et de marge passive au Sud (Le Fort P., 1989). Les terrains vont du Cambrien à l'Éocène inférieur, pratiquement sans discontinuité.

- les formations Cristallines du Haut Himalaya (HHC) : toutes de haut degré métamorphique, elles ont une composition assez constante avec essentiellement du gneiss et des leucogranites himalayens dans lesquels le métamorphisme est biphasé, d'âge Cambro-Ordovicien et Mio-Pliocène (Colchen H. et al., 1986; Le Fort P., 1989);

- le Moyen Pays (LH) compris entre deux grands accidents intra-lithosphériques, le MCT (Main Central Thrust) au Nord et le MBT (Main Boundary Thrust) au Sud. Il est formé d'une imbrication d'écaillés à métamorphisme variable. Les terrains sont d'âges Protérozoïque à Cambrien. On trouve également des orthogneiss d'âges variés entre 2,1 et 0,9 Ga associés à ces formations et des granites qui sont datés de 0,5 Ga intrusifs dans les séries précambriennes (Le Fort P., 1989);

- les Siwaliks sont constitués de molasses qui résultent de l'érosion des terrains susjacentes. Ils sont d'âge actuel à Miocène supérieur. Leur structure générale est en pli

faillé avec une déformation croissante vers le Nord. Au Sud de cette succession se trouve la plaine du Gange (Fig.3.7).

Les TSS sont déversées vers le Nord par un système de failles normales et constituent le début du plateau du Tibet et une partie de la haute chaîne. La HHC est une dalle métamorphique qui forme la majeure partie du flanc Sud de la haute chaîne. Les Siwaliks constituent la chaîne frontale et, avec le LH, sont issus de chevauchements récents dans le bassin d'avant chaîne.

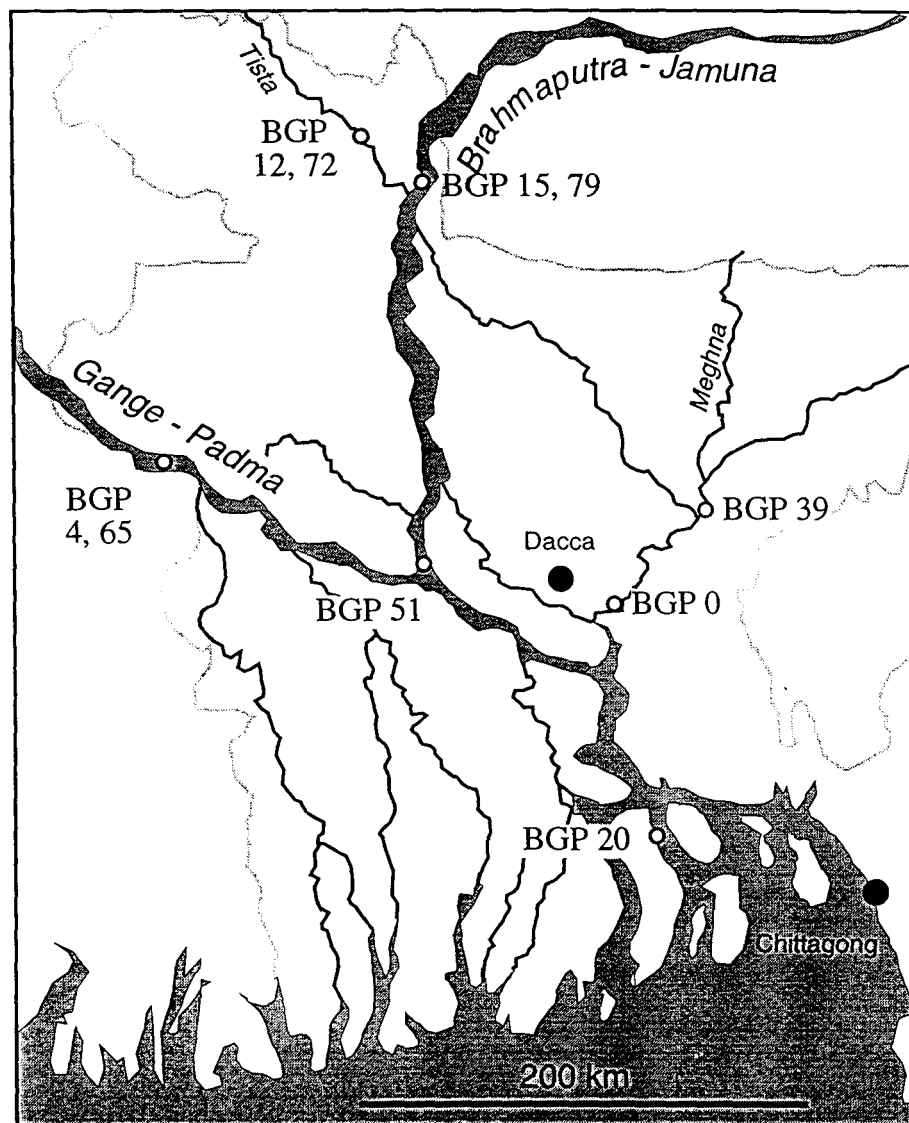


Fig.3.7 : Carte géologique simplifiée du Népal à la Baie du Bengale (modifiée d'après Galy, 1998). Les échantillons d'eau de rivières sont symbolisés par des ronds blancs.

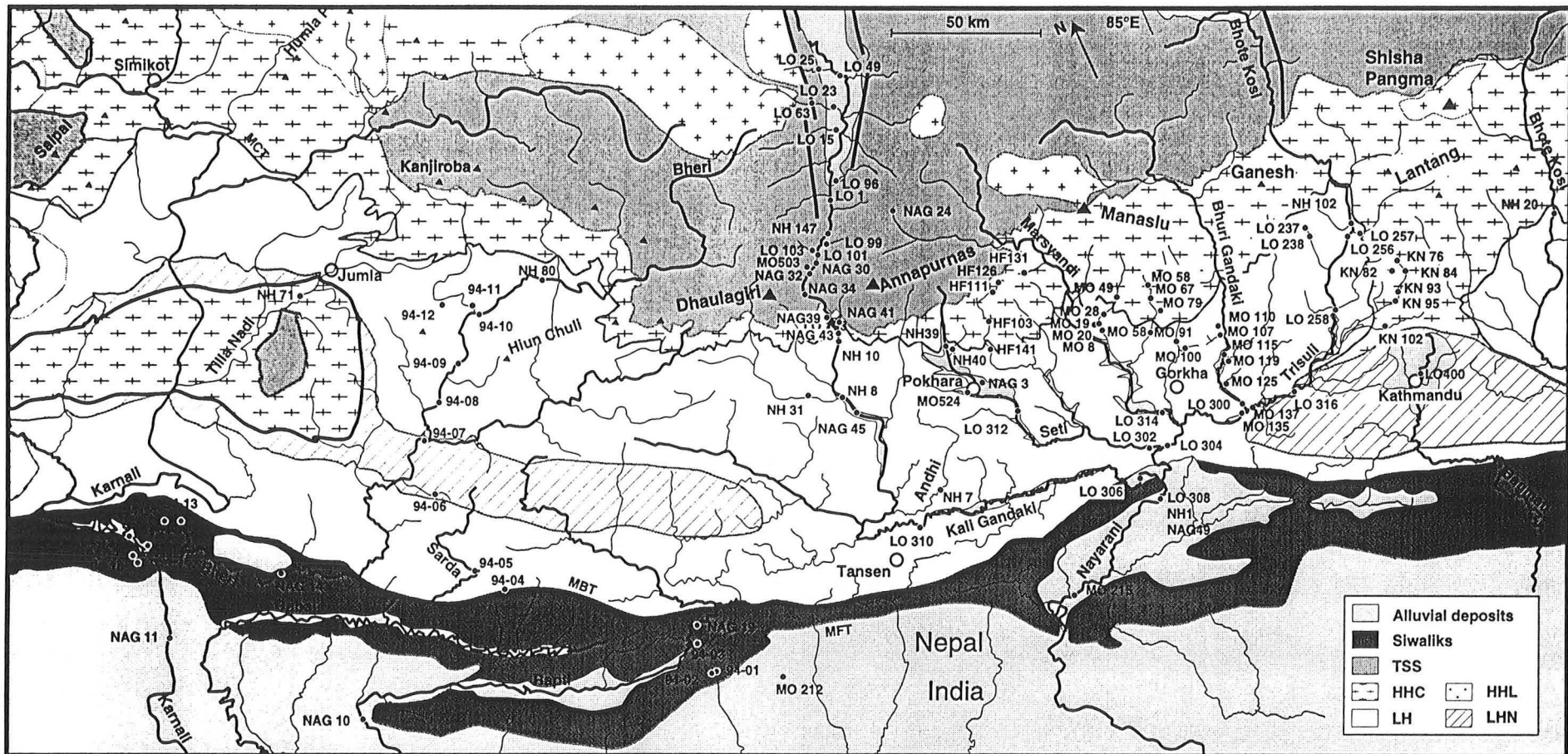


Fig.3.8 : Carte géologique simplifiée du Népal Central et localisation de l'échantillonnage des eaux de rivières.

3.2.3) Le climat de mousson au Népal

Le régime de mousson marque un fort contraste saisonnier. En 3 à 4 mois, de juin à septembre, il tombe environ 80% des précipitations annuelles. Ces abondantes précipitations sont réparties inégalement (Fig.3.9). Ainsi du Nord au Sud, sur le versant tibétain de l'Himalaya jusqu'à la haute vallée du Mustang, les précipitations atteignent selon les années à peine 200 mm par an, alors que plus au Sud au niveau de la vallée de Pokhara, elles peuvent dépasser les 4000 mm par an. En moyenne, les précipitations avoisinent les 1500 mm par an sur le territoire népalais, en gardant dans le détail une forte variabilité géographique (MWR, 1982).

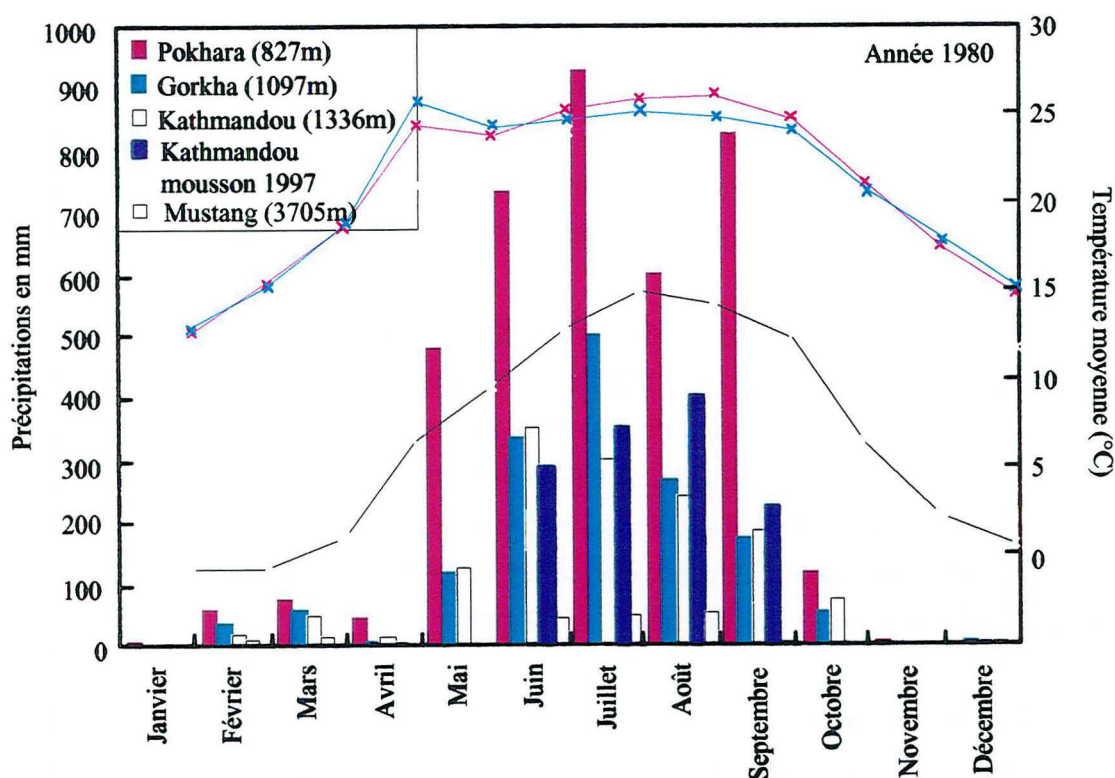


Fig.3.9: Pluviométrie mensuelle (histogrammes) et température moyenne sur l'année 1980 (courbes) qui illustrent les variations climatiques en fonction de la localisation des stations. Graphe construit à partir des données de l'ouvrage Climatological Records of Nepal (MWR, 1982) et des précipitations à Kathmandou pendant la mousson de 1997.

3.2.4) Le système Kali-Trisuli-Narayani.

Le bassin versant étudié se situe au Népal central à moins d'une centaine de km à l'Ouest de la capitale Kathmandu. Les principales rivières du système hydrographique de cette étude sont la Kali Gandaki la plus à l'Ouest (≈ 300 km de long), et la Trisuli à l'Est (≈ 200 km), qui se rejoignent pour former la Narayani juste avant les Siwaliks, à environ 30 km au Sud de Gorkha. La Kali et la Trisuli coulent du Nord vers le Sud et drainent une partie des TSS, traversent la HHC et une partie du LH, avant de se jeter dans la partie W-E du cours de la Kali ou confluer pour devenir la Narayani. Cette dernière traverse les

Siwaliks pour aboutir dans la plaine du Gange. Une des particularités de ce bassin est que la rivière Kali Gandaki, traverse le fossé d'effondrement de la Thakkola (considéré comme un analogue d'érosion de la partie Sud du Tibet drainée par le Tsangpo) dans sa partie supérieure, avant de se jeter dans le Brahmapoutre. L'échantillonnage de ces rivières est donc bien représentatif de la variété des lithologies himalayennes (Fig.3.8).

La Kali Gandaki prend sa source à plus de 4500 m dans les TSS, dans la région de Lo Mantang pour suivre le fossé de la Takkhola, au niveau d'un système de graben rempli par plus de 800 m de sédiments plio-quadernaires et par des conglomérats alternant localement avec quelques dépôts évaporitiques (Fort M. et al., 1982). La traversée de la HHC est très réduite, de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres. La plus grande partie du cours de la rivière draine les terrains du Moyen Pays (ou LH), jusqu'à la rencontre avec la Trisuli ≈ 300 km en aval de sa source. La Kali représente $\approx 36\%$ du débit de la Narayani et $4,2\%$ de celui du Gange, au niveau de l'embouchure dans la baie du Bengal. Les eaux de la Kali Gandaki sont caractérisées par leur richesse en anions issus de la dissolution d'évaporites ([Cl] variant de 1740 à 56 $\mu\text{mol/l}$).

La Trisuli est également née dans les TSS vers 5000 m d'altitude; elle traverse la même succession de terrains, TSS, HHC et LH. Pendant son écoulement vers le Sud, elle est rejointe par de nombreux affluents, plus importants et plus longs que ceux de la Kali, (Buri Gandaki, Marsyandi, Madi Khola et Seti Khola). Au niveau de la ville de Betrawati, le débit de la Trisuli représente environ 8% de celui du Gange. Ses eaux sont en moyenne 22 fois moins chlorées que celles de la Kali Gandaki, et ont une charge dissoute totale moyenne 3 fois inférieure (≈ 100 mg/l).

La Narayani débute avec la confluence Kali Gandaki-Trisuli, à la charnière Moyen Pays-Siwaliks, puis elle s'écoule vers le Sud dans la plaine du Gange sur ≈ 1000 km avant de rejoindre le cours principal du Gange jusqu'à la Baie du Bengal. Les échantillons de la Narayani ont surtout été prélevés juste après la confluence entre Kali et Trisuli, et de ce fait reflètent chimiquement le mélange de ces deux types de rivières. Le débit de la Narayani représente $\approx 12,8\%$ du débit à l'embouchure du Gange.

3.2.5) Où est le bore en Himalaya?

3.2.5.1) Les échantillons solides

Dans le Népal central, une grande partie du bore provient des tourmalines décrites par de nombreux auteurs dans les granites, aplites ou pegmatites, soit dans des roches métamorphiques sous forme de grains isolés (Scaillet B. et al., 1990; Chaussidon M. & Albarède F., 1992). Ces tourmalines ont été formées à partir de précipitations dans des

fluides, probablement à des températures plus faibles que les tourmalines associées aux granites, et se retrouvent majoritairement dans les pegmatites de la formation I de la Dalle du Tibet.

Tableau 3.2: Teneur en bore de certains minéraux, les granites proviennent de la ceinture du Haut Himalaya et les pegmatites de la Formation I de la Dalle du Tibet (Rai S.M., 1993). Analyses faites par chimie sur des minéraux séparés avec des possibilités d'effet de pépite de petits cristaux de tourmaline sur les analyses de muscovites et de biotites.

Echantillon	minéral	nature de la roche	B (ppm)
DK28	tourmaline	granite	8229
U697	"	granite	8488
U743	"	granite	8662
GL11	"	granite	9824
HL324	"	pegmatite	14490
HL308	"	pegmatite	16219
D22	muscovite	granite	60
D65	"	granite	49
U476	"	granite	76
U697	"	granite	91
U743	"	granite	85
X10	"	granite	59
X77	"	granite	75
HL27	"	pegmatite	93
HL211	"	pegmatite	80
HL93	"	pegmatite	79
GB4	"	granite	122
GB119	"	granite	105
GB170	"	granite	149
GB173	"	granite	107
GL11	"	granite	107
GP92	"	granite	98
U476	biotite	granite	21
U697	"	granite	465
U743	"	granite	94
X12	"	granite	2781
X77	"	granite	359
HL104	"	pegmatite	74
HL93	"	pegmatite	54

Les granites de la chaîne himalayenne se situent géographiquement au niveau de deux ceintures qui sont, du Nord au Sud : les leucogranites Cénozoïques du Nord Himalaya mis en place dans le Sédimentaire Tibétain et les leucogranites du Haut Himalaya mis en place au sein des Séries Sédimentaires Tibétaines au sommet du Socle Cristallin (HHC). Cette ceinture regroupe une dizaine de massifs majeurs tous très similaires minéralogiquement et chimiquement. Les trois minéraux source de bore y sont présents en concentrations variables: la biotite (2 à 5%), la tourmaline (0 à 5%) (France-Lanord C., 1987) et la muscovite. La teneur en bore de chaque minéral est très variable, néanmoins le Tableau 3.2 dresse un bilan pour des échantillons prélevés au Népal. Les analyses de bore pour le Tableau 3.2 ont été faites sur des minéraux séparés, avec de

possibles "effets de pépité" de petits cristaux de tourmaline sur les analyses de muscovites et de biotites (Rose et al., soumis, cf. §3.4), ce qui produit des résultats très différents de ceux donnés par les analyses faites par sonde ionique (cf. Tableau 3.3). Des minéraux de biotites et muscovites ont été triés à partir d'un échantillon de sédiment de rivière de la Chepe (MO 50). Ils sont représentatifs d'un grand bassin versant essentiellement situé dans la HHC et ont respectivement des teneurs en bore de 2 ± 1 ppm et 47 ± 5 ppm. D'autre part la teneur en bore des carbonates ne dépasse pas 10 ± 5 ppm (Rose E.F. et al., 1997). Localement le bore peut aussi provenir de la dissolution d'évaporites ou de borates, notamment dans la partie aval de la Kali Gandaki, dans le fossé de la Takkhola où leur présence a été proposées (Fort M. et al., 1982).

L'altération chimique des minéraux porteurs de bore se fait essentiellement dans les sols. Ces minéraux sont ensuite lessivés et aboutissent dans les rivières. La contribution de la dissolution des carbonates des TSS, au bore dissous dans les rivières est considéré comme négligeable par rapport à sa teneur moyenne dans les rivières (e.g. 5% dans le cas de la Kali Gandaki, Rose et al., soumis cf. §3.3). Le caractère très local de la présence d'évaporites lié aux concentrations en bore souvent élevées et très variables (Harder H., 1974; Palmer M. R. & Helvaci C, 1995) de ces dernières, justifie la décision de s'affranchir de la contribution évaporitique au bore de la rivière par des corrections effectuées à partir de bilan de masse quand cela est possible. Dans ce travail, l'accent a donc été mis sur l'étude des fractionnements isotopiques du bore lors de l'altération des silicates. Les sols et sédiments de rivières sont certainement des environnements propices à l'observation des différents stades d'altération des silicates (Fig.3.11).

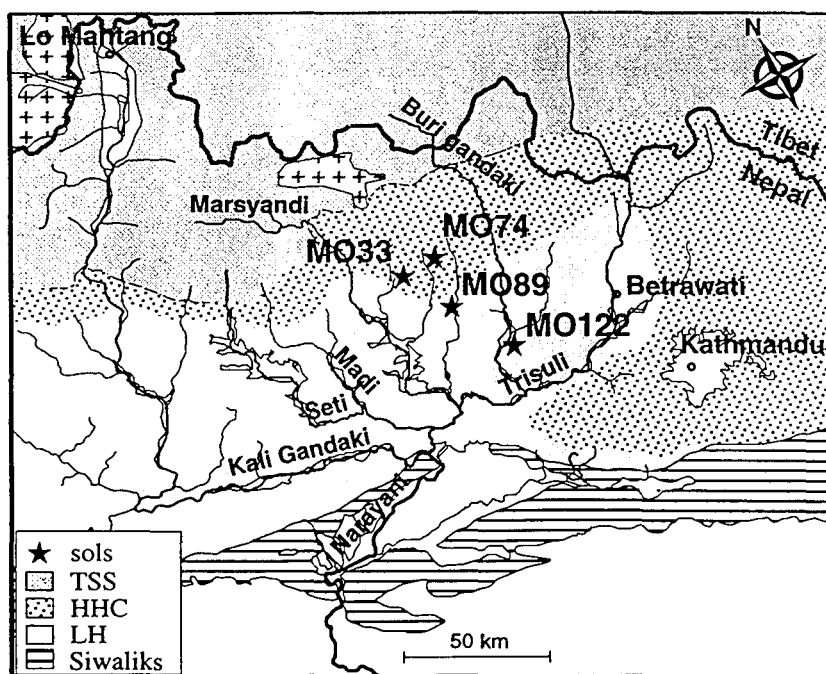


Fig.3.10 : Carte de localisation de l'échantillonnage des sols au Népal Central.

Les sols échantillonnés au Népal proviennent du Moyen-Pays, ou du Haut Himalaya Cristallin. La concentration de bore dans un profil de sol dépend : (1) de la présence de minéraux porteurs de bore, (2) de l'intensité de l'altération de ces minéraux, et (3) du ruissellement de l'eau dans le sol (Fig.3.12). Les compositions isotopiques en bore des minéraux silicatés sources de bore tels que la muscovite et la biotite triées à partir d'un sédiment de rivière, et les tourmalines, sont relativement comparables et constantes (sauf près du MCT à cause de fluides hydrothermaux). En moyenne les micas ont des $\delta^{11}\text{B} \approx -15\text{‰}$ et les tourmalines ont des valeurs moyennes $\approx -12\text{‰}$, toutes formations géologiques confondues (Tableau 3.3).

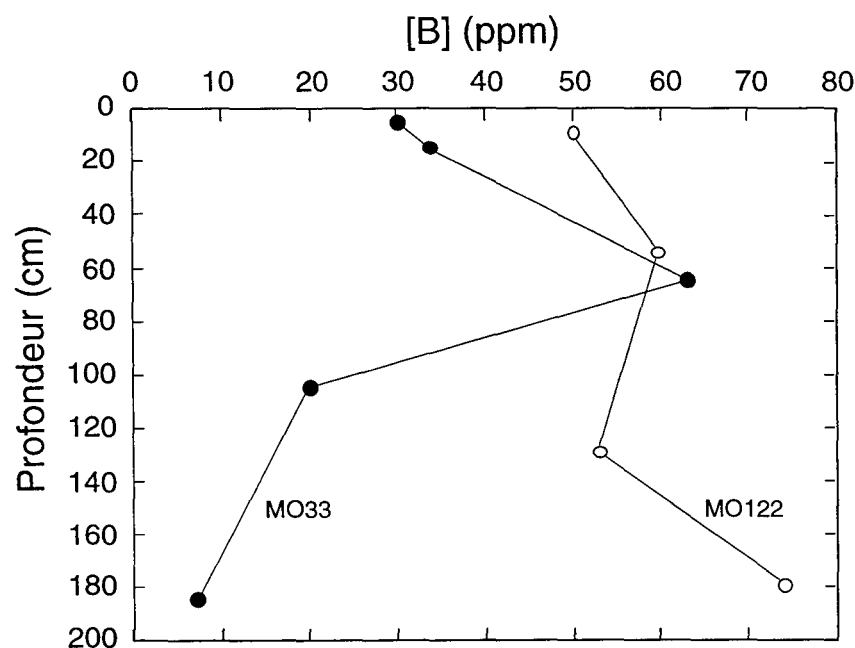


Fig.3.12: Profil de concentration en B dans deux sols népalais. MO33 est un sol du Haut Himalaya Cristallin et MO122 est un sol rouge du Moyen Pays qui contient beaucoup d'oxyde de fer (≈ 8 poids%).

Tableau 3.3: Compositions isotopiques et concentrations en bore de quelques roches et minéraux des différentes formations himalayennes (\dagger d'après Chaussidon et al, 1991; Chaussidon & Albarède, 1992). Analyses faites par sonde ionique.

	Gamme de [B] ppm	Moyenne	Gamme de $\delta^{11}\text{B}$ ‰	Moyenne
<u>Tourmalines</u> \dagger :				
granites (Manaslu et Gangotri)	-	-	-16.6 à -10.3	-12.8 \pm 1.7‰
<u>Formations LH</u> :				
loin du MCT	-	-	-5.7 à +3.5	+0.4 \pm 1.5‰
proche du MCT	-	-	-14.4 à -9.0	-10.6 \pm 1.5‰
HHC	-	-	-16.1 à -9.0	-11.8 \pm 1.5‰
<u>Sédiment de la rivière Chepe Khola, MO50 (HHC):</u>				
Muscovite (moyenne sur 14 grains)	39.4 à 53.4	47.4 \pm 5.6	-17.5 à -11.2	-14.2 \pm 2.2‰
Biotite (moyenne sur 10 grains)	0.53 à 3.57	1.9 \pm 1.1	-19.7 à -10.6	-15.8 \pm 2.9‰

3.2.5.2) Le bore dissous

Le bore se retrouve donc sous forme dissoute dans les eaux fluviales, avec un gradient de concentration qui suit les concentrations dans les roches encaissantes. Ainsi par exemple, l'amont de la Kali Gandaki est très riche en bore avec $5,92 \mu\text{mol/l}$, en raison de la présence d'évaporites riches en bore dans la région du graben de la Takkhola. Puis la concentration du bore dilué par les affluents de la Kali Gandaki qui sont appauvris en bore dissous autant de bore dissous, ne cesse de diminuer jusqu'à la baie du Bengale (Fig.3.13). Néanmoins comme le débit des rivières augmente, la quantité de bore apporté à l'océan par le Gange reste nettement supérieure ($\approx 4 \times 10^{11} \text{ mol/an}$) à celle apporté par la Narayani au niveau de la confluence Kali-Trisuli ($\approx 4 \times 10^9 \text{ mol/an}$).

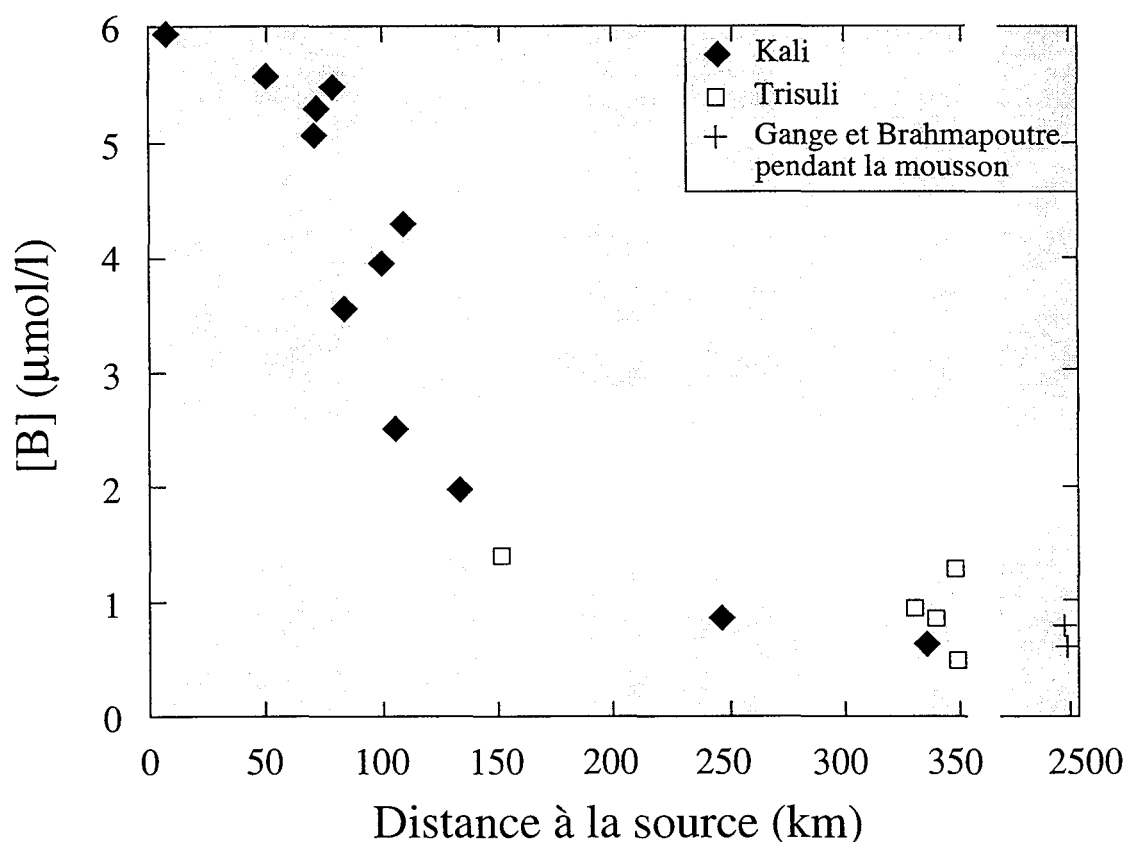


Fig.3.13 : Variation des concentrations de bore entre la source de la Kali Gandaki et celle de la Trisuli jusqu'à l'embouchure du Gange et du Brahmapoutre.

Le Tableau 3.4 qui récapitule les analyses de bore effectuées dans les différentes rivières himalayennes (Fig.3.14), met également en évidence quelques teneurs en bore anormalement fortes qui proviennent de sources chaudes. Sur les cartes d'échantillonnage Fig.3.7 et 3.8, seul le premier échantillon est indiqué avec les sites où plusieurs prélèvements ont été effectués.

Tableau 3.4: Localisation et résultats d'analyses de concentrations en bore et compositions isotopiques en bore des eaux de rivières himalayennes.

Echantillon	Rivière et lieu	Date	Altitude m	T °C	pH	B µmol/l	$\delta^{11}\text{B}$ ‰
Bassin de la Kali Gandaki							
LO 25	Nangyal, amont Lo Manthang	20/05/93	3695	n.d.		0,18	
LO 49	Kali Gandaki, aval Lo Manthang	20/05/93	3550	5		5,92	+23,8
NH 133	Kali Gandaki, Phuwa	30/04/95	3575	9,6	7,78	1,94	
LO 63	Tsarang Khola, Tsarang Khola	21/05/93	3920	4,5		0,46	
LO 23	Tsarang Khola, Tsarang	19/05/93	3430			0,83	
LO 15	Ghami Khola, Ghami	19/05/93	3450	6,3		0,74	
LO 96	Narsing khola, Chhuksang	24/05/93	2900	10		28,67	-7,0
LO 1	Kali Gandaki, Kagbeni	16/05/93	2800	13,8		7,30	
LO 99	Thini khola, amont Kali	26/05/93	2650			0,64	
LO 103	Marpha khola, Marpha	26/05/93	2650			0,09	
LO 101	Kali Gandaki, aval Marpha	26/05/93	2530	10		5,08	+17,1
LO 310	Kali Gandaki, Ramdi	10/06/93	460	21,8		1,01	
NH 6	Kali gandaki, Ramdi	12/03/95		16,7	8,76	2,49	
LO 306	Khali	09/06/93	305	25,6		0,64	+17,4
NH 7	Andhi khola, Waling	12/03/95		21,7	8,76	0,09	
NH 8	Kali gandaki, aval Beni	13/03/95		11,8	8,57	3,70	
NH 10	Kali gandaki, aval Tatopani	15/03/95	1180	9,4	8,59	4,25	
NH 31	Mayongdi, à coté Tatopani	14/03/95		10,5	8,31	3,97	
NH 147	Kali gandaki, Jomsom	3/05/95	2675	8,4	8,42	5,64	
NAG 5	Kali, Ramdi	13/11/95	460	18,3	8,42	0,83	+18,3
NAG 21	Kali, Kagbeni	25/11/95	2790	3,8	8,51	5,55	+29,4
NAG 30	Kali, Chairogaon	01/12/95	2626	6,3	9,25	5,27	+15,1
NAG 32	Kali, Khobang	02/12/95	2530	2	8,78	5,45	+11,8
MO 500	Tukuche Kali	07/98				1,58	
NAG 34	Kali, Koketani	02/12/95	2500	10,5	9,38	3,51	+9,9
NAG 39	Kali, Dana	03/12/95	1450	9	8,52	3,88	+13,0
MO 515	Kali Gandaki, Dana	07/98				1,03	
NAG 41	Miristi, Banskot	04/12/95	1490	8,9	8,45	0,18	+11,7
NAG 43	Kali, Tatopani	05/12/95	1180	8,7		2,49	+13,6
MO 517	Kali Gandaki, Tatopani	07/98				0,98	
NAG 45	Kali, Baglung	06/12/95	740	12,9	8,64	1,94	+14,4
MO 205	Andi k., Kali Gandaki	18/05/97	850	28,7	6	0,55	
MO 503	Yamkim	07/98				0,16	
MO 520	Tatopani (source hydrothermale)	07/98				62,94	
Bassin de la Trisuli							
KN 95	Chake		935	n.d.		0,27	+26,7
LO 256	Trisuli, Syabrubensi	06/06/93	1490	12,7		1,38	+11,0
LO 304	Trisuli	09/06/93	320	20,5		1,29	+8,7
LO 316	Trisuli	10/06/93	465	20,5		0,92	+11,8
LO 258	Trisuli, amont Bethrawati	06/06/93	700	17,9		1,20	
TRI 19/6	Trisuli, Behtrawati	19/06/93	700			0,55	
TRI 6/7	Trisuli, Behtrawati	06/07/93	700			0,18	
TRI 15/7	Trisuli, Behtrawati	15/07/93	700			0,37	+1,1
TRI 1/8	Trisuli, Behtrawati	01/08/93	700			0,18	
TRI 15/8	Trisuli, Behtrawati	15/08/93	700			0,27	+7,5
TRI 1/9	Trisuli, Behtrawati	01/09/93	700			0,37	
TRI 15/9	Trisuli, Behtrawati	15/09/93	700			0,55	
TRI 1/10	Trisuli, Behtrawati	01/10/93	700			0,92	
TRI 15/10	Trisuli, Behtrawati	15/10/93	700			1,29	
TRI 1/11	Trisuli, Behtrawati	01/11/93	700			1,29	
TRI 1/12	Trisuli, Behtrawati	01/12/93	700			2,22	+1,7
TRI 4/4/94	Behtrawati	04/04/94	700				-2,1

Echantillon	Rivière et lieu	Date	Altitude m	T °C	pH	B µmol/l	$\delta^{11}\text{B}$ ‰
LO 237	Lari, Lari valley	05/06/93	4365				
LO 238	Mailung khola, amont Paigutang	05/06/93	4200			0,09	
LO 257	Langtang khola, Syabrubensi	06/06/93	1500			0,37	
NH 100	Langtang khola, Syabrubensi	14/04/95	1455	10,8	7,75	0,83	
NH 102	Bhote Kosi, Syabrubensi	14/04/95	1440	11,9	7,92	3,05	
MO 135	Trisuli aval Bhuri	14/05/94		21	5,5	1,29	
MO 137	Trisuli amont Bhuri	14/05/94		22,5	5,5	1,57	
Bassin de la Bhuri Gandaki							
LO 300	Bhuri gandaki, Benighgat	09/06/93	410	17,5		0,83	+13,4
MO 107	Mati k.	12/05/97		27,4	5,5	0,18	
MO 110	Isul k.	12/05/97		26,4	5,5	0,74	
MO 115	Bhuri G.	12/05/97		17	5,5	0,83	
MO 119	Anku k.	13/05/97		24,8	5,5	3,51	
MO 125	Sueli wandi k.	14/05/97		29,7	5,5	0,20	
MO 130	Bhuri Gandaki	14/05/97		18,5	5,5	1,20	
Bassin de la Dordi							
MO 8	Dordi, Aval Pashar Besi	2/05/97	760	18,9	8	0,09	
MO 19	Dordi, Amont Chhangdi k.	2/05/97				0,09	
MO 20	Chhangdi k.	3/05/97				0,09	
MO 28	Dordi	4/05/97	1450	10,2	7	0,09	
Bassin de la Chepe							
MO 49	af. Chepe, vallon glacière	6/05/97	3600	2,6		0,12	
MO 58	Chepe	7/05/97	3100			0,09	
MO 67	af. Chepe	8/05/97	3340			0,12	
MO 79	Khota Khola	9/05/97	1700	14,9	5,5	0,09	
MO 84	Chepe Khola	9/05/97		17,4	5,5	0,09	
Bassin de la Marsyandi							
LO 314	Marsyandi	10/06/93	435	20		1,75	
NAG 24	Marsyandi, source	28/11/95	5050	0		0,09	+20,5
MO 2	Marsyandi, Phaligesangu	1/05/97	600	17,6	8	3,51	+17,4
MO 91	Darondi	10/05/97		22,9	5,0	0,46	
Bassin de la Narayani							
LO 308	Narayani	09/06/93	305	25,6		0,74	+10,9
NH 1	Narayani, Narayangadh	10/03/95		19,5	8,45	2,40	+14,2
NAG 49	Narayani, Nayaran Ghat	11/12/95	190	18,8	8,4	1,20	+7,2
MO 215	Narayani, Narayani	20/05/97	220	24,1	6	1,66	+2,5
Bassin de la Seti Khola							
HF 141	Madi		1040	n.d.		0,64	
LO 302	Seti khola	09/06/93	325	26,4		0,46	+8,9
LO 312	Seti khola	10/06/93	585	25,7		0,46	
NH 39	Seti	16/03/95		9,9	7,85	1,75	
NH 40	Sardi	16/03/95		17,2	8,47		
NAG 3	Bijaipur, Kundahar	11/11/95	870	20,6	8,13	0,55	
MO 200	Seti K., Seti	18/05/97		24,1	6	0,83	
Rivières des Siwaliks							
94-01	Chor	X/04/1994				2,96	+23,7
94-02	Surai	X/04/1994				3,05	-5,9
94-03	Rangsing	X/04/1994				0,37	
NH 3	Surai khola, source chaude	11/03/95		17,7	8,46	1,48	
MO 208	Ransing (siwalik), Rapti	19/05/97	385			1,01	

Echantillon	Rivière et lieu	Date	Altitude m	T °C	pH	B μmol/l	δ ¹¹ B ‰
94-13	May-Gad	X/04/1994				0,55	
94-14	Basinti	X/04/1994				0,55	
94-17	Kachali	X/04/1994				1,85	
94-18	Banka	X/04/1994				0,83	
Bassin de la Bheri-Karnali							
94-04	Patou	X/04/1994				4,34	
94-05	Sarda	X/04/1994				0,46	
NAG 15	Sarda	16/11/95	1400			0,18	
94-07	Bheri	X/04/1994				2,12	
94-08	Bheri	X/04/1994				2,22	
94-09	Bheri	X/04/1994				0,55	
94-11	Bheri	X/04/1994				0,92	
94-16	Bheri	X/04/1994				1,75	
94-06	Joug	X/04/1994				0,92	
94-10	Barbung	X/04/1994				0,83	
94-15	Karnaly	X/04/1994				3,97	
NAG 11	Karnali, Kotillaghat	17/11/95	100	19,8	8,57	1,66	
NAG 14	Bheri, Sampujighat	18/11/95	370	17,2	8,29	0,92	
NAG 19	Rapti, Darbang	21/11/95	290	19,4	8,64	0,83	
NAG 47	Bheri, Dunai	24-25/11	2030			0,83	
NAG 56	Bheri, Sampujighat	X/6/95	370			0,55	
NAG 57	Bheri, Sampujighat	X/8/95	370			0,37	
NAG 58	Bheri, Sampujighat	X/9/95	370			0,55	
Divers							
NH 71	Tilla Nadi, à coté Tatopani	21/03/95		13,6	8,75		
NH 80	Thulo Beri, Julpha-Dunai	21/03/95	2030	8,3	8,48	0,55	
NH 20	Bothe Kosi, Khodari	17/03/95		6,5	8,15	2,40	
Gokarna	Bhagmati, amont Kathmandu		1360	15		0,18	
LO 400	Bagmati, Patan bridge	20/11/93				0,55	
LO 401	Bagmati, Thapathali bridge	20/11/93				0,55	
NAG 10	Rapti, Bhabaniyapur	16/11/95	140	22,3	8,64	0,64	
MO 100	Marsel k.	11/05/97	590	23,4	5,5	0,13	
MO 212	Kwali k. (plaine), Rapti	19/05/97	250	36	6,5	1,38	
MO 524	Lac de Pokhara	07/98				0,25	
Bangladesh							
BGP 4	Gange, Rajshahi	2/08/96		30,7	7,64	0,83	+7,2
BGP 12	Tista, Kaunia	4/08/96		28,4	7,15	0,27	
BGP 15	Brahmapoutre, Chilmari	5/08/96		28,8	7,62	0,55	+21,3
BGP 20	Meghna, Bhola	10/08/96		29,5	8,05	1,57	
BGP 39	Meghna, Bhairab Bazar	13/08/96		29,7	7,21	0,37	
BGP 0	Bangladesh, japanese bridge	20/10/94		15		0,37	
BGP 51	Brahmapoutre, Aricha Ghat	25/02/97		22	8,4	4,34	
BGP 65	Gange, Rajshahi	3/03/97		23,6	8,53	1,75	+11,3
BGP 72	Tista, Kaunia	7/03/97		23,5	8,11	1,20	
BGP 79	Brahmapoutre, Chilmari	7/03/97		23,1	8,52	5,09	+4,8

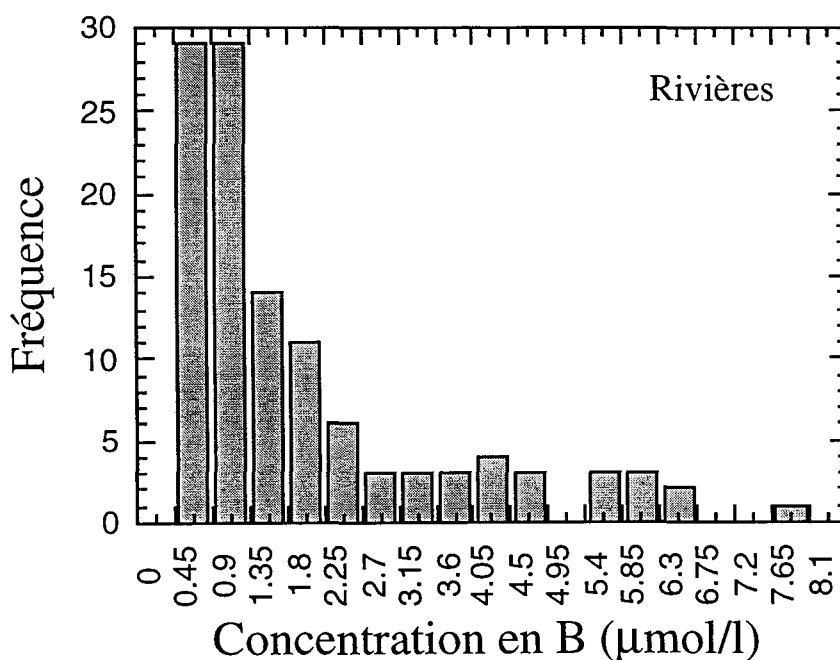


Fig.3.14: Répartition des concentrations en bore dans les rivières du Népal Central et du Bangladesh (à l'exception de LO96 et MO520).

3.3) Fractionnement des isotopes du bore pendant les processus d'érosion : l'exemple de rivières himalayennes

Ce paragraphe est rédigé en anglais parce que l'étude a été soumise pour publication à la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Ce travail montre que les variations de concentrations en B et en $\delta^{11}\text{B}$ dans les rivières himalayennes sont énormes, de plus de 30‰ pour le $\delta^{11}\text{B}$. Cette variation ne peut être expliquée simplement par les différentes lithologies érodées, bien qu'elle y soit liée. Elle doit aussi résulter de fractionnements isotopiques du bore qui se produisent à différents pH dans les sols lors de la néoformation des minéraux secondaires.

Résumé

La composition isotopique du bore de 5 eaux de pluies et de 35 eaux fluviales s'écoulant du haut Himalaya (5050 m) à la baie du Bengale, a été mesurée par sonde ionique, afin de faire une première estimation des fractionnements isotopiques qui existent au niveau d'un des principaux systèmes d'érosion du monde. Les pluies ont des concentrations et des compositions isotopiques en bore relativement homogènes ($0,09 \pm 0,09 \mu\text{mol/l}$ et $+5,4 \pm 1,7\text{‰}$), à l'exception de deux échantillons prélevés dans Kathmandu, qui révèlent sans doute, par leur concentrations plus élevées, une contamination anthropique. Les rivières montrent une large gamme de concentrations en bore (de $0,09 \mu\text{mol/l}$ à $28,68 \mu\text{mol/l}$) et de compositions isotopiques du bore ($\delta^{11}\text{B}$ entre $-7,0$ et $+29,4\text{‰}$). Aucune corrélation systématique n'existe entre le $\delta^{11}\text{B}$ et la chimie des

ions majeurs des eaux de rivières, à l'exception des rivières riches en bore et en chlorures, qui ont systématiquement les valeurs les plus élevées en $\delta^{11}\text{B}$, apparemment contrôlées dans cette région par la dissolution d'évaporites et par les systèmes géothermaux au niveau du MCT.

Après correction de la contribution évaporitique (représentant entre 9,4 et 64,4% du bore dissous avec une importance décroissante des rivières avalées), les concentrations en bore des rivières et les $\delta^{11}\text{B}$ sont encore très variables (de 0,10 à 5,83 $\mu\text{mol/l}$ et de -5,8 à +24,1‰, respectivement). Cette variation reflète principalement différentes conditions d'altération des silicates (dissolution congruente et incongruente des silicates), la contribution de la dissolution des carbonates étant considérée comme négligeable par rapport à l'ensemble du bore de la rivière ($\approx 5\%$ du bore dissous). Contrairement à ce qui se passe lors de la dissolution congruente des silicates, d'importants fractionnements isotopiques du bore très dépendants du pH, ont lieu lors de la dissolution incongruente ($\Delta_{\text{argile-eau}} \approx -20\%$ à des pH acides et $\approx -11\%$ à des pH plus élevés). La systématique du bore suggère que ces fractionnements ont lieu sur une gamme étendue de pH (de 7 à 9,5) dans les sols où les concentrations en bore sont nettement supérieures à celles des rivières (de l'ordre de plusieurs centaines de $\mu\text{mol/l}$) et ne résultent pas de réactions entre bore dissous dans la rivière et particules en suspension dans l'eau. Les $\delta^{11}\text{B}$ élevés ne peuvent s'expliquer que par des processus d'adsorption-néoformation qui apparaissent à des pH de 7,5 à 8,5. En effet à pH 7,5 par exemple, une adsorption de 35% du bore produira un fractionnement de 9‰ de l'eau interstitielle, ce qui représente le double de ce qui se passerait à pH = 9,3. Bien que l'adsorption soit favorisée à des pH élevés (≈ 9 pour le maximum d'adsorption), les fractionnements isotopiques de bore sont bien plus faibles qu'à pH $\leq 8,5$. De plus comme il semble qu'il y ait une certaine cohérence entre les pH des rivières et celui déduit pour les sols par la systématique des isotopes du bore, il est probable que le pH des rivières soit hérité des processus d'érosion qui ont lieu dans les sols.

Pour le cycle du bore, l'érosion de l'Himalaya induit des concentrations et des compositions isotopiques de bore dissous qui sont très variables (respectivement 0,67 $\mu\text{mol/l}$ et 0,29 $\mu\text{mol/l}$, et +5,0 et +21,0‰ pour le Gange et le Brahmapoutre en période de mousson). Ces valeurs suggèrent la présence d'un important processus régulateur en milieu estuarien, afin de maintenir un $\delta^{11}\text{B}$ de l'océan relativement stable à l'échelle mondiale ($\approx +40\%$).

**Fractionation of Boron isotopes during erosion processes :
the example of Himalayan rivers.**

Estelle F. Rose^{1*}, Marc Chaussidon¹ & Christian France-Lanord¹

¹: Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques,
CRPG-CNRS,
BP 20,
54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
email: erose@crpg.cnrs-nancy.fr

* Corresponding author erose@crpg.cnrs-nancy.fr

En révision pour Geochimica et Cosmochimica Acta

Abstract

The boron isotopic composition of 5 rain waters and 35 river waters running from the high Himalayas (5050 m) down to the Bay of Bengal were measured by ion microprobe to make a first survey of the boron isotopic fractionations present in a major erosion system. The rains have rather homogeneous B concentrations and isotopic compositions ($0.09 \pm 0.09 \mu\text{mol/l}$ and $5.4 \pm 1.7\text{‰}$) at the exception of the two Kathmandu samples which probably reflect a significant anthropic contamination. The river waters show a large range of B concentrations (from 0.09 to 28.68 $\mu\text{mol/l}$) and of B isotopic compositions ($\delta^{11}\text{B}$ values ranging from -7.0 to +29.4‰). No systematic correlation between the $\delta^{11}\text{B}$ values and the major ion chemistry of the river waters is present, at the exception of the most B- and Cl-rich rivers which have systematically the highest $\delta^{11}\text{B}$ values, likely controlled by evaporite dissolution.

After correction for the evaporite contribution (from 9.4 to 64.4% of dissolved B with a systematic decrease southwards) the riverine B concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ values are still highly variable (from 0.10 to 5.83 $\mu\text{mol/l}$ and from -5.8 to 24.1‰, respectively). This variation reflects mostly different conditions of silicate weathering (congruent and incongruent silicate dissolution), the contribution from the dissolution of carbonates being quite negligible ($\approx 5\%$ of the dissolved B) on the river B budget. At variance with congruent silicate dissolution, incongruent dissolution occurs with a large B isotope fractionation which depends on pH ($\Delta_{\text{clay-water}} \approx -31.2\text{‰}$ at acidic pH and $\approx -5.8\text{‰}$ at higher pH). The B systematic suggests strongly that these fractionations are produced over a wide range of pH (from 7 to 9.5) in soils and don't result from reactions between the dissolved and suspended load in rivers. The net result of Himalayan erosion for the global B cycle is the input to the sea of waters with highly variable B concentrations and isotopic compositions (0.67 and 0.29 $\mu\text{mol/l}$, +5.0 and +21.0‰ for the Ganga and the Brahmaputra during the monsoon period, respectively).

1. INTRODUCTION

B isotopes (given in $\delta^{11}\text{B}$ notation) display large variations in sedimentary and magmatic rocks between $\approx -40\text{‰}$ and $\approx +30\text{‰}$ (Palmer & Swihart, 1996), the average $\delta^{11}\text{B}$ value of the continental crust being $\approx -10 \pm 2\text{‰}$ (Chaussidon & Albarède, 1992). In contrast, the isotopic composition of seawater is constant world-wide at $+39.5\text{‰}$ (Spivack & Edmond, 1987). The processes leading to this large ^{11}B enrichment of seawater relative to average continental crust have been attributed to isotopic fractionations taking place during (1) adsorption of riverine dissolved boron onto detrital clays (Schwarcz et al., 1969; Palmer et al., 1987) and (2) hydrothermal alteration of the oceanic crust (Spivack & Edmond, 1987). River outflow from the continents ($\approx 37 \times 10^{10}$ g/year with an average dissolved B concentration in rivers of $1 \mu\text{mol/l}$) is the main B recharge to the ocean/sediment system (Leeman & Sisson, 1996).

Despite its obvious importance in the budget of seawater, the isotopic composition of dissolved B in major world rivers remains largely unknown at present. This is due to the analytical difficulties linked to the accurate measurement of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in B-poor ($\mu\text{mol/l}$ range) solutions by either positive or negative thermal ionisation mass spectrometry. The only $\delta^{11}\text{B}$ values available (Spivack, 1986) range from $+9.2\text{‰}$ to $+14.0\text{‰}$ for the Mississippi, the Orinoco, the Fraser and two South American rivers and from -2.1 to -10.9‰ for the Loire river in France (Mossadik, 1997). Most other reported $\delta^{11}\text{B}$ values are for salt lakes and brines (Xiao et al., 1992; Vengosh et al., 1991c; Vengosh et al., 1995a), thus not relevant for the study of the processes controlling the B isotopic composition of river waters. In addition, no study describes the behaviour of B isotopes during the weathering of continents, with the exception of one soil profile in the Orinoco basin which shows very small $\delta^{11}\text{B}$ variations between -1.4‰ and $+1.6\text{‰}$ (Spivack et al., 1987).

In this study, 35 samples taken in high Himalayan rivers and in the Ganga and Brahmaputra have been analysed for major ion chemistry and for B concentrations and isotopic compositions using a new technique developed with the CRPG-CNRS Nancy ims 3f ion microprobe. This sample set allows the study of the behaviour of B isotopes from weathering sites at high elevations (up to 5050m) in the high Himalayan range along river profiles down to the discharge in the Bay of Bengal. In addition, the presence of significant B isotopic variations in the Ganga-Brahmaputra river system is of importance in order to better understand the factors which maintain the $\delta^{11}\text{B}$ of the oceans constant at $\approx +40\text{‰}$ since these two rivers represents $\approx 10\%$ and $\approx 20\%$ of the total annual discharge to the oceans of dissolved solids and suspended matter, respectively (Berner & Berner, 1996).

2. HIMALAYAN EROSION SYSTEM AND SAMPLING

Water samples were collected in the Himalaya of central Nepal between June 1993 and May 1997 (Fig.1). Two samples were collected at the mouth of the Ganges and Brahmaputra river in Bangladesh. In Nepal, both the Kali Gandaki and the Trisuli river run southward through the main lithological units of Nepal. They drain upstream the Tethian Sedimentary Series (TSS), composed of dominant carbonate rocks, and quartzo-pelitic series (North Indian shelf sediments), partially affected by the Himalayan metamorphism. Further South, they run across the High Himalaya Crystalline (HHC) which consist of highly metamorphosed paragneisses, migmatites, and marbles. They merge to form the Narayani or Gandak river in the Lesser Himalaya (LH) which is mostly composed of schist and quartzite with minor limestones.

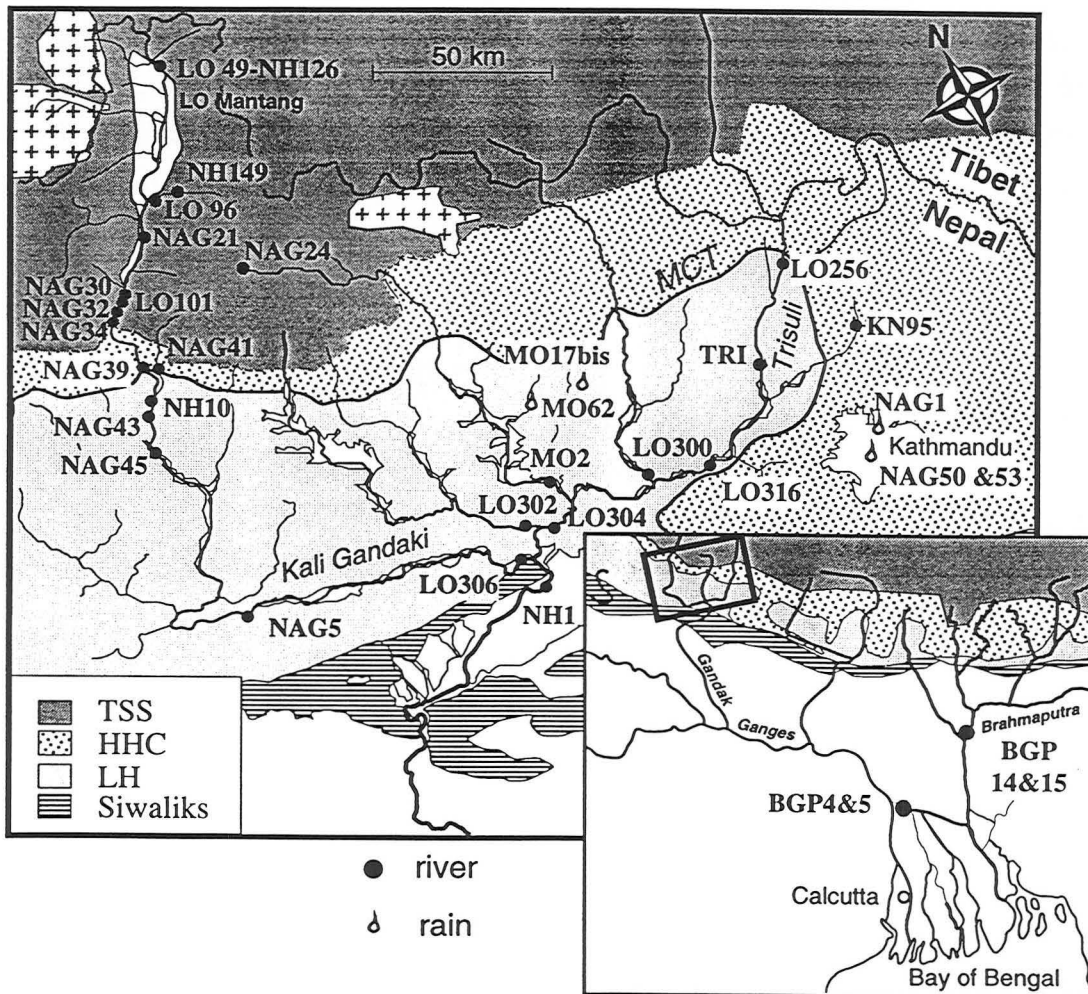


Fig.1: Sample locations in Bangladesh and in Central Nepal. When several samples were taken at the same location, only one is noted and the entire data set is reported in Tables 1, 2 and 3.

The great elevation, the monsoon climate, and glaciation of the higher Himalayan region combine to produce some of the world's highest erosion rates (Milliman and Syvitski, 1992). In addition, chemical denudation rates are 2 to 3 times higher than the world average in the Ganga-Brahmaputra watershed (Sarin et al., 1989). The source of major dissolved elements in relation with weathering processes in the different parts of the basin have been studied by Galy and France-Lanord (in press). In the North Himalayan basins, the arid and cold climate does not favour soil development, and weathering reactions are dominated by inorganic processes driven by sulphide oxidation and by metamorphic degassed carbonic acid. North flank rivers are characterised by high total dissolved solids (TDS) above 300 mg/l which are derived from carbonate and evaporite dissolution. Processes of dissolution/recrystallization of carbonates generate water enriched in Mg and Sr compared to the composition of bedrock carbonates (Galy et al., in press). In contrast, on the South flank of the Himalaya, heavy rainfall and tropical temperatures and vegetation favour the development of soils. River waters have much lower TDS (30-70 mg/l) when they drain only silicated rocks and contain ≈ 50 eq% of Na and K derived from silicate. Major river in the south have TDS around 200 mg/l and carbonate, silicate, and evaporite are the sources of respectively 89, 7 and 4 eq% of the total cation charges.

3. ANALYSES

All samples were immediately filtered after collection (through 0.2 μm or 0.1 μm nylon Millipore filters). Samples for Cl, SO₄, NO₃, B concentrations, and boron isotope compositions were conserved unacidified. But one drop of concentrated double distilled nitric acid was added to the samples conserved for Na, K, Mg, and Ca analyses. Rain samples were collected ≈ 1.5 m above ground level using a funnel connected to a sampling bottle by a Teflon tube. Special care have been taken to clean the sampling tools with rain water before the collection of sample to avoid pollution.

3.1. Concentrations measurements

Major elements (Cl, SO₄, NO₃, Na, K, Mg, Ca) and B were analysed by ion chromatography (IC, Dionex 4500i) at CRPG-CNRS. Only 100 μl of sample are needed for the analysis and all measurements are calibrated using standard Merck solutions. The analytical precision (1σ) by IC is better than $\pm 10\%$ for the anions and cations. Multiple analyses of standard B solutions demonstrated that B could be determined by IC in the range 0.09 $\mu\text{mol/l}$ to 0.9 $\mu\text{mol/l}$ with analytical reproducibilities of $\pm 10\%$ and $\pm 4\%$, respectively. The eluent used for the IC is a solution of mannitol 0.1M that flows at a rate of 1 ml/min through a ICE-AS1 column and the sensibility is fixed at 1 μS . Silica was analysed by spectrophotometry using the Mo blue complex method (Blanchet & Malaprade, 1967).

3.2. B isotopic determination

B isotopic analyses were performed with the Cameca ims 3f ion microprobe of the CRPG-CNRS (Nancy, France) on dried solid residues produced by evaporation of water samples on pure silicon wafers. This technique was developed specifically for the analysis of river and rain waters having low B concentrations. Positive thermal ionisation of the beryllium metaborate ion requires a rather complicated chemical preparation and has a detection limit which makes difficult the analysis of sub nanograms levels of boron (Spivack & Edmond, 1986; Xiao et al., 1988; Ishikawa & Nakamura, 1990; Leeman et al., 1991). Negative thermal ionisation of the BO_2^- ions which is much more simple for sample preparation and more sensitive, presents however the problem of isobaric interferences caused by CNO^- molecules from natural waters (Hemming & Hanson, 1994; Gaillardet, 1995).

The ion microprobe settings required for the analysis of B in river waters are similar to those used at the CRPG for B isotopic analysis in B-poor mantle rocks and meteorites (Chaussidon et al., 1997). The dried solid residues are sputtered with a 10 kV O^- primary beam, and the 4.5 kV positive secondary $^{10}\text{B}^+$ and $^{11}\text{B}^+$ ions are analysed with no energy filtering at a mass resolution $M/\Delta M$ of ≈ 1400 . In contrast to the analysis of mantle rocks and meteorites, the primary beam has a low intensity (a few nA) adjusted to produce at mass 10 a count rate of ≈ 300 to ≈ 1000 counts/sec which is stable for at least 30 min. Because of the thinness of the deposit (few microns), a stable secondary signal is only obtained if the primary beam is rastered over a $100 \times 100 \mu\text{m}$ area. This has also the advantage of averaging possible small heterogeneities resulting from crystallisation of the solution during its evaporation on the silicon wafer. Each $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurement is made of 10 blocks of 10 cycles with counting times of 8 sec per cycle at mass 10 and of 4 sec at mass 11. In addition, 3 blocks, which are not taken into account for the determination of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio, are made prior to the measurement to remove the gold coating, to increase and stabilise the signal. In these conditions, the precision obtained on the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio reaches $\pm 2\%$ for samples with B concentrations $< 0.5 \mu\text{mol/l}$ and $\approx \pm 1\%$ for samples with higher B concentrations. B isotopic ratios are hereafter given using the $\delta^{11}\text{B}$ notation, i.e. given in permil variations relative to the NBS951 boric acid standard whose $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio is accepted to be 4.04558 (Catanzaro et al., 1970).

The two main difficulties associated with this analytical procedure are (1) preparing well crystallised dried deposits which can yield upon primary beam sputtering a stable and intense secondary ion beam and (2) to avoid isotopic fractionations and B contamination during evaporation and preparation of the samples. In order to get a well crystallised deposit, $1 \mu\text{l}$ of B-free seawater is added to the sample without any other chemical pre-treatment (Kiss, 1988). The deposit is then obtained by loading $1 \mu\text{l}$ drops one at a time on ultra pure Rhone Siltec silicon wafer. The procedure is done in a laminar flow hood under an infrared lamp with a monitored temperature ($< 50^\circ\text{C}$) to avoid B isotopic fractionation during evaporation (Klötzli, 1992). To monitor B contamination,

systematic ion microprobe analyses of dried deposits of B-free seawater on silicon plates are made during each analytical session. These tests always yielded less than 10 counts/sec on ^{10}B , which can be considered as the maximum B background of the technique. The effect of this background on the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio is negligible for most of the samples at the exception of those with B concentrations $< 0.5\mu\text{mol/l}$ where it can introduce a maximum error of $\pm 2\%$. In addition, prior to each analysis, the B background is always measured on the silicon wafer far from the deposit. In some cases, memory effects were detected following the analysis of a B-rich salt sample (such as seawater), probably due to a "B coating" on the immersion lens. The "cleaning" of the immersion lens is done in these rare cases by sputtering during ≈ 1 hour the silicon plate until a B background < 10 counts/sec at mass 10 is obtained.

The precision of this technique has been tested by repeated analyses of a solution of the NBS951 boric acid international standard (Catanzaro et al., 1970, $\delta^{11}\text{B}=0\%$ by definition) and of surface seawater from ODP Leg 129 Site 801 ($\delta^{11}\text{B}_{\text{seawater}}=+39.5\%\pm 0.5\%$, Spivack & Edmond, 1987). For these two samples solutions of variable B concentrations, between 416 and $0.18\mu\text{mol/l}$ were prepared, i.e. overlapping the range of B concentrations of rain and river waters. The measured $\delta^{11}\text{B}$ values are independent of the B concentration of the sample (Fig. 2) which demonstrates that there is no significant effect of contamination or isotopic fractionation due to evaporation during sample preparation, even for samples with low B concentrations. Instrumental mass fractionation (α_{inst} defined as $\alpha_{\text{inst}}=^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{ion probe}} / ^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{\text{absolute}}$) was determined by calibration using the GB4 glass standard. Then a $9.2\mu\text{mol/l}$ solution of the NBS 951 standard, and pure seawater were tested for matrix effect (Chaussidon et al., 1997) and for the reproducibility of the $\approx 40\%$ difference between the two solutions. Values of α_{inst} varied between 0.9622 ± 0.0006 and 0.9684 ± 0.0014 in the course of this study (Fig. 2). Average $\delta^{11}\text{B}$ values of $+39.6\pm 0.7\%$ and of $+0.14\pm 1.0\%$ were found for the different solutions of seawater and for the NBS 951 boric acid respectively (Fig. 2). The $\delta^{11}\text{B}$ value can therefore be determined with the present technique at $\approx \pm 1\%$ (1σ) in samples with low B concentrations such as river waters. The standard deviation at 1σ , given in Table 2, is calculated from several measurements of each sample performed at different locations (in average 5) in a single dried deposit or on different deposits of the same sample.

4. RESULTS

4.1. Major ion chemistry of river waters

The major ion chemistry of the studied Himalayan rivers is given in Table 1 and the Cl^- concentrations are given in Table 2. Total dissolved salts (TDS) range between 30 and 880 mg/l , in which Ca^+ and Mg^{2+} account on average for 74% of the cations budget. This is in accordance with previous studies (Sarin et al., 1989) which have shown that

carbonate weathering influences strongly the rivers chemistry. Few samples display high silicium concentrations (e. g. up to 263 $\mu\text{mol/l}$ and 268 $\mu\text{mol/l}$ for samples KN95 and 94-02 respectively) and/or high K^+ concentrations (up to 390 $\mu\text{mol/l}$ for sample LO96) suggesting that, locally, silicate weathering may contribute significantly to the river chemistry. High Cl^- concentrations are typical for both the Kali Gandaki and the Marsyandi. While streams draining only the TSS have very low $[\text{Cl}^-]$, the high concentrations of the Kali and the Marsyandi appear related to the dissolution of evaporitic formations in the upper Kali grabben possibly via hydrothermal inputs. For instance, the hot spring NH126 (Table 1) deliver a water highly enriched in Cl to the river. High SO_4 concentrations in the Kali Gandaki and the Trisuli are also related to contributions of upper basins in the TSS and have been interpreted as mainly related to sulphide oxidation (Galy & France-Lanord, in press). Finally, the generally low NO_3^- concentrations are explained by the lack of significant anthropogenic contamination.

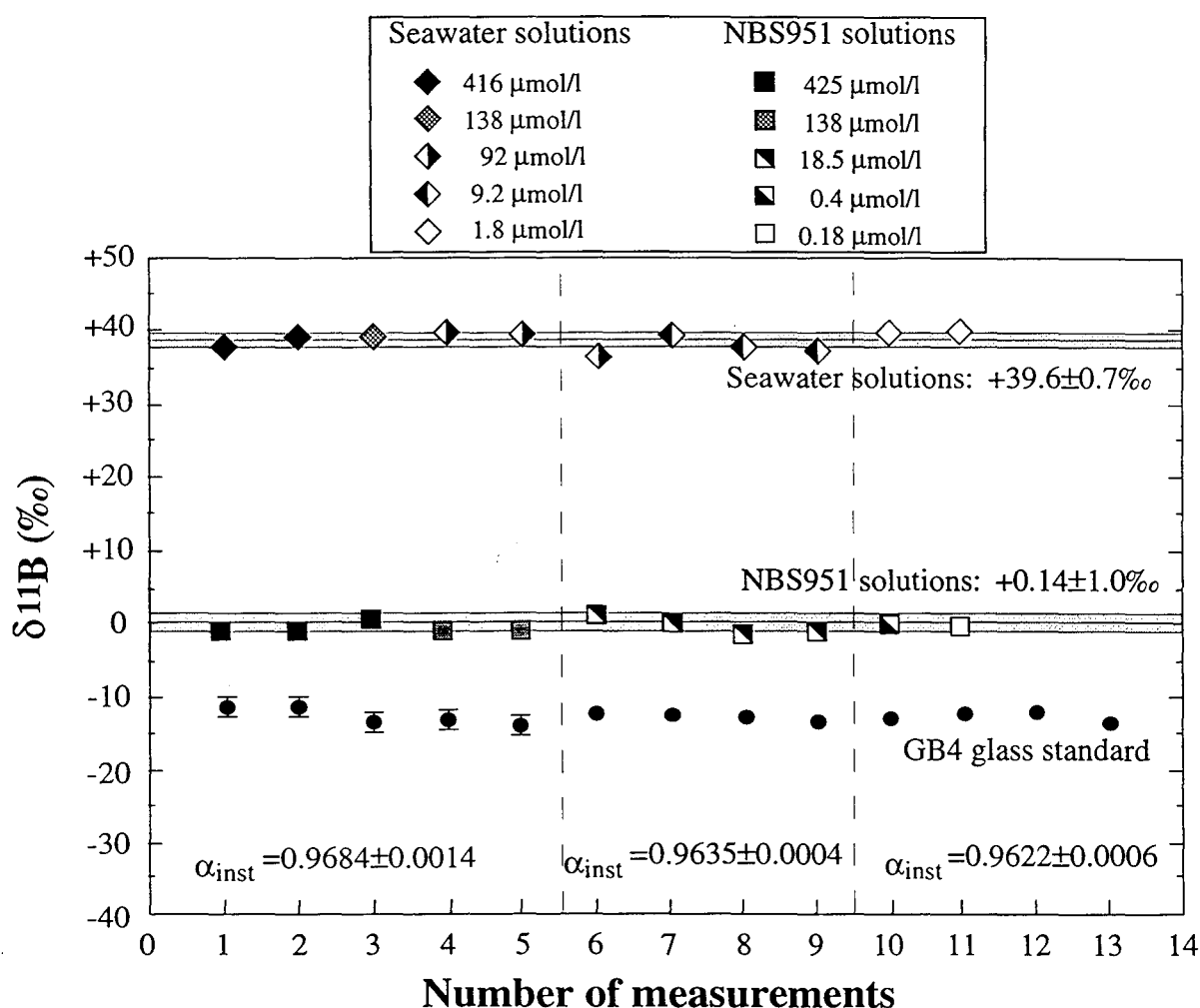


Fig. 2: Reproducibility of B isotopic compositions determined by ion microprobe for isotopic standard solutions of different B concentrations (given in $\mu\text{mol/l}$). Instrumental mass fractionation (α_{inst}) is determined from the analysis of the GB4 glass standard. After correction for α_{inst} , the $\delta^{11}\text{B}$ values of the NBS951 boric acid standard and of seawater can be determined (for B concentrations in the range 0.18 to 425 $\mu\text{mol/l}$) at $\pm 1\text{‰}$ (1σ) and $\pm 0.7\text{‰}$ (1σ), respectively.

Table 1: Chemistry of Himalayan rivers and rain waters.

Sample	SO ₄	NO ₃	Cl	Na ($\mu\text{mol/l}$)	K	Mg	Ca	Si
Kali Gandaki river basin								
Main stream								
LO49	111	n.d.	929	1254	106	184	1186	250
NAG21	1096	14	787	912	82	835	1628	93
LO101	1019	n.d.	622	778	76	825	1208	n.d.
NAG30	1221	12	640	826	75	935	1539	92
NAG32	1171	12	663	833	74	966	1490	92
NAG34	1102	5	465	573	77	943	1389	78
NAG39	906	12	528	600	87	771	1371	99
NH10	826	n.d.	677	759	80	774	1309	109
NAG43	734	n.d.	361	423	72	679	1214	92
NAG45	433	7	188	254	70	451	921	101
NAG5	262	n.d.	93	135	49	493	774	59
LO306	191	4	56	101	50	338	635	78
Tributaries								
NAG41	210	2	47	85	43	246	752	85
LO96	3687	15	1740	4202	390	2246	1825	68
Thermal spring								
NH126	3071	nd	75120	nd	nd	nd	nd	nd
NH149	2852		68801	68247	78977	46328	2270	
Trisuli river basin								
Main stream								
LO256	87	13	23	80	29	88	355	60
TRI 15/7	41	1.5	14	44	39	49	409	57
TRI 15/8	46	0	20	67	39	49	324	76
TRI 1/12	111	0	49	170	38	117	377	127
LO316	62	0	19	94	32	84	370	93
LO304	140	0	63	119	35	152	505	84
Tributaries								
KN95	16	0	11	175	26	22	67	263
LO300	174	13	24	75	29	176	559	59
LO302	174	0	33	102	51	322	636	120
NAG24	2852	0	4	48	23	1353	2925	30
MO2	317	1	341	398	60	329	812	n.d.
Narayani river basin								
NH1	245	8	148	230	50	439	739	143
NAG49	214	0	88	185	68	429	777	159
LO308	169	0	60	114	51	244	602	96
MO215	218	8	108	236	73	421	896	n.d.
Siwaliks								
Chor 94-01	628	0	71	3488	124	1059	1373	175
Surai 94-02	415	0.3	70	3729	108	1020	807	268
Ganga								
BGP4 [†]	76	0.3	94	175	69	201	466	127
BGP65 [‡]	64	2.7	234	619	110	612	1418	n.d.
Brahmaputra								
BGP15 [†]	55	0	25	74	37	179	413	155
BGP79 [‡]	149	1.6	53	196	75	214	590	n.d.
Rain waters								
NAG1	2	0	4	5	4	4	31	6
NAG50	11	9	14	10	3	5	150	n.d.
NAG53	21	0	9	6	8	10	180	43
MO17bis	3	26	2	4	5	6	21	n.d.
MO62	2	1	2	1	3	1	9	n.d.
KTM(1-5)	7	n.d.	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

river sampled during [†] a monsoon month (Aug.) and [‡] during a dry month (March).
n.d.: not determined

Table 2: B, Cl concentrations, B isotopic compositions, pH and dissolved load of Himalayan rivers and rain waters

Sample	Elevation (m)	pH	Dissolved load (mg/l)	B ($\mu\text{mol/l}$)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)
Kali Gandaki river basin					
Main stream					
LO49	3550	n.d.	316	5.92	+23.8 \pm 1.1
NAG21	2790	8.5	426	5.55	+29.4 \pm 0.7
LO101	2530	n.d.	348	5.09	+17.1 \pm 0.4
NAG30	2626	9.3	419	5.27	+15.1 \pm 1.5
NAG32	2530	8.8	416	5.46	+11.8 \pm 2.0
NAG34	2500	9.4	382	3.52	+9.9 \pm 1.5
NAG39	1450	8.5	361	3.89	+13.0 \pm 1.9
NH10	1180	8.6	362	4.26	+14.2 \pm 0.2
NAG43	1180	n.d.	314	2.22	+13.6 \pm 0.9
NAG45	740	8.6	231	1.85	+14.4 \pm 0.8
NAG5	460	8.4	206	0.83	+18.3 \pm 1.9
LO306	305	n.d.	162	0.65	+17.4 \pm 2.0
Tributaries					
NAG41(Miristi)	1490	8.5	165	0.19	+11.7 \pm 0.7
LO96 (Narsing Khola)	2900	n.d.	880	28.68	-7.0 \pm 2.2
Thermal springs					
NH126	3575	6.4	n.d.	444.03	+24.7 \pm 1.7
NH149	2950	6.4	18940	194.26	+10.3 \pm 1.2
Trisuli river basin					
Main stream					
LO256	1430	n.d.	79	1.39	+11.0 \pm 0.9
TRI 15/7	700	n.d.	81	0.37	+1.1 \pm 0.9
TRI 15/8	700	n.d.	70	0.28	+7.5 \pm 1.5
TRI 1/12	700	n.d.	95	2.22	+1.7 \pm 1.4
LO316	465	n.d.	84	0.93	+11.8 \pm 2.2
LO304	320	n.d.	115	1.30	+8.7 \pm 0.8
Tributaries					
KN95 (Chake)	935	n.d.	30	0.28	+26.7 \pm 1.0
LO300 (Bhuri Gandaki)	410	n.d.	122	0.83	+13.4 \pm 1.1
LO302 (Seti Khola)	325	n.d.	162	0.46	+8.9 \pm 0.9
NAG24 (Marsyandi)	5050	n.d.	606	0.09	+20.5 \pm 2.0
MO2 (Marsyandi)	600	8	n.d.	3.52	+18.4 \pm 2.5
Narayani river basin					
NH1	225	8.5	202	2.41	+14.2 \pm 0.9
NAG49	190	8.4	207	1.20	+7.2 \pm 1.9
LO308	305	n.d.	145	0.74	+10.9 \pm 1.5
MO215	220	n.d.	n.d.	1.67	+3.5 \pm 0.6
Siwaliks					
Chor 94-01	n.d.	n.d.	670	2.96	+24.1 \pm 1.2
Surai 94-02	n.d.	n.d.	599	3.05	-4.6 \pm 1.7
Ganga					
BGP4	5	7.6	125	0.83	+7.2 \pm 2.2
BGP65	5	8.5	375	1.75	+11.3 \pm 0.2
Brahmapoutra					
BGP15	15	7.6	105	0.56	+21.3 \pm 1.9
BGP79	15	8.5	145	5.08	+4.8 \pm 4.0
Rain waters					
NAG1	1310	n.d.	7	0.09	+6.0 \pm 1.2
NAG50	1310	n.d.	25	1.39	+9.1 \pm 3.8
NAG53	1310	n.d.	32	0.28	+6.5 \pm 1.8
MO17bis	1000	n.d.	n.d.	0.09	+3.8 \pm 2.9
MO62	3310	n.d.	n.d.	0.09	+6.5 \pm 0.8
KTM(1-5)	1310	n.d.	n.d.	0.09	n.d.

n.d.: not determined

4.2. Boron concentrations and isotopic compositions of river waters

B concentrations (hereafter noted [B]) and B isotopic compositions of the river waters are given in Table 2. With the exception of LO96, B concentrations for the Himalayan rivers range between 0.09 $\mu\text{mol/l}$ (NAG24) and 5.92 $\mu\text{mol/l}$ (LO49). This range is similar to that of other rivers throughout the world, ranging from 0.28 $\mu\text{mol/l}$ in the Fraser to 3.51 $\mu\text{mol/l}$ in the Mississippi (Spivack, 1986), to an average of 1.50 $\mu\text{mol/l}$ in the Yantze Jiang, and of 2.57 $\mu\text{mol/l}$ in the Seine (Gaillardet, 1995). For the upper Kali, B concentrations correlate positively with anions such as Cl^- and SO_4^{2-} (Tables 1 and 2). The $\delta^{11}\text{B}$ values show a large range of variations from $-7.0 \pm 2.2\%$ (LO96) to $+29.4 \pm 0.7\%$ (NAG21). This range is much larger than the $+9.2\%$ to $+14.0\%$ range previously reported for the Mississippi, the Fraser, and 3 other South-American rivers (Spivack, 1986). It is also larger than that reported for a few rivers feeding salt lakes in Tibet which have high B concentrations $\geq 500 \mu\text{mol/l}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values ranging from $+6$ to $+13\%$ (Xiao et al., 1992).

$\delta^{11}\text{B}$ value of Himalayan rivers are closely related to the lithology of the drainage basin (Fig. 3). The upper Kali main stream running through the Thetian Sedimentary Series has $\delta^{11}\text{B}$ values decreasing downstream from $+23.8 \pm 1.1\%$ to $+9.9 \pm 1.5\%$, whereas after crossing the High Himalaya Crystalline and running through the Lesser Himalaya, the $\delta^{11}\text{B}$ values raise again to $+18.3 \pm 1.9\%$. No clear correlation is found between $\delta^{11}\text{B}$ values and concentrations of major cations, anions, and/or B. Samples were collected both during the monsoon and dry season, in the Trisuli river, the Ganges, and the Brahmaputra (Tables 1 and 2). During the monsoon months (July and August), a decrease in [B] is associated with an increase in $\delta^{11}\text{B}$ for the Trisuli (from $+1.7 \pm 1.4\%$ to $+7.5 \pm 1.5\%$ for an decrease in [B] of 2 $\mu\text{mol/l}$) and for the Brahmaputra (from $+4.8 \pm 4.0\%$ to $+21.3 \pm 2.0\%$ for an decrease in [B] of $\approx 4.5 \mu\text{mol/l}$). In contrast, for the Ganga, the decrease in B concentration is associated with a decrease in $\delta^{11}\text{B}$ during the monsoon season.

4.3. Boron concentrations and isotopic compositions of rain waters

The rain water samples have B concentrations ranging from 0.09 $\mu\text{mol/l}$ to 1.39 $\mu\text{mol/l}$ and B isotopic compositions from $+3.8 \pm 2.9\%$ to $+9.1 \pm 3.8\%$. The average B concentration of rain water for 34 rains collected in Central Nepal is 0.13 $\mu\text{mol/l}$. The average B concentration for the samples measured for their B isotopic composition is 0.09 $\mu\text{mol/l}$ if the two samples with the highest B concentrations (1.39 and 0.28 $\mu\text{mol/l}$ for samples NAG50 and NAG53, respectively) are not considered as they were collected in Kathmandu city, that is in an area with a strong atmospheric anthropogenic contribution. The average B concentration of 5 samples from a continuous rain during the monsoon 1997 in Kathmandu (KTM 1-5) gives also an average of 0.09 $\mu\text{mol/l}$ (Table 2). These concentrations are similar to the 0.028 to 1.39 $\mu\text{mol/l}$ range previously reported for U.S. rain waters at different locations (Fogg & Duce, 1985). The mean

$\delta^{11}\text{B}$ value of the Himalayan rainwaters is $+5.4\pm 1.4\%$ (1σ of the mean) and no significant difference is observed between monsoon (NAG50 and 53) and non monsoon rains (NAG1, MO17bis and MO62). The present B isotopic composition in rain water can hardly be compared with previous data, which are very scarce : one $\delta^{11}\text{B}$ value of $+16.69\%$ has been found for an extremely B-rich rain water sample from Da Qaidam Lake area, Qinghai, China (Huang, 1974 quoted in Xiao et al., 1992).

5. DISCUSSION

5.1. Atmospheric B contribution to the rivers

Some rivers, because of their low B concentrations, can be strongly influenced by atmospheric B inputs. Assuming that rain waters have constant [B] and $\delta^{11}\text{B}$ value over the basin area, the cyclic contribution (i.e. inputs from the rains) can be corrected according to the following mass balance equations :

$$[\text{B}]_{\text{river}} = [\text{B}]_{\text{rain}} + [\text{B}^*] \quad (1)$$

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{river}} \times [\text{B}]_{\text{river}} = \delta^{11}\text{B}_{\text{rain}} \times [\text{B}]_{\text{rain}} + \delta^{11}\text{B}^* \times [\text{B}^*] \quad (2),$$

B* referring to the B concentration corrected for the atmospheric input. Taking average [B] and $\delta^{11}\text{B}$ value for rain of $0.09 \mu\text{mol/l}$ and $+5.4\pm 1.4\%$, the effect of the correction on $\delta^{11}\text{B}$ of rivers (Table 3) ranges between ≈ 0.1 and $\approx 5\%$. One river (sample NAG24 close to the source of the Marsyandi) has a [B] identical within error bars to that of rain water and cannot be corrected for the atmospheric B contribution. Similarly in the case of samples TRI15/7, TRI15/8 and LO302, the cyclic contribution accounts for a large part of the B concentration (from 20 to 32%) and therefore might bring larger uncertainties on the $\delta^{11}\text{B}^*$ corrected values for these samples. The major anion and cation concentrations must also be corrected from the cyclic contribution (Table 3) using their respective average concentrations in rains (using data in Table 2 and an average rain [Cl] of $9.1 \mu\text{mol/l}$, Galy & France-Lanord, in press.)

5.2. "Source rock" control on riverine boron

The variations in major ion concentrations of Himalayan rivers (Table 1 and 2) confirm the presence of variable inputs to the rivers from different weathered lithologies, i.e. evaporites, carbonates, and silicates. Several correlations observed between either the [B]* and/or the $\delta^{11}\text{B}^*$ values of the rivers and major ions suggest that variations in the B inputs from these different lithologies are the first order control of the riverine B.

The high [Cl]* in rivers are usually attributed to the dissolution of evaporites, which are weathered $\approx 40-80$ times more rapidly than granites or gneisses and $\approx 3-7$ times more rapidly than carbonates (Meybeck, 1987). Moreover evaporitic minerals have high B concentrations in the range 13 to 6000 ppm (Harder, 1974; Palmer & Helvacı, 1995). In the Kali Gandaki, high [Cl] derive from hydrothermal springs and from the leaching of the conglomerate formations which fill the Mustang grabben because (1) river draining

TSS outside of the graben have low [Cl] (NAG24, NAG41), and (2) evaporites are described only in the conglomerate (Fort, 1996). The [B] of all sulphate-enriched rivers from the TSS are systematically low, even though their respective TDS are high (e.g. 0.09 $\mu\text{mol/l}$ of B in sample NAG24 for a TDS of 606 mg/l). In contrast, most of the Cl-enriched samples from the upper Kali have a high [B] (NH126, the source of Lo Mantang has [Cl]=75120 $\mu\text{mol/l}$, with a [Cl]/[SO₄] \approx 24 and [B]=444 $\mu\text{mol/l}$). Therefore, the release of B in the upper Kali, is not associated to the erosion of TSS formation, nor to the dissolution of possible SO₄ type evaporites, but to the dissolution of conglomerate NaCl type evaporites. The strong linear correlation between [B]* and [Cl]* observed on Fig.4 for the Kali river demonstrates the predominance of evaporite dissolution in the B budget of the upper part of this river (Fig. 3). Similar correlations with different B*/Cl* ratios are also observed for the Narayani and the Trisuli (Fig. 4).

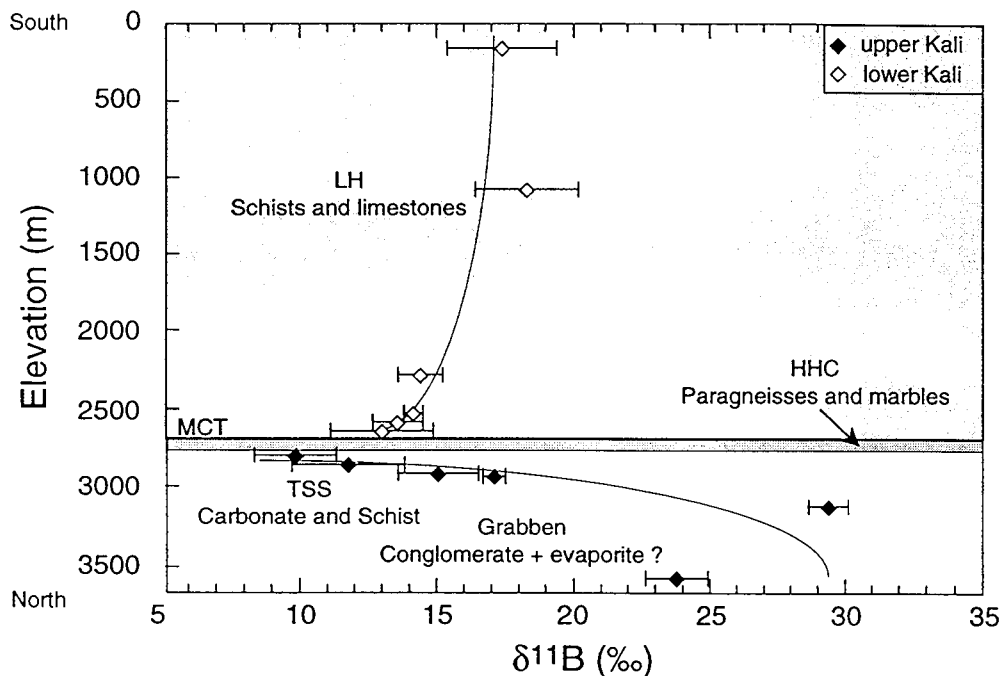


Fig. 3: Variation of $\delta^{11}\text{B}$ values of the Kali river as a function of the distance from the source of the river. The horizontal layers correspond to the different lithological units across which the river runs (see Fig. 1). The major thrust between the LH and the HHC (Main Central Thrust) is represented by a thicker line. Note that the $\delta^{11}\text{B}$ values show systematic variations in each lithological unit.

Contributions to the riverine B from the weathering of silicates is highly variable as suggested by the extreme [B]* and $\delta^{11}\text{B}$ * values observed for rivers having the highest Si concentrations (sample KN95 in the HHC with [B]*=0.19 $\mu\text{mol/l}$ and $\delta^{11}\text{B}$ *=+36.9‰ and sample S94-02 in the Siwaliks with [B]*=2.96 $\mu\text{mol/l}$ and $\delta^{11}\text{B}$ *=-4.9‰).

This contrast in B concentration and isotopic composition also reflect variable types of silicate weathering since these water have very distinct Na*/K* ratios (8 fro KN95 and 34 for S94-02).

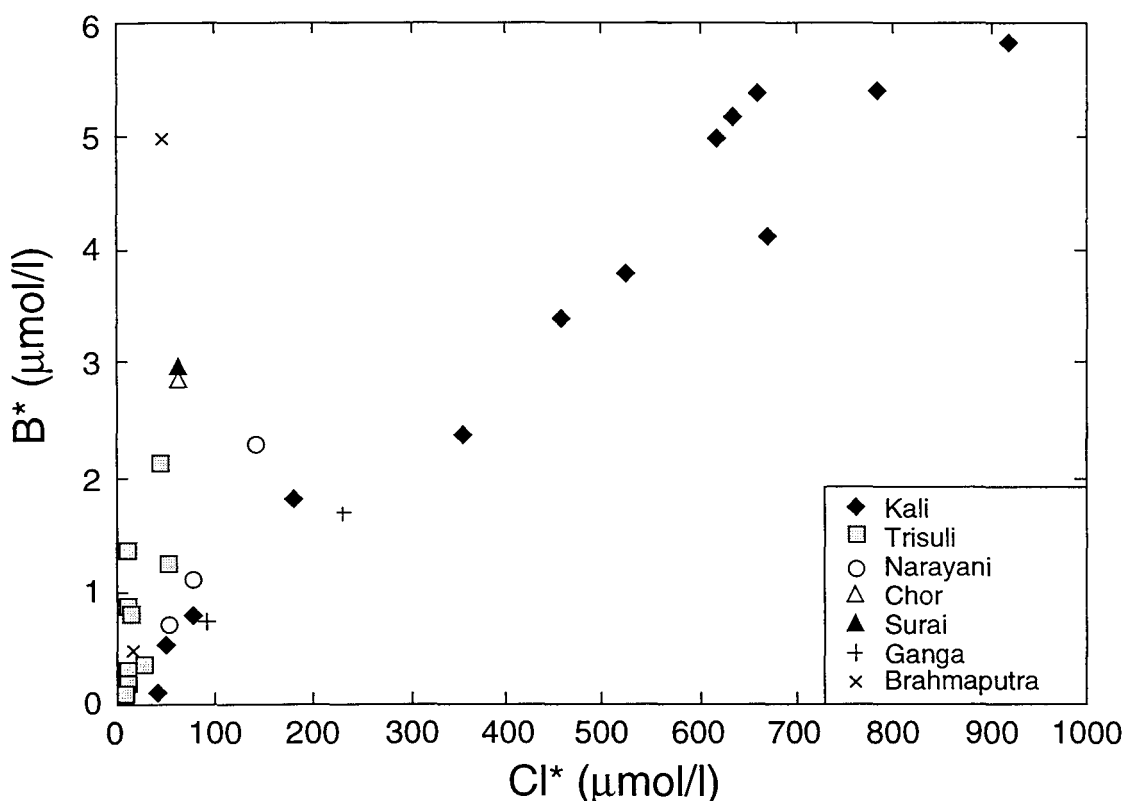


Fig. 4: Variations of B and Cl concentrations (named B* and Cl* after correction for the cyclic contribution, see text) in several Himalayan rivers. Note that the B* and Cl* concentrations are positively correlated for the Kali, Trisuli and Narayani rivers, but with different B*/Cl* ratios. These correlations suggest that a significant input from evaporite dissolution is present in all these rivers for B and Cl.

The other major component which may be a strong source of riverine B during weathering is sedimentary carbonates which represent the main source of dissolved cations except in few rivers. However, mass balance arguments suggest that B coming from the dissolution of carbonates is likely minor in Himalayan rivers. Himalayan carbonates have on average 10 ± 5 ppm B for the HHC and 8 ± 4 ppm B for the TSS (unpublished data), in accordance with oceanic carbonate in general (e.g. 15 ± 4 ppm Vengosh et al., 1991c). This makes a typical Ca/B ratio around 10000 for Himalayan calcite from the TSS. Such ratio implies that the average amount of B coming from the dissolution of calcite in rivers represents $\approx 5\%$ of the average total riverine B budget, assuming that all dissolved Ca is from carbonate dissolution. The only river for which the carbonate contribution is not negligible is the highly carbonated sample NAG41 which contains $[Ca]^* = 752 \mu\text{mol/l}$ (i.e. 72 eq% of the total cation charges) and for which $\approx 70\%$ of the dissolved B may come from carbonate dissolution. For all other samples, the carbonate contribution to the riverine B can be considered as essentially negligible as compared to the amount of B released by the weathering of evaporites and silicates.

5.3. Assessment of the relative contributions of evaporites and silicates weathering to riverine boron.

Because large $\delta^{11}\text{B}$ variations are anticipated between evaporites and silicates either detrital or magmatic (Palmer and Swihart, 1996), the variations in the river $\delta^{11}\text{B}$ values cannot be understood until the respective contributions to the riverine B of evaporites and silicates weathering are determined. Unfortunately, the riverine chemistry of major elements cannot be used to determine precisely these respective contributions because (1) the proportions of evaporite and silicate, their nature, the [B] and the $\delta^{11}\text{B}$ values of the different lithologies in the eroded terranes are difficult to evaluate precisely and (2) the behaviour of B during the weathering process is not known, but is probably not conservative. A correction from the evaporite contribution using the B^*/Cl^* ratio (Fig.4) is not possible since evaporites are very different in each river basin. To use an average B^*/Cl^* is not representative of the chemistry of the diversity of the evaporite and correcting the signal with a different B^*/Cl^* ratio for each catchment leads to an over estimation of the evaporite signature.

Table 4: Si, Fe, K, Na and B contents and $\delta^{11}\text{B}$ values for the HHC formation, for the illite and for the soil samples from the LH, MO122.

	K_2O (wt %)	B (ppm)	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	Na_2O (wt%)	SiO_2 (wt%)	Fe_2O_3 (wt%)
illite	5.62	293		1.19	48.25	
HHC [†]	3.03 [†]	150 ^{††}	-13 [‡]	2.26 [†]	72.00 [†]	
MO122 (<0.1 μm)	1.44	37	-27.2	trace	34.00	18.8
MO122, whole rock:						
0-20cm	2.41	50		0.15	63.5	6.3
50-60cm	2.45	60		0.13	62.5	7.8
120-140cm	2.45	53		0.13	58.7	9.4
180cm	4.98	74		0.2	60.6	7.8

[†] : France-Lanord et al., 1997 and ^{††} : average of 10 samples from Formation I of the HHC in Central Nepal. [‡] : Chaussidon et al., 1992.

A first order approximation of the two major B contributions (from evaporite and silicate dissolution) to river water can be obtained by mass balance of boron isotopes. In fact three end members can be defined in a $\delta^{11}\text{B}^*$ versus $1/\text{B}^*$ diagram (Fig. 5) in order to explain the complete data set. The first one has a very high $\delta^{11}\text{B}^*$ and B^* concentration (respectively +29.8‰ and 5.46 $\mu\text{mol/l}$, sample NAG21) and a riverine chemistry dominated by calcium, sulphate and chloride (in one sample, LO49 the NaCl content represents up to 65% of the total dissolved salts). The second one has a high Si concentration, a fairly high $\delta^{11}\text{B}^*$ and a very low B^* concentration (+36.9‰ and 0.19 $\mu\text{mol/l}$, sample KN95). The third end member is similar to sample 94-02 for its riverine chemistry and for its $\delta^{11}\text{B}^*$ ($\approx -5\%$) but has a B^* concentration of 5 $\mu\text{mol/l}$.

The composition of each water sample can then be written :

$$f_a + f_b + f_c = 1 \quad (3)$$

$$[B]^* = f_a \times [B]_a + f_b \times [B]_b + f_c \times [B]_c \quad (4)$$

$$\delta^{11}B^* \times [B]^* = \delta^{11}B_a \times f_a \times [B]_a + \delta^{11}B_b \times f_b \times [B]_b + \delta^{11}B_c \times f_c \times [B]_c \quad (5)$$

where f is the fraction of each component and a, b, c stand for NAG21, 94-02 type and KN95, respectively.

The fractions of the three end members are given for each sample in Table 3. End members b and c are clearly related to the weathering of silicates because of their high Si concentrations, but their precise nature cannot be characterised at this stage. At variance with this interpretation is that, end member a appears to correspond to the weathering of evaporitic boron: a clear correlation is observed Fig. 6, between f_a (the fraction of NAG21) and the ratio Cl^*/TDS^* which is controlled in first approximation by evaporite weathering (Meybeck, 1987).

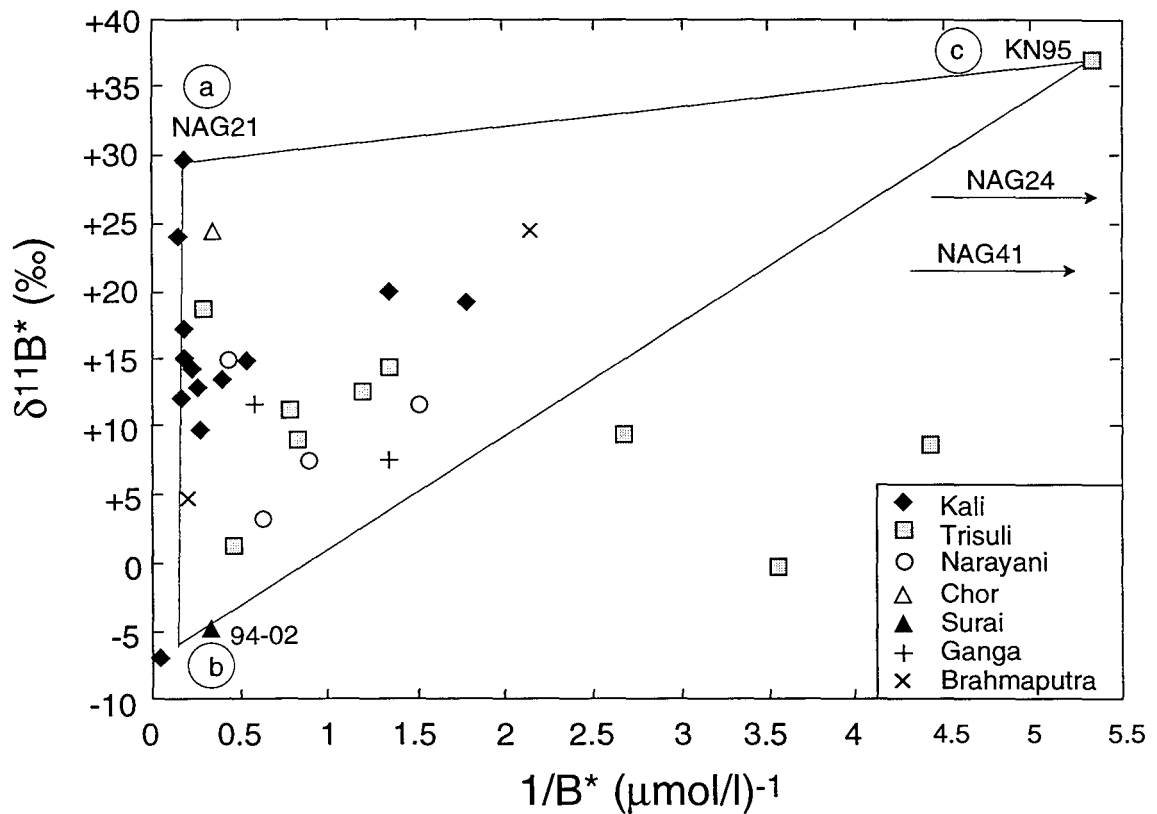


Fig. 5: Variation of $\delta^{11}B^*$ values of Himalayan rivers as a function of $1/B^*$ (values corrected for the cyclic input, see text). Most Himalayan rivers can be described as a mixing in various proportions of three end members: NAG21 running through evaporites (named a), KN95 running exclusively through silicates from the HHC (named c) and a 94-02 type of endmember with a low $\delta^{11}B$ value (named b).

Table 3: Fraction of NAG21 (a), 94-02 type (b) and KN95 (c) and corrected B concentrations ($\mu\text{mol/l}$) and isotopic compositions (‰).

Samples	B*	$\delta^{11}\text{B}^*$	b	a	c	$\delta^{11}\text{B}^{**}$	B**
Kali Gandaki river basin							
Main stream							
LO49	5.83	+24.1	-	-	-	+24.1 [‡]	5.83 [‡]
NAG21	5.46	+29.8	-	1.00	-	+29.8 [#]	5.46 [#]
LO101	5.00	+17.3	0.29	0.59	0.12	-5.5	1.78
NAG30	5.18	+15.3	0.35	0.56	0.09	-5.7	2.12
NAG32	5.37	+11.9	0.45	0.49	0.06	-5.8	2.70
NAG34	3.43	+10.0	0.32	0.26	0.42	-4.3	1.99
NAG39	3.80	+13.1	0.27	0.38	0.34	-4.4	1.71
NH10	4.17	+14.4	0.31	0.41	0.28	-4.8	1.91
NAG43	2.13	+13.9	0.17	0.23	0.60	-1.7	1.14
NAG45	1.76	+14.8	0.09	0.22	0.69	+2.4	0.68
NAG5	0.74	+19.8	0.04	0.06	0.90	+11.4	0.42
LO306	0.56	+19.3	0.08	-0.02	0.94	+19.3 [†]	0.56 [†]
Tributaries							
NAG 41	0.10	+17.6	0.01	-0.03	1.02	+17.6 [†]	0.10 [†]
LO96	28.59	-7.0	-	-	-	-7.0 [‡]	28.59 [‡]
Trisuli river basin							
Main stream							
LO256	1.30	+11.4	0.12	0.08	0.80	+1.7	0.85
TRI 15/7	0.28	-0.3	0.04	-0.03	0.99	-0.3 [†]	0.28 [†]
TRI 15/8	0.19	+8.5	0.02	-0.02	1.00	+8.5 [†]	0.19 [†]
TRI 1/12	2.13	+1.5	0.28	0.05	0.66	-3.1	1.83
LO316	0.84	+12.5	0.07	0.04	0.89	+5.9	0.61
LO304	1.21	+8.9	0.12	0.06	0.82	+1.5	0.89
Tributaries							
KN95	0.19	+36.9	-	-	1.00	+36.9 [#]	0.19 [#]
LO300	0.74	+14.3	0.06	0.04	0.90	+8.0	0.53
LO302	0.37	+9.7	0.04	-0.01	0.97	+9.5 [†]	0.37 [†]
MO2	3.42	+18.7	0.18	0.42	0.41	-3.1	1.15
Narayani river basin							
NH1	2.32	+14.5	0.17	0.22	0.61	-1.6	1.13
NAG49	1.11	+7.3	0.12	0.04	0.84	+1.7	0.89
LO308	0.65	+11.6	0.06	0.02	0.92	+7.9	0.54
MO215	1.57	+3.4	0.20	0.04	0.76	-1.4	1.33
Siwaliks							
Chor S94-01	2.87	+24.7	0.07	0.43	0.50	+1.8	0.52
Surai S94-02	2.96	-4.9	0.48	-0.01	0.53	-4.9 [†]	2.96 [†]
Ganga							
BGP4	0.74	+7.4	0.08	0.01	0.90	+5.0	0.67
BGP65	1.66	+11.6	0.15	0.12	0.74	-0.1	1.01
Brahmaputra							
BGP15	0.47	+24.4	0.02	0.03	0.95	+21.0	0.29
BGP79	4.99	+4.8	0.58	0.27	0.15	-5.7	3.52

B* and $\delta^{11}\text{B}^*$ stand for [B] and $\delta^{11}\text{B}$ corrected from the cyclic contribution and B** and $\delta^{11}\text{B}^{**}$ are corrected from the cyclic+evaporite contribution.

[†] the contribution of fraction a is ≈ 0 therefore $\delta^{11}\text{B}^{**}=\delta^{11}\text{B}^*$

[‡] extreme composition for which the $\delta^{11}\text{B}^*$ cannot be corrected

[#] end member used for the model, therefore not corrected: $\delta^{11}\text{B}^{**}=\delta^{11}\text{B}^*$ and $\text{B}^{**}=\text{B}^*$

Marine evaporitic sediments are known to have high $\delta^{11}\text{B}$ values ranging between +20 and +32‰ (Swihart & Moore, 1986). Therefore, the highest $\delta^{11}\text{B}$ values found for the present Himalayan rivers, up to $+29.4 \pm 0.7\text{‰}$ for the upper Kali river, could correspond to dissolved B from evaporitic type of sediments, although evaporites from marine origin in this area have never been described. In fact, evaporites have been observed only in the filling conglomerate of the tectonic grabben which forms the upper part of the Kali basin (Fort et al., 1982). However, the strongest "evaporitic" signature are observed for hydrothermal springs (Tables 2) which suggests that B could be leached by hydrothermal solutions in evaporitic levels present in the Mustang grabben or at depth in the vicinity of the Main Central Himalayan Thrust (MCT) which is the shear zone separating the HHC from the LH (e.g. Kotarba et al., 1981).

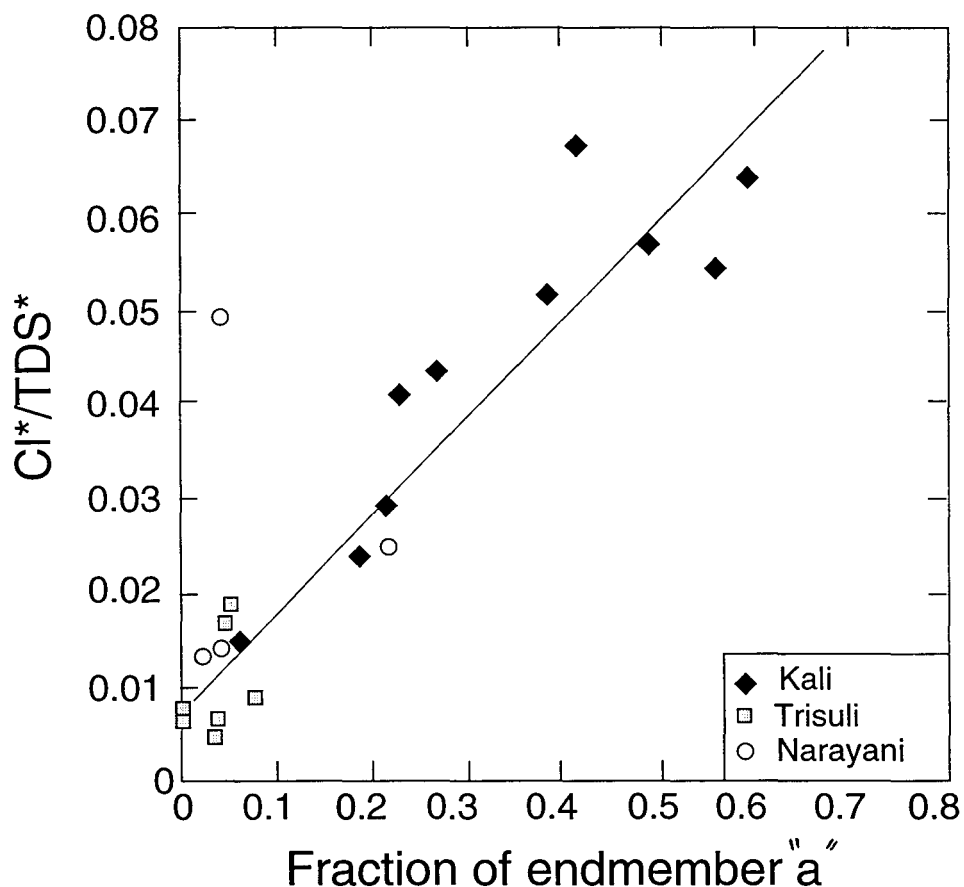


Fig. 6: Variations of Cl^*/TDS^* (Total Dissolved Salts) as a function of the fraction of end member a (NAG21 see Fig. 5) calculated by the mixing model (see text and Table 3). The positive correlation between the Cl^*/TDS^* ratio and the fraction of end member a, characterized by high B concentrations and high $\delta^{11}\text{B}$ values, demonstrates that this end member stands for evaporitic B.

5.4. Isotopic variations of the riverine "silicate" B

In the following, the [B] and $\delta^{11}\text{B}$ values of riverine "silicate" B, i.e. the B input to rivers by silicate weathering, will be referred to as $[\text{B}]^{**}$ and $\delta^{11}\text{B}^{**}$, respectively. These $[\text{B}]^{**}$ and $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values (Table 3) are obtained by subtraction of the evaporite contribution from the riverine B (corrected from the cyclic contribution) according to equations 6 and 7:

$$[B]** = ([B]* - f_a \times [B]_a) / (1 - f_a) \quad (6)$$

$$\delta^{11}B** = (\delta^{11}B* \times [B]* - \delta^{11}B_a \times f_a \times [B]_a) / (1 - f_a) \quad (7)$$

The input of B from the weathering of silicate rocks is extremely variable in the different Himalayan rivers (Table 3) since it accounts for 2 to 100% of total dissolved B*. The corrected boron isotopic compositions span from +36.9‰ to -5.8‰ (Table 3). The evaporitic boron correction might be overestimated for the Trisuli River, especially for the samples having originally a low [B]* concentration (<0.3 μmol/l such as TRI 15/7, TRI 1/12, and LO302) compared to the Kali river, because the former has an average 22 times weaker evaporite signature than the Kali river (Cl=25 μmol/l and 556 μmol/l, respectively). However, the chemical variabilities of evaporites hamper a more precise correction using chemical elementary ratios such as B/Cl. Anyway it is clear that important variations both in B** and in $\delta^{11}B^{**}$ persist even after correction of the evaporite contribution. Some samples such as NAG24 and NAG41, which have a dominant carbonate signature, do not originally stand in between the three end members previously defined and are therefore not corrected. The variations in $\delta^{11}B^{**}$ are not related to the fraction of silicate B (or of evaporite B), because both high and low $\delta^{11}B^{**}$ values are observed for rivers with either high or low f_a . Three main arguments suggest that this $\delta^{11}B^{**}$ range is due to B isotopic fractionations taking place between water, source rocks, and products of silicate weathering.

(1) The $\delta^{11}B$ values of Himalayan magmatic and metamorphic silicate rocks are much lower than the $\delta^{11}B^{**}$ values, as indicated by the $\delta^{11}B$ variations in tourmalines from the Himalayan leucogranites (between -16.6‰ and -10.3‰), the HHC (between -16‰ and -9‰), and the lesser Himalayas (between -14.4‰ and +3.5‰, Chaussidon et al., 1991). An average $\delta^{11}B$ value of -13±5‰ will be assumed in the following for the HHC.

(2) The B**/K* ratios observed for all the present Himalayan rivers suggest that the budget of B** is mainly controlled by reactions with silicate minerals. In fact, after correction of the evaporite contribution, the average B/K ratio decreases from B*/K*=3.2±2.3×10⁻² to B**/K*=2.0±1.3×10⁻². This B**/K* ratio is similar within error bars to that of the average silicate source rocks (the HHC) involved in Himalayan erosion : B/K_{HHC}=1.2±1.0×10⁻² ([B]=87±34 ppm for 9 HHC samples, unpublished data; K₂O concentration of 3.03±1.06wt%, France-Lanord & Derry, 1997). It is also similar to the secondary minerals which might be responsible of an uptake of B and K during erosion (B/K=1.9±0.4×10⁻² for the fraction <0.1 μm of one typical soil of the LH, sample MO122).

(3) Himalayan soils display a large range of pH variation (from 4.1 to 9.2, Brar et al., 1986; Bäumlér & Zech, 1994; Schreier et al., 1994). These variations could generate significant B isotopic fractionations in the soil-river system because minerals and water fractionations ($\Delta_{\text{mineral-water}}$) are pH dependent (Schwarcz et al., 1969, Palmer et al., 1987). This dependence of Δ on pH results from the occurrence of dissolved B as boric

large B isotope fractionation ($\approx +30\%$ at 20°C , Palmer et al., 1987) exists between B(OH)_3 and B(OH)_4^- while there is a preferential uptake in solids of dissolved B as B(OH)_4^- , so that solids at equilibrium with a solution are systematically enriched in ^{10}B . Assuming that B is only adsorbed on solids as B(OH)_4^- and that pK_a is 9.27 for boric acid (at 20°C and for a salinity of 0mg/l , Michard, 1989), it is found that $\Delta_{\text{mineral-water}}$ varies between $\approx -20\%$ and $\approx -5\%$ for the observed range of river pH (≈ 7.5 to ≈ 9.5 , respectively).

5.5. B isotope fractionations related to silicate weathering

The B isotope fractionations responsible for the $\approx 30\%$ range in $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values can be anticipated to occur at two main stages : (1) neoformation (i.e. crystallisation of newly formed clay minerals) of silicate minerals following alteration of silicate in soils and (2) adsorption processes on suspended matter or bedload sediments in rivers (e.g. clay minerals, oxyhydroxides, organic matter, Goldberg, 1997). However, at variance with the marine environment where dissolved B concentrations are high, the maximum amount of B which can be adsorbed on river sediments represents only a few percent of the dissolved B. Assuming that the suspended load ($\approx 300\text{mg/l}$) is pure illite (i.e. the clay mineral with the maximum B adsorption, Keren & Mezuman, 1981), only $\approx 0.003\mu\text{mol/l}$ of B is adsorbed from a river containing $0.5\mu\text{mol/l}$ dissolved B, in a pH range from 7.5 to 9.5. Thus, most of the 30% range of $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values is likely due to processes occurring in soils where dissolved B concentrations in waters can be several orders of magnitude higher than in the river waters. The $\delta^{11}\text{B}$ value of a river can then be considered as the result of the mixing of different waters carrying their own B isotopic signature acquired at weathering sites.

A first order modelling of these B isotopic fractionation processes can be made with the following assumptions : (1) weathering products develop on a protolith having a constant $\delta^{11}\text{B}$ value ($\approx -13\%$ for the HHC, Table 4) under a water/rock ratio of 1 (i.e. 87 ppm dissolved B in the initial solution for the HHC), (2) the uptake of dissolved B results from incorporation processes on neoformed clay minerals, (3) after the B isotopic fractionations have occurred, all waters are diluted by mixing with percolating/falling rain waters and transported to the river with no further isotopic change. It is clear that these basic assumptions are rather crude as they don't take into account several other possible sinks of B such as uptake by plant roots in the soils and adsorption on organic matter (Goldberg, 1997). However, in our present knowledge of the systematic of B isotopic fractionation, it can be anticipated that B adsorption and B incorporation in secondary clay minerals is the major controlling step. The $\delta^{11}\text{B}$ of the interstitial soil waters (assumed identical to the measured river $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values) can be written as the result of a Rayleigh type isotope fractionation between the initial solution and the newly formed clays for different amounts of B uptake by the formation of clay minerals in the soil:

$$\delta^{11}\text{B}^{**} = \delta^{11}\text{B}_0 + \Delta_{\text{clay-interstitial water}} \times \ln f \quad (8)$$

where f is the fraction of the remaining B in solution. The K and Si concentrations in the soil interstitial water are calculated in the model by mass balance assuming a K/Si molecular ratio = 0.0077 for a typical secondary clay mineral and a B/K=0.02 for this clay (according to clay minerals of soil sample MO122, Table 4). Each uptake of B by the clay mineral occurs with an empirical distribution coefficient $D_{\text{mineral-solution}}=33$ at pH=8.5 (Spivack & Edmond, 1987) and decreases proportionally to the K and Si concentrations. The values of $D_{\text{mineral-solution}}$ have been recalculated for different pH ($D_{\text{mineral-solution}}$ being 5 and 73 for pH of 7.5 and 9.5, respectively) assuming that only the $\text{B}(\text{OH})_4^-$ species is adsorbed and incorporated in solids (Schwarcz et al., 1969 ; Sen et al., 1994). Using the same assumption, values of $\Delta_{\text{clay-interstitial water}}$ at 20°C and a salinity of near zero decrease theoretically from -5.8 to -31.2‰ for a decrease of 2 pH units from 9.5 to 7.5 (see section 5.4 for details).

Solutions of equation (8) are shown in Fig.7 as a $\delta^{11}\text{B}^{**}$ versus K^*/Si^* diagram for pH ranging between 7.5 and 8.5. The high $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values associated to low K^*/Si^* ratios appear to be produced only for large degrees of clay neoformation at high pH (≈ 8.5) while low $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values associated to high K^*/Si^* ratios are produced for much lower degrees of clay neoformation at lower pH (≈ 7.5). $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values higher than those predicted in Fig. 7 could of course be produced if B adsorption on K free phases such as organic matter and/or oxyhydroxides is taken into account. According to this model, most of the present high Himalayan rivers would correspond to drainage of soils having retained, in clay minerals crystallised at pH between ≈ 7.5 and 8.5, between ≈ 10 to $\approx 60\%$ of the B contributed from the dissolution of the primary minerals.

6. CONCLUSION

This B isotopic study of Himalayan rivers shows that large $\delta^{11}\text{B}$ variations (up to $\approx 35\%$) can be present for riverine dissolved B. Thus, the $\delta^{11}\text{B}$ value of dissolved B is likely a powerful tracer of erosion processes, giving insights into the nature of the eroded source rocks and into the weathering conditions (i.e. water-rock ratio, pH, ...). In the case of Himalayan rivers, the systematic of $\delta^{11}\text{B}$ shows that the contributions to the river budget of rainwater B and of "marine" B from sedimentary carbonate dissolution are very low (less than a few % of the total dissolved B). In contrast, a major source of B to the rivers is the dissolution of evaporites, probably via thermal springs reflecting hydrothermal circulation deeply rooted in the crust. The other major source of riverine B is the alteration of silicates which is the source of B with very variable $\delta^{11}\text{B}$ values depending probably on the pH in the soils where secondary minerals (clays, oxyhydroxides,...) are formed. While the precise controls on B cycling during alteration remain to be determined by more detailed experiments, $\delta^{11}\text{B}$ of dissolved B appear as a potential tracer of soil reactions and pH conditions.

The large difference in $\delta^{11}\text{B}$ values between the Ganga and Brahmaputra ($\approx 15\text{‰}$) underlines the great isotopic variability of the boron input to the ocean. At the mouth of the rivers, these variations are essentially due to both the chemical composition of the bedrock through which the rivers flow and the conditions of the silicate alteration. Boron isotopic study of detrital and neoformed silicate minerals would be a necessary step to better understand (1) the B isotope fractionations taking place during silicate alteration and (2) the origin of the $\delta^{11}\text{B}$ value of $\approx +40\text{‰}$ of the oceans homogeneous and constant through time.

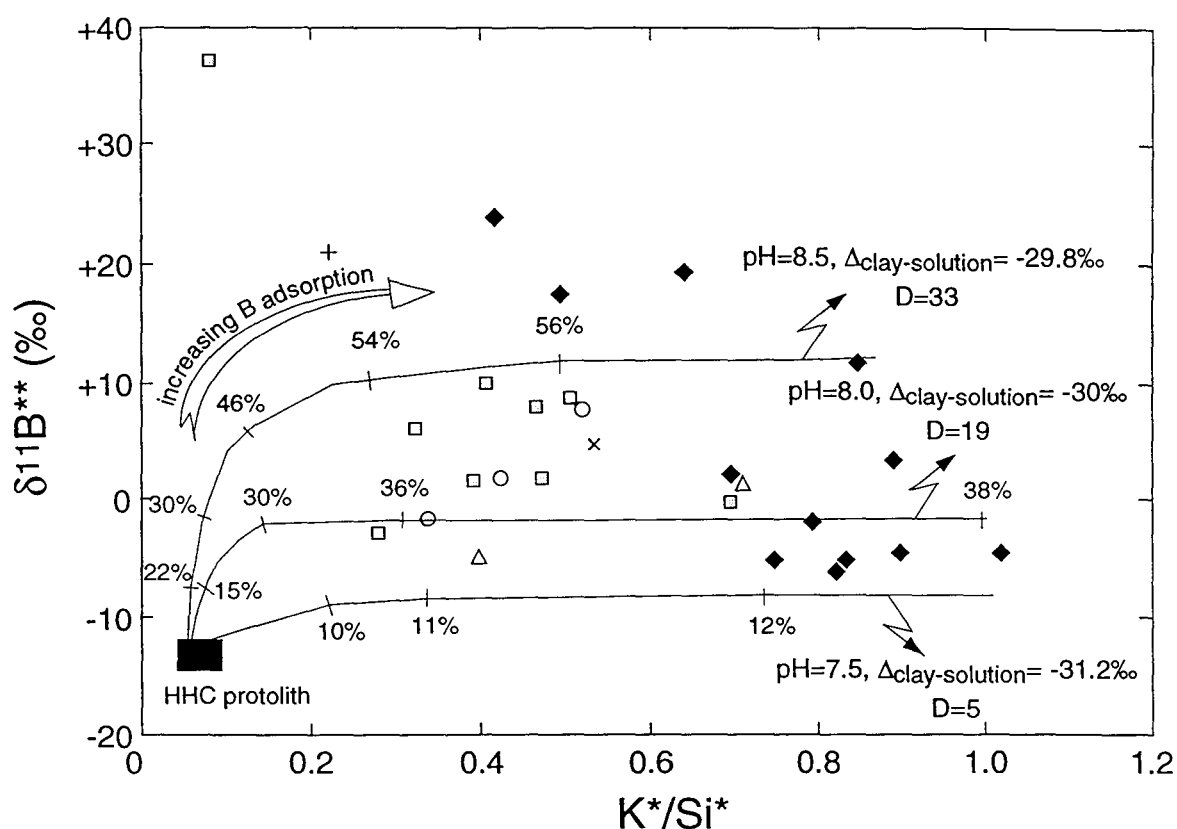


Fig. 7: Modelled changes in B isotopic compositions in soil porewaters during weathering processes (see text for details) as a function of water pH. The increase in the K/Si ratio relative to the HHC value corresponds to an increased formation of secondary clay minerals (see text for details). Due to the systematics of B isotopic fractionations during adsorption of dissolved B onto secondary minerals, the largest changes in $\delta^{11}\text{B}$ values are anticipated for porewaters having $\text{pH} \leq 7.5$. These B isotopic fractionations can explain the range of $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values ($\delta^{11}\text{B}$ values corrected for cyclic and evaporite contributions, see text) observed in Himalayan rivers (the symbols are the same as previous). Thus riverine $\delta^{11}\text{B}^{**}$ values seem to "keep memory" of pH variations at secondary mineral formation sites.

Acknowledgements:

This work was supported by the INSU-CNRS program PROSE "Programme de Recherches Sols et Erosion". We thank Denis Mangin for technical assistance with the ion probe, Danielle Dole, Jitka Lhomme and Luc Marin for their assistance with chemical analyses, Albert Galy and Jean Carignan for helpful discussions. This is CRPG-CNRS contribution n° XXX.

3.4) La composition isotopique en bore des argiles de sédiments de rivière et de sols himalayens

L'altération de roches silicatées est incongruente et les produits d'altération sont à la fois: de nouvelles solutions, de nouveaux minéraux néoformés (ou secondaires) et des phases résiduelles (minéraux détritiques, argiles primaires) résultant de la dissolution partielle des minéraux primaires. Les minéraux secondaires s'accumulent dans les bassins sédimentaires. Ainsi les compositions minéralogiques et chimiques de tels sédiments apportent des informations sur l'altération chimique des roches sources des silicates. Les argiles sont donc considérées comme des enregistrements directs de l'altération des silicates. Le bore s'adsorbant sur les minéraux argileux, avec d'importants fractionnements isotopiques, a dès lors un rôle de traceur des processus d'altération. Aucune donnée n'existe dans la littérature sur les fractionnements isotopiques du bore sur les différents produits silicatés de l'altération et ce travail s'inscrit dès lors dans une optique pionnière. D'autre part, contrairement à l'oxygène, le bore est un élément trace, et peut prétendre être un outil isotopique plus sensible quant à la détermination des caractères néoformés ou détritiques des minéraux argileux.

Résumé

La mesure de la composition isotopique du bore de sédiments argileux de rivières et de sols, au Népal Central a été réalisée par microsonde ionique. Les fractions argileuses ainsi analysées ($< 2 \mu\text{m}$ et $< 0.1 \mu\text{m}$) montrent de larges variations en concentrations (de 24 à 316 ppm) et en $\delta^{11}\text{B}$ (de $-27,2 \pm 1,0\text{‰}$ à $+24,3 \pm 0,9\text{‰}$). Ces variations sont nettement plus importantes que celles décrites dans la littérature pour les protoliths, source de ces argiles (avec de concentrations en bore allant de $1,9 \pm 1,1\text{ppm}$ à $47,4 \pm 5,6\text{ppm}$ et des $\delta^{11}\text{B}$ variant entre $-14,2 \pm 2,2\text{‰}$ et $-15,8 \pm 2,9\text{‰}$).

L'étude de ces données ne montre aucune relation simple entre la minéralogie des fractions argileuses et leur composition isotopique, sauf pour les deux échantillons, LO 315 et NAG 48 pour lesquels il est fort probable qu'il y ait une faible contribution ($< 1\%$ poids) de grains de tourmaline détritique, vu leurs concentrations en bore élevées associées à des signatures en $\delta^{11}\text{B}$ typiques de tourmaline.

Le $\delta^{11}\text{B}$ des fractions argileuses présente une corrélation négative avec le $\delta^{11}\text{B}$ des rivières dont elles sont issues. Ces variations importantes de $\delta^{11}\text{B}$ ne peuvent s'interpréter qu'en termes de fractionnements isotopiques de bore lors des processus d'interactions des minéraux argileux avec l'eau de porosité, dans des endroits plus ou moins confinés que sont les sols. Une première estimation peut être donnée sur les conditions d'altération et/ou de cristallisation des argiles à partir d'un modèle simple illustrant la formation des argiles en suivant une loi de fractionnement de Rayleigh. Les résultats obtenus montrent que les fractions argileuses de cette étude ont été produites dans les sols, avec des rapports eau/roche entre 4,5 et 50 et des pH variant entre 6,5 et

7,5. Ces gammes de rapports eau/roche et de pH sont compatibles avec la pluviosité locale et les pH de rivières. Elles recouvrent également les conditions et milieux de formation respectifs des deux principaux types de minéraux argileux secondaires trouvés dans l'échantillonnage (smectite et kaolinite). La systématique des isotopes du bore permet de déduire les conditions de formation des minéraux argileux et de différencier les types de minéraux argileux secondaires.

**Boron isotopic compositions of riverine and soil clay-rich
sediments from the Himalayan erosion system**

Estelle F. Rose^{1*}, Christian France-Lanord¹ & Marc Chaussidon¹

¹: Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques,
CRPG-CNRS,
BP 20,
54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
email: erose@crpg.cnrs-nancy.fr

* Corresponding author erose@crpg.cnrs-nancy.fr

En préparation pour Earth and Planetary Science Letter

Abstract

$\delta^{11}\text{B}$ values of clay fractions ($<2\mu\text{m}$ and $<0.1\mu\text{m}$) of soils and river sediments from the Himalayas were measured with an ion microprobe. The boron concentrations of the clay fractions range from 24 to 316 ppm, and the $\delta^{11}\text{B}$ values range from $-27.2\pm 1.0\text{‰}$ to $+24.3\pm 0.9\text{‰}$. These very large ranges of variations are much wider than the ones displayed by the unweathered protoliths (B concentrations between $1.9\pm 1.1\text{ppm}$ and $47.4\pm 5.6\text{ppm}$ and $\delta^{11}\text{B}$ values between $-14.2\pm 2.2\text{‰}$ and $-15.8\pm 2.9\text{‰}$).

There is no simple relationship between the mineralogy of the clay fractions and the $\delta^{11}\text{B}$ values, except for two samples (LO 315 and NAG 48) that most likely contain a small fraction of detritic grains of tourmaline ($<1\text{wt}\%$). $\delta^{11}\text{B}$ values of clay fractions display a negative correlation with the $\delta^{11}\text{B}$ of the overlying river waters. These large variations in $\delta^{11}\text{B}$ values can be understood as B fractionation processes which occur between clay fractions from soils or river sediments and the pore waters.

A model allows a first order estimation of the water/rock ratio (W/R) and of the pH under which the alteration/crystallisation processes of the clays took place ($4.5 < \text{W/R} < 50$ and, $6.5 < \text{pH} < 7.5$). The large range of variation in the $\delta^{11}\text{B}$ values of both soil and sediment clay fractions suggest that B isotopes have unexplored tracer skills for a better understanding of clay formation processes.

1. Introduction

The distributions of B and $\delta^{11}\text{B}$ in terrestrial matter are controlled by a dynamic cycle of weathering, uptake by sediments and oceanic crust, subduction and degassing [1]; [2]; [3]; [4]; [5]. One consequence of this cycling is that there are large isotopic fractionations between the major reservoirs. B concentrations and B isotopic ratios are useful in the study of the low temperature alteration, including the evolution of circulating fluid and the secular evolution of sea water. All of these applications require an understanding of the distributions of B and $\delta^{11}\text{B}$ between source rocks, clayrocks and coexisting waters.

River sediments and soils have lower $\delta^{11}\text{B}$ values than their source rocks or than the surrounding water. Initial studies in marine environment, have shown that B undergoes isotopic fractionation during adsorption, with the $\text{B}(\text{OH})_4^-$ species being preferentially incorporated into the adsorbed phase, and this process has been proposed to buffer the boron isotopic composition of sea water (i.e. $\delta^{11}\text{B}_{\text{sw}} \approx +40\text{‰}$, [1]; [6]). On the contrary, continental B adsorption processes are poorly documented. It has been proposed that most $\delta^{11}\text{B}$ variation observed in river waters occurs during B adsorption that occur in soils [7]. Therefore soils and river sediments appear to be an appropriate place to investigate in order to understand what controls B isotopic composition of continental clay minerals.

This study was undertaken in attempt to use B isotopic composition of continental

clay minerals from central Nepal as a tracer of weathering conditions, and to estimate the efficiency of B isotopic composition as a new geochemical tool discriminating between alteration with low water/rock ratios and between the nature of newly formed secondary clay.

2. Sample description and treatment

Fifteen clay fractions were extracted from Himalayan river sediments and high altitude Nepalese soils. These samples correspond to the different lithological units of the Himalayan belt (Fig 1) : North to South, the Thetian Sedimentary Series (TSS), the High Himalayan Cristalline (HHC), the Lesser Himalayas (LH) and the Gangetic Plain. River sediments were collected on shore : they represent the uppermost layer and therefore the most recent deposits. Soil samples were collected in trenches and correspond to layers of various depths, between 40 and 70cm (Table 1). All the river waters corresponding to the present river sediments have previously been studied for their major element concentrations, their B concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ values [7]. In the case of soils, data are given in Table 2 for the rivers which belong to the same drainage area.

Sediment and soil samples were dispersed by agitation with amberlite cation exchange resin (Na-form) and distilled water. The $<2\ \mu\text{m}$ fraction was then separated by gravity settling. The suspended $2\ \mu\text{m}$ clays were decanted, and in some cases centrifuged to separate the $0.1\ \mu\text{m}$ fraction. Then, 1 ml of clean MgCl_2 solution (prolabo Normapur[®]) was added to flocculate the clays. This sequence was repeated until all clays had flocculated. The flocculated $<2\ \mu\text{m}$ and $<0.1\ \mu\text{m}$ fractions were then separated from solution by centrifugation. The quality of the grain size separations was periodically checked using a microscope-mounted image processing system. Clay fraction $<0.1\ \mu\text{m}$ is considered as the clay fraction containing potentially the largest amount of secondary minerals such as smectites. In this present study the word clay fraction will be used to differentiate between the clay $<2\ \mu\text{m}$ and $<0.1\ \mu\text{m}$. As compare to the bulk sediment, clay fraction $<2\ \mu\text{m}$ represents an average of a few tenth of percent of the total, and clay fraction $<0.1\ \mu\text{m}$ represents only $\approx 1\%$ of the $<2\ \mu\text{m}$ fraction.

The different clay fractions are mixtures in various proportions of primary and of secondary mineral assemblages. Semiquantitative estimates based on X-ray diffractometry of the clay fractions and bulk chemical compositions (Table 1) indicate that the major primary minerals are quartz (5-30 wt%), micas (1-43 wt%), illite (25-70 wt%), chlorite (4-70 wt%), vermiculite (15-20 wt%). Secondary minerals are dominated by clays, smectite (3-75 wt%) and kaolinite (2-38 wt%), with smaller amounts of goethite (4-25 wt%) and gibbsite (5-15 wt%). The bulk concentrations of major elements (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO and K_2O) are given in Table 1 for the different samples. The composition of the soil samples from the HHC lithological unit are in good agreement with the average HHC composition previously studied by other authors [8]. The large

ranges of variation in concentration observed for rather non mobile elements in a few soil samples (between 10.50 and 37.40 wt% for SiO₂ and 10.80 and 18.84 wt% for Fe₂O₃) indicate severe weathering processes that have leached most of the mobile elements (e.g. K and Na) and a relatively large proportion of the non mobile element that are Fe and Si.

3. Boron isotope analysis in clay minerals by ion microprobe

3.1 Ion probe settings and precision

B concentrations and isotopic compositions were obtained with the CRPG-Nancy ims 3f ion microprobe using the procedures previously described [9]; [10]. Clay samples were sputtered with a 10 kV O⁻ primary beam (1-5 nA intensity and 10-20 μm diameter). Secondary 4.5 kV positive ions of boron ¹⁰B⁺ and ¹¹B⁺ were analysed with no energy filtering at a mass resolution (M/ΔM) of ≈1500 in order to separate the boron peaks from potential interfering ⁹BeH and ¹⁰BH. An isotopic ratio measurement is made of 10 blocks of 10 cycles, with 5 and 3 seconds counting time on peaks of ¹⁰B and ¹¹B, respectively. The whole measurement lasts ≈25 minutes including background measurement and switching times between masses. With such conditions, the ¹⁰B intensity is ≈1000 counts per second giving a total number of counts of 5×10⁵ and a counting statistic of ≈±1.4‰. B isotopic composition are given in δ¹¹B notation relative to the NBS 951 standard (with ¹¹B/¹⁰B_{NBS 951} = 4.04558, [11]). Repeated analyses (≈120 analyses) of the GB4 glass standard during this study yielded δ¹¹B values reproducible within ±1.3‰ (±1σ) in accordance with previously reported precisions for δ¹¹B analysis by ion probe [10]. Each sample was analysed between 3 and 5 times at different spots, the one sigma deviation given in Table 2 (ranging between ±0.1‰ and ±3.5‰, average 1.3‰) corresponding to the sigma between these different measurements. At the exception of a few samples, most measurements can therefore be considered precise at ± 1.5‰ (1σ).

3.2 Preparation of flat clay minerals for ion probe analysis

The major difficulty in ion probe analysis of clay minerals lies in the preparation of flat clay surfaces since inclusion in epoxy and polishing is not possible with such small and friable minerals. This preparation must also minimise any addition or loss of B to the clays. Clay fractions were crushed, put in distilled water and the mixture was left in ultrasounds during 15 to 60 minutes in order to be homogenised and to brake the remaining nuggets or clusters. Solutions with clays were then dried out at 60°C and small flakes presenting a flat uppermost surface were deposited on a silicon wafer, coated with gold and stucked under a metallic grid.

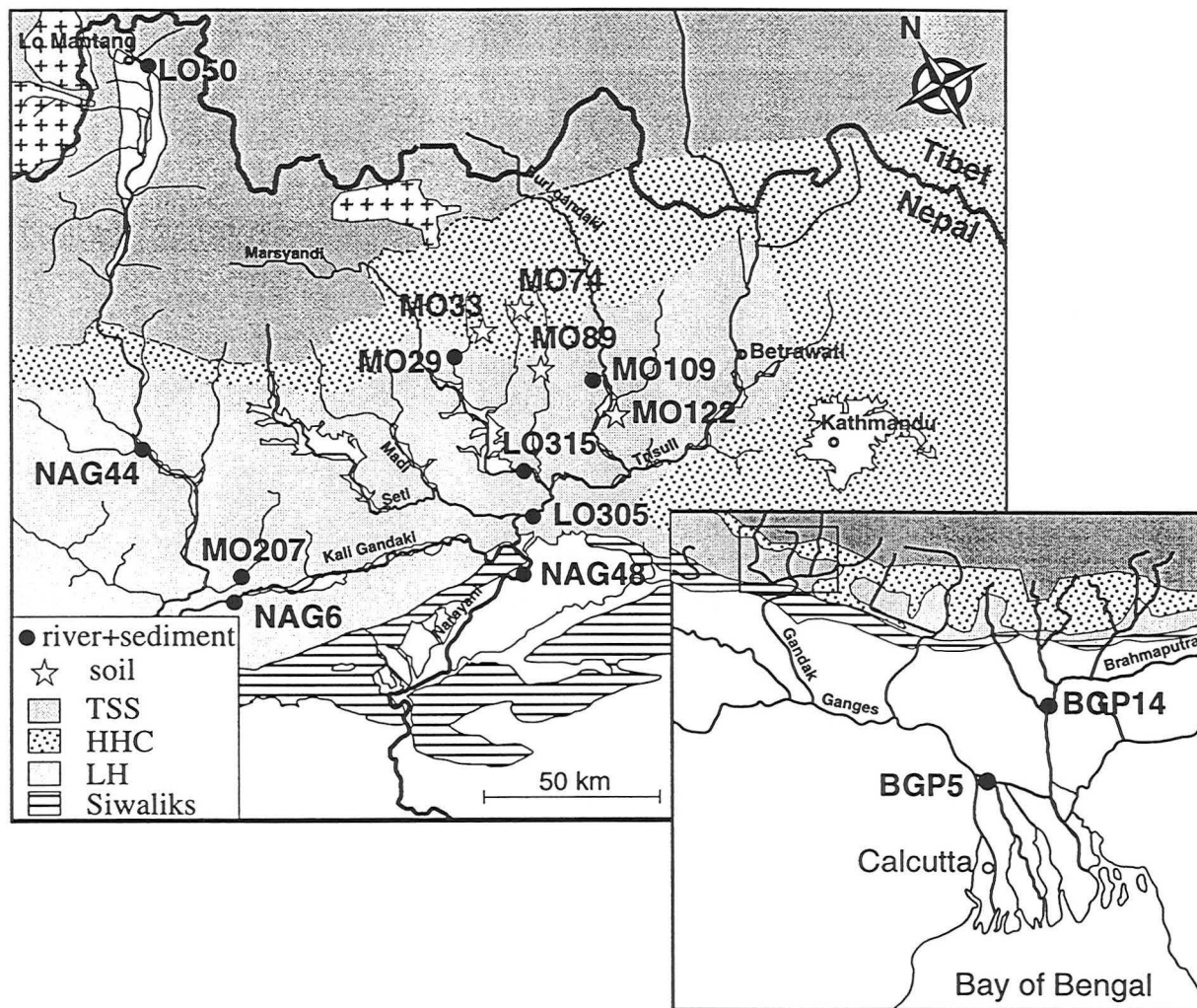


Fig.1: Sample location in Bangladesh and Nepal. The main lithological units of the Himalayan belt North to South are the Thetian Sedimentary Series (TSS), the High Himalayan Crystalline (HHC), the Lesser Himalayas (LH) and the Gangetic Plain.

TABLE 1

Major element and mineralogical compositions of clay samples from soils and river sediments.

Sample	Depth or name	Ø (µm)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (wt%)	MgO	K ₂ O	C (%)	Qtz	Micas	Illite	Chl.	Verm.Smect. (%)	Kaol.	Goeth.	Gibb.	
<u>Soils</u>																	
MO89†	50-60cm, LH	<0.1	32.49	14.44	13.92	9.54	0.36	5.83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	75	n.d.	n.d.	n.d.
MO89††		<2	37.40	12.48	10.80	17.96	0.35	1.57	0	2	0	41	11	34	0	5	0
MO122†	50-60cm, LH	<0.1	33.75	29.20	18.84	1.36	1.44	1.46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15	15	25	5
MO122††		<2	34.84	29.93	15.10	1.25	2.39	2.11	5	19	0	0	0	29	10	13	14
MO33††	60-70cm, HHC	<2	36.34	21.83	11.81	1.41	2.71		0	26	0	0	0	26	21	11	0
MO74††	40-50cm, HHC	<2	10.50	24.37	14.20	1.61	0.66		0	7	0	0	2	13	0	14	31
<u>River sediments</u>																	
BGP5††	Ganga	<0.1	44.90	21.68	13.06	2.93	1.64	2.15	0	15	0	0	0	53	20	10	0
		<2	46.83	20.86	11.69	3.61	3.02	1.14	n.d.	n.d.	50	30	n.d.	20	n.d.	n.d.	n.d.
BGP14†	Brahmaputra	<0.1	35.10	23.47	14.75	2.45	2.15	8.54	n.d.	15	n.d.	n.d.	n.d.	15	15	15	n.d.
		<2	40.24	22.41	11.81	4.17	3.66	2.35	n.d.	n.d.	30	70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
LO50†	Kali Gandaki	<2	47.95	23.92	9.36	1.77	3.66		n.d.	n.d.	25	n.d.	n.d.	58	17	n.d.	n.d.
LO305†*	Trisuli	<2	38.94	24.60	12.66	2.69	3.14		n.d.	n.d.	32	21	n.d.	n.d.	36	n.d.	n.d.
LO315††	Marsyandi	<2	47.75	23.99	9.70	2.14	4.30		5	43	0	0	0	13	38	0	0
NAG6†	Kali G., Ramdi	<2	42.44	19.52	11.79	3.83	4.79		n.d.	n.d.	70	30	n.d.	3	3	n.d.	n.d.
NAG48†	Narayani	<2	42.46	21.18	12.20	4.04	4.86		n.d.	n.d.	70	15	15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NAG44†	Kali Gandaki	<2	42.24	21.54	13.34	3.66	4.17		n.d.	n.d.	35	45	20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MO29††	Dordi	<2	40.06	19.30	15.65	5.09	3.92		5	37	0	0	0	31	8	7	0
MO109††	Mati Khola	<2	40.33	18.30	10.59	4.06	3.11		0	0	39	6	0	25	9	9	0
MO207††	Andi Khola	<2	35.08	19.10	14.85	4.19	3.77		5	31	0	8	0	21	2	11	0

†: mineral fractions determined from X-ray diffractometry from peak heights and areas of selected clay mineral peaks, assuming that these weighted amounts add up to 100% (* for sample LO305 which contains 11% of interstratified).

††: mineralogical composition obtained from mass balance calculation from the chemical composition of the clay, assuming classical chemical composition of the individual minerals.

n.d.: not detected by X-ray analysis (i.e. below the detection limit, <5%).

TABLE 2

$\delta^{11}\text{B}$ values and B concentrations of clay samples (soils and river sediments) and of river waters.

Sample	Depth or name	Clay fraction (μm)	Elevation m	$\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ † ‰	\pm	$\text{B}^{\ddagger}_{\text{clay}}$ ppm	$\delta^{11}\text{B}_{\text{riv}}$ † ‰	\pm	$\text{B}^{\#}_{\text{river}}$ ppb
<u>Soils</u>									
MO89	50-60cm, LH	<0.1	1560	+2.8	1.4	41	+7.6	1.3	5
		<2	1560	+15.6	2.6	89	+7.6	1.3	5
MO122	50-60cm, LH	<0.1	500	-27.2	1.0	37	+16.3	2.3	2
		<2	500	-1.2	1.0	41	+16.3	2.3	2
MO33	60-70cm, HHC	<2	2700	+3.9	0.5	219	-	-	-
MO74	40-50cm, HHC	<2	2972	+10.0	1.1	59	-	-	-
<u>River sediments</u>									
BGP5	Ganga	<0.1	5	0.0	1.5	30	+7.2	2.2	9
		<2	5	+4.4	1.0	190	+7.2	2.2	9
BGP14	Brahmaputra	<0.1	15	-26.4	1.5	31	+21.3	1.9	6
		<2	15	-9.5	1.9	90	+21.3	1.9	6
LO50	Kali Gandaki	<2	3550	-25.3	1.4	112	+23.8	1.0	64
LO305	Trisuli	<2	320	+24.3	0.9	261	+8.7	0.8	14
LO315	Marsyandi	<2	1000	-16.1	2.9	301	+19.5	2.5	19
NAG6	Kali Gandaki	<2	460	+6.1	3.5	101	+18.3	1.9	9
NAG48	Narayani	<2	190	-12.1	0.6	316	+7.2	1.9	13
NAG44	Kali Gandaki	<2	740	+10.9	1.3	171	+14.4	0.8	21
MO29	Dordi	<2	1450	-1.6	0.4	24	+3.9	1.6	1
MO109	Mati Khola	<2	500	-16.3	0.1	28	+26.9	0.5	n.d.
MO207	Andi Khola	<2	385	-8.8	1.1	73	+11.9	0.6	6

†: \pm the sigma between the value of 3 to 5 measurements on different spots of analysis.

‡: [B] in clays were done by colorimetry with a relative standard deviation of $\approx 10\%$ for [B]<100ppm and of $\approx 6\%$ for higher [B].

#: [B] in river waters were done by ion chromatography with a relative standard deviation of $\approx 12\%$ for [B]<25 ppb and of $\approx 4\%$ for [B]<100 ppb.

3.3 Removal of adsorbed B from the clays

Adsorbed B ranges in concentration from less than 1 ppm to ≈ 10 ppm in pure clay minerals [12] and represents between 6 to 25% of the total B in bulk sediments [3]. The $\delta^{11}\text{B}$ of adsorbed B reflects mostly the sedimentation environment [3]. Removal of adsorbed B is therefore a prerequisite for the ion probe analysis of structural B which has been acquired during the crystallisation of clays and is thus a potential tracer of source compositions and formation conditions of clays in soils. Two experiments were carried out to test (1) the efficient removal of adsorbed B during clay separation from the bulk sediment and (2) the lack of B isotopic modification of the structural B during the process.

(1) The $<2\mu\text{m}$ clay fraction separated from sample 94-17 (river sediment from the Siwaliks) was dispersed in ultra pure distilled water containing less than 1ppb B and was centrifuged after 24 hours equilibration, the overlying solution being filtered with a $0.45\mu\text{m}$ teflon filter. This solution was analysed for B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ value using the

procedure developed for river waters [7]. It contains less than 1ppb B and has a $\delta^{11}\text{B}$ value of $-11.3\pm 4.2\%$, i.e. indistinguishable within analytical errors from the $\delta^{11}\text{B}$ value of the original $<2\mu\text{m}$ clay fraction ($-13.1\pm 1.9\%$). This test demonstrates that (i) the original $<2\mu\text{m}$ clay fraction was effectively cleared of adsorbed B and that (ii) the fraction of structural B which could be removed by a severe cleaning of a clay fraction is less than 10^{-4} .

(2) The $\delta^{11}\text{B}$ values measured on the $<0.4\mu\text{m}$ (in order to have more material) clay fraction ($-12.6\pm 1.5\%$, 3 different grains analysed) separated from a crushed mica powder (sample NL 124 of the Manaslu granite) was compared with that measured in millimeter size micas fragments from the same uncrushed sample ($-17.2\pm 2.5\%$, 4 different grains analysed). The agreement, within error bars due to natural $\delta^{11}\text{B}$ variability of micas, indicates that the clay separation procedure did not significantly fractionate B isotopes.

4. Results

4.1. Boron concentrations of Himalayan clay fractions

The boron concentrations of the present clay fractions range from 24 to 316 ppm (Table 1). This range of variation is slightly higher than the range previously reported for Mississippi river sediments (from 64 to 97 ppm, [13] and for marine clay-rich sediments (from 13 to 157ppm, [13 , 14]). These strong variations in B concentrations are clearly related to the erosion processes since the unweathered micas from the protolith have comparatively rather low and constant B concentrations : millimetre size micas fragments separated from a river sediment from the large basin of the Chepe Khola river (sample MO50 which represents an average of the different High Himalayan Crystalline source rocks) contain $47.4\pm 5.6\text{ppm}$ for muscovite (6 grains analysed) and $1.9\pm 1.1\text{ppm}$ for biotite (7 grains analysed). However, there is no unique relationship in the present clay fractions between the B concentrations and the amount of secondary minerals (Fig 2a).

No significant difference in B concentration is observed between clay fractions from Nepalese soils and from river sediments. At variance, $<0.1\mu\text{m}$ clay fractions have systematically lower B concentrations, close to that of the unweathered micas, than the corresponding $<2\mu\text{m}$ fractions (Fig 2a). No systematic correlation is present between major element compositions (Table 1) and B concentrations (Table 2). This is especially important for Fe_2O_3 and C concentrations which are not related (either for the $<2\mu\text{m}$ or the $<0.1\mu\text{m}$ fractions) to the B concentrations. This implies that B, though previously advocated to be enriched in organic matter and/or iron oxides ([15]), is not controlled by these phases in the present sample set.

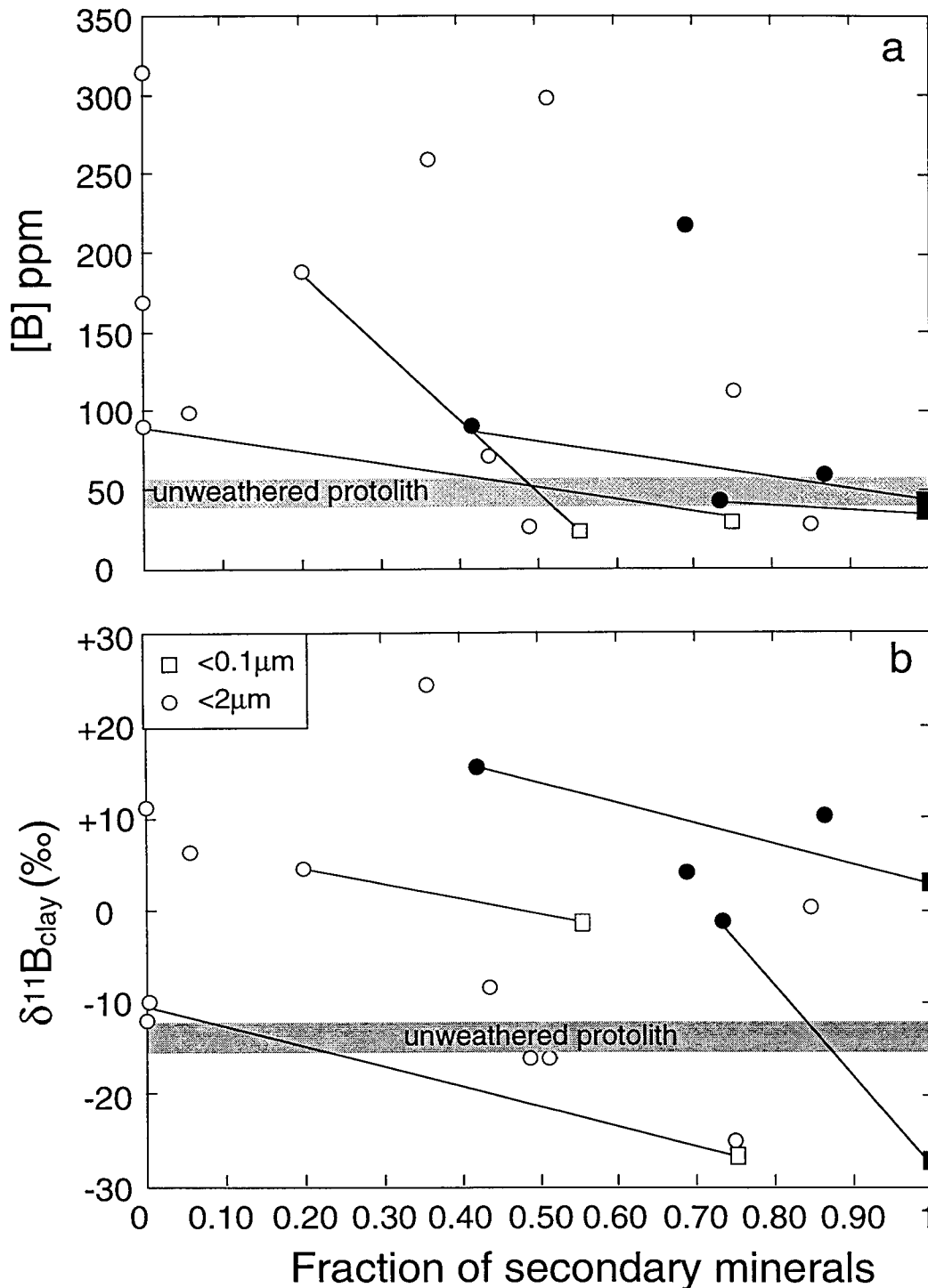


Fig.2: B concentrations (Fig 2a) and $\delta^{11}\text{B}$ values (Fig 2b) of clay fractions versus their proportions of secondary minerals (smectite+kaolinite+goethite+gibbsite). Circles are for the clay fractions $<2\mu\text{m}$ and squares for the clay fractions $<0.1\mu\text{m}$, samples for which both clay fractions were analyzed being linked by a straight line. Black symbols represent soils samples and open symbols represent river sediment samples. Note the large variability of B concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ values of the clay fractions, either higher or lower than those of the protolith (shaded areas).

4.2. Boron isotopic compositions of Himalayan clay fractions

The present clay fractions, both from soils and from river sediments, show a large range of $\delta^{11}\text{B}$ variations (from -27.2‰ to +24.3‰, Table 2). This range is much wider

than the $\delta^{11}\text{B}$ range of the unweathered source rocks : average $\delta^{11}\text{B}$ values of $-14.2\pm 2.2\text{‰}$ and of $-15.8\pm 2.9\text{‰}$ have been found for 14 grains of muscovite and for 10 grains of biotite, respectively (Table 3).

TABLE 3: Boron concentrations and $\delta^{11}\text{B}$ compositions of unweathered Himalayan rocks and minerals.

	B range ppm	Average	$\delta^{11}\text{B}$ range ‰	Average
<u>Tourmalines</u> †:				
granites (Manaslu and Gangotri)	-	-	-16.6 to -10.3	$-12.8\pm 1.7\text{‰}$
Lesser Himalaya formations	-	-		
far from the MCT	-	-	-5.7 to +3.5	$+0.4\pm 1.5\text{‰}$
in the vicinity of the MCT	-	-	-14.4 to -9.0	$-10.6\pm 1.5\text{‰}$
High Himalayan Crystalline	-	-	-16.1 to -9.0	$-11.8\pm 1.5\text{‰}$
<u>Sediment from the Chepe Khola, MO50 (HHC):</u>				
Muscovite (average on 14 grains)	39.4 to 53.4	47.4 ± 5.6	-17.5 to -11.2	$-14.2\pm 2.2\text{‰}$
Biotite(average on 10 grains)	0.53 to 3.57	1.9 ± 1.1	-19.7 to -10.6	$-15.8\pm 2.9\text{‰}$

† data from (Chaussidon et al., 1991 et Chaussidon & Albarède, 1992).

These values are in close agreement with the $\delta^{11}\text{B}$ values previously measured for tourmalines from the HHC granites and pegmatites (ranging from $-16.6\pm 1.5\text{‰}$ and $-10.3\pm 1.5\text{‰}$, [16]) so that a bulk $\delta^{11}\text{B}$ of $\approx -15\text{‰}$ can be assumed for the unweathered protolith of the present clay fractions. The large $\delta^{11}\text{B}$ range found for the clay fraction is also much larger than what could be anticipated from previously published data. In fact, $\delta^{11}\text{B}$ values measured in a soil profile from the Orinoco basin range from -0.7‰ and $+1.6\text{‰}$, while bulk sediments from the Mississippi river range from -6.7‰ to $+1.9\text{‰}$ ([13]). Similarly, the $\delta^{11}\text{B}$ values of continental detrital clays which can be reconstructed from the $\delta^{11}\text{B}$ values of bulk Pacific pelagic sediments are in the range -13‰ to -8‰ ([14]) similarly to what has been proposed for the average continental crust ([4]).

Clay fractions $<0.1\mu\text{m}$ have systematically lower $\delta^{11}\text{B}$ values (up to 26‰ difference) than their corresponding $<2\mu\text{m}$ fractions (Fig 2b). No simple relationship is observed between the $\delta^{11}\text{B}$ values and either the major element concentrations or the B concentrations. On the contrary, a systematic negative trend is observed between the $\delta^{11}\text{B}$ values of the clay fractions and that of the corresponding river waters (Fig 3b). This negative trend is contrary to what can be expected for B in the case of clay minerals in isotopic equilibrium with rivers.

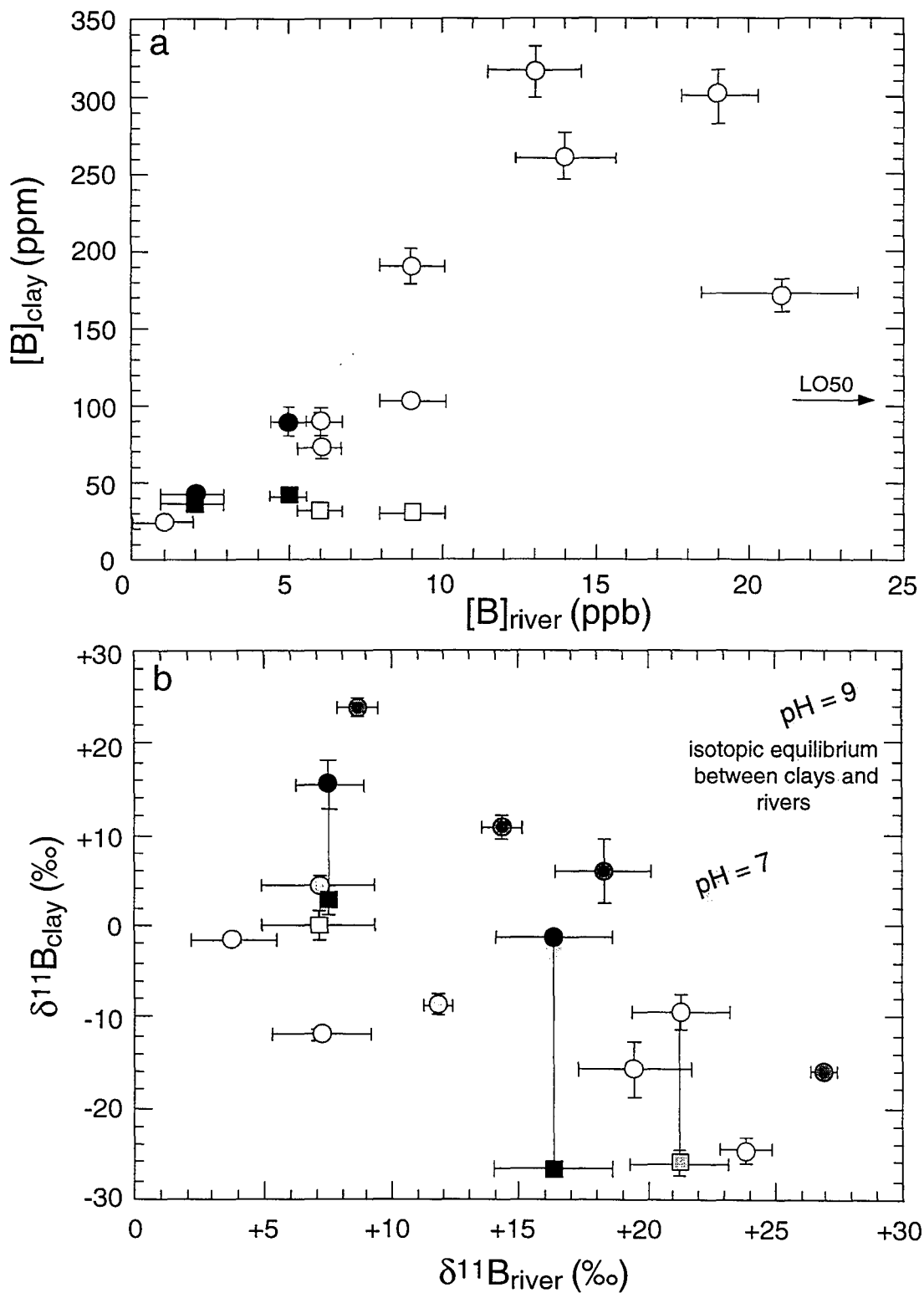


Fig.3: B concentrations (Fig 3a) and $\delta^{11}\text{B}$ values (Fig 3b) of clay fractions versus those of the corresponding river waters (same symbols as in Figs 2). No clear correlation is observed for the B concentrations (Fig 3a). Negative trends appear between $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ and $\delta^{11}\text{B}_{\text{river}}$ for different sets of samples grouped (dark grey and light grey symbols) on the basis of the mixing curves they display in a $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ versus $[\text{B}]_{\text{clay}}$ diagram (see Fig 4). Such negative trends are contradictory with first order predictions assuming B isotopic equilibrium between clays and rivers (dashed field calculated for equilibrium in a pH range between 7 and 9, see text).

5. Discussion

5.1. $\delta^{11}\text{B}$ variability of secondary clay minerals

The large range of $\delta^{11}\text{B}$ found for the river and soil clay fractions can only be understood as the result of mixing in various proportions of primary minerals with $\delta^{11}\text{B}$ values of $\approx -15\text{‰}$ and secondary phases with variable $\delta^{11}\text{B}$ values. In fact, the $\delta^{11}\text{B}$ values found for samples dominated by secondary phases (fraction of secondary minerals >0.8 in Fig 2b) range from $\approx -27\text{‰}$ to $\approx +10\text{‰}$. Furthermore, in a $\delta^{11}\text{B}$ versus B concentration diagram all the clay fractions from soils (plus a few clay fractions from rivers) can be explained by a mixing between two types of secondary phases, one with very high B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ value represented by sample LO 305 (261ppm B and $\delta^{11}\text{B}=+24.3\text{‰}$) and one with very low B concentration and $\delta^{11}\text{B}$ value represented by sample BGP 14 (31ppm B and $\delta^{11}\text{B}=-26.4\text{‰}$). Samples which don't follow this simple mixing line (Fig 4) and show systematic B enrichments could result either of a mixing between secondary phases having less extreme $\delta^{11}\text{B}$ values (see next section) or of an addition of small amounts of detrital tourmaline grains (1wt% of tourmaline in the clay fraction would represent ≈ 200 ppm B).

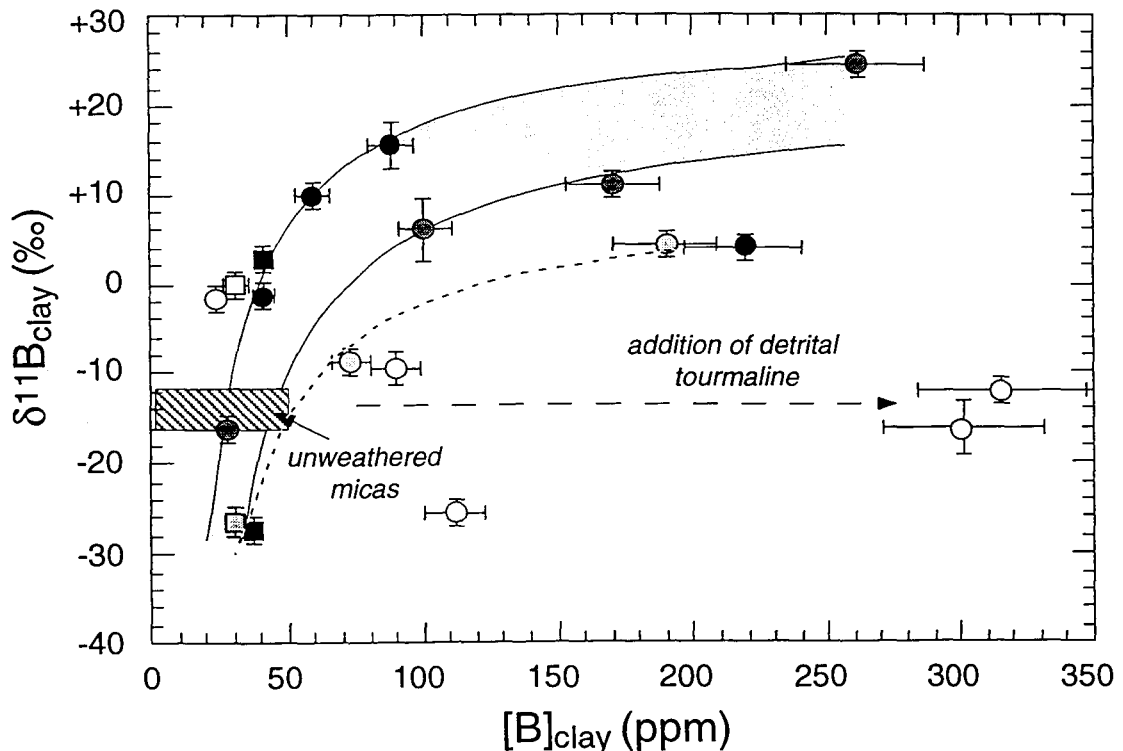


Fig.4: $\delta^{11}\text{B}$ versus B concentrations for the clay fractions (same symbols as in Fig 3). Soil clay fractions (black symbols) and most river clay fractions (dark grey and light grey symbols) follow mixing curves (shaded area and dashed curve for light grey symbols) between a B-rich component with a high $\delta^{11}\text{B}$ and a B-poor component with a low $\delta^{11}\text{B}$. Note that mixing curves cross the field of unweathered micas which are in the protolith the major source of B for the clay minerals. Two samples (NAG 48 and LO 315) show large B enrichments unrelated to variations in $\delta^{11}\text{B}$ values: these samples rich in detrital minerals probably contain a small fraction ($<1\text{wt}\%$) of detrital tourmaline (see text for details).

The occurrence of tourmalines is possible in some <2 μ m clay fractions but not in the <0.1 μ m fractions which, because of their size, are generally considered devoid of primary minerals. This is consistent with the close fit to the mixing curve shown by all the <0.1 μ m clay fractions (Fig 4). In addition, the presence of tourmaline grains in clay fractions of samples LO 315 and NAG 48 is strongly suggested by (1) their high B concentrations associated to $\delta^{11}\text{B}$ values at around -15‰, i.e. that of tourmalines [16], (2) their high concentrations in primary phases (Table 1) and (3) the fact that tourmalines are well known in the protolith of sample LO 315 since the Marsyandi river in its upper course drains exclusively the tourmaline-bearing Manaslu leucogranite.

The only soil exception to the mixing line is the <2 μ m clay fraction of sample MO 33 which contains 219 ppm of B and has a $\delta^{11}\text{B}$ value of +3.9‰. This B excess is very unlikely related to the presence of detrital tourmalines. In fact, detrital tourmaline is expected to be much more abundant in the bulk sample than in the <2 μ m clay fraction. This is contrary to what is observed for MO 33, since the bulk sample contains 63 \pm 6 ppm B, while the <2 μ m fraction contains 219ppm B. In addition, since the <2 μ m clay fraction represent \approx 29% by weight of the bulk sample, this fraction contains essentially the entire B of the sample. The high B concentration of MO 33 <2 μ m must then be interpreted as a B enrichment which has occurred during the formation of the secondary minerals, kaolinite and smectite mostly (Table 1). This indicates that very variable $\delta^{11}\text{B}$ values can be present in secondary clay minerals from soils and river sediments, e.g. +24.4‰ for LO 305, +3.9‰ for MO 33 and -27.2‰ for MO 122.

5.2. B isotopic variations during chemical weathering in soils

Variable conditions (e.g. pH, water-rock ratio,...) during weathering processes are the most likely source for the large range of $\delta^{11}\text{B}$ values found for the secondary phases present in the clay fractions from Himalayan soils and river sediments. In fact this \approx 50‰ $\delta^{11}\text{B}$ range (from \approx -27‰ to \approx +24‰) is much larger than that of the unweathered protolith (from -16‰ to -8‰). Variations in the B concentrations and isotopic compositions of secondary clay minerals can be modelled for different pH and water rock ratio assuming a simplistic two stages model : (1) total dissolution of the protolith producing a solution with $\delta^{11}\text{B}=-15‰$ and a B concentration depending on the water/rock ratio followed by (2) crystallisation of secondary minerals. These variations can be calculated using a Rayleigh distillation model according to :

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{solution}} = \delta^{11}\text{B}_{\text{initial}} + \Delta_{\text{mineral-solution}} \times \ln (f)$$

with $\Delta_{\text{mineral-solution}}$ ($= \delta^{11}\text{B}_{\text{mineral}} - \delta^{11}\text{B}_{\text{solution}}$) the B isotopic fractionation between crystallising secondary minerals and solution and f the fraction of B remaining in solution. B is partitioned in the secondary minerals according to :

$$D_{\text{mineral-solution}} = [\text{B}_{\text{mineral}}] / [\text{B}_{\text{solution}}]$$

Values of $D_{\text{mineral-solution}}$ and of $\Delta_{\text{mineral-solution}}$ depend strongly on pH. A value of 33 has been found for $D_{\text{mineral-solution}}$ from the analysis of smectites (containing ≈ 150 ppm B) produced during alteration of the oceanic crust at equilibrium with seawater (containing 4.5ppm at a pH of 8.3) ([13]). Assuming that B is dominantly incorporated in clay minerals in tetrahedral coordination, substituting for Si and/or Al ([17, 18]), the variation of $D_{\text{mineral-solution}}$ can be calculated in function of pH, i.e. in function of the relative amount of $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in solution. Values of $D_{\text{mineral-solution}}$ are predicted to decrease for instance to ≈ 0.5 for pH=6.5.

Though still poorly studied experimentally, large B isotopic fractionations can be expected during low temperature B exchanges between solutions and solid phases. In fact, a large B isotopic fractionation is present in solutions between dissolved $\text{B}(\text{OH})_3$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$, ^{11}B being depleted in the tetrahedral coordinated species by 20‰ at 20°C ([19, 20]). For a given temperature the magnitude of the isotopic fractionation between the solution and the solid, which is due to the preferential uptake of $\text{B}(\text{OH})_4^-$, depends mostly on the $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ ratio for dissolved species and for incorporated species. pH controls the $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ ratio in solution, so that $\text{B}(\text{OH})_3$ is dominant at low pH (the pK_a of boric acid at 25°C is of 9.23 for fresh water and of 8.7 for seawater, [21]). The B isotopic fractionation is thus maximum for acid pH and minimum for basic pH : experiments have shown for instance that during adsorption of B on clays $\Delta_{\text{clay-seawater}}$ ranges at 5°C from ≈ -30 ‰ at pH=7.1 to ≈ -22 ‰ at pH=8.4 ([11]). In theory a $\Delta_{\text{clay-seawater}}$ of 0‰ would be expected for adsorption processes taking place at pH>9.

In Fig 5 two very different theoretical cases are shown which can produce in secondary minerals the range of $\delta^{11}\text{B}$ values and of B concentrations observed in the present river and soil clay fractions. (1) In the first case, a high pH of 8.5 is assumed for the solution. At this pH $\Delta_{\text{mineral-solution}} = -15$ ‰ and $D_{\text{mineral-solution}} = 33$. The first solid which crystallises has a $\delta^{11}\text{B}$ value of -30‰ and in order to match the low B concentration observed in the samples with low $\delta^{11}\text{B}$ values (MO 122 <0.1 μm and BGP 14 <0.1 μm) the water/rock ratio is required to be high at around 50 (33ppm of B in clay for a protolith having a B concentration of 50ppm). Decreasing the water/rock ratio down to ≈ 5 while crystallising clay minerals (curve 1 in Fig 5) can produce a residual pore water enriched in ^{11}B because of a reservoir effect (more than 90% of initial B removed from solution in clays). This solution will crystallise clays having more than 200 ppm B and $\delta^{11}\text{B}$ values $>+20$ ‰. (2) In the second case, the water/rock ratio is kept constant at a high value of 50 but the pH varies between 6.5 and 7.5. In this pH range, $D_{\text{mineral-solution}}$ varies from 0.5 to 5 and $\Delta_{\text{mineral-solution}}$ is constant at -20.5‰. For each pH a B concentration in the crystallised clay is obtained and a value of f can be calculated to produce a $\delta^{11}\text{B}$ value consistent with that of the present clay fractions. The values of f required to produce the curve in Fig 5 are found to decrease regularly with increasing pH (e.g. for pH= 6.5, $f=0.8$ and for pH= 7.5, $f=0.1$). This later evolution of the pore solution towards higher pH during the secondary mineral formation is in accordance with

for example what happens in the case of kaolinite formation from the alteration of K-feldspar.

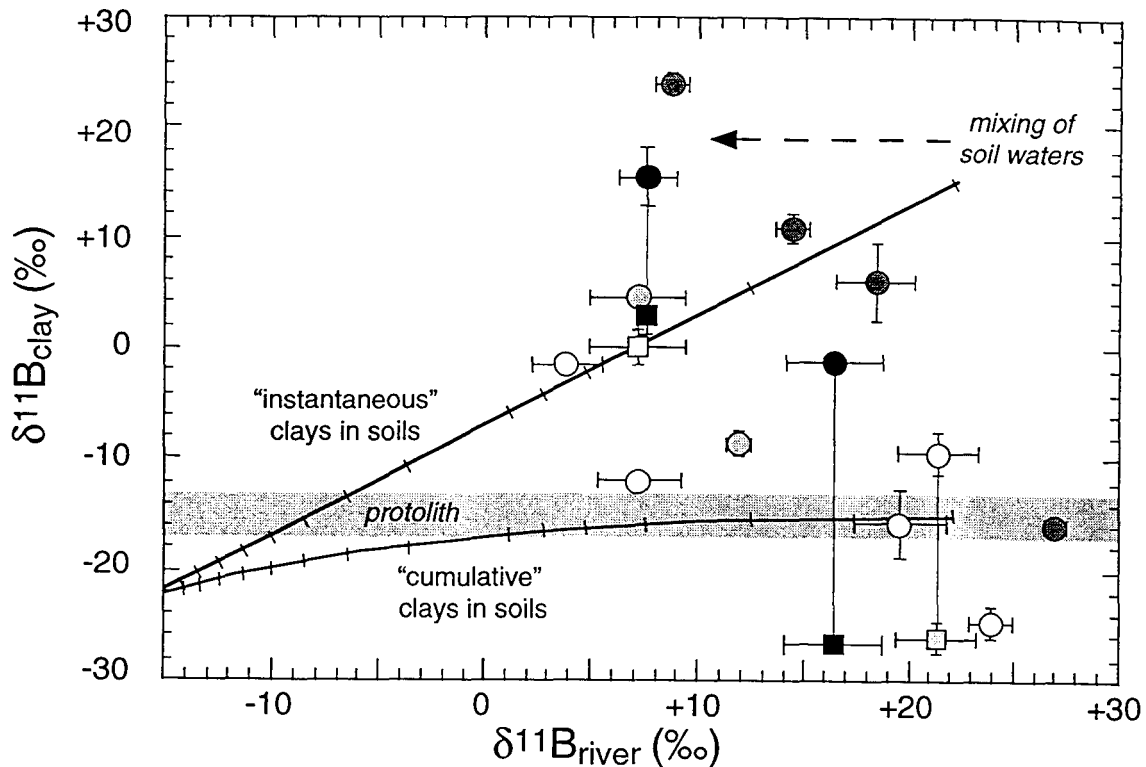


Fig. 5: Schematic $\delta^{11}\text{B}$ relationships produced between water and clay minerals (same symbols as in Fig 3) according to a Rayleigh type fractionation process in soils (see Fig 6 and text). Fig 5 shows the $\delta^{11}\text{B}$ values predicted either for clay minerals crystallised at a given time of the fractionation process ("instantaneous" clay) or for bulk clays present in the soil at that time ("cumulative" clays). The negative mixing trends observed for different set of samples (same symbols as in previous diagrams) are suggestive of mixing between clay minerals formed at different times in the fractionation process. The river waters can be considered as a mixing between waters differently fractionated at various levels in soils, which might explain some of their low $\delta^{11}\text{B}$ values (see text).

5.3. Relationship between $\delta^{11}\text{B}$ values of river waters and river sediments

The general negative correlations observed between the $\delta^{11}\text{B}$ values of the clay fractions and that of the corresponding river waters (Fig 3b) could appear contradictory with the previous model. In fact, in these calculations a large (between 15 and 20‰) B isotopic fractionation between mineral and water is always assumed ($\delta^{11}\text{B}_{\text{mineral}} = \delta^{11}\text{B}_{\text{water}} + \Delta_{\text{mineral-water}}$) so that the $\delta^{11}\text{B}$ values of the clay fractions should theoretically be positively correlated with that of the river waters (shaded area in Fig 3b).

This apparent inconsistency indicates in fact that the analysed clay fractions are likely mixtures in various proportions of clay minerals crystallised at different steps in the B isotopic fractionation processes taking place in the soils. This is illustrated in Fig 4 which shows the relationship which should be present according to the previous model between the $\delta^{11}\text{B}$ values of the water and that of either "instantaneous" clay minerals

(i.e. crystallised at time t in equilibrium with the pore water) or of "cumulative" clay minerals (i.e. bulk clay mineral present at time t in the soil). The present sample set clearly defines in Fig 4 several mixing lines between "cumulative" clay minerals and "instantaneous" clay minerals. The fact that all the samples defining separate mixing lines in a plot $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ versus $\delta^{11}\text{B}_{\text{water}}$ also follow mixing curves in a $\delta^{11}\text{B}_{\text{clay}}$ versus ppm B diagram (Fig 5) is an additional indication of this mixing.

The evidence for having in the river a mixing between products variously fractionated for B isotopes in the soils stands also for the water itself : the extremely high $\delta^{11}\text{B}$ value of the clay fraction from sample LO 305 implies a coexisting pore water in the soil with a $\delta^{11}\text{B}$ value $>+20\%$. The low $\delta^{11}\text{B}$ value ($+8.7\%$) of the river water associated with sample LO 305 must therefore be understood as the result of a mixing between pore waters variously fractionated for B isotopes in the soil. While such a mixing of pore waters in a given soil profile seems rather unavoidable during soil drainage, the mixing evidenced from $\delta^{11}\text{B}$ values for clay minerals is less straightforward to conceive. The most likely and simple explanation is in fact that most clay minerals are composed of successive submicronic layers, each developed at a different step of the B isotope fractionation process. Analysis by ion probe, because of the size of the analytical spots ($\approx 25\mu\text{m}$ diameter and a few μm depth), averages the B isotopic compositions towards the value of the "cumulative" clay.

5.4. Constraints on weathering processes in Nepalese soils.

Additional clues to the understanding of alteration processes emerge when comparing the constraints derived from the systematic of $\delta^{11}\text{B}$ values to that brought by (1) the mineralogy of secondary minerals (smectite, kaolinite), (2) the granulometry of clay minerals and (3) the climatic parameters.

(1) Kaolinite-rich samples (smectite/(kaolinite+smectite) ratio of less than 0.3, Table 1) have either high $\delta^{11}\text{B}$ values (e.g. LO 305, $\delta^{11}\text{B}=+24.3\%$) or low $\delta^{11}\text{B}$ values (e.g. LO 315, $\delta^{11}\text{B}=-16.1\%$, Table 2). The formation conditions which can be derived from the systematic of B isotopes and which correspond at best to the environments classically described for the crystallisation of kaolinite [22] are for these kaolinite-rich samples, high water/rock ratio with either acidic to neutral pHs (curve 2 in Fig 6). Formation of kaolinite at $\text{pH}\approx 7.7$ must be rather unusual [22], but is strongly suggested by the B isotope systematic. At variance with kaolinite-rich samples, smectite-rich samples (smectite/(kaolinite+smectite) >0.9 , Table 1) seem to have systematically positive $\delta^{11}\text{B}$ values, up to $+15.6\%$ for sample MO 89 $<2\mu\text{m}$. These high $\delta^{11}\text{B}$ values are likely produced by crystallisation at low water/rock ratios (curve 1 in Fig 6), which is consistent with the preferential formation of smectite relative to kaolinite in such confined environments with alkaline pH [22]. However, it is not possible to exclude, from the B isotope systematic only, the formation of smectite at high water-rock ratio since B in the clay fractions with low $\delta^{11}\text{B}$ values is likely controlled by kaolinite

minerals. In fact, kaolinite-rich sample have B concentrations 3 to 10 times higher than smectite-rich samples (Table 2), in accordance with the experimentally determined B adsorption on kaolinite 2 to 4 times higher than on Na or Ca-montmorillonite [12].

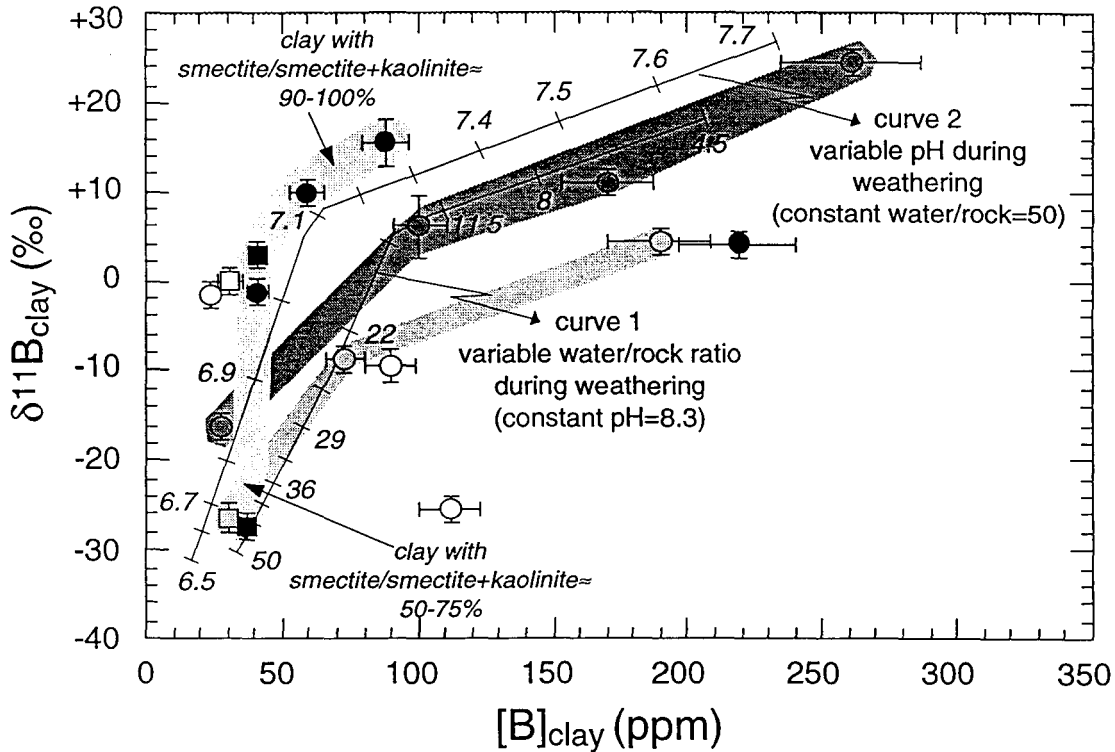


Fig. 6: Variations of $\delta^{11}\text{B}$ and B concentrations of clay minerals crystallised in soils assuming a Rayleigh type fractionation process for B between soil, water, and clays. Curve 1 is calculated for a constant pH of 8.3 ($\Delta_{\text{clay-water}} = -15\text{‰}$) and variable water/rock ratios from 50 to 4.5. Curve 2 is calculated at a constant water/rock ratio of 50 for variable pHs from 6.5 to 7.7. Such extreme values for these parameters were chosen to show that B isotopic fractionation processes consistent with the $\delta^{11}\text{B}$ found in the clay fractions (same symbols as in previous diagrams) can occur in a wide range of conditions in soils. Note that soil clay fractions with high $\delta^{11}\text{B}$ are nearly pure smectite.

(2) Because of their general smaller size [23] smectite minerals must be significantly enriched relative to kaolinite minerals in the fractions $<0.1 \mu\text{m}$ compared to the corresponding fractions $<2 \mu\text{m}$. Though this is generally observed in the present sample set (Table 1), this seems at first glance contradictory with the high $\delta^{11}\text{B}$ values found for "pure" smectite and with the observed systematic lower $\delta^{11}\text{B}$ values of the fractions $<0.1 \mu\text{m}$ compared to the corresponding fractions $<2 \mu\text{m}$ (Table 2, Fig 2b). The most likely explanation for this apparent paradox is that the two size fractions contain kaolinite minerals of different origins : kaolinite, crystallised at high water rock-ratio and acidic pH, dominates the fraction $<0.1 \mu\text{m}$ while some kaolinite formed at more alkali pH are present in the fraction $<2 \mu\text{m}$. It must be stressed that this interpretation is also in accordance with the systematic lower B concentrations of the $<0.1 \mu\text{m}$ fractions

(Table 2, Fig 2a) since $D_{\text{kaolinite-solution}}$ is minimum for acidic pH.

(3) The high water/rock ratios in soils and their variations at a small geographical scale, as indicated by the B isotope systematic of clay fractions, are consistent with available first order estimates for high altitude Nepalese soils. Nepal undergoes a monsoon climate with average annual rainfalls ranging North to South from 800 to 2000 mm ([24]). These rains induce soil denudation that varies from 0.5 mm/year in the Tethyan Sedimentary Series to 6 mm/year in the Lesser Himalaya ([25]). The water/rock ratios which can be calculated for this upper layer of the soil range from ≈ 10 to ≈ 50 for between 50 to 90% running waters. Much lower water/rock ratio are obviously obtained at greater depth in the soil. On a smaller scale, over a year, the seasonal contrast is so strong that even in depth (in a 30cm deep soil), the moisture drops by a factor of 2 ([26, 27]). This drastic climate change between the monsoon season and dry season along with the highly heterogeneous porosity of soils, can locally increase the fluid residence time, let water evaporate and thus increase soil solution concentrations and reaction affinities to produce large variation of water/rock ratio in soils on very small scales (down to cm scale, [28]).

6. Conclusion

B isotopic composition of clays minerals from river sediments and soils range from $\approx -27\text{‰}$ to $\approx +25\text{‰}$. This large range of variation can only be explain during the crystallisation of the secondary minerals in soils. A first order modelling allows to discriminate between the conditions under which the clays form, either with variable water/rock ratios and/or variable pH. The lower $\delta^{11}\text{B} = -27\text{‰}$ corresponding to the highest water/rock ratio of 50 (or to the lowest pH=6.5), and the highest $\delta^{11}\text{B} = +24.3\text{‰}$ corresponding to a water/rock =4.5 (or to a pH=7.7). Such range of variations are certainly favoured by the particular climatic contrasts of Nepalese region. B isotopic systematic appears to be a very sensitive geochemical tool for providing new insight to the understanding of water-rock interactions in confined environment such as soils and sediments.

Although this is a very local study of continental clay, the chosen field is one where the erosion and weathering processes are most likely to be assessed. The present data set allows a first estimation of the mean $\delta^{11}\text{B}$ of continental clays that subsequently reach the ocean, which is bracketed between -3.5‰ (i.e. the average $\delta^{11}\text{B}$ of the sample set) and $+0.5\text{‰}$ (i.e. an average ignoring 4 extremes values). However large deviations from this average range are common in clays and reflect the complexity of weathering processes.

Bibliographie:

1. E.K. Agyei and C.C. McMullen, A study of the isotopic abundance of boron from

- various sources, *Can. J. Earth Sci.* 5, 921-927, 1968.
2. A.J. Spivack, Boron isotope geochemistry, M.I.T., Woods Hole Oceanographic Institution, Ph.D. Thesis, 1986.
 3. A.J. Spivack, M.R. Palmer and J.M. Edmond, The sedimentary cycle of the boron isotopes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1939-1949, 1987.
 4. M. Chaussidon and F. Albarède, Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study, *Earth Planet. Sci. Lett.* 108, 229-241, 1992.
 5. C.-F. You, A.J. Spivack, J.H. Smith and J.M. Gieskes, Mobilization of boron in convergent margins: Implications for boron geochemical cycle, *Geology* 21, 207-210, 1993.
 6. H.P. Schwarcz, E.K. Agyei and C.C. McMullen, Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water, *Earth Planet. Sci. Lett.* 6, 1-5, 1969.
 7. E.F. Rose, M. Chaussidon and C. France-Lanord, Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers, submitted.
 8. C. France-Lanord and L.A. Derry, Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion, *Nature* 39, 65-67, 1997.
 9. M. Chaussidon and G. Libourel, Boron partitioning in the upper mantle: An experimental and ion probe study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 5053-5062, 1993.
 10. M. Chaussidon, F. Robert, D. Mangin, P. Hanon and E.F. Rose, Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks, *Geostandard. Newslett.* 21, 7-17, 1997.
 11. M.R. Palmer, A.J. Spivack and J.M. Edmond, Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2319-2323, 1987.
 12. R. Keren and U. Mezuman, Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation, *Clays Clay Miner.* 29, 198-204, 1981.
 13. A.J. Spivack and J.M. Edmond, Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust, *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1033-1043, 1987.
 14. T. Ishikawa and E. Nakamura, Boron isotope systematics of marine sediments, *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 567-580, 1993.
 15. S. Goldberg, Reactions of boron with soils, *Plant and Soil* 193, 35-48, 1997.
 16. M. Chaussidon, C. France-Lanord and M. Palmer, Boron isotope variations of tourmalines from the Himalayan Leucogranites, their possible source rocks and their alteration products in the Bay of Bengal, *EOS* 72, 524, 1991.
 17. E.D. Goldberg and G.O.S. Arrhenius, Chemistry of Pacific pelagic sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 13, 153-212, 1958.
 18. V. Stubican and R. Roy, Boron substitution in synthetic micas and clays, *Amer. Mineral.* 47, 1166-1173, 1962.
 19. M. Kotaka, Chromatographic separation of boron and nitrogen isotopes using pure water as eluent, Tokyo Institute of Technology, PhD dissertation, 1973.

20. H. Kakihana, M. Kotaka, S. Satoh, M. Nomura and M. Okamoto, Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes, *Bull. Chem. Soc. Japan* 50, 158-163, 1977.
21. G. Michard, Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, in: *Sciences et Techniques*, eds., pp. 357, Editions Publisud, Paris, 1989.
22. M.B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils*, in: eds., pp. 406, Oxford University Press, Inc, New York, 1994.
23. R.E. Grim, *Clay Mineralogy*, in: *M.-H.S.i.t.G. Sciences*, eds., pp. 384, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New-York, 1953.
24. J. Lavé, *Tectonique et érosion: L'apport de la dynamique fluviale à l'étude sismotectonique de l'Himalaya du Népal Central*, Université Paris VII, (France), Ph.D. Thesis, 1997.
25. J.-E. Hurtrez, *Analyse géomorphologique des interactions tectonique-érosion dans le système himalayen*, Université de Montpellier II, (France), Ph.D. Thesis, 1998.
26. M. Joshi, G.S. Mer and Y.S. Rawat, Seasonal pattern of total soil respiration in undisturbed and disturbed ecosystems of Central Himalaya, *Biol. Fertil. Soils* 11, 267-272, 1991.
27. M. Joshi, K. Bargali and S.S. Bargali, Changes in physico-chemical properties and metabolic activity of soil in popular plantations replacing natural broad-leaved forests in Kumaun Himalaya, *J. Arid Environ.* 35, 161-169, 1997.
28. M. Andreini and T. Steenhuis, Role of soil heterogeneity in macropore flow, *J. Hydrol.* 143, 79, 1993.

Conclusion partielle

Les concentrations en bore des rivières sont en moyenne (≈ 20 ppb) 200 fois moins concentrées que celle de l'océan et les compositions isotopiques en bore des rivières à l'embouchure avec la mer sont très variables comme par exemple entre le Gange ($+7.2 \pm 2.2\%$) et le Brahmapoutre ($+21.3 \pm 1.9\%$) pendant la mousson. Ces variations isotopiques importantes sont expliquées par (1) les différentes signatures isotopiques de bore des lithologies traversées par les rivières, (2) les processus d'adsorption du bore sur les minéraux argileux dans les sols et (3) les fractionnements isotopiques du bore lors de la cristallisation des minéraux secondaires dans les sols.

*Il est tombé pour nous le rideau merveilleux
Où du vrai monde erraient les fausses apparences,
La science a vaincu l'imposture des yeux,
L'homme a répudié les vaines espérances.*

Sully Prud'homme (Poésies)

CHAPITRE 4

Transfert du bore de l'océan à l'atmosphère

L'eau de pluie qui tombe sur les continents provient de l'évaporation des océans. La concentration en bore des océans est élevée et homogène à 0,416mmol/l, alors que la concentration moyenne en bore des eaux de rivières est nettement plus faible, $\approx 2\mu\text{mol/l}$ (20ppb), et très variable. L'étude du transfert du bore de l'océan à l'atmosphère, qui est le flux inverse de celui étudié dans le chapitre précédent, est donc nécessaire pour comprendre quels sont les mécanismes qui contrôlent la distribution et la variation isotopique de cet élément dans les grands réservoirs.

Lors de l'évaporation, les deux espèces de bore présentes en solution au pH de l'eau de mer, (B(OH)_3 et B(OH)_4^-), peuvent se volatiliser. Le coefficient de partage du bore entre liquide et vapeur est en fait mal connu, et il peut être différent pour chacune des deux espèces. Le fractionnement du bore marin lors de l'évaporation peut être obtenu en mesurant les rapports isotopiques des eaux de pluie, mais aucune mesure n'avait pu être faite jusqu'à présent, en raison des difficultés analytiques déjà évoquées (faibles concentrations en B des pluies et neiges). Avec la méthode analytique développée pendant cette étude, pour les mesures de la composition isotopique de bore dans les solutions très faiblement concentrées, il est maintenant possible de mesurer les $\delta^{11}\text{B}$ des précipitations atmosphériques pour mieux comprendre comment et dans quelles proportions s'effectue le transfert du bore du réservoir riche et homogène qu'est l'océan vers le réservoir encore mal connu qu'est l'atmosphère.

Le bore de l'atmosphère provient principalement du dégazage des particules de sels marins et des émissions volcaniques (≈ 200 à 500×10^{10} g.an⁻¹; Duce R.A., 1996). Ces sources dominent nettement l'apport par les charbons et les feux agricoles qui sont les deux principales sources anthropogéniques. Environ 90% du bore se trouvent sous forme gazeuse dans l'atmosphère, essentiellement sous forme d'acide borique. Très peu de travaux ont été effectués sur la chimie atmosphérique du bore, à cause des difficultés analytiques, mais également parce qu'il n'y a pas de preuve de son intervention dans une quelconque réaction photochimique ou autre processus global important dans l'atmosphère qui justifierait son étude. La concentration en bore est nettement plus élevée dans les aérosols (souvent de plus de trois ordres de grandeurs) que la quantité relâchée

par l'érosion de la croûte continentale. En revanche, il est modérément enrichi par rapport à l'océan, qui constitue sa source principale (Fogg T. R. & Duce R. A., 1985).

4.1) Le cycle atmosphérique du bore: état des connaissances

4.1.1) L'océan comme source de bore

Sur la base d'expériences en laboratoire, Gast J.A. & Thompson T.G. (1959) ont montré que l'océan est une source significative d'acide borique atmosphérique. Leurs expériences consistaient à faire passer un flux d'air sur de l'eau de mer et à récupérer la vapeur (par condensation) et les particules en sortie de montage pour les analyser. Leurs résultats ont montré qu'après évaporation de l'eau de mer (4,5mg/l) ou de solutions contenant des concentrations variables de bore (allant de 1mg/l à 3mg/l), respectivement 1,3% et entre 1,7% et 2% du bore des solutions initiales étaient récupérés par condensation. Les concentrations en bore des condensats piégés à 0°C étaient systématiquement ≈8% plus élevées que celles des condensats piégés à 12°C. Les auteurs en ont conclu que (1) la vitesse à laquelle l'acide borique s'évapore de la surface des océans est proportionnelle à la vitesse d'évaporation de l'eau et (2) les concentrations de bore dans les pluies qui résultent de cette évaporation sont fonction de la température de condensation au moment de la précipitation. Ces résultats, qui démontrent que l'océan est une source de bore pour l'atmosphère, doivent être nuancés car les expériences ont été conduites avec de l'air purifié. Comme l'air ne contenait pas de bore initialement, il était prévisible que cela favoriserait le flux de bore dans le sens d'un dégazage de la solution (Fogg T.R. & Duce R.A., 1985).

4.1.2) L'océan comme puits de bore

Entre temps, d'autres travaux ont montré que l'océan devait plutôt être un puits pour l'acide borique atmosphérique (Nishimura M. et al., 1973; Nishimura M. & Tanaka K., 1972). Ces expériences ont été confirmées par des calculs thermodynamiques (Savenko V.S., 1977), et finalement Duce R. A. (1996) a montré à l'aide d'un calcul simple que le bore est soustrait de l'atmosphère. Ce calcul est basé sur le constat que les concentrations en bore dans des pluies provenant de sites aussi différents que des îles océaniques, des villes loin des mers, ou des sites continentaux proches de villes, présentent en moyenne peu ou pas de variations avec l'éloignement aux océans (Tableau 4.1).

Tableau 4.1: composition de l'atmosphère en bore gazeux et bore particulaire.

Lieu	B particulaire moyenne ng.m ⁻³	B gazeux moyenne ng.m ⁻³	% gaz	Référence
<u>Dans les terres:</u>				
Eastern Ohio	1,9±1,6	77±51	97	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
College Park, MD	5±2	16±7	76	Anderson D.L. et al., 1994
Gaithersburg, MD	1,8	8,9	83	Anderson D.L. et al., 1994
Bellevue, CO	≈1	16±9	≈94	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
Niwot Ridge, CO	4,1±1,6	-	-	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
Fairbanks, AK	<0,5	12±5	>96	Anderson D.L. et al., 1994
moyenne :	2,4	25		
<u>Sur les côtes:</u>				
Narragansett, RI	2,1±2,1	48±30	96	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
Lewes, DE	3,7±1,9	3,5±1,7	49	Anderson D.L. et al., 1994
La Jolla, CA	2,7±1,6	71±46	96	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
Wallops Is., VA	≈3	≈70	96	Anderson D.L. et al., 1994
moyenne :	2,8	48		
<u>Dans des îles:</u>				
Bermuda	1,1±0,3	11±4	91	Anderson D.L. et al., 1994
Oahu, Hawaii	0,56±0,41	97±21	99	Fogg T.R. & Duce R.A., 1985
Big Island, Hawaii	<0,5	25	98	Anderson D.L. et al., 1994
Mauna Loa, Hawaii	0,7±0,6	0,6±0,3	46	Anderson D.L. et al., 1994
moyenne :	0,7	33		

S'il y a équilibre entre l'atmosphère au-dessus des océans et l'eau de mer, et sachant que ≈76% des 4,6 g.m⁻³ de B dissous dans l'océan sont sous forme B(OH)₃, il est possible de calculer la concentration en bore gazeux dans l'atmosphère en utilisant la constante de la loi de Henry. Pour B(OH)₃ cette dernière vaut ≈5×10⁻⁹ g.m⁻³ d'air par g.m⁻³ d'eau de mer (Duce, 1996), et donc à l'équilibre la concentration en bore gazeux de l'atmosphère marine doit être de:

$$0,76 \times 4,6 \times 5 \times 10^{-9} = 18 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-3} = 18 \text{ ng.m}^{-3}$$

D'après le Tableau 4.1, la concentration en B mesurée dans l'atmosphère au-dessus des océans est plus du double de cette valeur théorique (i.e. ≈40 ng.m⁻³, moyenne des échantillons provenant de lieux côtiers et insulaires). Le système océan-atmosphère devrait donc rétablir l'équilibre en incorporant du bore atmosphérique dans l'océan. Par conséquent, un déficit de bore gazeux est attendu au-dessus des océans.

Il est important de noter que le calcul précédent contredit les observations d'autres auteurs

(Carriker N.E. & Brezonik P.L., 1978) qui ont trouvé, pour des eaux de pluies, des concentrations plus élevées proches des océans, qu'au-dessus des continents (Fig.4.1).

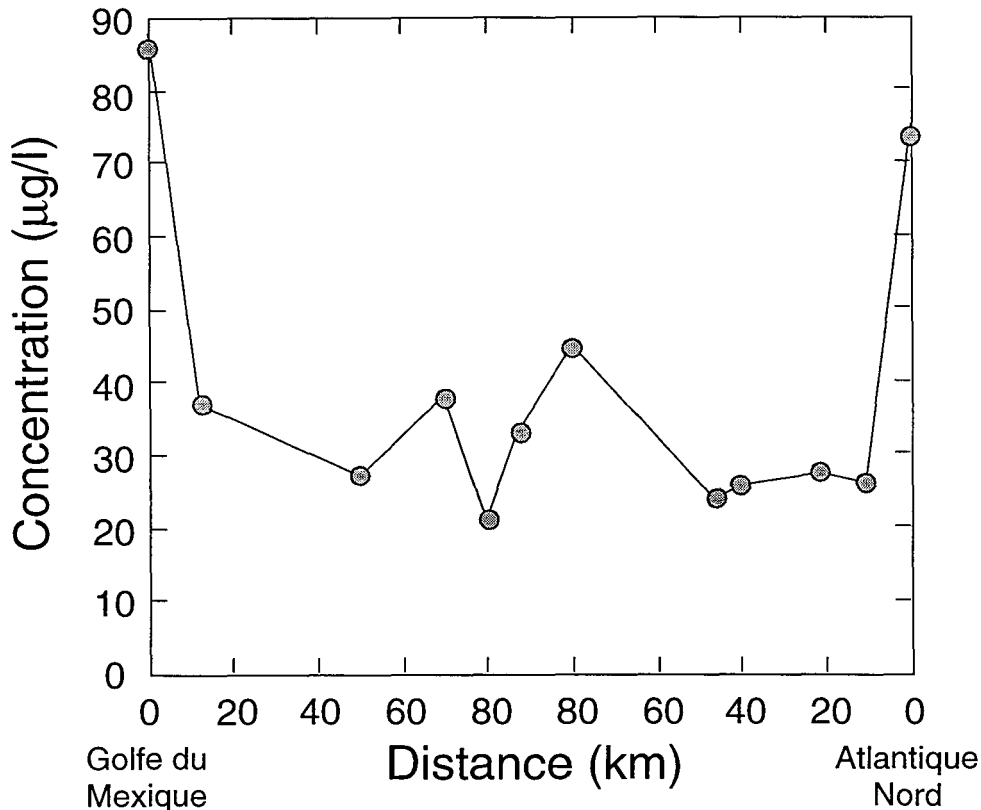
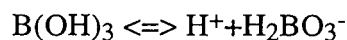


Fig.4.1: Variation de la concentration en bore des eaux de pluies de la Floride sur un profil allant du Golfe du Mexique à l'océan Atlantique. La concentration en bore est nettement plus élevée au bord de la mer qu'au dessus des terres, ce qui indique que l'océan est la source de bore dans l'atmosphère (d'après Carriker N.E. & Brezonik P.L., 1978).

4.1.3) Paradoxe de l'origine "océanique" du bore atmosphérique

Duce R.A. (1996) a suggéré que l'essentiel du bore de l'atmosphère provenait de l'évaporation des particules de sels marins et non de l'évaporation directe de l'eau de mer. Son raisonnement est le suivant : alors que la concentration en bore de l'eau de mer est de 0,416 mmol/l (i.e. 4,6 g.m⁻³), la salinité des embruns est (pour une humidité relative typique à l'interface air-océan de 80%), 7 fois celle de l'eau de mer. Il y a donc des particules atmosphériques de sels marins dans la phase liquide à des humidités relatives supérieures à 75%. Donc la concentration en bore dans les sels marins est de 7×4,6=32,2 g.m⁻³ d'eau liquide. Le pH des sels marins atmosphériques est d'environ 5-6, comparé au pH de ≈8,2 de l'océan (à 25°C). Avec cet ajout d'ions H⁺, l'équilibre de la réaction :



est décalé vers la gauche dans les particules de sels marins atmosphériques.

Pour une salinité d'eau de mer (35‰) à pH=6, 99,81% du bore est présent sous forme B(OH)₃, alors qu'à pH=5, cette fraction passe à 99,98%. Dans le cas des sels

marins, pour lesquels la salinité est encore plus forte, l'espèce $B(OH)_3$ est la seule présente à des pH aussi bas. Ainsi les $32,2 \text{ g.m}^{-3}$ de bore de l'atmosphère sont sous forme $B(OH)_3$ dans les sels marins atmosphériques. Dans ce cas, en admettant que la teneur moyenne $[B]_{\text{atmosphère}}$ est de 40 ng.m^{-3} , pour une constante de Henry de 5×10^{-9} à 25°C , au moins 75% du bore des sels marins peut passer dans la phase gazeuse de l'atmosphère (Duce R.A., 1996). Le dégazage de l'acide borique des particules de sels marins dépend bien entendu de la température. L'enthalpie de la réaction $B(OH)_3(aq) \rightarrow B(OH)_3(gaz)$ étant de $18,04 \text{ kcal/mol}$, les valeurs de la constante de Henry pour des températures différentes de 25°C sont calculées avec l'équation de Van't Hoff et sont reportées dans le Tableau 4.2.

$$\text{Van't Hoff: } 2.303 \times \log \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ avec } \Delta H^0 = 18.04 \text{ kcal/mol} \text{ et où } K \text{ est}$$

une constante de réaction ne dépendant que de la température (i.e. constante de Henry dans le cas présent).

Tableau 4.2: Valeur de la constante de Henry et concentration en bore dans l'atmosphère au dessus des océans, pour différentes températures.

température ($^\circ\text{C}$)	constant de Henry	B^{atm} ng.m^{-3}	$B(OH)_3^{\text{atm}}$ ng.m^{-3}	océan=
5	$1,93 \times 10^{-9}$	8,9	6,8	puits
10	$2,48 \times 10^{-9}$	11,4	8,7	puits
20	$3,99 \times 10^{-9}$	18,4	14,0	-/puits
25	$5,00 \times 10^{-9}$	23,0	17,5	source/-
30	$6,22 \times 10^{-9}$	28,6	21,7	source

Ainsi, à 20°C , les concentrations de $B(OH)_3$ des sels marins et de l'atmosphère sont en équilibre, alors qu'en dessous de 20°C les sels marins atmosphériques sont un puits pour l'acide borique et finalement pour des températures supérieures à 20°C , l'océan serait une source de bore à l'atmosphère.

Dès lors, l'idée de considérer l'océan comme un puits pour le bore atmosphérique présente une intéressante contradiction et ce problème semble loin d'être résolu. Pour mieux comprendre la distribution de bore entre atmosphère et océans, il apparaît essentiel dans un premier temps de considérer la répartition géographique des concentrations en bore dans l'atmosphère par rapport à l'éloignement à la mer et dans un deuxième temps en utilisant les teneurs en bore, les rapports élémentaires entre le bore et les autres éléments et les compositions isotopiques de bore de rechercher l'origine du bore dans l'atmosphère. En plus de l'étude "classique" du bore dans les pluies, une étude du bore dans les lichens a été entreprise. Les lichens ont théoriquement l'avantage d'être représentatifs d'un signal pluvieux moyenné sur plusieurs années contrairement aux

pluies qui sont des évènements instantanés qui donnent des signaux très variables (§4.2). De plus des expériences d'évaporation ménagée d'eau de mer ont été réalisées en laboratoire pour essayer de déterminer les facteurs qui contrôlent le transfert du bore de l'océan à l'atmosphère tout en tentant de préciser les fractionnements isotopiques du bore en fonction de différents paramètres tels que la température, le pH et la cinétique de la réaction (§4.3).

4.2) Origine du bore atmosphérique : informations obtenues à partir des pluies et des lichens épiphytes

Les lichens sont la symbiose entre une algue et un champignon. Ils agissent comme des filtres naturels de l'atmosphère car ils se nourrissent exclusivement de l'humidité et des nutriments de l'atmosphère. Le lichen semble donc potentiellement un outil particulièrement bien adapté pour caractériser la chimie de l'atmosphère, car il incorpore aussi bien les gaz, les poussières ou aérosols de l'atmosphère, ainsi que toutes les précipitations. L'accumulation se fait principalement par complexion extra cellulaire de métaux par échanges d'ions, par piégeage de particules et par assimilation directe des gaz (Galun et al., 1988 dans Carignan & Gariépy, 1995). Les lichens ont une activité photosynthétique pérennante et un métabolisme très lent qui leur permet de résister à des conditions climatiques extrêmes.

Les échantillons choisis sont surtout du type fruticuleux qui se caractérise par sa forme filamenteuse imposante (Fig.4.2a, b, photos), alors que le type foliose à une morphologie plus ramassée en plaques qui rend son prélèvement plus délicat sans contamination potentielle du support (l'écorce de l'arbre) sur lequel le lichen est solidement accroché. Pour utiliser le lichen comme bio-indicateur de la chimie de l'atmosphère, il faut au préalable s'assurer qu'il est bien représentatif des éléments contenus dans les eaux de pluie. Il faut donc dans un premier temps comparer la chimie des eaux de pluies à celle des lichens.

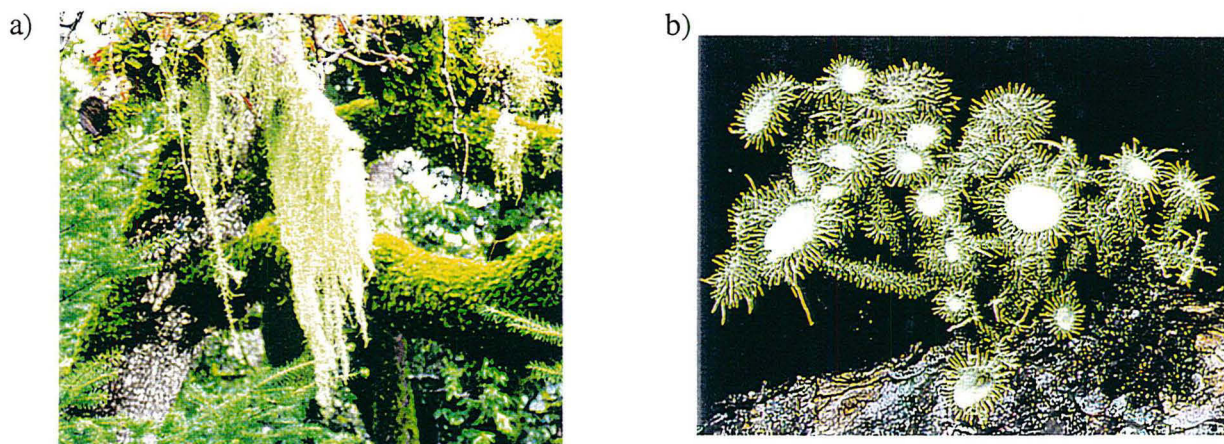


Fig.4.2: (a) Photo de lichens fruticuleux filamenteux sur un arbre, (b) lichen fruticuleux de forme plus ramassée.

4.2.1) Localisation de l'échantillonnage

Les lichens et les eaux de pluies analysés proviennent d'Amérique du Nord et du Népal. Au Québec, l'échantillonnage s'est fait sur des arbres, le long d'un profil de 500 km allant de la Baie d'Hudson à Noranda (Fig.4.3). La présence de poussières dans l'atmosphère est limitée dans cette région car celle-ci est peu habitée et la totalité des terres est sous couvert végétal (grandes forêts).

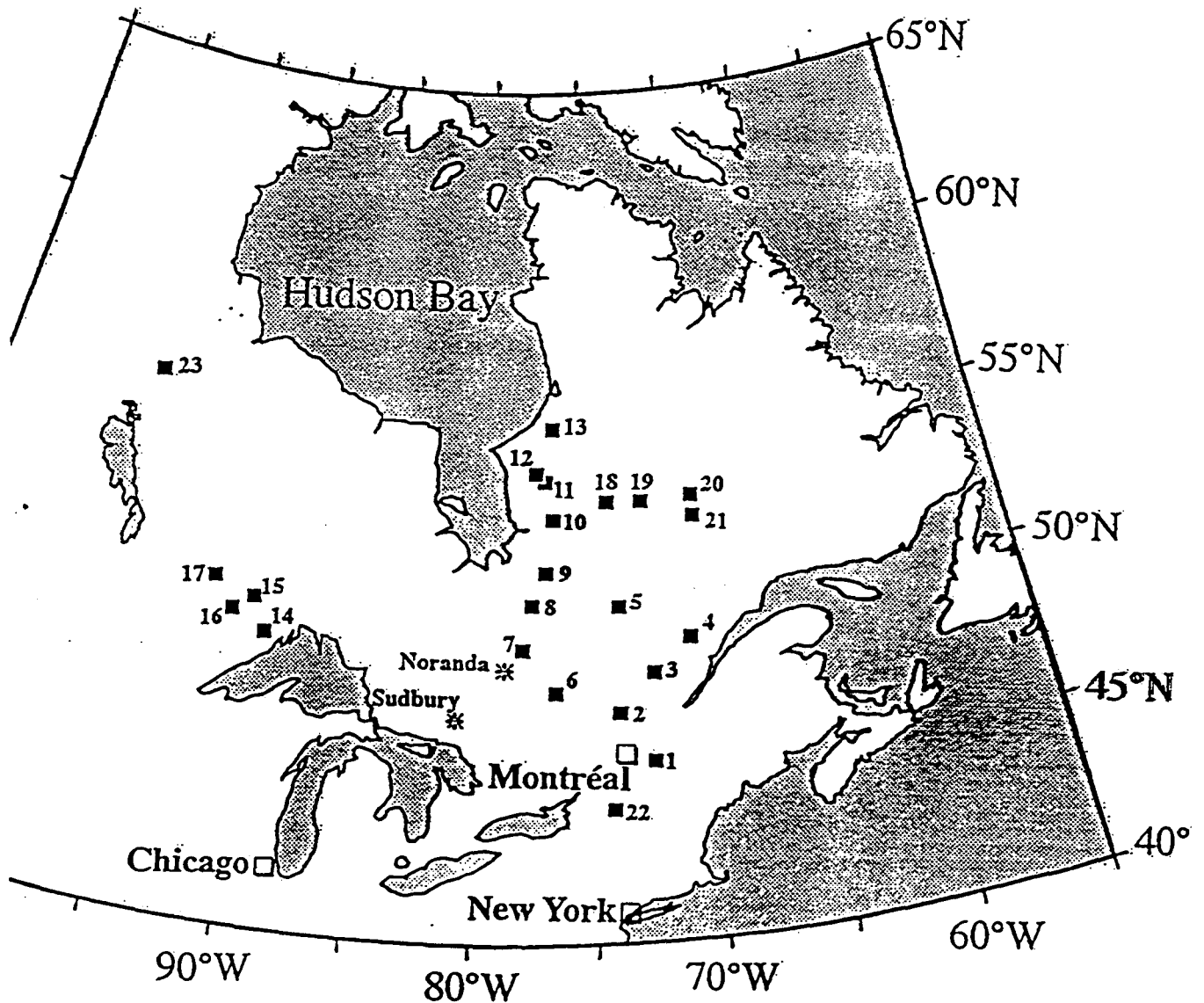


Fig.4.3: carte de localisation des prélèvements de précipitations et de lichens de la Baie d'Hudson, au Québec. Les points 8, 9, 10, 12 et 13 sont des lichens sur le profil allant de Noranda jusqu'à la mer. Aux points 13, deux lichens ont été échantillonnés, un bryoria, un évérnia.

L'échantillonnage du Québec a été choisi pour étudier l'influence de l'océan sur la chimie générale des pluies et sur la chimie du bore atmosphérique en particulier. Sur ce même profil, de la Baie d'Hudson à Noranda, l'influence de la proximité du bord de mer sur la chimie des précipitations a déjà été démontrée, notamment par Simonetti et al. (1999) dans des carottes de neiges, en étudiant les variations du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du rapport Mg/Mn (Fig.4.4).

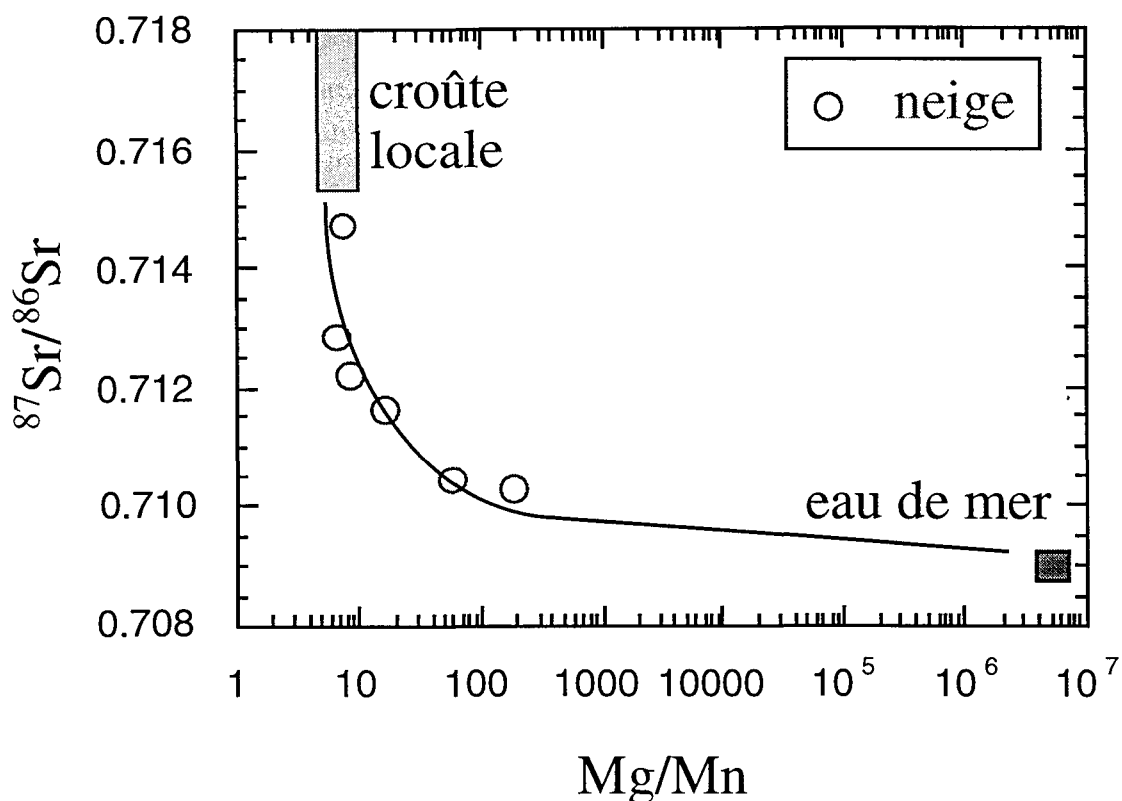


Fig.4.4: Variation du rapport isotopique du strontium dans des carottes de neige de quelques centimètres de profondeur en fonction du rapport Mg/Mn. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des neiges se rapproche de celui de l'eau de mer lorsqu'on se rapproche des océans (d'après Simonetti et al., 1999).

Au Népal, les lichens ont également été prélevés sur des arbres (arbustes ou rhododendrons) à différentes altitudes (Fig.4.5). Le prélèvement sur les arbres limite les apports terrigènes par éclaboussures lorsqu'il pleut, et permet de s'affranchir d'une éventuelle contribution due au support minéral (rochers, cailloux), sur lequel les eaux ruissellent et s'enrichissent en éléments par rapport aux précipitations.

Les études menées au Népal renseignent sur l'effet d'évènements pluvieux ponctuels et sur la variation saisonnière de la chimie des précipitations à travers un régime très particulier : la mousson. De plus l'Himalaya est géographiquement le seul endroit au monde où il est possible de trouver une si grande variété de climats et d'altitudes sur une distance raisonnable.

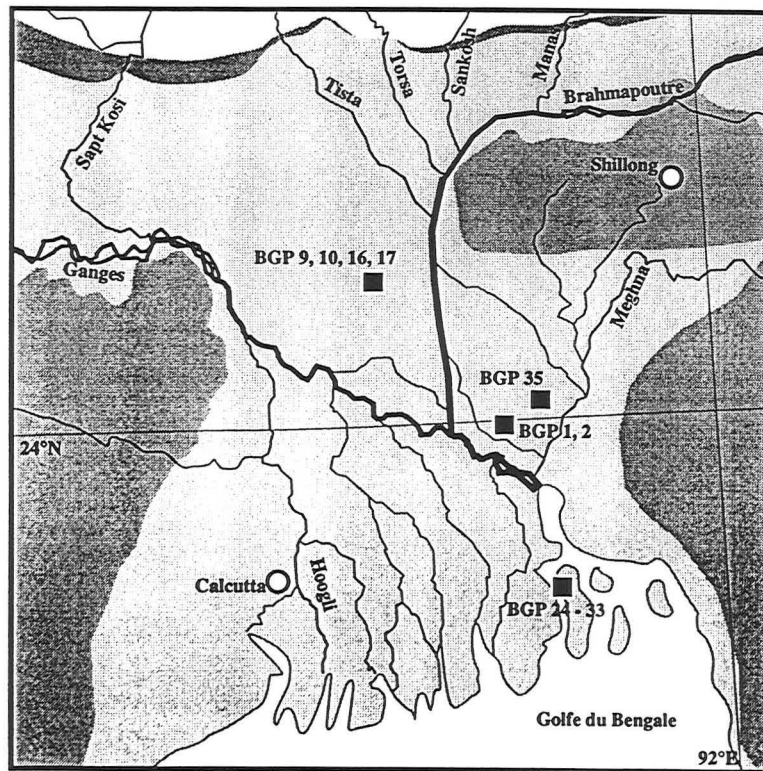
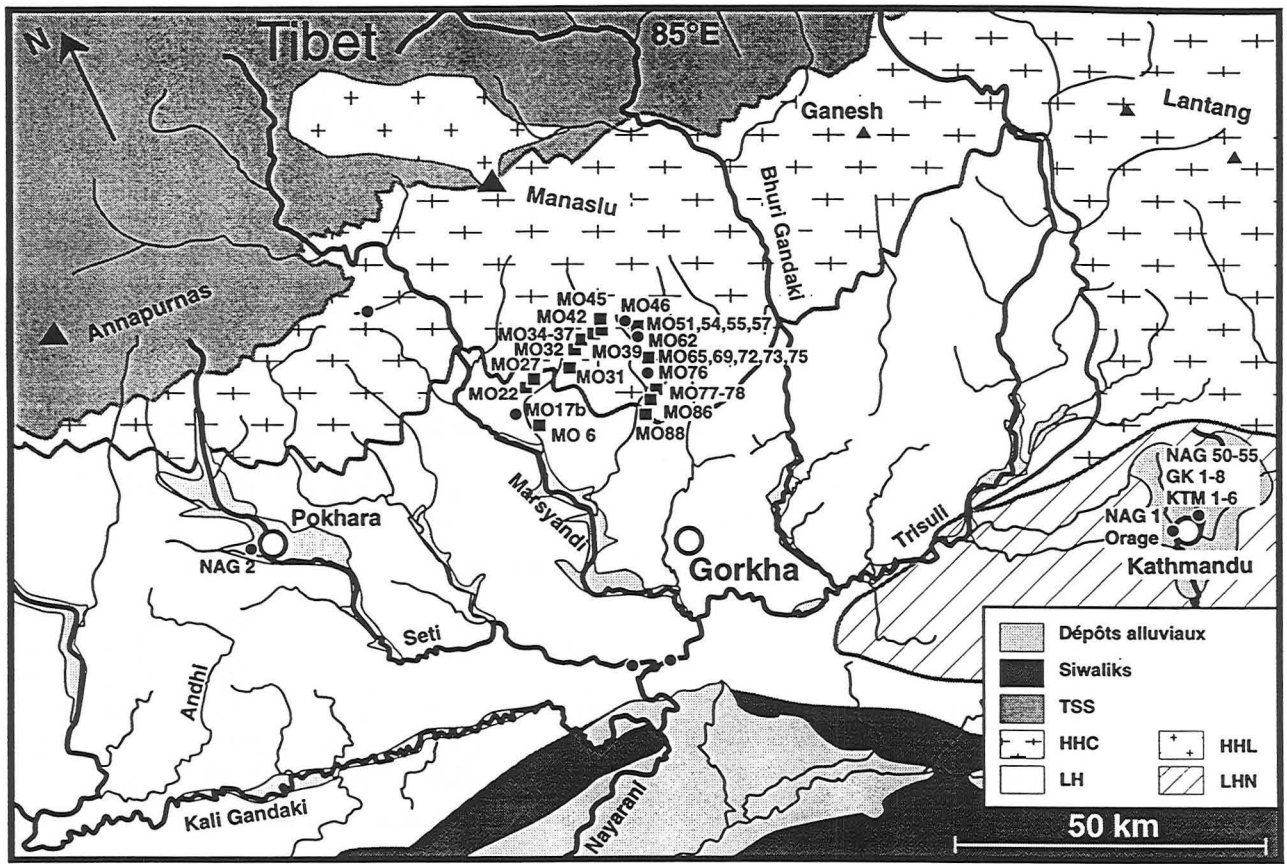


Fig.4.5 : Carte de localisation des prélèvements de pluies et de lichens au Népal et Bangladesh.

4.2.2) Données sur la chimie atmosphérique du bore à partir des échantillons de pluies et de lichens du Québec et du Népal.

Les teneurs en halogènes (Cl, Br et I) ont été analysées sur les lichens du Québec. Des répliquats des analyses de teneur en bore montrent que le protocole analytique retenu est précis à $\pm 14\%$ dans cette gamme de teneur en ppm de bore (Tableau 4.3). Les teneurs en bore et iode sont du même ordre de grandeur et environ un ordre de grandeur plus faibles que les teneurs en brome et en moyenne 300 fois moins importantes que les teneurs en chlore. Les lichens sélectionnés sont tous du type filamenteux.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des données chimiques sur les lichens du Québec.

Nom	Distance à la mer km	Altitude m	B ppm	B répliq. ppm	Cl ppm	Br ppm	I ppm
Québec:							
14-EVANS evernia	340	100	1,9	2,7	612	22,9	2,3
24-MATAGAMI bryoria	410	100	4,0	3,9	352	13,5	2,6
27-KHOURY bryoria	45	100	-	25,9	6284	88,9	15,7
36-OPINACA evernia	220	100	2,9	2,1	418	24,3	2,8
40-CHISSASSIBI bryoria	105	100	10,0	11,0	3397	53,4	10,6
57-KHOURY evernia	45	100	5,8	6,0	3219	54,2	4,8

Seules les teneurs en chlore et bore ont été mesurées dans les lichens du Népal. Mis à part MO86 qui est un lichen foliose, tous les autres sont fruticuleux. Les dates d'échantillonnage ne sont pas précisées car tous ces prélèvements ont été effectués sur une période courte du 15 au 31 Mai 1997.

Tableau 4.4 : Récapitulatif des données chimiques sur les lichens du Népal (échantillonnés en Mai 1997).

Nom	Distance à la mer (km)	Altitude (m)	B (ppm)	Cl (ppm)
Népal:				
MO27	700	1600	1,5	242
MO31B	700	1900	1,8	182
MO32	700	2700	1,0	212
MO35	700	3020	1,6	270
MO36	700	3190	1,4	212
MO42	700	3500	1,1	170
MO51	700	3600	1,1	170
MO57	700	3100	1,4	135
MO75	700	2540	1,5	185
MO78	700	1800	1,5	197
MO86*	700	1720	4,1	228
MO88	700	1560	2,2	110

*: Espèce différente de lichen.

Les neiges au Québec ont été échantillonnées dans la région de Montréal (échantillons n°1, 2, 22 sur la carte Fig.4.3, et Tableau 4.5).

Tableau 4.5: Concentrations en bore dans les neiges du Québec. Le bore a été mesuré par ICP-MS (cf. Annexe 1).

Neiges du Québec Essai	Concentration en bore ($\mu\text{g/l}$ ou ppb)					
	LAS4	LAS8	LAS9	LAS10	LAS12	LAS13
1	0,19	0,16	0,74	1,51	0,29	0,94
2	0,17	0,12	0,68	1,57	0,32	0,94
3	0,19	0,11	0,69	1,61	0,27	0,97
4	0,18					
5	0,19					
6	0,19					
7						
moyenne	0,19	0,13	0,7	1,56	0,29	0,95
écart-type	0,01	0,03	0,03	0,05	0,03	0,02

Les échantillons restants sont des eaux de pluies et deux neiges qui proviennent du Népal central et quelques uns du Bangladesh. Leurs concentrations en bore sont faibles, le plus souvent inférieures à 5 ppb. En moyenne la concentration en bore est de 1,5 ppb pour 34 analyses de pluie (Fig.4.6).

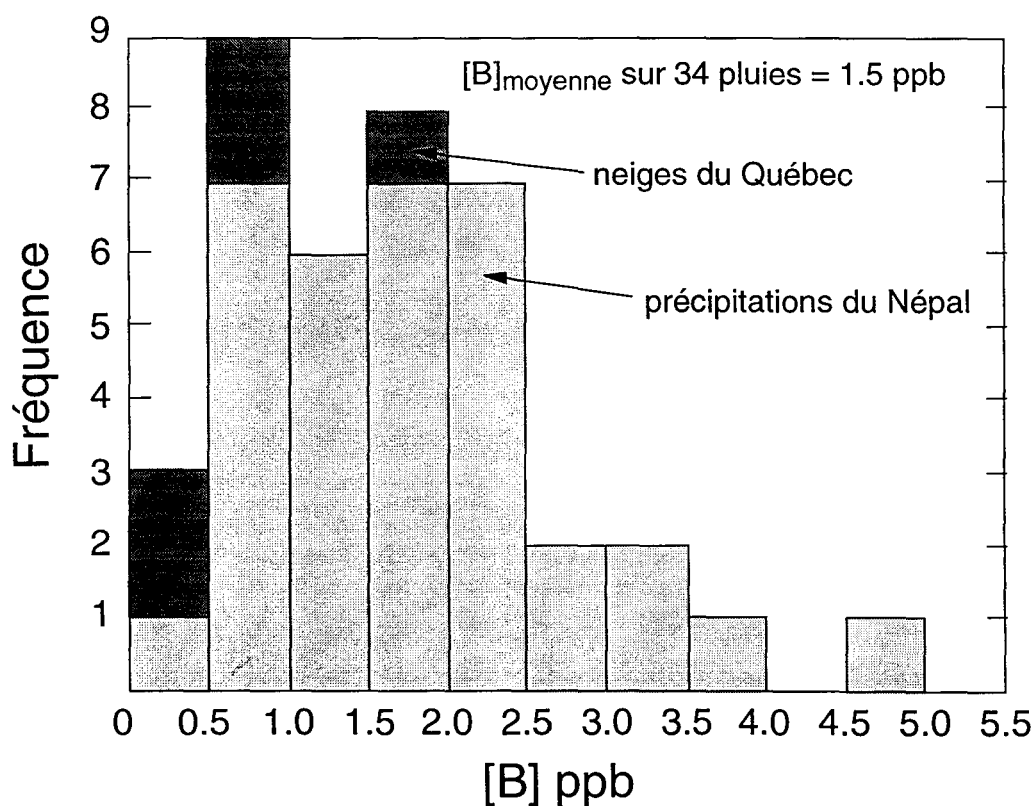


Fig.4.6: Répartition des concentrations en bore dans les précipitations, sur 34 analyses faites par ICP-MS (Annexe 1).

Les concentrations en cations et anions majeurs des pluies et les compositions isotopiques de l'oxygène et du bore sont données dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6: Compositions chimiques et isotopiques des précipitations au Népal et Bangladesh (* neige).

Ech	Lieu	Date	Alt.(m)	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	δD ‰	$\delta^{11}\text{B}$ ‰	B ppb	Cl μmol	SO_4 μmol	NO_3 μmol	Na μmol	K μmol	Mg μmol	Ca μmol	Al μmol
Orage	Kathmandu	29/05/93	1310	-5,0	-21		1,3	11,8	6,1	n.d.	21,8	20,9	3,8	32,9	n.d.
LO 225	* Paigutang	5/06/93	4107	-5,1	-24	+18,5	1,0	5,9	2,3	n.d.	4,9	4,4	1,6	10,4	n.d.
NAG 1	Kathmandu	10/11/95	1310	-26,2	-196	+6,0	0,7	3,7	1,9	0,4	5,2	3,8	4,1	31,4	n.d.
NAG 2	Pokhara	10/11/95	885	-22,5	-158		0,2	5,1	0,7	1,8	5,7	2,3	0,6	8,5	n.d.
NAG 50	Kathmandu	07/08/95	1310	-11,7	-86	+9,1	17,0	14,4	11,1	8,5	9,6	3,1	4,9	150,2	n.d.
NAG 51	Kathmandu	9/01/04	1310	-14,0	-104		4,4	3,9	4,9	n.d.	2,6	2,0	4,1	107,8	n.d.
NAG 52	Kathmandu	19/08/95	1310	-10,5	-73		3,0	5,4	3,7	3,2	4,3	2,8	1,2	24,2	n.d.
NAG 53	Kathmandu	22/09/95	1310	-12,0	-86	+6,5	3,0	9,3	20,7	n.d.	6,1	8,4	10,3	179,6	0,2
NAG 54	Kathmandu	29/09/95	1310	-12,2	-87		1,4	5,6	10,2	n.d.	3,9	3,6	3,7	58,9	0,1
NAG 55	Kathmandu	10/11/95	1310	-26,9	-197		0,4	13,5	8,1	n.d.	15,2	11,3	3,3	27,9	0,6
BGP 1	Dhaka	29/07/96	50	-7,5	-42		9,4	46,0	53,5	39,1	41,3	61,4	5,4	45,8	1,5
BGP 2	Dhaka	31/07/96	50	-14,1	-95		0,4	1,0	1,8	0,8	1,5	1,6	1,0	8,7	0,1
BGP 9	Mahastan	3/08/96	50	-13,0	-85		0,6	5,2	2,4	1,9	5,1	7,3	0,9	4,5	0,2
BGP 10	Mahastan	4/08/96	50	-10,9	-70		2,0	4,3	3,4	4,1	2,2	3,7	0,3	2,0	0,1
BGP 16	Mahastan	6/08/96	50	-5,3	-35		n.d.	23,3	12,5	27,5	17,7	24,0	4,4	31,8	n.d.
BGP 17	Mahastan	7/08/96	50	-8,6	-54		1,3	5,8	6,8	6,0	2,6	3,1	0,7	3,3	0,1
BGP 24	Bhola	11/08/96	50	-3,2	-16		2,0	48,5	6,1	8,3	52,7	46,9	9,3	40,3	n.d.
BGP 25	Bhola	11/08/96	50	-3,4	-17		n.d.	49,9	3,3	5,7	37,4	24,0	4,8	27,7	n.d.
BGP 26	Bhola	11/08/96	50	-3,4	-17		n.d.	37,7	2,1	3,0	25,4	13,6	3,3	20,3	n.d.
BGP 27	Bhola	11/08/96	50	-3,4	-16		n.d.	26,1	2,0	1,3	18,4	11,4	2,4	15,4	n.d.
BGP 28	Bhola	11/08/96	50	-3,6	-16		n.d.	17,8	1,9	1,9	13,9	8,3	1,9	12,0	n.d.
BGP 29	Bhola	11/08/96	50	-3,4	-16		n.d.	21,3	1,7	1,9	17,2	9,9	2,3	10,8	n.d.
BGP 30	Bhola	11/08/96	50	-3,4	-17		n.d.	16,4	1,3	2,0	17,7	7,2	1,6	50,5	n.d.
BGP 31	Bhola	11/08/96	50	-3,5	-17		n.d.	33,7	1,0	3,1	19,7	10,9	1,6	11,2	n.d.
BGP 32	Bhola	11/08/96	50	n.d.	-20		1,0	3,7	0,8	3,4	3,4	2,4	2,2	3,6	n.d.
BGP 33	Bhola	11/08/96	50	-3,8	-19		n.d.	149,2	2,1	4,1	107,7	51,9	4,7	27,5	n.d.
BGP 35	Rupganj	13/08/96	50	-3,7	-34		5,4	37,4	10,7	4,9	36,0	14,4	5,6	47,2	1,3
GK 1	Kathmandu	16/05/96	1310	-1,7	n.d.		2,1	10,4	11,3	3,0	8,4	2,5	5,0	50,3	n.d.
GK 2	Kathmandu	20/05/96	1310	-3,6	n.d.		3,3	87,4	43,5	70,1	90,5	27,3	17,7	104,5	n.d.
GK 3	Kathmandu	9/06/96	1310	-3,3	n.d.		1,2	10,9	6,8	16,9	6,7	4,1	3,8	23,6	n.d.
GK 4	Kathmandu	21/06/96	1310	-11,0	n.d.		0,0	1,3	2,6	0,4	3,3	1,6	1,2	0,7	n.d.
GK 5	Kathmandu	7/07/96	1310	-6,9	n.d.		1,5	7,5	7,8	8,9	5,5	40,8	1,8	19,6	n.d.
GK 6	Kathmandu	3/08/96	1310	-15,2	n.d.		1,9	22,7	9,4	5,8	115,1	n.d.	3,3	67,8	n.d.
GK 7	Kathmandu	12/08/96	1310	-18,8	n.d.		37,5	8,2	76,6	129,8	87,1	15,8	11,7	306,4	n.d.
GK 8	Kathmandu	9/09/96	1310	-15,9	n.d.		1,8	5,2	13,0	0,5	1,3	21,8	31,1	1046,4	n.d.
MO 17bis	Chhangdi k,	2/05/97	1000	n.d.	n.d.	+3,8	1,2	1,8	3,3	25,6	3,6	4,6	6,0	21,5	n.d.
MO 46	* vallon glacière	6/05/97	3800	n.d.	n.d.	+23,0	2,0	5,2	7,9	13,4	2,8	5,0	1,9	12,0	n.d.
MO 62	bergerie	7/05/97	3310	n.d.	n.d.	+6,5	0,3	1,6	1,9	1,2	0,8	3,1	1,3	9,0	n.d.
MO 76		8/05/97	2690	n.d.	n.d.		1,0	1,9	2,2	3,4	3,9	2,9	0,4	6,9	n.d.
KTM1	Kathmandu	(25/06-09/07/97)		-12,4	-88		0,1	1,6	3,5	4,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KTM2	Kathmandu	(10/07-24/07)	1310	-8,9	-61		2,4	9,2	7,0	9,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KTM3	Kathmandu	(25/07-05/08)	1310	-10,5	-72		0,4	12,1	5,9	7,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KTM4	Kathmandu	(06/08-24/08)	1310	-11,4	-80		0,7	18,9	5,8	18,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KTM5	Kathmandu	(25/08-07/09)	1310	-9,1	-64		1,4	20,1	11,3	10,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
KTM6	Kathmandu	(08/09-29/09)	1310	-9,5	-66		1,4	13,8	8,1	79,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

4.2.3) Origine du bore atmosphérique : influence de la distance à la mer

L'influence océanique sur la concentration en bore de l'atmosphère a déjà été observée par Meybeck (1984). Ses analyses de rivières françaises ont montré qu'à partir de ≈ 200 km de la côte, les teneurs en bore des eaux de surface ne sont plus influencées par les apports océaniques. Les données obtenues dans cette étude sur les lichens présentent également une décroissance de la teneur en bore avec l'augmentation de la distance à la mer (Fig.4.7). Deux espèces de lichens ont été échantillonnées, évernia et bryoria. Toutes les deux sont de type lichens filamenteux, mais peuvent présenter des différences de concentrations en bore importantes (les deux échantillons à 45km de la mer) à cause de problème d'orientation par rapport au vent dominant ou d'âge du lichen.

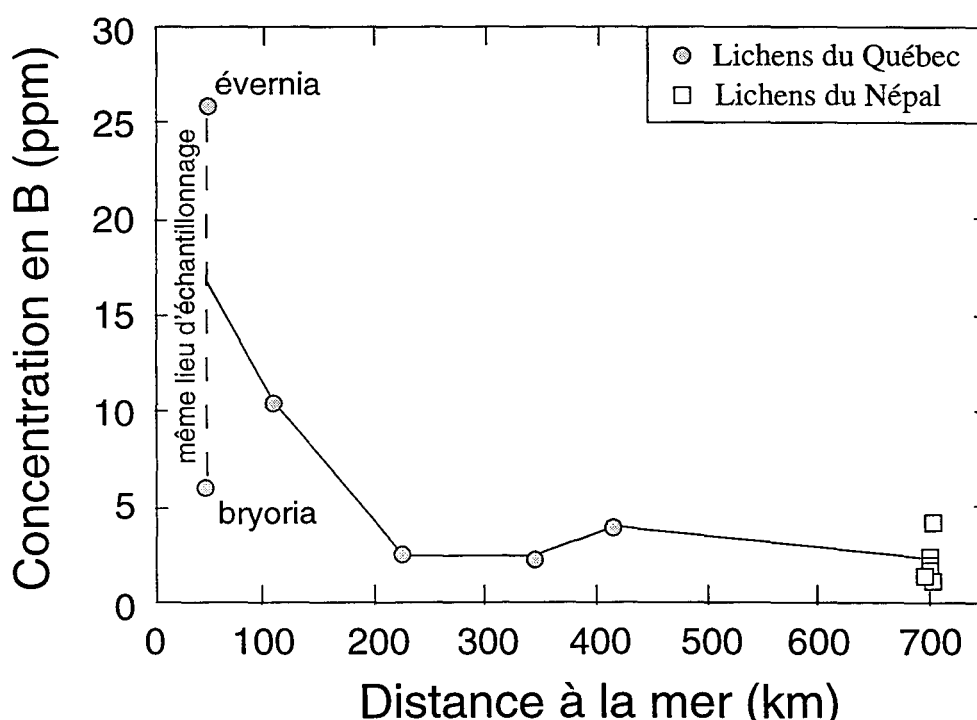


Fig.4.7 : Variation de la concentration en bore dans les lichens du Québec le long du profil de la Baie d'Hudson à Noranda, i.e. en fonction de la distance à la mer.

Sur les 200 premiers km d'éloignement de la côte, la concentration en bore chute d'un facteur 5 à 10. Cet ordre de grandeur rappelle les résultats précédents de Meybeck (1984). Des pluies prélevées le long d'un profil traversant la Floride du Golfe du Mexique jusqu'à l'Atlantique ont également mis en évidence une diminution d'un facteur 4 des concentrations en bore sur une distance de 80 km (Carriker & Brezonik, 1978). Dans ce cas, la moindre diminution des concentrations en bore s'explique sans doute par le fait que la Floride est une péninsule entourée de mer. La similitude entre les résultats sur la chimie atmosphérique obtenus à partir de l'étude directe des précipitations et ceux de l'étude des lichens confirme que ceux-ci sont, a priori, de bons traceurs du bore atmosphérique.

Pour s'affranchir des problèmes éventuels liés à l'échantillonnage de lichen (endroit plus ou moins abrité ou au contraire très exposé, âge du lichen, tempêtes locales...) qui pourraient introduire des variations erratiques de concentrations élémentaires, les raisonnements suivants sont tirés des rapports élémentaires.

Le chlore et le sodium sont des éléments très abondants dans les océans. Le chlore, comme le bore, est fortement influencé par la proximité des océans et certains auteurs ont décrit la diminution des concentrations en chlore des précipitations avec la distance au littoral (e.g., Stallard & Edmond, 1981; Meybeck, 1984). Le chlore est exclusivement d'origine marine à la différence du sodium qui peut provenir à la fois des océans et des continents. Cette différence permet de mettre en évidence l'influence de la proximité de la mer sur le rapport Na/Cl des précipitations récoltées par les lichens. Ainsi certains auteurs ont montré (Carignan et al., 1995) que le rapport Na/Cl des pluies augmentait avec la distance à la mer car (1) parce que la concentration en chlore de l'atmosphère diminue dans les sites de plus en plus loin de la mer et (2) parce que l'apport de sodium d'origine continentale augmente (Fig.4.8).

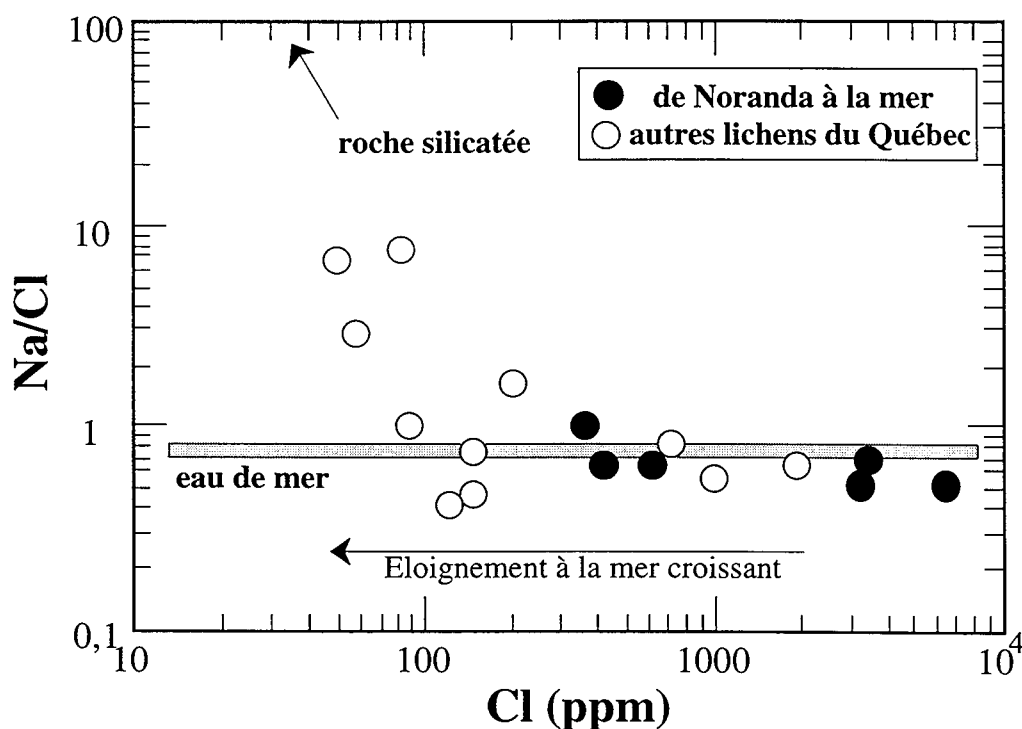


Fig.4.8 : Variation du rapport Na/Cl en fonction de la teneur en chlore. Une augmentation du rapport Na/Cl dans les échantillons moins riches en chlore (Carignan & Gariépy, 1995).

Le chlore est souvent utilisé comme traceur de l'origine océanique des pluies et de certains auteurs ont étudié et décrit les caractéristiques de cette influence océanique avec l'éloignement des côtes (Stallard & Edmond, 1981; Meybeck, 1984). La décroissance des

concentrations en chlore "océanique" dans les eaux de surfaces à l'intérieur des continents et très variable. Stallard & Edmond (1981) ont montré que pour l'Amazonie cette chute se poursuit jusqu'à 2000 km au dessus du continent. Dans les pluies françaises, la décroissance de la concentration en chlore est rapide sur les 200 premiers km d'éloignement (perte d'un ordre de grandeur) et plus lente entre 200 et 500 km (perte d'un facteur 2; Meybeck, 1984). Les différents stades de décroissance sont attribués à la chute de particules d'aérosols marins (i.e. de sels marins dans ce cas) de tailles de plus en plus petites (Delmas R., 1974).

Il est à noter d'autre part que pour des concentrations en chlore élevées (entre 10^3 et 10^4 ppm), le rapport Na/Cl des lichens prélevés près de la mer, est le même que celui de l'eau de mer. Ceci peut s'interpréter de deux manières : soit sodium et chlore ne sont pas fractionnés lors de leur transfert de l'eau de mer à l'atmosphère par dégazage, soit la pluie qui se forme au dessus des océans est constituée d'embruns marins asséchés (i.e. sels marins) qui se redissolvent ensuite. Dans ce dernier cas, le rapport Na/Cl de l'eau de pluie obtenu est celui de l'eau de mer (Fig.4.9).

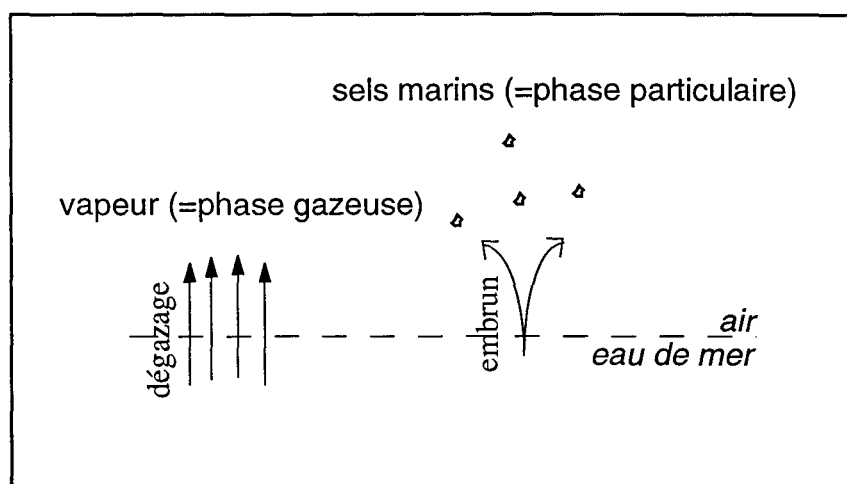


Fig.4.9 : Schéma des différentes phases (gazeuse et particulaire) sous lesquelles les éléments peuvent être transférés des océans à l'atmosphère.

Il est probable que les sels marins passent dans l'atmosphère, car il est difficile de concevoir que le sodium et le chlore soient volatilisés dans le même rapport que celui de l'eau de mer. Il a d'ailleurs été prouvé que la majorité du chlore (en masse) était transféré à l'atmosphère par des particules de rayons variant entre 1 et $5 \mu\text{m}$ à 90% d'humidité relative (Moyers J. L. & Duce R. A., 1972b). Par conséquent le rapport Na/Cl peut être considéré comme un traceur fiable de l'origine marine, mais il ne reflète que l'origine des éléments soustraits à l'eau de mer par évaporation des embruns.

Par analogie, les variations du rapport B/Cl en fonction des variations des concentrations en chlore (Fig.4.10) peuvent s'interpréter de manière identique. Pour les

lichens du Québec proches de la mer (i.e. à des concentrations en Cl élevées, Meybeck, 1984) le rapport B/Cl est constant à environ 3×10^{-2} ce qui semble indiquer une source prépondérante commune de bore et de chlore. Plus l'éloignement à la mer augmente, plus le rapport B/Cl augmente (comme pour le rapport Na/Cl) car la concentration en chlore diminue. Par analogie avec les variations du rapport Na/Cl, celles de B/Cl suggèrent également un éventuel apport de bore continental combiné à cette diminution de la concentration en chlore de l'atmosphère.

Cependant le rapport B/Cl des lichens proches des océans (qui accumulent les éléments dissous dans les pluies et les éléments particuliers de l'atmosphère) est 10 fois plus élevé que celui de l'eau de mer. Si le bore et le chlore de l'atmosphère au dessus des océans était identique à celui des océans, ils auraient le même mode de transfert des océans à l'atmosphère par les embruns. Cet ordre de grandeur entre les rapport $B/Cl_{\text{océan}}$ et B/Cl_{lichen} suggère qu'une part du bore et du chlore sont transférées des océans à l'atmosphère par voie gazeuse. Il est cependant difficile de quantifier la part relative du bore transféré sous forme gazeuse ou particulaire, et il est certain qu'avec une différence d'un seul ordre de grandeur entre le rapport B/Cl de l'atmosphère et B/Cl des océans, l'intervention d'un transfert de bore océan-atmosphère par le embruns n'est pas exclue.

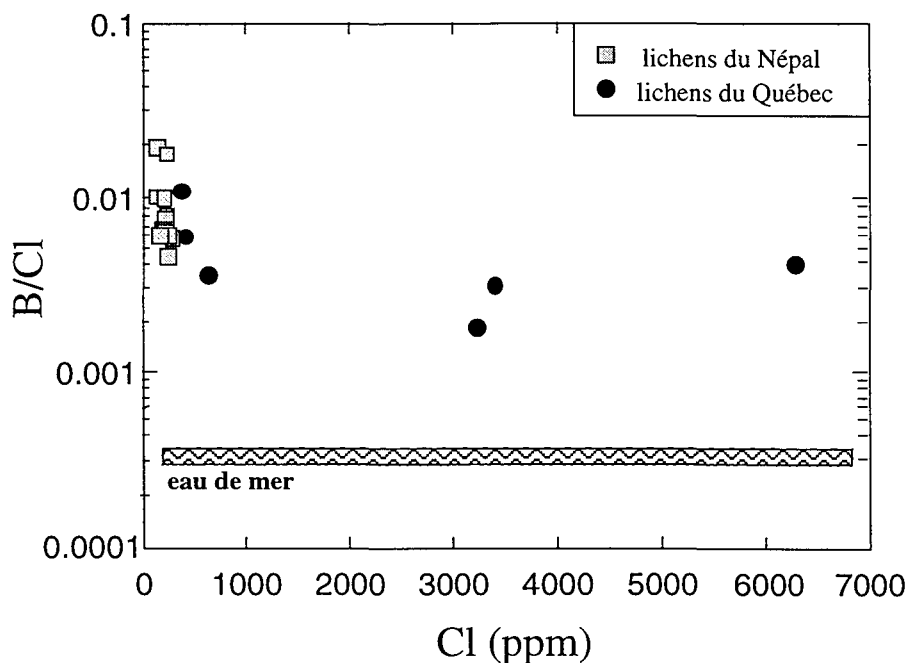


Fig.4.10 : Variation du rapport B/Cl de lichens du Népal et du Québec en fonction de la concentration en chlore des lichens. Le rapport B/Cl des lichens est constant pour les échantillons riches en chlore (pour les lichens du Québec), alors qu'il augmente pour les échantillons moins riches en chlore.

Dans l'atmosphère, 10% du bore est sous forme particulaire (Fogg & Duce, 1985). Parmi ces 10%, l'étude des lichens a montré qu'il y avait certainement des aérosols marins (sels marins, Fig.4.10). Il doit certainement également exister une composante détritique dans la phase particulaire contenant du bore et les résultats sur les pluies du Népal et du Bangladesh suggèrent que cette composante détritique vient

probablement des carbonates (Fig.4.11).

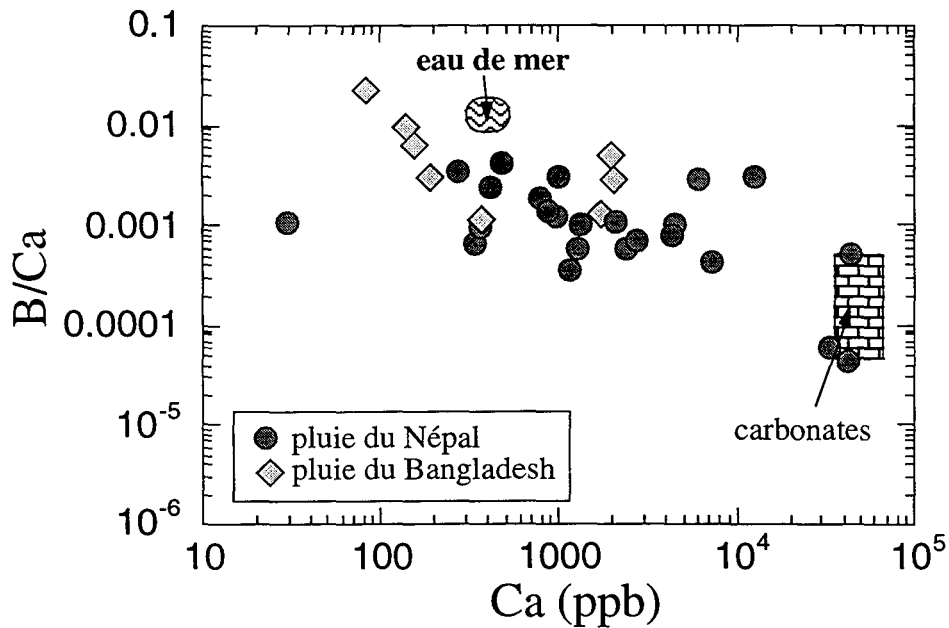


Fig.4.11 : Variation du rapport B/Ca dans les pluies du Népal et du Bangladesh, en fonction de la concentration en Ca. Les rapports B/Ca mesurés dans les pluies se situe entre une composante d'origine marine et une d'origine détritque carbonatée.

4.2.4) Comportement du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer

Pourquoi le rapport B/Cl des lichens est-il, à la différence du rapport Na/Cl des lichens qui est le même que celui des océans, 10 fois plus élevé que celui de l'eau de mer? Il se peut que le bore et le chlore soient fractionnés différemment par le lichen par rapport à leur rapport atmosphérique.

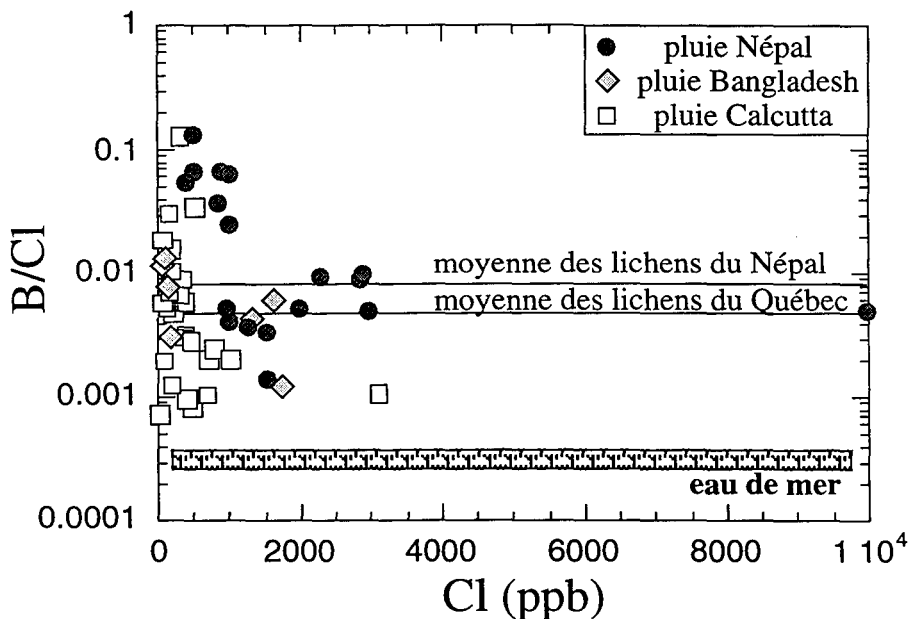


Fig.4.12 : Variation du rapport B/Cl dans les pluies du Népal, Bangladesh et de Calcutta (données des pluies de Calcutta d'après Handa, 1969).

Les résultats sur la chimie des pluies du Népal et du Bangladesh ajoutés aux données de la littérature sur les variations du rapport B/Cl dans les pluies de Calcutta (Handa, 1969), confirment plusieurs faits (Fig.4.12). Tout d'abord le rapport B/Cl des pluies est bien plus variable que dans les lichens. Cependant, la moyenne du rapport B/Cl des lichens du Népal représente une moyenne des rapports B/Cl des pluies népalaises. Ensuite, le rapport B/Cl pour de fortes concentrations en chlore (i.e. proche de la mer) semble converger vers une valeur constante de ≈ 0.0087 , qui est à peu près la moyenne des pluies "marines" (à Calcutta). Cette valeur est toujours un ordre de grandeur plus élevée que $B/Cl_{\text{marin}} \approx 0.00022$, comme observé lors de l'étude des lichens. Les lichens sont donc bien des bioindicateurs fiables de la chimie de l'atmosphère pour le bore, et l'étude des rapports élémentaires Na/Cl, B/Cl, I/Cl et Br/Cl aide à identifier les sources et comprendre le comportement de ces éléments lors de leur transfert des océans aux continents. Tout le chlore de l'atmosphère semble provenir d'une phase particulière (les sels marins) qui se redissout dans les pluies. Comme expliqué précédemment, le sodium accompagne le chlore puisqu'il est également contenu dans les sels marins et le rapport Na/Cl des pluies océaniques est égal au rapport Na/Cl des océans.

Le brome est un second halogène dont le comportement dans l'atmosphère, normalisé au chlore, rappelle celui du bore (Fig.4.13). Le rapport Br/Cl des lichens proches de la mer est de moins d'un ordre de grandeur supérieur à celui des océans. Il suggère qu'une part importante du transfert du brome à l'atmosphère a lieu de la même manière que celle du chlore, via les embruns.

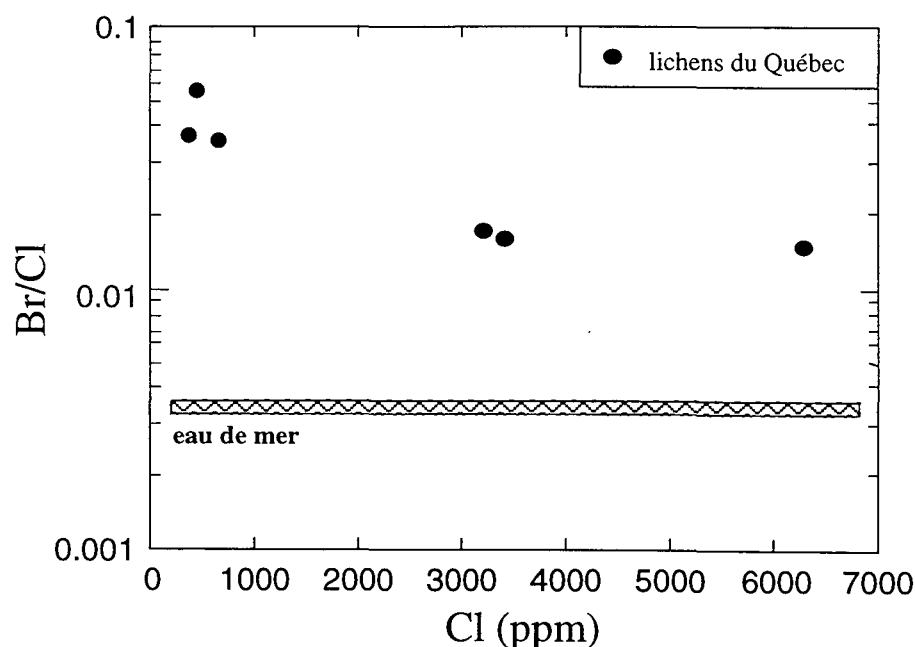


Fig.4.13 : Variation du rapport Br/Cl dans les lichens du Québec en fonction de la concentration en chlore.

L'iode est l'halogène pour lequel le fractionnement chimique à l'interface océan/atmosphère est le plus important. L'enrichissement en iode dans les aérosols marin se calcule par rapport au chlore en normalisant au rapport I/Cl des océans (facteur de fractionnement = $(I/Cl)_{\text{aérosol}}/(I/Cl)_{\text{marin}}$). Certaines études (Moyers J. L. & Duce R. A., 1972b; Duce R. A. & Hoffman E. J., 1976) ont montré que l'enrichissement en iode dans les aérosols marins varie entre un facteur 100 et 1000. Cet enrichissement a été attribué à l'incorporation d'iode gazeux dans les particules, l'importance de cette incorporation étant inversement proportionnelle au rayon de chaque particule (Duce et al., 1967). Ainsi plus la particule d'aérosol marin est grande, moins il y a d'iode gazeux incorporé. Les résultats sur l'enrichissement en iode ont été obtenus à partir de l'étude d'aérosols de tailles différentes collectés à 20 m au dessus d'une île hawaïenne (Fig.4.14 modifiée d'après Moyers & Duce, 1972b).

A partir de la courbe Fig.4.14, un facteur de fractionnement de l'iode d'environ 20 est déterminé pour les particules de grandes tailles (rayons $\geq 2.5\mu\text{m}$), celles qui contiennent essentiellement de l'iode provenant d'aérosols marins (qui ne contiennent pas d'iode gazeux). Pour les plus petites particules (rayon= $0.3\mu\text{m}$) le facteur de fractionnement de l'iode est de ≈ 800 . La courbe Fig.4.14 extrapolée pour des particules infiniment petites qui ne contiennent par conséquent, à l'extrême, que de l'iode gazeux, donne un facteur de fractionnement de l'iode ≈ 1500 .

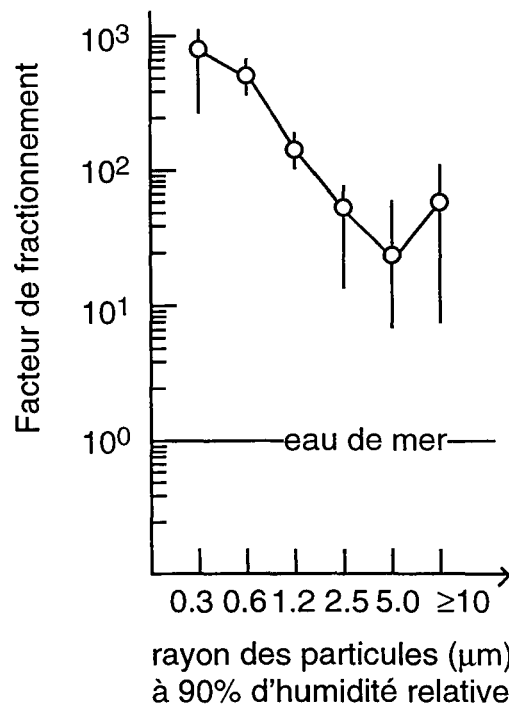


Fig.4.14 : Fractionnement de l'iode rapporté au chlore et normalisé au rapport I/Cl de l'eau de mer, en fonction de la taille des particules collectées à 20 m au dessus d'Hawaii (d'après Moyers & Duce, 1972b).

Les résultats obtenus à l'aide des lichens du Québec, le long du profil Noranda-Baie d'Hudson (Fig.4.15) confirment la grande différence entre le rapport I/Cl dans l'atmosphère et celui de l'eau de mer. Le chlore et l'iode sont fractionnés dans l'atmosphère par rapport à leur teneur relative dans les océans. Le rapport I/Cl est environ 3 ordres de grandeur plus élevé dans les lichens "océaniques" (i.e. ceux proche de la mer) que dans la mer. D'après les résultats de la littérature décrits précédemment, ce rapport suggère qu'une part importante du transfert de l'iode de l'océan à l'atmosphère se fait par dégazage.

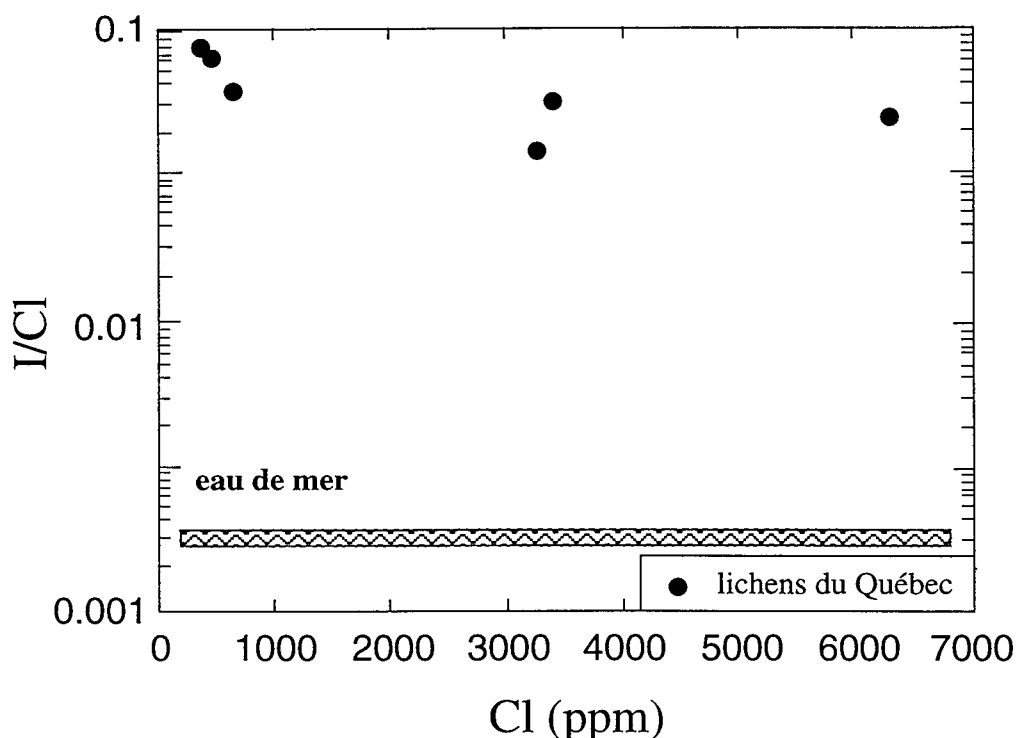


Fig.4.15 : Variation du rapport I/Cl des lichens du Québec en fonction de la concentration en chlore.

Les lichens ayant de fortes concentrations en chlore sont donc des traceurs des échanges dans l'atmosphère océanique. Les proportions relatives de chaque élément dans les phases gazeuse ou particulaire de l'atmosphère sont trouvées dans la littérature. Ainsi le bore a un rapport de concentration en phase gazeuse sur concentration en phase particulaire de 9 (Fogg & Duce, 1985), le brome de $7 (\pm 3)$ (Moyers & Duce, 1972a), et l'iode un rapport gazeux sur particulaire de $1500/20=75$ (d'après la Fig.4.13). A l'aide des résultats sur les lichens, et en normalisant les rapports moyens B/Cl, Br/Cl et I/Cl des lichens riches en chlore à ceux de l'eau de mer, l'évolution des fractionnements du bore, brome et iode, peut être tracé par rapport au chlore en fonction du rapport gaz/particule de chaque élément (Fig.4.16). La parfaite concordance entre ces deux approches totalement indépendantes démontre que les lichens sont des traceurs atmosphériques fiables notamment pour les fractionnements chimiques des rapports élémentaires qui ont lieu lors de l'évaporation de l'eau de mer.

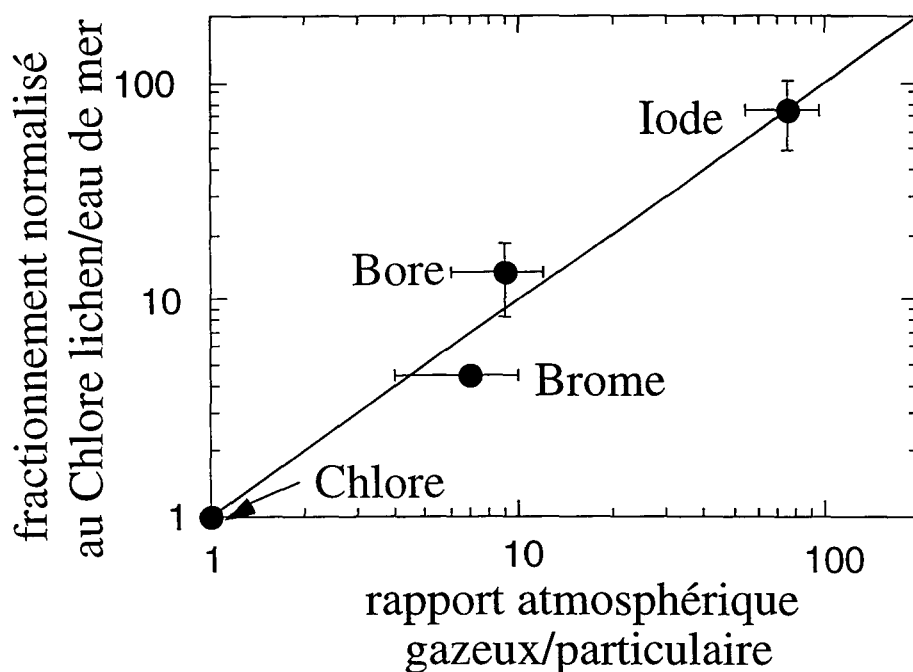


Fig.4.16 : Fractionnement chimique des rapports B/Cl, Br/Cl et I/Cl entre les lichens et l'eau de mer, en fonction du rapport atmosphérique entre les phases gazeuses et particulaires de chaque élément B, Br et I.

En résumé, les rapports élémentaires B/Cl, Br/Cl et I/Cl dans les lichens et leur comparaison avec ceux des océans (en normalisant ces rapports à leur analogue océanique respectif) peuvent être utilisés pour estimer l'importance relative du fractionnement chimique de ces éléments, et identifier leur mode de transfert des océans à l'atmosphère. L'iode est principalement transféré à l'atmosphère lors du dégazage de l'eau de mer (phase gazeuse), alors que le chlore est amené à l'atmosphère par les aérosols et les sels marins (phase particulaire). Le bore et le brome passent sans doute dans l'atmosphère par voie gazeuse et particulaire, dans des proportions variables, le mode gazeux étant dominant dans le cas du bore.

4.3) Une approche expérimentale du comportement du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer

Les masses nuageuses à l'origine des précipitations atmosphériques se forment au dessus des océans dont le $\delta^{11}\text{B}$ est de +40‰. Aucune mesure isotopique de bore n'a été réalisée jusqu'à présent sur des précipitations atmosphériques mais des instruments de nouvelle génération tels que la microsonde ionique, vont permettre de telles analyses de $\delta^{11}\text{B}$ sur des pluies et des neiges (cf. Tableau 4.6). La composition isotopique moyenne du bore de 5 échantillons de pluie du Népal est de +6,4‰, ou de +5,2‰ si on ne prend en compte que les échantillons hors Kathmandu, c'est-à-dire ceux qui sont susceptibles d'être moins pollués.

Les deux neiges ont une valeur moyenne $\delta^{11}\text{B}$ de +20,8‰ (Fig.4.17). Sans aucune connaissance expérimentale des fractionnements isotopiques du bore dans les processus atmosphériques, la différence de $\delta^{11}\text{B}$ entre pluie et neige rappelle la différence de $\delta^{11}\text{B}$ entre les deux espèces $\text{B}(\text{OH})_3$ et $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en solution (cf. Fig.1.2b). Ces premiers résultats suggèrent que de grandes variations isotopiques de bore existent dans l'atmosphère (vapeur, aérosols, pluie) elles soulignent la nécessité d'essayer de déterminer l'effet de la température, du pH et de la composition chimique de la solution lors des processus d'évaporation sur le $\delta^{11}\text{B}$ atmosphérique.

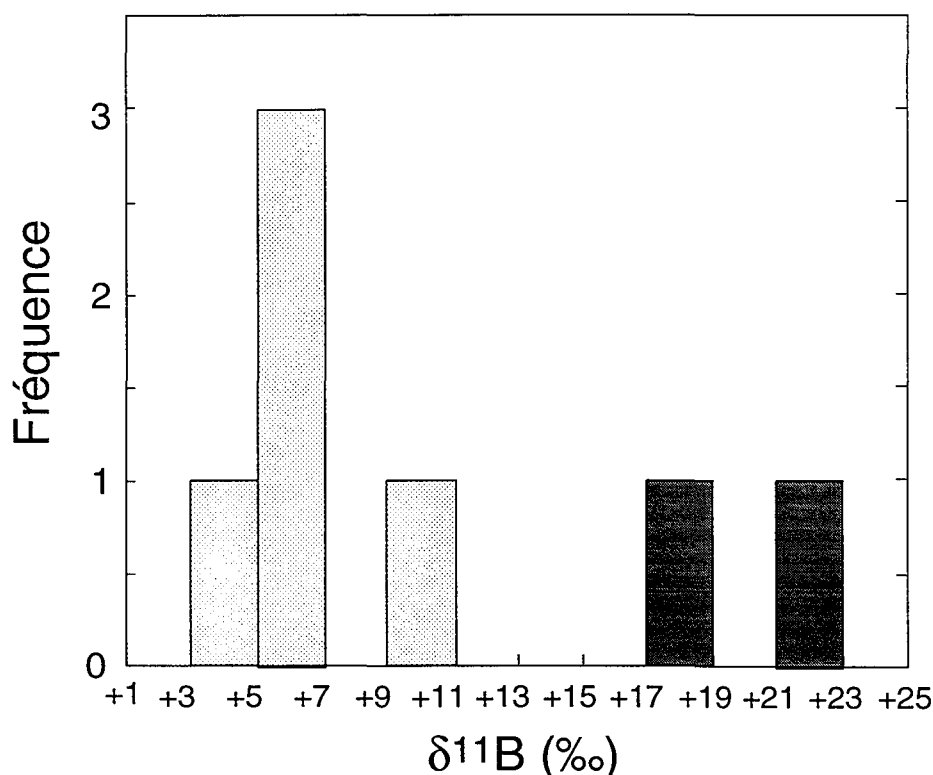


Fig.4.17 : Histogramme des différentes compositions isotopiques de bore de précipitations du Népal. Les pluies sont reportées en gris clair et les neiges en gris foncé.

Comme ces résultats sont inédits, il n'y a aucune comparaison possible par rapport à des résultats existants. Le recours à une approche expérimentale a donc été envisagée pour mieux comprendre les fractionnements isotopiques du bore lors de la formation des nuages au-dessus des océans, en effectuant en laboratoire des expériences d'évaporation ménagée d'eau de mer. Afin d'identifier les facteurs contrôlant le fractionnement isotopique, les paramètres tels que le pH, la température initiale de la solution et la température de piègeage de la vapeur ont été fixés à différentes valeurs.

4.3.1) Protocole expérimental

L'expérience consiste à évaporer de l'eau de mer préalablement placée dans un premier tube à la température requise (10, 20 et 30°C), et de la condenser dans un second

tube, à l'aide d'un piège froid (Fig.4.18). Un filtre de laine de quartz tassée permet d'éviter le passage d'aérosols dans la vapeur condensée. Trois pH ont été choisis pour l'eau de mer initiale, chacun correspondant à des proportions différentes des deux espèces borées en solution (100% de $B(OH)_3$ pour un pH=6, 76% de $B(OH)_3$ pour un pH=8,5 et 10% de $B(OH)_3$ pour un pH=9,5). Tous les tubes et tuyaux utilisés sont en quartz et ont été préalablement lavés à l'eau bidistillée. Les blancs réalisés sur cette verrerie montrent des concentrations de B en solution <1ppb.

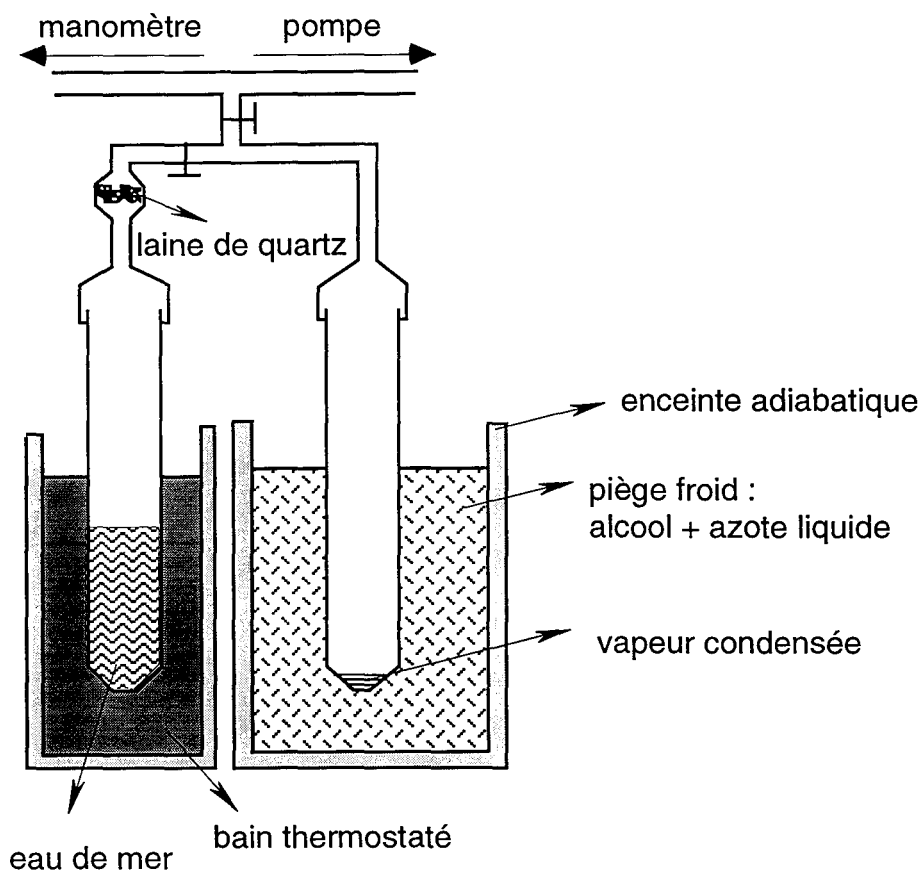


Fig.4.18: schéma du montage pour les expériences d'évaporation d'eau de mer.

La vapeur condensée est pesée puis analysée par sonde ionique pour la composition isotopique du bore suivant le protocole de dépôt décrit au chapitre 2. La concentration en bore est mesurée par chromatographie ionique et les analyses de compositions isotopiques de deutérium et d'oxygène ont été réalisées au CRPG par P. Coget.

Etant donné que la vapeur produite au cours de l'évaporation est instantanément transférée dans le piège froid par condensation, elle ne se ré-équilibre pas avec l'eau résiduelle, de sorte que l'évolution des compositions isotopiques (H ou B) de la vapeur ou de la solution résiduelle peut être décrite par une loi de distillation de Rayleigh. Le détail des conditions des expériences est donné dans le Tableau 4.7.

Il faut aussi noter que la précipitation à partir d'eau de mer de sel de gypse et de halite, voire de minéraux de $MgSO_4$ et de $KMgSO_4$ est possible pour des degrés d'évaporation poussés au delà de $\approx 60\%$ (Vengosh A., 1992). Pour étudier les fractionnements isotopiques vapeur-solution, la précipitation de sels n'est pas souhaitable, car elle peut entraîner des fractionnements chimique et isotopique supplémentaires du bore entre solution et minéral. D'autre part, des degrés d'évaporation supérieurs à 10% du volume de la solution initiale entraîneraient un changement non négligeable ($\approx 10\%$) de la composition isotopique de l'hydrogène de la solution, ce qui riquerait de compliquer l'interprétation des résultats. Pour ces deux raisons, toutes les expériences ont été menées avec des degrés d'évaporation inférieurs à 10%. Dans ces conditions, les quantités de bore évaporées sont au maximum de 0.1% de la quantité de départ (Fig.4.19).

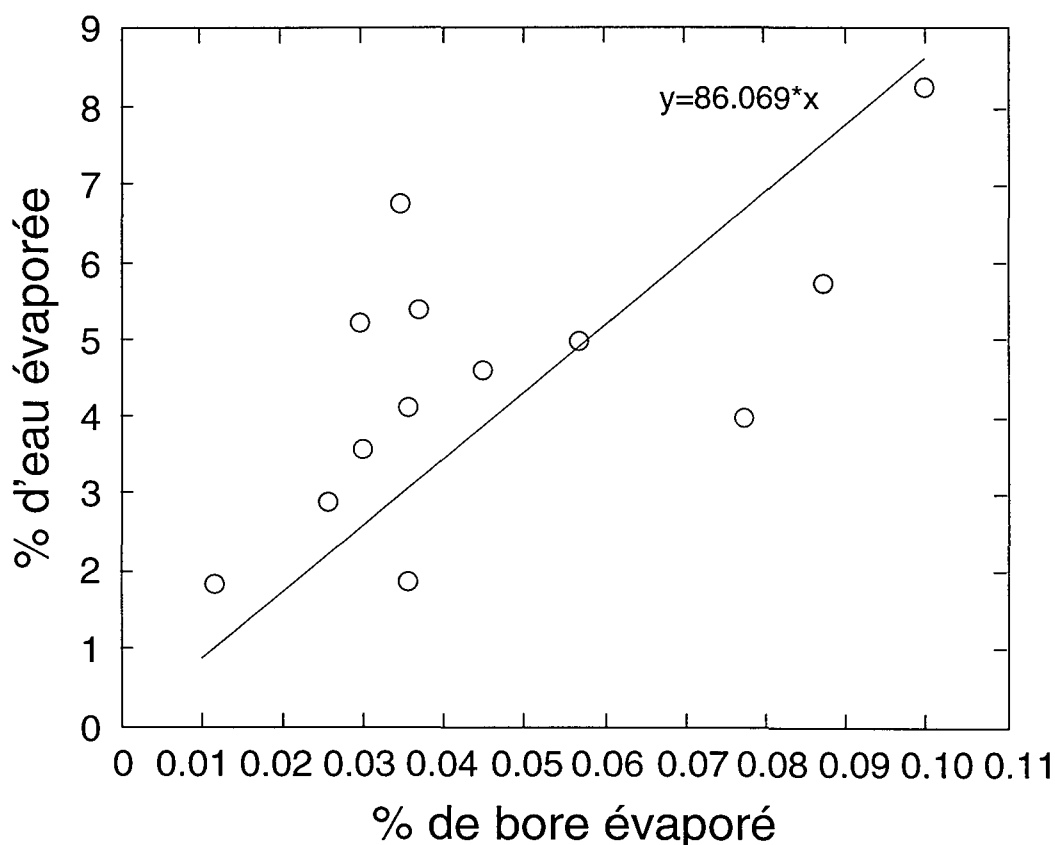


Fig.4.19: Comparaison des quantités de bore et d'eau évaporés.

4.3.2) Résultats des expériences : $\delta^{11}B$ et concentrations en bore des condensats

Le $\delta^{11}B$ de la vapeur varie entre $-12,4\pm 2,0\%$ et $+13,9\pm 0,5\%$, alors que l'eau de mer résiduelle garde sa valeur de $+39,5\%$ (Tableau 4.7 et Fig.4.19). Le premier enseignement de ces expériences est donc que la vapeur est fortement appauvrie en isotope lourd du bore lors de l'évaporation lors des réactions d'évaporation ou de volatilisation, comme c'est le cas pour de nombreux autres éléments légers (e.g. H, O...). Ces résultats sont cependant contraires à ce qui avait été suggéré précédemment (Ishikawa et Nakamura, 1990) à partir de deux expériences d'évaporation d'acide borique.

Le deuxième résultat des expériences est que la grande variation de $\delta^{11}\text{B}$ produite par les expériences d'évaporation d'eau de mer recoupe la gamme de $\delta^{11}\text{B}$ des pluies (Fig.4.17). Or, aucune expérience ne produit une vapeur ayant un $\delta^{11}\text{B}$ aussi positif ($\approx +20\%$) que celui mesuré pour les deux neiges Himalayennes. De plus, aucune systématique évidente ne semble relier les $\delta^{11}\text{B}$ des vapeurs aux pH des solutions initiales ou aux températures d'évaporation. Les causes de variation de $\delta^{11}\text{B}$ de la vapeur apparaissent donc complexes.

Tableau 4.7 : caractéristiques des expériences d'évaporation d'eau de mer avec laine de quartz, composition isotopique en bore et concentration en bore de la vapeur (le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer résiduelle de l'expérience n°11 a été mesurée à $+39.5 \pm 1.5\%$ et le pH de toute les vapeurs est constant =5).

N°	T° _{eau}	T° _{piège}	pH _{init.} sw	$\delta^{11}\text{B}_{\text{vapeur}}$ final (‰)	$\pm\sigma$	$\delta\text{D}_{\text{vapeur}}$ (‰)	Temps min	m _{vapeur} g	m _{init.} g	[B] _{vap} µg/l
4	11	-5,5	6,2	+5,1	0,8	-67,2	105	1,058	26,233	85,7
5	11	-5,8	8,5	+10,1	0,7	-71,2	79	0,941	26,303	37,1
6	11	-5,1	9,5	+12,7	0,5	-64,3	133	1,184	25,767	43,5
7	21	-5,0	6,2	-8,0	1,0	-51,9	82	1,276	25,449	50,9
8	21	-5,4	8,5	+1,4	0,5	-64,1	76	1,725	25,624	22,9
9	21	-5,2	9,5	+0,4	1,0	-58,4	81	1,375	25,621	30,6
15	22	-6,7	9,5	+8,5	1,4	-67,2	79	1,445	25,175	68,3
10	30	-6,3	6,2	+7,5	2,1	-56,0	38	1,824	25,781	-
11	30	-6,3	8,5	-	-	-55,4	55	3,275	26,794	-
12	30	-6,6	9,5	-1,5	1,5	-52,0	24	2,109	25,608	54,3
13	30	-6,8	6,2	+6,9	3,7	-59,1	42	1,345	25,945	25,6
14	30	-7,6	8,5	+13,3	1,2	-59,8	63	0,495	26,150	27,1
17	20	-64	6,2	-9,9	1,4	-54,4	15	0,510	27,109	84,4
18	20	-68	8,5	-6,9	2,5	-65,9	37	1,123	27,319	38,7
16	20	-55	9,5	+13,9	0,5	-55,9	19	0,744	25,638	39,9

4.3.3) Fractionnement isotopique du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer.

Les expériences d'évaporation de l'eau de mer ont été effectuées dans le but de découvrir les facteurs qui contrôlent les fractionnements isotopiques du bore. Il a été décidé pour aider à cette recherche, d'analyser aussi les rapports D/H dont la systématique de variation lors des réactions d'évaporation est bien connue. Au cours de chaque expérience d'évaporation les mesures de δD sur ont donc été effectuées pour (1) comparer les systèmes isotopiques de l'hydrogène et du bore, et (2) utiliser l'hydrogène comme contrôle des expériences par vérification avec ce qui est déjà décrit dans la littérature à propos de son fractionnement isotopique.

4.3.3.1) Informations données par le δD

Les premiers résultats qui décrivent l'évolution du δD des expériences n°4 à 16 en fonction de la température de la solution de départ (i.e. qui est également la température de laquelle se fait l'évaporation) montrent que ces expériences ne se font pas à l'équilibre (Fig.4.20). En effet, les données sont toutes au dessus de la droite d'équilibre isotopique pour l'hydrogène lors de l'évaporation d'une eau pure (équation de la droite d'après Majzoub M., 1971). L'écart à l'équilibre semble plus important de 5 à 10‰ à 10°C qu'à 30°C. Plusieurs causes peuvent être invoquées pour expliquer cet écart : (1) la salinité de la solution, (2) les effets "gouttelettes", (3) les effets cinétiques, et (4) les effets réservoirs.

(1) La salinité a pour effet de diminuer le fractionnement isotopique de l'hydrogène ($\alpha^{H_{liq/vap}}$) entre les phases liquide et vapeur, ce qui a pour effet d'augmenter le δD de la vapeur (Stewart M. K. & Friedman I., 1975). Le fractionnement isotopique à l'équilibre de l'hydrogène entre liquide et vapeur passe par exemple à 20°C de $1000 \times \ln(\alpha^{H_{liq/vap}}) = 81,8$ pour une solution d'eau pure à 78,5 pour une solution contenant $\approx 1 \text{ mol/kg}$ de NaCl (ce qui est le cas dans l'eau de mer). Cependant cet effet ne peut expliquer à lui seul les écarts observés.

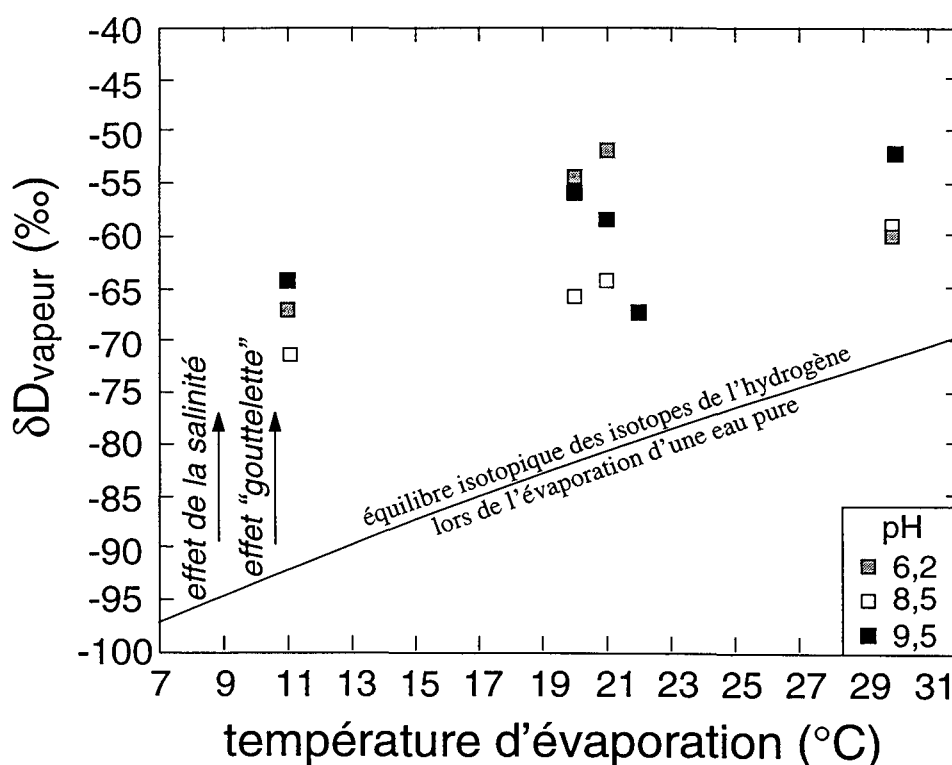


Fig.4.20: Variation du δD lors de l'évaporation de l'eau de mer. Les expériences sont toutes au dessus de la droite de l'équilibre isotopique de l'hydrogène (équation : $1000 \times \ln \alpha^{H_{liq/vap}} = 24,844 \times 10^6 \times T^2 - 76,248 \times 10^3 \times T - 52,612$, d'après Majzoub, 1971).

(2) Il se peut que quelques gouttelettes d'eau de mer aient été projetées sur la paroi du tube à essai cours des expériences (juste avant la laine de quartz) et se soient entièrement évaporées. La vapeur qui passerait ainsi aurait un δD de 0‰ (puisque 100% de l'eau de la goutte se sont évaporés), ce qui tendrait également à faire diminuer le fractionnement isotopique apparent de l'hydrogène entre les phases liquide et vapeur. Cette hypothèse semble cependant peu probable car elle prévoit un transfert très important de B dans le condensat. En effet, pour expliquer les écarts de δD observés par un effet "gouttelettes", il faut supposer qu'environ 10% de l'eau condensée proviennent de ces gouttelettes. Lorsqu'elles s'évaporent, l'essentiel du B dissous est transféré dans la vapeur (une faible fraction seulement peut être incorporée à pH basique dans des sels qui cristallisent). Cette hypothèse prévoit donc des teneurs en B dans le condensat d'un ordre de grandeur plus fort que celles observées (si 10% de l'eau condensée provient de gouttelettes, ces 10% sont responsables à eux seuls d'une concentration de 450ppb de B dans le condensat à comparer à la cinquantaine de ppb observée en moyenne cf. Tableau 4.7).

(3) Les effets cinétiques, bien connus lors des phénomènes d'évaporation, auraient pour conséquence d'augmenter le fractionnement isotopique de l'hydrogène. Dans le cas de l'évaporation de l'eau par exemple, le fractionnement isotopique cinétique du rapport D/H est en première approximation un facteur $\sqrt{19/18}$ plus fort que le fractionnement à l'équilibre (Dansgaard, 1964).

(4) Des effets réservoirs peuvent se produire si la quantité d'eau évaporée devient importante par rapport à la quantité d'eau résiduelle. Le δD de la solution résiduelle doit alors augmenter, par bilan de masse, au cours de l'expérience. Ces effets sont négligeables dans le cas présent où les quantités évaporées représentent moins de 10% des quantités de départ. Cependant il est bien connu que l'évaporation de l'eau de mer crée une couche de surface pouvant aller jusqu'à plusieurs mètres d'épaisseur légèrement enrichie en ^{18}O (et donc en D) (Epstein et Mayeda, 1953). Cet effet est interprété comme résultant d'un retard à l'homogénéisation isotopique par diffusion dans l'eau. Dans le protocole expérimental choisi, un tel effet risque d'être significatif (petit diamètre de tube, évaporation rapide et durée d'expérience courte). La fraction d'eau qu'il faudrait évaporer pour obtenir cet écart à l'équilibre isotopique pour l'hydrogène peut être calculée à partir des δD mesurés dans les expériences (Tableau 4.7). Le fractionnement isotopique de l'hydrogène en fonction de la température est donné par l'équation de Majzoub (1971, cf. Fig.4.20) et la composition isotopique instantanée de l'hydrogène de la solution résiduelle après évaporation d'une fraction f d'eau suit une équation de Rayleigh :

$$\delta D_{\text{solution résiduelle}} = \delta D_{\text{solution initiale}} + \Delta_{\text{vapeur-liquide}} \times \ln f, \text{ avec } \delta D_{\text{initial}} = 0\text{‰}.$$

La composition isotopique instantanée d'hydrogène de la vapeur est alors:

$$\Delta_{\text{vapeur-liquide}} \approx \delta D_{\text{vapeur}} - \delta D_{\text{liquide}}$$

La composition isotopique moyenne d'hydrogène de la vapeur qui correspond à celle qui est mesurée dans les expériences, se déduit par bilan de masse :

$$\delta D_{\text{vapeur moyenne}} = (\delta D_{\text{solution initiale}} - (\delta D_{\text{solution résiduelle}} \times f)) / (1-f)$$

Selon les équations précédentes, les fractions d'eau qu'il faudrait évaporer pour expliquer les δD mesurés dans les expériences à l'équilibre varient entre 0,45 et 0,70, c'est-à-dire quand la moitié de la solution initiale est évaporée.

En conclusion, les écarts obtenus par rapport à l'équilibre pour le δD de la vapeur produite dans les expériences peuvent avoir plusieurs causes additionnées. La cause essentielle semble cependant être l'effet réservoir. Les vitesses de diffusion des espèces borées en solution étant plus lentes que celle de l'eau, ces effets risquent d'être encore plus importants dans le cas de l'évaporation du bore.

4.3.3.2) Informations données par les concentrations en bore des condensats

Les concentrations en bore des vapeurs varient entre 22,9 et 85,7 $\mu\text{g/l}$. Ces valeurs sont en moyenne 10 fois supérieures aux concentrations mesurées dans les eaux de pluies naturelles analysées dans cette étude. Elles se rapprochent en revanche des concentrations mesurées sur des sites cotiers (Carriker & Brezonik, Fig.4.1). Toutefois alors qu'il est possible d'avoir une contribution des aérosols pour la concentration en bore dans les pluies du littoral, les expériences ont été réalisées avec un bouchon de laine de quartz tassée qui empêche tout passage de particule d'eau de mer chargée de sels vers le condensat.

L'espèce de bore qui se vaporise est B(OH)_3 . Il est possible de comparer les concentrations de bore mesurées avec ce que prévoit la théorie quand une solution de 4,5ppm est en équilibre avec sa vapeur. Cette valeur théorique de B(OH)_3 vapeur à l'équilibre avec B(OH)_3 de la solution, peut être calculée (Tableau 4.8) pour chaque température (ce qui change la constante de Henry, cf. Tableau 4.2) et chaque pH (ce qui varie la fraction de B(OH)_3 en solution) avec la loi de Henry :

$$[\text{B(OH)}_3]_{\text{vapeur}} = H \times [\text{B(OH)}_3]_{\text{solution}} \text{ avec } H \text{ la constante de Henry.}$$

Tableau 4.8 : Calcul de la concentration en B(OH)₃ théorique présent dans la vapeur à l'équilibre au-dessus des solutions d'eau de mer à différentes températures et différents pH.

Exp. n°	f(B(OH) ₃) ^{solution} g/m ³	B(OH) ₃ solution g/m ³	B(OH) ₃ théorique (g/m ³)	B(OH) ₃ mesuré (g/m ³)	B(OH) ₃ mes./théor.
4	1	4,5	1,17×10 ⁻⁸	3,29×10 ⁻⁸	2,8
5	0,76	3,42	8,92×10 ⁻⁹	1,43×10 ⁻⁸	1,6
6	0,10	0,45	1,17×10 ⁻⁹	1,67×10 ⁻⁸	14,2
7	1	4,5	1,88×10 ⁻⁸	1,96×10 ⁻⁸	1,0
8	0,76	3,42	1,43×10 ⁻⁸	8,80×10 ⁻⁹	0,6
9	0,10	0,45	1,88×10 ⁻⁹	1,18×10 ⁻⁸	6,3
15	0,10	0,45	1,88×10 ⁻⁹	2,62×10 ⁻⁸	13,9
10	1	4,5	2,80×10 ⁻⁸	-	-
11	1	4,5	2,80×10 ⁻⁸	-	-
12	0,10	0,45	2,80×10 ⁻⁹	2,09×10 ⁻⁸	7,5
13	1	4,5	2,80×10 ⁻⁸	9,84×10 ⁻⁹	0,4
14	0,76	3,42	2,13×10 ⁻⁸	1,04×10 ⁻⁸	0,5
17	1	4,5	1,80×10 ⁻⁸	3,24×10 ⁻⁸	1,8
18	0,76	3,42	1,36×10 ⁻⁸	1,49×10 ⁻⁸	1,1
16	0,10	0,45	1,80×10 ⁻⁹	1,53×10 ⁻⁸	8,5

Les rapports B(OH)₃^{mesuré}/B(OH)₃^{théorique} varient de 0,4 à 14,2. En première approximation les expériences faites avec des solutions ayant des pH de 6,2 et 8,5 vérifient la loi de Henry. Ce n'est par contre pas le cas des expériences faites à pH=9,5. Etant donné que la cinétique d'évaporation est similaire pour toutes les expériences, ces forts écarts par rapport à l'équilibre théorique pourraient s'expliquer si la fraction initiale de B(OH)₃ en solution était sous-estimée, c'est à dire si dans le cas des solutions basiques l'évaporation se produisait à un pH plus acide que celui de la solution initiale. Bien que l'évaporation ait pour effet d'augmenter le pH de la solution résiduelle, l'eau évaporée (et recondensée) a elle un pH très acide (≈5). Il est donc concevable qu'il existe à l'interface entre la solution et la phase vapeur une couche limite dont le pH soit rendu plus acide que celui de la solution initiale par la redissolution de vapeur d'eau déjà évaporée (ou par le mélange avec des fines gouttelettes d'aérosols) et que l'évaporation se produise à partir de cette couche limite. Cette hypothèse est de plus cohérente avec les résultats observés pour les isotopes de l'hydrogène qui suggèrent que seul un petit volume superficiel d'eau est concerné par l'évaporation. Ce processus pourrait aussi exister dans le cas de l'évaporation des océans puisqu'une hétérogénéité de surface des océans existe: les centimètres d'eau les plus superficiels n'ont ni la même température, ni

la même salinité ou densité que la colonne d'eau de mer sous-jacente (Pickard G. L., 1963).

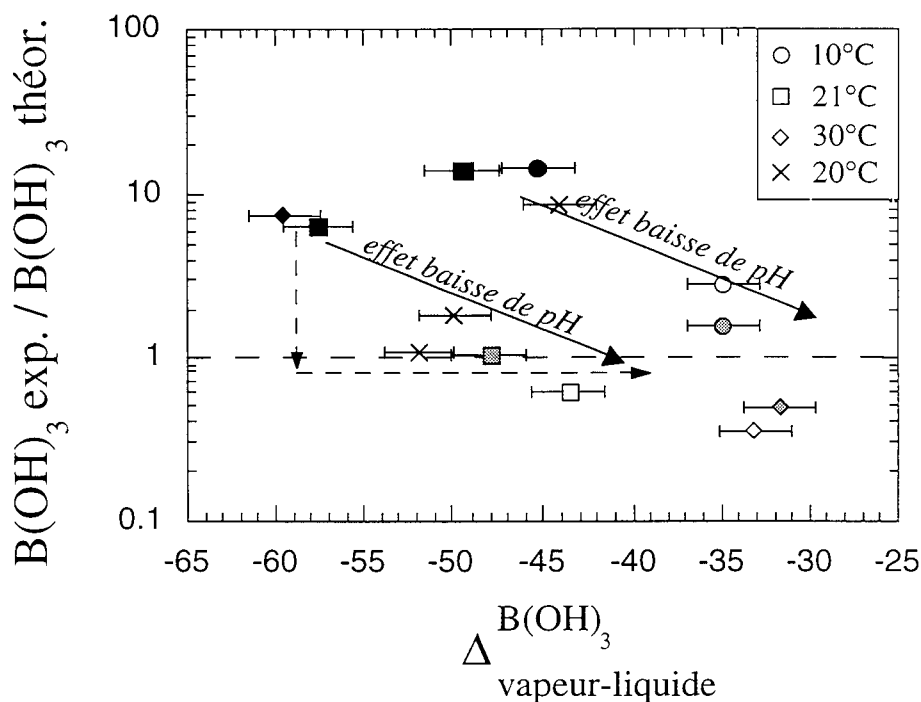


Fig.4.21 : Variation du rapport $B(OH)_3$ expérimental / $B(OH)_3$ théorique dans la vapeur en fonction du fractionnement isotopique de bore entre le $\delta^{11}B$ du $B(OH)_3$ de la vapeur mesurée et le $\delta^{11}B$ du $B(OH)_3$ de la solution initiale. Les vapeurs provenant des solutions à pH=9,5 (points noirs, cf symboles de la Fig 4.20) s'écartent le plus de la tendance générale à cause de l'influence plus marquée des effets de la diminution du pH dans la couche d'eau superficielle.

Dans cette hypothèse la quantité de $B(OH)_3$ en solution dans la couche de surface des expériences faites à pH=9,5 serait multipliée par 10, i.e. le rapport $B(OH)_3 \text{ mesuré} / B(OH)_3 \text{ théorique}$ des expériences faites à pH=9,5 serait ramené à des valeurs de 1,4. Dans ce cas le $\Delta_{\text{vap-liquide}}$ pour l'espèce $B(OH)_3$ est augmenté d'environ $\approx 20\%$ pour les expériences faites à pH=9,5 (cf. flèches dans la Fig.4.21). L'effet du changement de pH à l'interface vapeur-solution est corrigé en calculant à l'équilibre à partir de la loi de Henry, la concentration en $B(OH)_3$ théorique dans la vapeur au dessus d'une solution d'eau de mer à pH acide (pH<7,5), c'est à dire ne contenant que du $B(OH)_3$ en solution (soit 4,5ppm ou 4,5 g/m³). Ainsi les variations du rapport mesuré sur théorique acide (théor.ac.) des concentrations en $B(OH)_3$ des condensats en fonction de l'écart à l'équilibre isotopique en δD expriment l'enrichissement en $B(OH)_3$ de la phase vapeur en fonction de la fraction d'eau qui s'évapore réellement. Plus l'écart à l'équilibre en δD est grand, plus la fraction d'eau véritablement évaporée est importante et plus il y a de bore qui est passé dans les condensats (Fig.4.22).

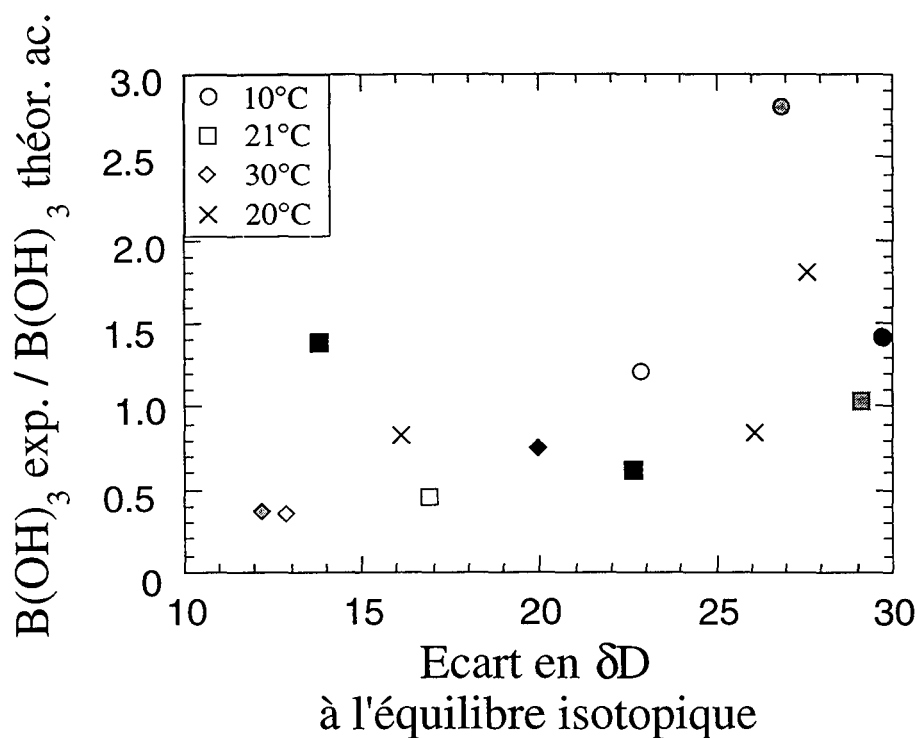


Fig.4.22 : variation du rapport de concentration en $B(OH)_3 \text{ exp.} / B(OH)_3 \text{ théor. ac.}$ du condensat en fonction de l'écart à l'équilibre isotopique pour l'hydrogène. La concentration $B(OH)_3$ théorique acide est calculée pour une solution a $pH < 7,5$ correspondant à la diminution de pH dans la couche superficielle.

Les rapports de concentration en $B(OH)_3$ expérience/théorique des condensats supérieurs à 1, sont probablement dûs à un effet cinétique (Fig.4.22). Les expériences sont faites sous un vide ménagé et il y a certainement plus de bore extrait de la solution que ce que prévoit la théorie. En revanche les rapports inférieurs à 1 sont difficiles à interpréter, que ce soit sur la Fig.4.21 où les effet de pH ne sont pas corrigés, ou sur la Fig.4.22 où ils le sont. La seule explication est que la valeur de la constante de Henry soit surestimée d'un facteur $\approx 2,5$ dans les conditions expérimentales présentes. Si les expériences pour lesquelles l'écart en δD à l'équilibre isotopique est le plus faible (expériences à 30° , $pH=8,5$ et $6,5$), sont considérées comme représentatives de l'équilibre isotopique pour le bore, le rapport $B(OH)_3$ expérience/théorique des condensats devrait être égal à 1 alors qu'il est égal à 0,4. La valeur de la constante de Henry à $30^\circ C$ est donc plutôt égale à $2,30 \times 10^{-9}$ au lieu de $6,22 \times 10^{-9}$ (cf. Tableau 4.2)

4.3.3.3) Informations données par les compositions isotopiques de bore des condensats

Les compositions isotopiques du bore des condensats sont toutes appauvries en isotope ^{11}B par rapport à la solution d'eau de mer initiale. Ce premier résultat montre que la phase vapeur est enrichie en isotope léger (^{10}B) lors de l'évaporation d'une solution contenant du bore, comme c'est le cas pour les autres isotopes stables. Ceci contredit des

résultats antérieurs (Ishikawa T. & Nakamura E., 1990) qui ont proposé un enrichissement en ^{11}B de la phase vapeur à partir d'expériences d'évaporation sans mannitol d'une solution standard d'acide de bore (NBS951, $\delta^{11}\text{B}=0\text{‰}$) jusqu'à obtention d'un dépôt de sel. L'analyse par spectrométrie de masse à source solide de ce dépôt a montré que seulement 10% du bore de départ était resté piégé dans le résidu et que ce résidu avait un $\delta^{11}\text{B}$ de -25‰ . Leur série d'expériences peut cependant être réconciliée avec la notre en considérant que dans leur expérience trois phases sont en présence, liquide, vapeur et solide contenant 10% du bore initial. Ainsi par bilan de masse et en supposant un fractionnement ($\Delta_{\text{solide-liquide}}$) isotopique du bore entre solide et liquide de -20‰ par exemple (car le pH est acide) et un fractionnement isotopique ($\Delta_{\text{vapeur-liquide}}$) du bore entre vapeur et liquide de -25‰ (suggéré par nos expériences, Fig.4.23) :

$$\delta^{11}\text{B}_{\text{solution initiale}}=0.9\times\delta^{11}\text{B}_{\text{vapeur}}+(0.1-f)\times\delta^{11}\text{B}_{\text{solide}}+(1-f)\times\delta^{11}\text{B}_{\text{solution résiduelle}}$$

La première vapeur qui s'évapore sera enrichie en ^{10}B et aura un $\delta^{11}\text{B}_{\text{vapeur}} = -25\text{‰}$ et la solution restante aura un $\delta^{11}\text{B}_{\text{solution résiduelle}}$ légèrement plus élevé. Plus l'évaporation se poursuit, plus le $\delta^{11}\text{B}$ de la vapeur instantanée augmente et celui de la solution résiduelle augmente proportionnellement. Quand le produit de solubilité des sels est dépassé, ils précipitent avec un fractionnement isotopique de bore $\Delta_{\text{solide-liquide}} = -20\text{‰}$ et le résidu ainsi formé a bien une composition isotopique de bore inférieure à celle de la solution initiale. Le fait de trouver que la composition isotopique du bore du résidu après évaporation est inférieure à celle de la solution initiale ne doit pas être interprété comme un enrichissement de la phase vapeur en isotope lourd du bore: il s'agit plutôt du résultat d'un fractionnement isotopique du bore entre liquide et solide que les auteurs ont oublié de prendre en compte. Dans nos expériences seulement 10% du volume initial d'eau est évaporé pour que des sels ne précipitent pas. De plus, accepter l'interprétation en faveur d'un enrichissement de la vapeur en ^{11}B lors de l'évaporation, n'est pas en accord avec ce qui est observé dans les échantillons naturels d'eau de pluie, et elle est donc inapplicable aux systèmes naturels.

Les fractionnements isotopiques de bore de nos expériences varient en fonction de la quantité de bore évaporée représentée par le facteur d'enrichissement $\text{B}(\text{OH})_3$ mesuré / théor. ac. (Fig.4.23). D'après la Fig.4.22, les expériences qui sont les plus proches de l'équilibre isotopique en δD ont un rapport de concentration en $\text{B}(\text{OH})_3$ expérimental/théorique=0,4. Ces expériences prévoient un fractionnement isotopique du $\text{B}(\text{OH})_3$ entre vapeur et liquide $\approx -25\text{‰}$ pour les expériences à 10°C , $\approx -27\text{‰}$ pour les expériences à 30°C et $\approx -36\text{‰}$ pour celle à 21°C , soit une valeur moyenne $\Delta_{\text{vapeur-liquide}} = -29\pm 5\text{‰}$ (Fig.4.23). Ce qui est surprenant, c'est que l'écart à l'équilibre est d'autant plus fort que la température est élevée. L'effet réservoir peut expliquer les variations de δD mais ni cet effet, ni la précipitation éventuelle de sels ne peuvent expliquer les variations de compositions isotopiques des condensats.

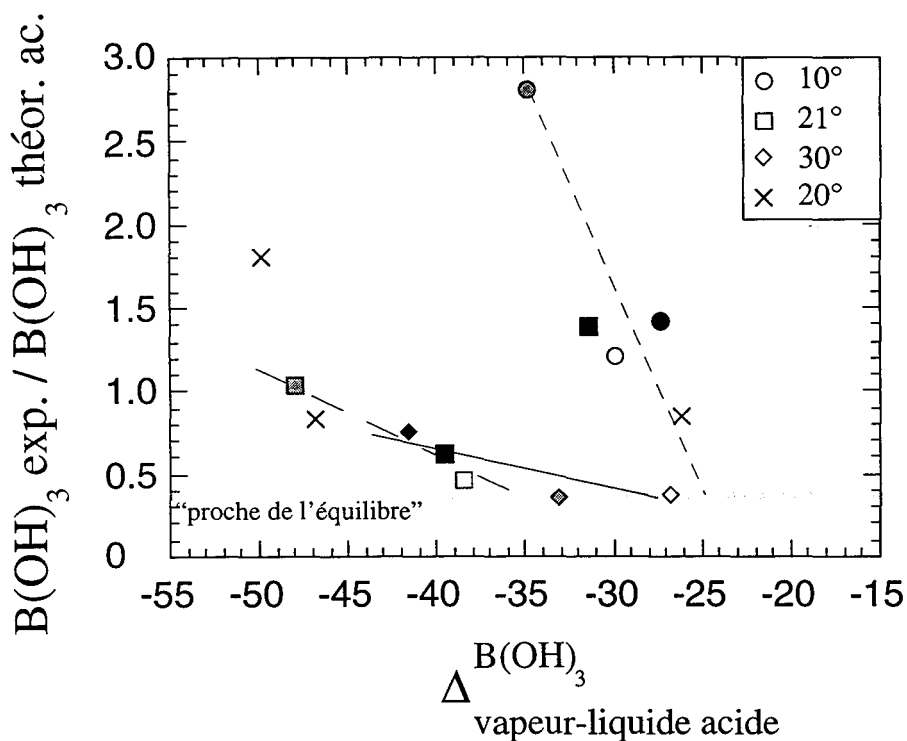


Fig.4.23 : Variation du rapport $B(OH)_3$ expérience/théorique en fonction du fractionnement isotopique de $B(OH)_3$ entre vapeur et liquide en tenant compte du pH acide de surface de la couche de surface.

Les variations de la composition isotopique de bore des vapeurs ne sont corrélées à aucun des paramètres tels que la température, le pH, le temps de réaction ou le δD des vapeurs. Avec l'hypothèse de la baisse de pH en surface et celle suggérée par les isotopes de l'hydrogène, que seul un petit volume à la surface de l'eau soit concerné par l'évaporation, le $\delta^{11}B_{B(OH)_3}$ de la couche d'eau superficielle est plus faible que celui de l'eau sous-jacente (cf. Fig.1.2b montrant la variation de $\delta^{11}B_{B(OH)_3}$ en fonction du pH). Ainsi les fractionnements isotopiques ($\Delta_{\text{vap-liquide}} B(OH)_3$) du bore entre $B(OH)_3$ vapeur expérimentale et $B(OH)_3$ de la solution à pH fixé, sont moins négatifs que si l'expérience avait eu lieu à partir d'une eau à pH=9,5 et homogène en $\delta^{11}B_{B(OH)_3}$ (Fig.4.21).

Si les expériences pour lesquelles l'écart à dD est le plus faible sont considérées comme se faisant à l'équilibre, alors le fractionnement isotopique de $B(OH)_3$ entre vapeur et liquide vaut $\approx -29\%$. Si cette valeur est prise pour le fractionnement isotopique du bore à l'équilibre (i.e. $\alpha_{\text{vap-liq}}=0,971$), aux autres expériences pourrait se rajouter un fractionnement cinétique (cf. chap.1, §1.1.2b) qui se calcule en première approximation à l'aide du rapport des masses molaires des espèces vaporisées soit :

$$\sqrt{\frac{M(^{10}B(OH)_3)}{M(^{11}B(OH)_3)}}$$

Le fractionnement cinétique vaut donc 0.992 et, en s'ajoutant au fractionnement isotopique entre $B(OH)_3$ vapeur et $B(OH)_3$ liquide, va tendre à décaler le fractionnement isotopique du bore entre vapeur et liquide vers des valeurs plus négatives d'environ 10‰.

Cette estimation est très grossière et des valeurs plus fortes du fractionnement cinétique sont possibles, surtout si une petite fraction du bore était volatilisée sous une espèce différente. Ce fractionnement cinétique est probablement l'effet qui prime dans ces expériences. Il n'y a pas de contradiction entre le fait que les effets cinétiques soient importants pour le bore et ne soient pas le facteur prépondérant dans le cas des isotopes de l'hydrogène. Il est très probable que l'équilibre isotopique soit atteint beaucoup plus vite pour les isotopes de l'hydrogène que pour les isotopes du bore, du fait de la plus grande vitesse de volatilisation de H_2O par rapport à $B(OH)_3$ (environ deux ordres de grandeur de différence). Les résultats montrent simplement que ces effets cinétiques pour le bore sont le plus accentués quand les volumes d'eau concernés par l'évaporation d'après les isotopes de l'hydrogène sont plus faibles.

Ces premiers résultats sur les variations de compositions isotopiques du bore dans les condensats d'évaporation d'eau de mer ont des implications directes sur les processus naturels. Un fractionnement isotopique négatif du bore $B(OH)_3$ entre vapeur et liquide tel que celui proposé par les expériences précédentes ($-29 \pm 5\%$) permet de reproduire les compositions isotopiques de bore mesurées dans les échantillons naturels. Les pluies à $+5\%$ en $\delta^{11}B$ sont réalisables par évaporation de l'eau de mer en recondensant la vapeur obtenue à $+11\%$. Pendant la condensation de l'eau dans le nuage, l'évolution de la composition isotopique du bore de la pluie suit une loi de distillation de Rayleigh et les variations isotopiques naturelles de bore peuvent être reproduites (Fig.4.24).

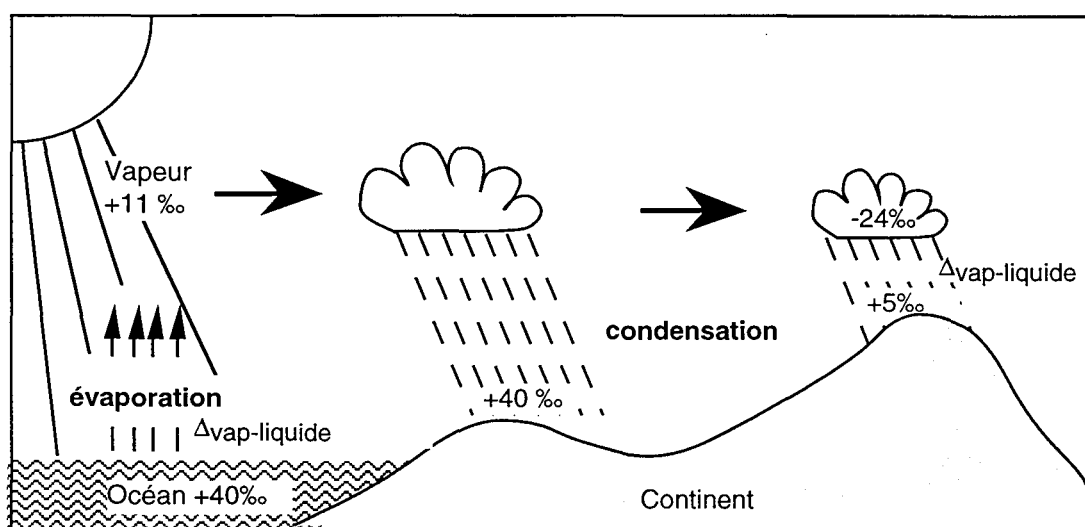


Fig.4.24 : schéma illustrant les variations possibles des compositions isotopiques du bore lors de l'évaporation de l'eau de mer et de la condensation de la pluie.

Cette étude des compositions isotopiques du bore atmosphérique a démontré :

- (1) que la vapeur produite par évaporation de l'eau de mer était enrichie en isotope léger ^{10}B d'environ 29% à l'équilibre dans la gamme de température $10-30^\circ C$, et (2) qu'en considérant un fractionnement isotopique du bore $B(OH)_3$ entre vapeur et liquide négatif (-29%), une loi de distillation de Rayleigh pouvait expliquer les compositions isotopiques de bore des échantillons naturels.

En l'état actuel des connaissances, il est prématuré de vouloir interpréter plus avant les résultats obtenus lors de ces expériences. Il serait notamment intéressant de pouvoir estimer les effets de distillation sur les concentrations en bore au niveau des gouttes de pluie pour pouvoir mieux caractériser les processus qui expliquent les compositions chimiques et isotopiques des précipitations naturelles.

CHAPITRE 5

Conclusion générale

Cette étude s'est intéressée aux échanges de bore entre trois réservoirs terrestres, la croûte continentale, les océans et l'atmosphère. La connaissance des fractionnements chimiques et isotopiques du bore lors de son transfert des continents à l'océan est primordial pour tenter de comprendre ce qui contrôle la composition isotopique du bore des océans et évaluer le rôle potentiel des isotopes du bore en tant que traceurs de paléopH des océans. Le transfert inverse du bore, allant des océans aux continents, passe par une étape supplémentaire qui est l'atmosphère. L'évaporation de l'eau de mer, qui est le point de départ du cycle de l'eau, représente 86% du flux total d'évaporation à la surface terrestre (Berner & Berner, 1996). Dès lors la compréhension des processus d'évaporation du bore des océans semble une étape essentielle pour étudier le cycle de surface du bore.

La répartition du bore et les compositions isotopiques de bore dans les matériaux terrestres sont contrôlés par des cycles d'altération de surface, de reprise par les sédiments, de subduction et de dégazage. Une des conséquences de ces cycles est qu'il existe de larges fractionnements isotopiques du bore entre les différents réservoirs terrestres. Cette étude, loin d'être exhaustive, a mis en évidence les grandes variations de compositions isotopiques du bore dans des échantillons naturels aussi différents que les rivières, les sédiments argileux, les sols et les précipitations atmosphériques (pluies et neiges). Certaines de ces analyses portant sur des échantillons faiblement concentrés en bore (rivières et précipitations atmosphériques) sont inédites. Ce travail a nécessité la mise au point d'une méthode d'analyse des isotopes du bore par micro sonde ionique dans des matériaux naturels contenant parfois moins de 1 ppb de bore.

5.1) Les compositions isotopiques du bore dans les rivières

Les compositions isotopiques du bore dans les rivières sont parmi les premières à avoir été mesurées. Les grandes variations (de -7‰ à +29.4‰) suggèrent que le bore est un traceur potentiel des processus d'altération de surface. Elles renseignent sur la nature des roches érodées et sur les conditions d'altération telles que le rapport eau-roche ou le pH. La systématique des isotopes du bore dans les rivières himalayennes permet de distinguer les contributions du bore d'origine atmosphérique (pluie) du bore d'origine

marine (dissolution de carbonates sédimentaires). Ces deux dernières apparaissent comme négligeables devant les deux principales sources de bore aux rivières que sont la dissolution d'évaporites et l'altération des silicates. Les variations du $\delta^{11}\text{B}$ dues à l'altération des silicates sont sensibles à la nature de la dissolution (congruente ou incongruente) et au pH du sol où les minéraux secondaires se forment.

D'importantes variations du $\delta^{11}\text{B}$ du Gange et du Brahmapoutre entre les périodes de mousson et hors mousson ($\approx 15\%$), soulignent l'extrême hétérogénéité des apports à l'océan dont il faudra tenir compte pour la compréhension des processus qui maintiennent constant le $\delta^{11}\text{B}$ de l'eau de mer.

5.2) Les compositions isotopiques du bore dans les fractions argileuses

Les compositions isotopiques du bore des fractions argileuses ($<0,1\mu\text{m}$ et $<2\mu\text{m}$) de sédiments et de sols himalayens présentent également d'importantes variations. Elles s'interprètent par les fractionnements isotopiques du bore pendant la cristallisation de minéraux secondaires dans les sols (kaolinite et smectite). Un modèle simple a permis de définir des gammes de rapport eau/roche et de pH en accord avec les conditions de cristallisation de ces minéraux secondaires. La systématique du bore aide à faire la différence entre les argiles riches en kaolinite (pH bas et/ou rapport eau/roche élevé) qui ont un $\delta^{11}\text{B}$ faible (-27%), des argiles riches en smectites (pH=7,7 et rapport eau/roche=4,5) qui ont un $\delta^{11}\text{B}$ élevé ($+24,3\%$). De telles variations sont accentuées par les rythmes saisonniers très marqués engendrés par la mousson. Cette étude démontre le potentiel du bore en tant que traceur des pH et des rapports eau-roche aux zones de formation des minéraux secondaires, et elle devrait ouvrir la voie à de nouvelles études, d'autant plus que ces mesures sont maintenant accessibles à l'échelle du minéral argileux par sonde ionique.

5.3) Les compositions isotopiques du bore dans l'atmosphère

La chimie du bore dans l'atmosphère est depuis longtemps le sujet de beaucoup d'interrogations. Le paradoxe du rôle joué par l'océan, tantôt comme source de bore, tantôt comme puits de bore semble élucidé dans les grandes lignes mais reste mal quantifié.

Les rapports élémentaires mesurés au cours de ce travail dans les précipitations atmosphériques et les lichens ont montré que les lichens sont des biomarqueurs fiables de la chimie atmosphérique du bore. L'analyse des lichens a permis de déterminer l'origine du bore atmosphérique et l'influence de la distance à la mer sur les concentrations atmosphériques du bore. Les rapports B/Cl, I/Cl et Br/Cl des lichens normalisés aux rapports marins ont été comparés aux rapports atmosphériques gazeux/particulaire de chaque éléments B, I et Br extraits de la littérature. La parfaite concordance de ces deux

approches totalement indépendantes montre que les lichens sont des biomarqueurs fiables pour déterminer les fractionnements chimiques des rapports B/Cl, I/Cl et Br/Cl entre atmosphère et océans.

Les mesures inédites de compositions isotopiques du bore dans les précipitations atmosphériques apportent pour la première fois des informations sur les compositions isotopiques du bore de l'atmosphère. La gamme de variation des compositions isotopiques du bore des précipitations (pluies et neiges) est $\approx 15\%$, avec les pluies en moyenne à $\approx +5\%$ et les neiges à $\approx +20\%$. Ces variations en compositions isotopiques rendent compte de la complexité des processus qui induisent des fractionnements isotopiques du bore dans l'atmosphère. Des expériences d'évaporation d'eau de mer en laboratoire ont montré qu'il est possible de reproduire les concentrations et les $\delta^{11}\text{B}$ des pluies naturelles.

Les mécanismes responsables des fractionnements chimiques et isotopiques du bore dans l'atmosphère restent encore inconnus. Dans le futur il sera notamment nécessaire de préciser la spéciation du bore dans l'atmosphère et d'identifier les réactions qui ont lieu à l'interface air-océans. De nouvelles expériences d'évaporation sont en cours d'étude et d'autres devraient être effectuées dans des conditions expérimentales différentes (i.e. à l'équilibre isotopique pour l'hydrogène par exemple).

5.4) Bilan et Perspectives

L'étude du cycle du bore (Fig.5.1) même si la tache est restreinte au cycle de surface, reste une recherche en plein essor. En regardant la figure ci dessous il reste beaucoup à faire (!!!) et le bilan de ce travail a illustré certaines de ces flèches entre les réservoirs croûte supérieure, océans et atmosphère.

Des avancées importantes ont été réalisées sur la connaissance globale des transferts de bore entre les différents réservoirs terrestres et quelques zones d'ombres subsistent pour de nouvelles orientations de recherche :

Le contrôle de la composition isotopique du bore de l'océan dans le passé reste mystérieuse. La mesure de $\delta^{11}\text{B}$ dans des phosphates marins anciens, moins sensibles à la diagénèse que les carbonates pourrait résoudre ce problème.

La coordinance du bore adsorbé et la caractérisation des sites d'adsorption du bore sur les minéraux argileux devrait affiner certaines conclusions quant aux fractionnements isotopiques du bore et au rôle du bore comme traceur de l'altération des silicates. De plus des mesures *in situ* sur de gros minéraux argileux détritiques et néoformés bien individualisés pourraient compléter les idées ébauchées sur la systématique du bore lors des processus d'adsorption dans les sols, en comparant les fractionnements isotopiques du bore suivant les minéraux sur lesquels il s'adsorbe.

La mesure de $\delta^{11}\text{B}$ de davantage de précipitations atmosphériques permettrait de définir les sources de bore à l'atmosphère et de mieux caractériser les

différents fractionnements qui ont lieu lors du transfert du bore du réservoir marin au réservoir atmosphérique.

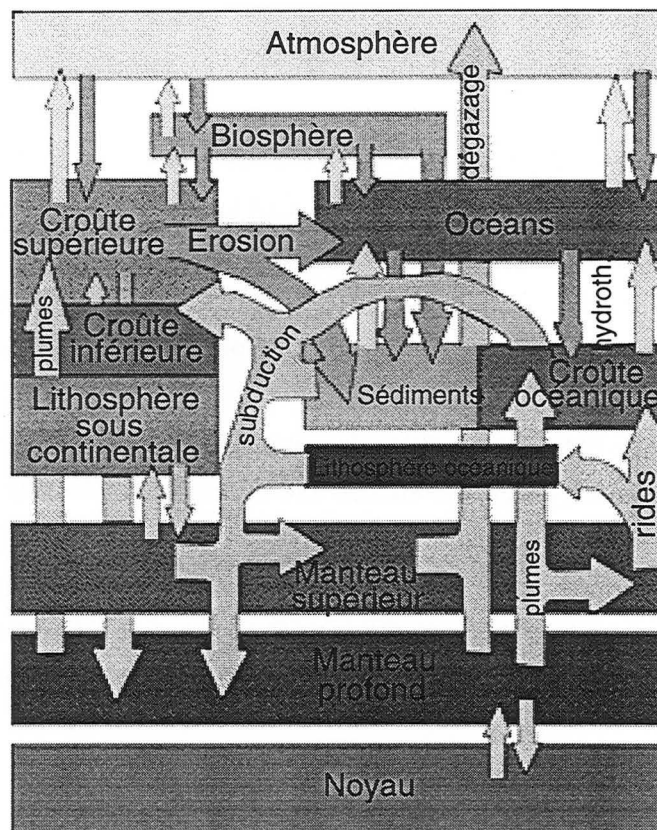


Fig.5.1: schéma du cycle du bore (par exemple) entre les différents réservoirs terrestres (modifié d'après GERM 98).

Une meilleure connaissance de la distribution du bore et des $\delta^{11}\text{B}$ entre les roches sources, les argiles, les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère et les eaux de surface, permettra de comprendre l'évolution à long terme du $\delta^{11}\text{B}$ des océans.

Bibliographie

- Agyei E. K. & McMullen C. C. (1968) A study of the isotopic abundance of boron from various sources. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 5, 921-927.
- Anderson D. L. (1989) *Theory of the Earth*, Blackwell Scientific Publications, pp.366.
- Anderson D. L., Kitto M. E., McCarthy L. & Zoller W. H. (1994) Sources and atmospheric distribution of particulate and gas-phase boron. *Atmospheric Environment*, 28, 1401-1410.
- Andreini M. & Steenhuis T. (1993) Role of soil heterogeneity in macropore flow. *Journal of Hydrology*, 143, 79.
- Barth S. (1997) Boron analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 143, 255-261.
- Bassett R. L. (1976) *The geochemistry of boron in thermal waters*. Ph.D. Thesis, Stanford University, California.
- Bäumler R. & Zech W. (1994) Soils of the high mountain region of Eastern Nepal: classification, distribution and soil forming processes. *Catena*, 22, 85-103.
- Berner E. K. & Berner R. A. (1996) *Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles*. Prentice-Hall, pp.376.
- Blanchet M. L. & Malaprade L. (1967) Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée. *Chimie Analytique*, 49, 11-27.
- Blesa M. A., Maroto A. J. G. & Reggazzoni A. E. (1984) Boric acid adsorption on magnetite and zirconium dioxide. *Journal of Colloid Interface Science*, 99, 32-40.
- Bonneau M. & Souchier B. (1979) *Pédologie.2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, pp.459.
- Brar M. S., Subbarao A. & Sekhon G. S. (1986) Solution, exchangeable, and nonexchangeable potassium in five soil series from the alluvial soils region of Northern India. *Soil Science*, 142, 229-234.
- Broecker W. S. (1987) *How to build a habitable planet*. Eldigio Press, pp.291.
- Carignan J. & Gariépy C. (1995) Isotopic composition of epiphytic lichens as a tracer of the sources of atmospheric lead emissions in southern Quebec, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4427-4433.
- Carignan J., Innocent C., Gariépy C. & Ludden J. (1997) The distribution of metals in the atmosphere : a contribution from the chemical composition of epiphytic lichens of North America and Europe. EUG meeting-9, Strasbourg, France, Terra Nova, Abstract supplement.
- Carriker N. E. & Brezonik P. L. (1978) Sources, levels, and reactions of boron in Florida waters. *Journal of Environmental Quality*, 7, 516-522.

- Catanzaro E. J., Champion C. E., Garner E. L., Malinenko G., Sappenfield K. & Shields W. R. (1970) Boric acid: isotopic, and assay standard reference materials. *National Bureau of Standards Special Publication*, 260, 17-70.
- Chaussidon M., France-Lanord & Palmer M. (1991) Boron isotope variations of tourmalines from Himalayan Leucogranites, their possible source rocks and their alteration products in the Bay of Bengal. *Earth and Ocean Sciences*, 72, 524.
- Chaussidon M. & Albarède F. (1992) Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters*, 108, 229-241.
- Chaussidon M. & Libourel G. (1993) Boron partitioning in the upper mantle: An experimental and ion probe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 5053-5062.
- Chaussidon M. & Jambon A. (1994) Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. *Earth and Planetary Science Letter*, 108, 229-241.
- Chaussidon M. & Marty B. (1995) Primitive boron isotope composition of the mantle. *Science*, 269, 383-386.
- Chaussidon M. & Appel P. W. U. (1997) Boron isotopic composition of tourmalines from the 3.8-Ga-old Isua supracrustals, West Greenland: implications on the $\delta^{11}\text{B}$ value of early Archean seawater. *Chemical Geology*, 136, 171-180.
- Chaussidon M., Robert F., Mangin D., Hanon P. & Rose E. F. (1997) Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostandards Newsletter*, 21, 7-17.
- Christ C. L. (1978). Boron. In Wedepohl K.H. (Eds.), *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag. Vol.II/1:5, 5.A.1-5.A.6.
- Clauer N. (1997) Un concept pour le comportement isotopique des minéraux argileux : une meilleure identification des époques, des mécanismes et des conditions de genèse et de diagenèse. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 324, 253-268.
- Colchen H., Le Fort P. & Pêcher A. (1986) Notice explicative de la carte géologique Annapurna-Manaslu-Ganesh (Himalaya du Népal) au 1:200 000è.
- Couch E. L. & Grim R. E. (1968) Boron fixation by illites. *Clays and Clay Minerals*, 16, 249-256.
- Craig H. (1961a) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 133, 1833-1934.
- Craig H. (1961b) Isotopic variations in meteoritic waters. *Science*, 133, 1702-1703.

- Craig H. & Gordon L. I. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere, In: *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, 1-22.
- Craig H. (1966) Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines. *Science*, 154, 1544-1548.
- Creac'h P. V., Point G. & Chaudron G. (1966) Océanographie : Mise en évidence, dans l'atmosphère, d'acide borique gazeux provenant de l'évaporation de l'eau de mer. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, 263, 89-91.
- Dansgaard W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 436-468.
- Davis A. M., Hashimoto A., Clayton R. N. & Mayeda T. K. (1990) Isotope mass fractionation during evaporation of Mg₂SiO₄. *Nature*, 347, 655-658.
- De Bussetti S. G., Ferreiro E. A. & Helmy A. K. (1995) Sorption of boron by hydrous Al-oxide. *Clays and Clay Minerals*, 43, 58-62.
- Deer W. A., Howie R. A. & Zussman J. (1992) An introduction to the rock-forming minerals. Longman, pp.696.
- Delmas R. & Servant J. (1974) Quelques aspects de l'apport océanique de matière au continent. Influence sur les cycles élémentaires dans la biosphère. *J. Rech. Atm.*, 8, 861-871.
- Deloule E., Chaussidon M. & Allé P. (1992) Instrumental limitations for isotope measurements with a Cameca ims 3f ion microprobe: example of H, B, S, and Sr. *Chemical Geology*, 101, 187-192.
- Department of irrigation h. a. m., Ministry of water resources (Ed.). (1982). Climatological records of Nepal, 1976-1980.
- Derry L. A. & France-Lanord C. (1996) Neogene Himalayan weathering history and river ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: impact on the marine Sr record. *Earth and Planetary Science Letters*, 142, 59-74.
- Drever J. I. & Clow D. W. (1995). Weathering rates in catchments. In White A.F. et al. (Eds.), *Chemical weathering rates of silicate minerals* (pp. 463-483). Reviews in Mineralogy.
- Duce R. A., Woodcock A. H. & Moyers J. L. (1967) Variation of the ion ratios with size among particules in tropical oceanic air. *Tellus*, 19, 369-379.
- Duce R. A. & Hoffman E. J. (1976) Chemical fractionation at the air/sea interface. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 4, 187-228.
- Duce R. A. (1996). Atmospheric biogeochemical cycles of selenium, arsenic and boron. In Boutron C.F. (Eds.), *Physics and chemistry of the atmospheres of the Earth and other objects of the solar system* (pp. 157-182). Les Editions de Physique.
- Edmond J. M., Measures C., McDuff R. E., Chan L., Collier R., Grant B., Gordon L. I. & Corliss J. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of major

- and minor elements in the ocean: the Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters*, 46, 1-18.
- Feldman C. (1961) Evaporation of boron from acid solutions and residues. *Analytical Chemistry*, 33, 1916-1920.
- Feth J. H., Robertson C. E. & Polzer W. L. (1964) Sources of mineral constituents in water from granitic rock, Sierra Nevada, California and Nevada. *U.S.G.S Water Supply Paper*, 1535.
- Fleet M. E. L. (1965) Preliminary investigations into the sorption of boron by clay minerals. *Clay Minerals*, 6, 3-16.
- Fogg T. R. & Duce R. A. (1985) Boron in the troposphere: distribution and fluxes. *Journal of Geophysical Research*, 90, 3781-3796.
- Foord E. E., Martin R. F., Fitzpatrick J. J., Taggart Jr. J. E. & Crock J. G. (1991) Boromuscovite, a new member of the mica group, from the Little Three mine pegmatite, Ramona district, San Diego County, California. *American Mineralogist*, 76, 1998-2002.
- Fort M., Freytet P. & Colchen M. (1982). Structural and sedimentological evolution of the Thakkhola Mustang Graben (Nepal Himalaya) during the Late Neogene and Pleistocene., *Field Conference on Neogene/Quaternary Boundary*, 75-98.
- Fort M. (1996) Late Cenozoic environmental changes and uplift on the Northern side of the Central Himalaya. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 120, 123-145.
- France-Lanord C. (1987) Chevauchement, métamorphisme et magmatisme en Himalaya du Népal Central. Etude isotopique H, C, O. Ph.D. Thesis, INPL, Nancy (France).
- France-Lanord C., Sheppard S. M. F. & Le Fort P. (1988) Hydrogen and oxygen isotope variations in the High Himalaya peraluminous Manaslu leucogranite : evidence for heterogeneous sedimentary sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 513-526.
- France-Lanord C. & Derry L. A. (1997) Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from Himalayan erosion. *Nature*, 39, 65-67.
- Friedman I. & O'Neil J. R. (1977). Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In Fleischer M. (Eds.), *Data of Geochemistry*, Sixth Edition US Geological Survey.
- Gaillardet J. (1995) Géochimie comparée de deux grand systèmes fluviaux tropicaux : le Congo et l'Amazonie. Géochimie isotopique du bore dans les coraux. Erosion des continents et pH de l'océan. Ph.D. Thesis, Denis Diderot, Paris VII, (France).

- Gaillardet J. & Allègre C. J. (1995) Boron isotopic composition of corals: Seawater or diagenesis record? *Earth and Planetary Science Letters*, 136, 665-676.
- Galun M. & Ronen R. (1988). Interaction of lichens and pollutants. In Galun M. (Eds.), *Handbook of Lichenology*. CRC Press.
- Galy A. (1999) Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne Himalayenne. Ph.D. Thesis, INPL, Nancy (France).
- Galy A. & France-Lanord C. (in press) Processes of the weathering in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chemical Geology*.
- Gariépy C., Carignan J. et Ludden J. (1995) Trace element geochemistry of epiphytic lichens and sources of aerosols in eastern Canada. EOS, Transactions, American Geophysical Union Abstracts, vol. 76, No 46, p F113.
- Garrels R. M. & Christ C. L. (1965) Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Collection Monographies de Chimie Minérale. Gauthier-villars, pp.335.
- Gast J. A. & Thompson T. G. (1959) Evaporation of boric acid from sea water. *Tellus*, 11, 334-347.
- Goldberg E. D. & Arrhenius G. O. S. (1958) Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 13, 153-212.
- Goldberg S. & Glaubig R. A. (1986b) Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite. *Society of American Journal*, 50, 1442-1448.
- Goldberg S. (1997) Reactions of boron with soils. *Plant and Soil*, 193, 35-48.
- Grew E. S. & Anovitz L. M. (1996) Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Mineralogical Society of America, pp.862.
- Grim R. E. (1953) Clay Mineralogy. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., pp.384.
- Handa B. K. (1969) Chemical composition of rain water in some parts of northern India. Preliminary studies. , ???, 175-180.
- Handa B. K. (1969) Chemical composition of monsoon rains over Calcutta. Part I. *Tellus*, 21, 95-106.
- Harder H. (1974). Boron. In Wedepohl K.H. (Eds.), *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag. Vol.II/1:5, 5.B.1-5.O.3.
- Hemming N. G. & Hanson G. N. (1992) Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 537-543.
- Hemming N. G. & Hanson G. N. (1994) A procedure for the isotopic analysis of boron by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 114, 147-156.

- Hershey J. P., Fernandez M., Milne P. J. & Millero F. J. (1986) The ionization of boric acid in NaCl, Na-Ca-Cl, Na-Mg-Cl solutions at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 143-148.
- Hervig R. L., Williams P., Thomas R. M. Schauer S. N. & Steele I. M. (1992) Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary ion mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 120, 45-63.
- Huang Q. (1974) Model of occurrence of boron in salt lake brine. *Geochemical Journal*, 2, 117-122.
- Hurtrez J.-E. (1998) Analyse géomorphologique des interactions tectonique-érosion dans le système himalayen. Ph.D. Thesis, Université de Montpellier II, (France)
- Ichikuni M. & Kikuchi K. (1972) Retention of boron by travertines. *Chemical Geology*, 9, 13-21.
- Ishikawa T. & Nakamura E. (1990) Suppression of boron volatilization from a Hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex. *Analytical Chemistry*, 62, 2612-2616.
- Ishikawa T. & Nakamura E. (1993) Boron isotope systematics of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 117, 567-580.
- James A. T. & Baker D. R. (1976) Oxygen isotope exchange between illite and water at 22°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 235-239.
- Jasmund K. & Linder B. (1973). Experiments on the fixation of boron by clay minerals., *International Clay Conference*, 399-412.
- Joshi M., Mer G. S. & Rawat Y. S. (1991) Seasonal pattern of total soil respiration in undisturbed and disturbed ecosystems of Central Himalaya. *Biology and Fertility of Soils*, 11, 267-272.
- Joshi M., Bargali K. & Bargali S. S. (1997) Changes in physico-chemical properties and metabolic activity of soil in popular plantations replacing natural broad-leaved forests in Kumaun Himalaya. *Journal of Arid Environments*, 35, 161-169.
- Kakihana H., Kotaka M., Satoh S., Nomura M. & Okamoto M. (1977) Fundamental studies on the ion-exchange separation of boron isotopes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 50, 158-163.
- Keren R. & Mezuman U. (1981) Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clays and Clay Minerals*, 29, 198-204.
- Keren R. & Talpaz H. (1984) Boron adsorption by montmorillonite as affected by particle size. *Soil Science Society of American Journal*, 48, 555-559.
- Kiss E. (1988) Ion-exchange separation and spectrophotometric determination of boron in geological materials. *Analytica Chimica Acta*, 211, 243-256.
- Kitano Y., Okumura M. & Idogaki M. (1978) Coprecipitation of borate-boron with calcium carbonate. *Geochemical Journal*, 12, 183-189.

- Klootwijk C. T., Gee J. S., Pierce J. S., Smith J. W. & MacFadden P. L. (1992) An early India-Asia contact: paleomagnetic constraints from Ninety East Ridge, ODP Leg121. *Geology*, 20, 395-398.
- Klötzli U. S. (1992) Negative thermal ionisation mass spectrometry: a new approach to boron isotope geochemistry. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 101, 111-122.
- Kotaka M. (1973) Chromatographic separation of boron and nitrogen isotopes using pure water as eluent. Ph.D. Thesis, Tokyo Institut of Technology, (Japan).
- Lavé J. (1997) Tectonique et érosion: L'apport de la dynamique fluviale à l'étude sismotectonique de l'Himalaya du Népal Central. Géophysique interne, Ph.D. Thesis, Paris VII, (France).
- Lederer C. M., Hollander J. M. & Perlman, I. (1967) Table of Isotopes. Sixth ed. John Wiley & Sons, pp.594.
- Le Fort P. (1989). The Himalayan orogenic segment. In Sengor A.M.C. (Eds.), Tectonic evolution of the Tethyan region. Proceedings of the NATO ASI meeting, Istanbul, October 1985 (pp. 289-386). Kluwer Academic.
- Leeman W. P., Vocke Jr. R. D., Beary E. S. & Paulsen P. J. (1991) Precise boron isotopic exchange extraction and mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3901-3907.
- Leeman W. P. & Sisson V. B. (1996). Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. In Grew E.S. et al. (Eds.), Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Reviews in Mineralogy. pp.645-707.
- McBride M. B. (1994) Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press, Inc, pp.406.
- McKeegan K. D., Walker R. M. & Zinner E. (1985) Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1971-1987.
- Martens C. S. & Harriss R. C. (1976) Boron in coastal North Florida Rainfall. *Journal of Geophysical Research*, 81, 6371-6375.
- Meybeck M. (1984) Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse d'Etat n°84-35, Tome 1, Université Paris VI, France.
- Meybeck M. (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Geol. Bull.*, 39, 3-77.
- Meybeck M. (1987) Global chemical weathering from surficial rocks estimated from river dissolved Loads. *American Journal of Sciences*, 287, 401-428.
- Michard G. (1989) Equilibres chimiques dans les eaux naturelles (Publisud ed.). Editions Publisud, pp.357.
- Millot G. (1970) Geology of clays. Weathering, sedimentology, geochemistry. Springer Verlag, pp.429.

- Morris J. D., Leeman W. P. & Tera F. (1990) The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. *Nature*, 344, 31-36.
- Mossadik H. (1997) Les isotopes du bore, traceurs naturels dans les eaux : mise au point de l'analyse en spectrométrie de masse à source solide et applications à différents environnements. Ph.D. Thesis, Université d'Orléans, (France).
- Moyers J. L. & Duce R. A. (1972a) Gaseous and particulate bromine in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 77, 5330-5338.
- Moyers J. L. & Duce R. A. (1972b) Gaseous and particulate iodine in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 77, 5229-5238.
- Muehlenbachs K. & Clayton R. N. (1972) Oxygen isotope studies of fresh and weathered basalts. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 9, 172-184.
- Murphy D. M., Thompson D. S. & Middlebrook A. M. (1997) Bromine, iodine, and chlorine in single aerosol particles at Cape Grim. *Geophysical Research Letters*, 24, 3197-3200.
- MWR (Ed.). (1982). Climatological records of Nepal, 1976-1980. Department of irrigation, hydrology and meteorology, Ministry of Water Resources.
- Nakamura E., Ishikawa T., Birck J. L. & Allègre C. J. (1992) Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex. *Chemical Geology*, 94, 193-204.
- Nishimura M. & Tanaka K. (1972) Sea water may not be a source of boron in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 77, 5239-5242.
- Nishimura M., Nakaya S. & Tanaka K. (1973). Boron in the atmosphere and precipitation: Is the sea the source of atmospheric boron?, *IAGC Symposium on hydrogeochemistry and biogeochemistry*.
- Palmer M. R., Spivack A. J. & Edmond J. M. (1987) Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2319-2323.
- Palmer M. R. (1991) Boron-isotope systematics of Halmahera arc (Indonesia) lavas: evidence or involvement of the subducted slab. *Geology*, 19, 215-217.
- Palmer M. R. (1991a) Boron isotopic systematics of hydrothermal fluids and tourmalines: A synthesis. *Chemical Geology (Isot. Geosci. Sec)*, 10, 185-190.
- Palmer M. R., London D., Morgan VI G. B. & Baab H. A. (1992) Experimental determination of fractionation of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between tourmaline and aqueous vapor: a temperature and pressure dependent isotopic system. *Chemical Geology*, 101, 123-129.
- Palmer M. R. & Helvacı C. (1995) The boron geochemistry of the Kirka borate deposit, western Turkey. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3599-3605.

- Palmer M. R. & Swihart G. H. (1996). Boron isotope geochemistry: an overview. In Grew E.S. et al. (Eds.), *Boron, Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, pp.709-744.
- Palmer M. R., Pearson P. N. & Cobb S. J. (1998) Reconstructing past Ocean pH-Depth Profiles. *Science*, 282, 1468-1471.
- Patriat P. & Achache J. (1984) India-Eurasia collision chronology has implications for crustal shortening and driving mechanisms of plates. *Nature*, 311, 615-621.
- Porteous N. C., Walsh J. N. & Jarvis K. E. (1995) Measurement of boron isotope ratios in groundwater studies. *Analyst*, 120, 1397-1400.
- Rai S. M. (1993). *Pétrologie de la tourmaline et du bore dans l'Himalaya du Népal Central. Application aux transferts fluides et magmatiques. Rapport de DEA. Université Joseph Fourier, Grenoble (France).*
- Reeves H., Fowler W. A. & Hoyle F. (1970) Galactic cosmic rays origin of Li, Be and B in stars. *Nature*, 226, 727-729.
- Rose E. F., France-lanord C., Chaussidon M. & Galy A. (1997). Boron study in Himalayan rivers, *European Union of Geosciences*, 259.
- Rose E. F. et al. (submitted) Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers.
- Rubey W. W. (1951) Geologic history of seawater: an attempt to state the problem. *Geological Society of America Bulletin*, 62, 1111-1148.
- Sanyal A., Hemming N. G., Hanson G. N. & Broecker W. S. (1995) Evidence for a higher pH in the glacial ocean from boron isotopes in foraminifera. *Nature*, 373, 234-236.
- Sanyal A., Hemming N. G., Broecker W. S., Lea D. W., Spero H. J. & Hanson G. N. (1996) Oceanic pH control on the boron isotopic composition of foraminifera: Evidence from culture experiments. *Paleoceanography*, 11, 513-517.
- Sarin M. M., Krishnaswami S., Dilli K., Somayajulu B. L. K. & Moore W. S. (1989) Major ion chemistry of the Ganga-Brahmaputra river system: weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 997-1009.
- Savenko V. S. (1977) Is boric acid evaporation from sea water the major boron source in the atmosphere? *Oceanology*, 17, 290-292.
- Savin S. M. & Epstein S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 43-63.
- Scailliet B., France-Lanord C. & Le Fort P. (1990) Badrinath-Gangotri plutons (Garhwal, India): petrological and geochemical evidence for fractionation processes in a high Himalayan leucogranite. *Journal of volcanology and geothermal research*, 44, 163-188.

- Schreier H., Shah P. B., Lavkulich L. M. & Brown S. (1994) Maintaining soil fertility under increasing land use pressure in the Middle Mountains of Nepal. *Soil Use and Management*, 10, 137-142.
- Schwarcz H. P., Agyei E. K. & McMullen C. C. (1969) Boron isotopic fractionation during clay adsorption from sea-water. *Earth and Planetary Science Letters*, 6, 1-5.
- Sen S., Stebbins J. F., Hemming N. G. & Ghosh B. (1994) Coordination environments of boron impurities in calcite and aragonite polymorphs: A ^{11}B MAS NMR study. *American Mineralogist*, 79, 819-825.
- Shimizu N. & Hart S. R. (1982) Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 10, 483-526.
- Shimp N. F., Witters J., Potter P. E. & Schleicher J. A. (1969) Distinguishing marine and freshwater muds. *Journal of Geology*, 77, 566-580.
- Spivack A. J. (1986) Boron isotope geochemistry. Ph.D. Thesis, M.I.T., Woods Hole Oceanographic Institution.
- Spivack A. J. & Edmond J. M. (1986) Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the dicesium metaborate cation. *Analytical Chemistry*, 58, 31-35.
- Spivack A. J. & Edmond J. M. (1987) Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1033-1043.
- Spivack A. J., Palmer M. R. & Edmond J. M. (1987) The sedimentary cycle of the boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1939-1949.
- Spivack A. J., You C-F & Smith J. H. (1993) Foraminiferal boron isotope ratios as a proxy for surface ocean pH over the past 21 Myr. *Nature*, 363, 149-151.
- Stallard R. F. & Edmond J. M. (1981) Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge, *Journal of Geophysical Research*, 86, 9844-9858.
- Stubican V. & Roy R. (1962) Boron substitution in synthetic micas and clays. *American Mineralogist*, 47, 1166-1173.
- Su C. & Suarez D. L. (1995) Coordination of adsorbed boron: a FTIR spectroscopic study. *Environmental Science and Technology*, 29, 302-311.
- Swihart G. H. & Moore P. B. (1986) Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1297-1301.
- Taylor S. R. & McLennan S. M. (1985) The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell Scientific Publications. pp.312.

- Urey H. C., Brickwedde F. G. & Murphy G. M. (1932) A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. *Phys. Rev.*, 40, 1-15.
- Vengosh A., Chivas A. R. & McCulloch M. T. (1989) Direct determination of boron and chlorine isotopic composition in geological materials by negative thermal-ionization mass spectrometry. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 79, 333-343.
- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y. & Chivas A. R. (1991b) Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1689-1695.
- Vengosh A., Kolodny Y., Starinsky A., Chivas A. R. & McCulloch M. T. (1991c) Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2901-2910.
- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A. R. & Raab M. (1992) Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: new constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20, 799-802.
- Vengosh A., Chivas A. R., Starinsky A., Kolodny Y., Baozhen Z. & Pengxi Z. (1995a) Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from Qaidam Basin, Qinghai, China. *Chemical Geology*, 120, 135-154.
- Wada K. & Fujinuki T. (1976). Biomineralization in bivalve molluscs with emphasis on the chemical composition of the extrapallial fluid. In Watabe N. et al. (Eds.), *The mechanisms of mineralization in the invertebrates and plants*. South Carolina Press. pp.175-190.
- Xiao Y. K., Beary E. S. & Fassett J. D. (1988) An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 85, 203-213.
- Xiao Y., Sun D., Wang Y., Qi H. & Jin L. (1992) Boron isotopic compositions of brine, sediments, and source water in Da Qaidam Lake, Qinghai, China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1561-1568.
- Xiao Y. K., Vocke R. D., Swihart G. H. & Xiao Y. (1997) Boron volatilization and its isotope fractionation during evaporation of boron solution. *Analytical Chemistry*, 69, 5203-5207.
- Yeh H. W. & Savin S. M. (1976) The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 743-748.
- You C.-F., Spivack A. J., Smith J. H. & Gieskes J. M. (1993) Mobilization of boron in convergent margins: Implications for boron geochemical cycle. *Geology*, 21, 207-210.

- You C.-F., Spivack A. J., Gieskes J. M., Rosenbauer R. & Biscoff J. L. (1995a) Experimental study of boron geochemistry: Implications for fluid processes in subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2435-2442.
- Zeininger H. & Heumann K. G. (1983) Boron isotope ratio measurement by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 48, 377-380.
- Zhavoronkov, Uvarof & Sevryugova (1955) Primenenie Mechenykh. *Atomov Anal. Khim. Akad. Nauk. USSR*, 223-233.
- Zorach P. O., Barcal, R. T. & Khudabotti Z. (1997) Ongoing report on the 5 years artificial Boron fertilization of high altitude Nepalese soils.

ANNEXE 1

Dosage du Bore par ICP-MS

Préalablement filtrés à 0.45 micron, les échantillons d'eau de précipitation sont directement analysés par ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 6000). La concentration est déterminée par comparaison avec une solution étalon de bore à 10 µg/L. Une mesure de blanc (eau distillée) et une calibration est faite à tous les deux ou trois passages d'échantillon afin d'avoir un bon contrôle sur une dérive éventuelle de l'appareil. Les possibles variations du rendement d'ionisation du bore entre les échantillons et la solution étalon mono-élémentaire furent vérifiées par l'analyse de solutions de bore chargées en K, Ca et Na. Ces tests ont démontré que des "effets de matrice" ne sont significatifs que pour des solutions contenant plusieurs mg/L (>20) de K, Ca et Na. Or, la grande majorité des échantillons analysés possèdent des concentrations nettement inférieures à 20 mg/L. A titre d'exemple, une suppression d'environ 15% du signal de bore est observée pour une solution contenant 100 mg/L de K, Ca ou Na.

La reproductibilité et la justesse pour des solutions étalons de 10 et 1 µg/L de bore sont rapportées au tableau A.1. La limite de détection de l'appareil est d'environ 0.10 µg/L. Des échantillons de neige ont été analysés plusieurs fois afin d'estimer la reproductibilité sur des échantillons possédant des concentrations très faibles en bore (Tableau A.1). Ces résultats montrent la capacité de la technique d'analyse à résoudre des variations de concentrations de l'ordre de 0.10 µg/L.

Tableau A.1:

Essai	Solutions standards		Neiges du Québec					
	1µg/l	10µg/l	LAS4	LAS8	LAS9	LAS10	LAS12	LAS13
1	1.16	9.99	0.19	0.16	0.74	1.51	0.29	0.94
2	1.03	9.85	0.17	0.12	0.68	1.57	0.32	0.94
3	1.09	10.22	0.19	0.11	0.69	1.61	0.27	0.97
4	1.11	10.32	0.18					
5	1	10.61	0.19					
6	1.03	9.99	0.19					
7	1.01	9.97						
moyenne	1.06	10.14	0.19	0.13	0.7	1.56	0.29	0.95
ecart-type	0.06	0.26	0.01	0.03	0.03	0.05	0.03	0.02
RSD%	5.61	2.60	4.52	20.35	4.57	3.22	8.58	1.82

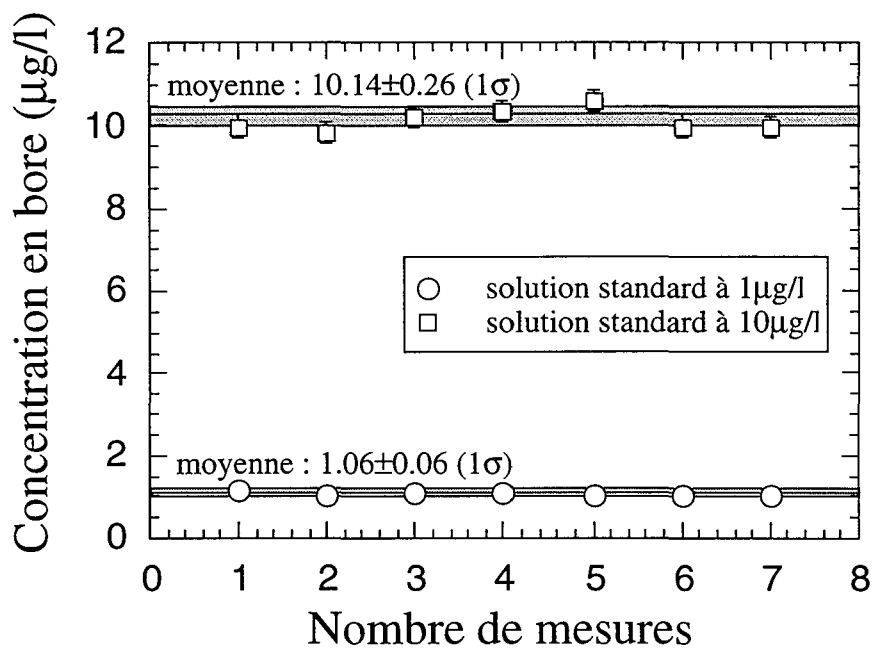


Fig.A.1 : Reproductibilité de solutions standard de bore à 1 et 10µg/l.

Analytical Procedures for the Measurement of Boron Isotope Compositions by Ion Microprobe in Meteorites and Mantle Rocks

Marc **Chaussidon** (1), François **Robert** (2), Denis **Mangin** (1), Pascal **Hanon** (1) and Estelle F. **Rose** (1)

(1) CRPG-CNRS, BP 20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

(2) Muséum National d'Histoire Naturelle - CNRS, URA 736, Laboratoire de Minéralogie, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

An analytical procedure has been developed to measure *in situ* the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in terrestrial basaltic rocks and meteoritic chondrules having B concentration of less than $1 \mu\text{g g}^{-1}$ using a small radius ims3f ion microprobe. The central difficulties for these measurements are (i) the removal of the trace amount of B contamination introduced in the sample during polishing, (ii) the precise calibration of instrumental mass fractionation of B isotopes and (iii) the low count rates of ^{10}B and ^{11}B . Contamination experiments conducted with isotopically labelled B enriched in ^{10}B showed that ultrasonic cleaning in bi-distilled water ($< 1 \text{ ng g}^{-1}$ B) and pre-sputtering of the analysed area decrease B contamination to the level of $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$. Analyses of isotope standards spanning a range of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ between 3.93 and 4.20 showed that instrumental mass fractionation was constant within $\pm 1\%$ during one session of analyses. Repeated analyses of a standard glass showed a reproducibility of instrumental mass fractionation between February 1991 and October 1996 of $\pm 1.3\%$. Taking into account all sources of error, boron isotope measurements are accurate to within $\pm 5\%$ for meteoritic samples having B contents in the range 0.1 to $1 \mu\text{g g}^{-1}$. A slightly better accuracy of $\pm 1.5\%$ can be achieved for basaltic glasses which can be sputtered with very intense primary beams.

Une procédure analytique a été développée pour mesurer in situ par sonde ionique les rapports isotopiques du bore $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ dans les roches basaltiques terrestres et les chondres des météorites ayant des teneurs inférieures à $1 \mu\text{g/g}$. Les difficultés principales rencontrées lors de ces mesures sont (i) l'élimination de la contamination de surface en B introduite lors du polissage et présente à l'état de trace, (ii) la calibration précise de la discrimination de masse instrumentale des isotopes du B, (iii) les faibles taux de comptage des signaux aux masses ^{10}B et ^{11}B . Des expériences de contamination artificielle d'échantillons par une solution enrichie en ^{10}B ont montré qu'un nettoyage poussé par ultrasons dans de l'eau bi-distillée ($< 1 \text{ ng g}^{-1}$ B) suivi d'un nettoyage par pulvérisation ionique de la zone analysée réduisent la contamination de surface à moins de $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$. L'analyse de standards isotopiques ayant des rapports $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variant entre 3.93 et 4.20 a montré que la discrimination de masse instrumentale était constante à $\pm 1\%$ durant une session d'analyses. Des analyses répétées d'un standard de verre ont montré une reproductibilité de $\pm 1.3\%$ entre février 1991 et octobre 1996. Si l'on tient compte de toutes les sources d'erreur, les mesures des isotopes du bore sont précises à $\pm 5\%$ dans le cas d'échantillons de météorites ayant des teneurs entre 0.1 et $1 \mu\text{g g}^{-1}$. Une précision meilleure, de $\pm 1.5\%$, est atteinte dans le cas de verres basaltiques, qui peuvent subir une pulvérisation ionique avec des faisceaux primaires très intenses.

Ion probe techniques have experienced rapid developments in the last fifteen years in the field of stable isotope geochemistry (see reviews by Shimizu and Hart 1982, Reed 1989, Hinton 1995). They have also proved to be of unique interest in the field of isotope cosmochemistry (e.g. in the determination of ^{26}Al see Russel *et al.* 1996 and references therein or isotope compositions of interstellar grains, see Hoppe *et al.*

1995 and references therein). Using a Cameca ims 3f ion microprobe (n°102 was one of the last 3fs manufactured and was installed in Nancy in 1986), we have developed a technique for the precise determination of boron isotope ratios in B-poor mantle lavas (Chaussidon and Jambon 1994; Chaussidon and Marty 1995) and in meteoritic samples (Chaussidon and Robert 1995). The $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio is measured for

trace amounts of boron in mantle rocks and in meteorites, following a similar approach than the one we developed for sulfur (Deloule *et al.* 1986, Chaussidon *et al.* 1987, Chaussidon and Lorand 1990), for hydrogen (Deloule *et al.* 1991) and for boron in B-rich minerals such as tourmalines (Chaussidon and Albarède 1992). These experimental protocols are reported in the present paper.

Monitoring the boron contamination

The problem of boron contamination of B-poor samples

Severe contamination of samples with low B concentrations ($< 1 \mu\text{g g}^{-1}$) can occur during cutting and polishing because of the high B content of some of the reagents used. This has been demonstrated in meteorites (Shaw *et al.* 1988) by detailed alpha track imaging of boron introduced in thick sections of meteoritic samples prepared with different polishing pastes. Indeed, chondritic meteorites can be easily contaminated by boron during polishing because of their fine-grained, porous, heavily fractured and weakly resistant nature. Such is not the case for unfractured fresh basaltic glasses for which B cannot be introduced at depth. In fact, during ion microprobe analysis of basaltic glasses, no significant change of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio nor any relationship between the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio and the B intensity is observed during sputtering, showing that the analytical signal does not change at different depths of penetration inside the sample.

Sample contamination tests and cleaning procedure for meteorites

In order to assess contamination with depth and to establish a cleaning procedure, a number of tests were performed on two natural mantle peridotites, one weakly serpentinized from Lherz (Eastern Pyrenees, France) and the other being a sample from Kilbourne Hole run at high temperature and pressure (24 hours at 1450 °C and 10 kb) in a piston cylinder apparatus (sample CEP9 in Chaussidon and Libourel 1993). The CEP9 sample contains ~12% of glassy matrix between olivine and pyroxene crystals. Such samples were taken as analogues of meteoritic chondrules because of (i) the match in their mineralogy, grain size and structure and (ii) of their low B contents ($0.81 \mu\text{g g}^{-1}$ for CEP9). Another advantage of using these samples for tests is that their B isotope composition (given as the $\delta^{11}\text{B}$ value relative to the NIST SRM 951 standard with

$^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.04558$) is constant ($-5 \pm 5\%$), as demonstrated for fresh mantle rocks (Chaussidon and Marty 1995). Eight ion probe measurements of a section of the Lherz peridotite give a $\delta^{11}\text{B}$ value of $-8.9 \pm 4.0\%$ (1 sigma) and forty seven measurements (see Figure 10 and section 5) of the Kilbourne Hole CEP9 sample give a $\delta^{11}\text{B}$ value of $-4.8 \pm 5.9\%$ (1 sigma).

Two different tests were conducted with these samples in order to mimic the possible sources of contamination that can be encountered in our laboratory. In both types of tests, a solution containing 72 ng g^{-1} of spike boron NIST SRM 952 enriched in ^{10}B ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.053197$ as compared with the natural isotopic composition $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0 \pm 0.4$) was used. This solution has a slightly higher boron content than laboratory water (57 ng g^{-1}) used during preparation of the samples. In addition, it has the advantage of being isotopically labelled so that measurement of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in the contaminated sample or in the sample after different successive procedures allows the calculation by mass balance of the amount of boron contamination.

In the first test, a thick section of 0.5 cm thickness and 2.5 cm diameter was cut from the Lherz peridotite. The ^{10}B enriched solution was used during cutting. The section was then polished using laboratory water and polishing pastes down to $1 \mu\text{m}$ size. Nine measurements of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in this sample gave a $\delta^{11}\text{B}$ value of $-4.2 \pm 3\%$, i.e. overlapping that of the uncontaminated Lherz peridotite. This first test demonstrates that boron contamination, which might be introduced during cutting of the sample, is efficiently removed during polishing.

A second set of tests was conducted to determine more precisely (i) the depth to which boron contamination can penetrate the sample and (ii) how efficiently this contamination can be removed by sample cleaning. A ^{10}B -rich solution was evaporated on to the polished surface of CEP9. The section was then analysed by ion probe using the depth profiling mode. In this type of analysis, the sample is continuously sputtered by the primary beam for several hours. By recording variations of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio with time, the variation of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio with depth in the sample can be determined. In fact, a primary O^- beam of ~10 nA intensity created a hole in the sample of ~20 μm depth after 300 min, corresponding to a sputtering rate of $\sim 0.05 \pm 0.02 \mu\text{m}^3 \text{ nA}^{-1} \text{ s}^{-1}$. An average $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio was calculated every 6 min

(corresponding to 2 blocks of 10 cycles with 6 and 4 s count times at masses 11 and 10 respectively and 2 s waiting time). This ratio was, therefore, the average value of a layer in the sample of $\approx 0.4 \mu\text{m}$ thickness. The $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio measured for the first $0.4 \mu\text{m}$ of the sample was 2.2 (i.e. -456‰ in $\delta^{11}\text{B}$ notation) (Figure 1a). It then increased steadily to reach a value of 3.93 ± 0.05 after ≈ 300 min and remained constant for the next 300 min sputtering (Figure 1a). This ratio of 3.93 corresponds for this period of analysis to a $\delta^{11}\text{B}$ value of -5.6‰ . This $\delta^{11}\text{B}$ value is identical to that found for forty seven different spot analyses of this sample without contamination (see Figure 10) and is in the middle of the range of $\delta^{11}\text{B}$ values known to

characterise mantle rocks. It can, therefore, be considered to be that of the uncontaminated sample.

The evolution of the measured $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio from 2.2 to 3.93 corresponds (using mass balance calculations) to an amount of boron contamination ranging between $0.65 \mu\text{g g}^{-1}$ at the surface of the sample down to about zero contamination at $\approx 20 \mu\text{m}$ depth (i.e. after 300 min sputtering). The regular increase of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio during the first 300 min can be simply interpreted as a removal, by sputtering, of layers containing decreasing concentrations of spiked B. This first depth profile experiment demonstrates that (i) the sample is strongly

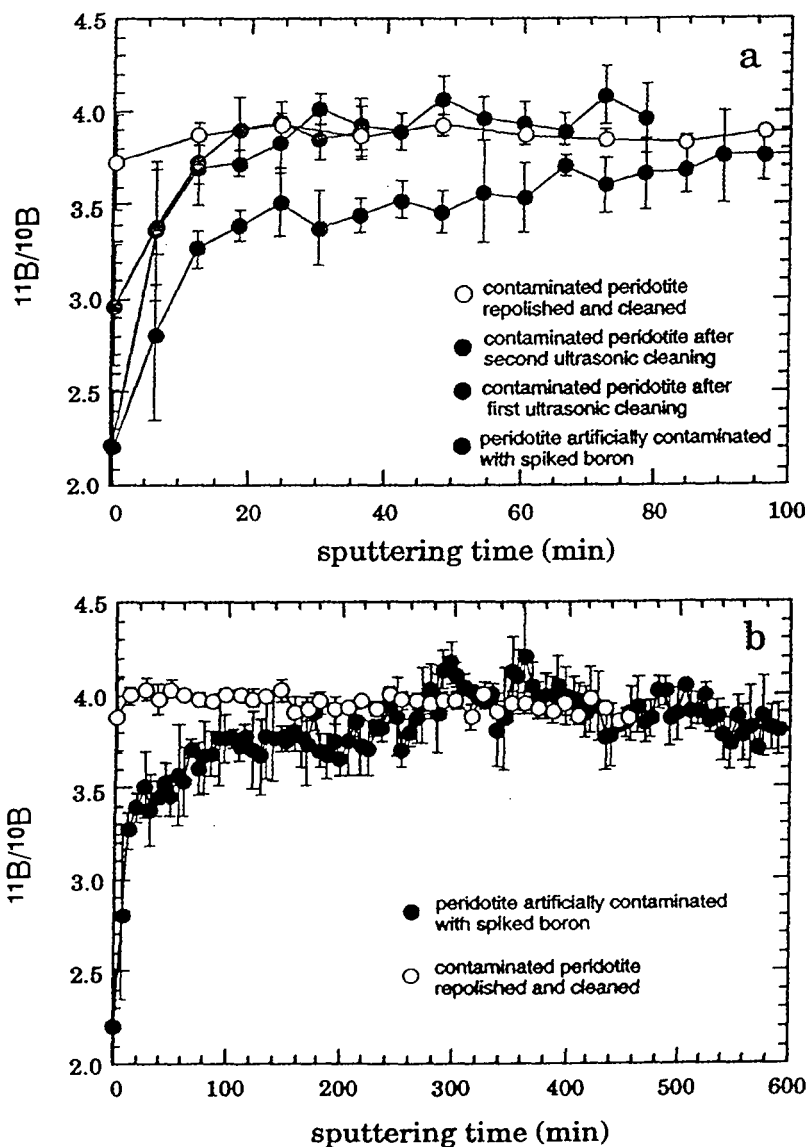


Figure 1. Depth profiles of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio measured on a section of a natural mantle peridotite (containing $2.2 \mu\text{g g}^{-1}$ B with a ratio $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 4.0$) and artificially contaminated with B spiked in ^{10}B (with a $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 0.053197$).

(a) Various depth profiles made during 100 min sputtering after (i) contamination with ^{10}B , (ii) first cleaning, (iii) second cleaning and (iv) repolishing and cleaning.

(b) Depth profiles made over 600 min sputtering showing that the maximum depth of penetration of ^{10}B is reached at ≈ 300 min (i.e. $\approx 20 \mu\text{m}$ depth).

contaminated with boron and that (ii) sputtering alone cannot be used to remove surface contamination totally if reasonable analysis times of less than two hours per point are used.

A number of depth profiles were made to determine the best method of removing the contamination at depth in CEP9 (Figure 1b). Simple ultrasonic cleaning in alcohol was not completely effective in removing surface contamination since the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio at the surface was still 2.2 after the first cleaning cycle (10 min ultrasonic cleaning) and 3.0 after the second ultrasonic cleaning cycle. However, it is clear (Figure 1b) that such simple ultrasonic cleaning removes a large fraction of B in depth since the "uncontaminated" ratio of 3.93 is reached after only 15 to 20 min sputtering as compared to the 300 min when no cleaning is performed. This observation demonstrates that spiked B is likely to be deposited in small cracks, and can be efficiently removed by ultrasonic cleaning. Finally, the last depth profile experiment (Figure 1b), made on the same sample repolished using successive abrasions with 3 μm and 1 μm diamond pastes and ultrasonically cleaned, shows no detectable variation in the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio as compared with an uncontaminated sample after 10 min sputtering (Figure 1a).

The cleaning procedure adopted for all the samples (after polishing when necessary) was, therefore, the following: (i) ultrasonic cleaning in laboratory water or in alcohol (both containing $\sim 60 \text{ ng g}^{-1}$ boron) for 10 min (ii) ultrasonic cleaning in bi-distilled water (containing less than 1 ng g^{-1} boron) for 15 min and (iii) as described in a later section, discarding the first three blocks of ion microprobe analysis corresponding to a sputtering time of ~ 15 min (the corresponding B count rates are used to monitor the possible surface contamination remaining after cleaning). Following this procedure, the laboratory contamination of boron monitored from isotopically contaminated peridotite can be calculated, by mass balance, to be $\leq 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$, taking 3.88 for the minimum $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio of CEP9 (3.93 ± 0.05) after repolishing and cleaning.

Ion microprobe background for boron

The major source of the high boron background in ion microprobe measurements was found to be B ions originating from the primary duoplasmatron source: these ions are accelerated together with the primary oxygen ions and are implanted into the

sample during sputtering. In the worst case, a secondary ion count rate corresponding to a sample concentration up to $2 \mu\text{g g}^{-1}$ B was observed. This high level of B contamination was caused by (i) poor purity of the nickel cathode of the duoplasmatron and (ii) the absence of a primary mass filter which can be set to suppress the B ions from the primary oxygen beam. Tests performed on different types of cathode (Figure 2) demonstrated that medium grade Ni (99.5% purity) can contain up to two hundred times more B than high grade Ni ($> 99.98\%$ purity). The second source of the instrumental B background was found to be B deposited on the immersion lens. However, this source of contamination was only observed on special occasions (i.e. after sputtering B-rich salts) and was not generally observed when analysing common mineral phases. The level of instrumental B background was checked by analysing two NIST glass reference materials (SRM 617 and SRM 614 with respectively 0.2 and $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$ B, assuming SRM 617 is identical to SRM 616 given in Gladney and Roelandts 1985) plus one rhenium foil, which had been degassed at high temperature ($\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$) under vacuum. Because of its high volatility, B is readily lost from the rhenium foil during heating, a procedure commonly used on solid source mass spectrometers to clean the filaments. The maximum count rate measured on the rhenium foil at mass 11 using a sputtering beam of $\sim 100 \text{ nA}$ was 0.15 s^{-1} , corresponding to a detection limit in a

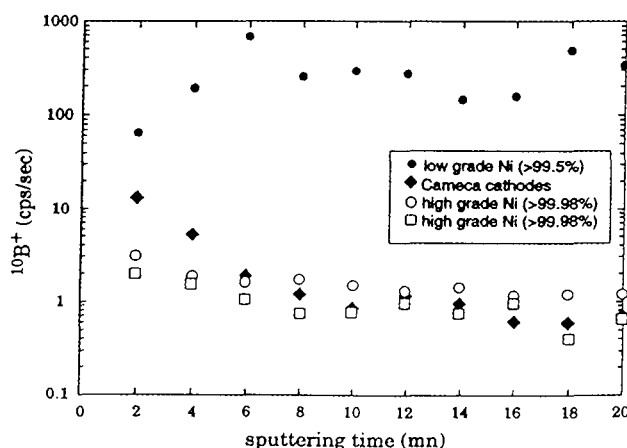


Figure 2. B contents of Ni used to manufacture the Ni-cathodes of the duoplasmatron gun. High grade Ni ($> 99.98\%$ purity) contains two orders of magnitude less B than lower grade Ni ($> 99.5\%$ purity). B ions are produced with the O ions in the duoplasmatron and can be implanted in the sample and then re-sputtered.

silicate mineral of $\sim 0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ boron. A routine detection limit of $0.01\text{--}0.05 \mu\text{g g}^{-1}$ for B was, therefore, readily achieved with the CRPG-ims 3f on samples which can be sputtered with high intensity primary beams (up to 100 nA) for a duration of at least thirty min.

Ion microprobe settings

Boron isotope measurements

Boron isotope analyses by ion microprobe do not require very specific settings. We typically use a primary negative oxygen beam accelerated to 10 keV when secondary positive ions of ^{10}B and ^{11}B are to be analysed. The secondary accelerating voltage is of 4.5 kV with no offset applied to the sample. The $150 \mu\text{m}$ transfer lens is used with the largest field aperture of $1800 \mu\text{m}$ and the largest contrast aperture of $400 \mu\text{m}$. The energy slit is centred and fully opened. $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements on chondrules are made in twenty blocks of measurements (+3 blocks systematically disregarded at the beginning of the analysis) of 11 cycles each with counting times of 15 s at mass 10 and 8 s at mass 11. This gives a total analysis time of 90 min per point. The intensity of the primary beam is adjusted, according to the B content of the sample, to produce a count rate of at least 30 s^{-1} on mass 10, necessary to obtain a counting statistic better than $\pm 5\%$ on the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio.

The only two major specific problems related to boron isotope measurements are the possible interference of $^1\text{H}^9\text{Be}^+$ ions on $^{10}\text{B}^+$ ions and the stability of instrumental mass fractionation (see hereafter the special section on instrumental mass fractionation). Resolution of the $^1\text{H}^9\text{Be}^+$ from the $^{10}\text{B}^+$ peak requires a mass resolution ($M/\Delta M$) of 1416. All other possible interferences such as $^1\text{H}^{10}\text{B}^+$ on $^{11}\text{B}^+$ or $^{30}\text{Si}^{3+}$ on $^{10}\text{B}^+$ or $^{44}\text{Ca}^{4+}$ on $^{11}\text{B}^+$ are resolved using a much lower mass resolution (Figure 3), so that operating the instrument at $M/\Delta M \sim 1500$ is sufficient while not decreasing the transmissivity too much. The actual width of the entrance slit of the spectrometer is, however, much smaller than that corresponding to a $M/\Delta M$ of 1500 because, in order to get flat top peaks and stable signals during peak jumping, the width of the entrance slit must be set to approximately a third of that of the exit slit. A typical peak shape is shown in Figure 3 for a mass resolution of ~ 1800 .

Boron concentration measurements

Boron concentrations are obviously a crucial parameter to complement the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio measurement for any

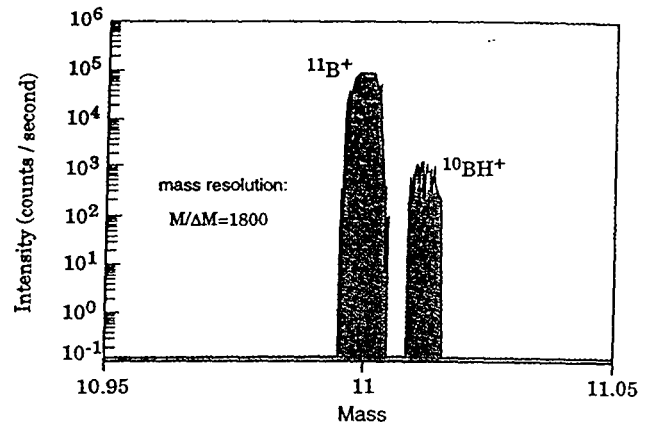


Figure 3. High resolution mass spectrum at mass 11 on the GB4 glass reference material. With a mass resolution $M/\Delta M \sim 1800$, the major interference of $^{10}\text{BH}^+$ on $^{11}\text{B}^+$ is resolved.

geochemical interpretation. Because of possible fine scale heterogeneity in the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio, the B concentration must be determined on exactly the same spot as that used for the isotope ratio determination. This cannot be achieved with a good accuracy using only the count rates for the B peaks for which the isotope measurements were made. In fact, it is well known in ion microprobe analysis (Shimizu *et al.* 1978), that such measurements are difficult to calibrate between different samples. Therefore, a separate measurement of the boron concentration using the classical energy filtering technique is required. This measurement is undertaken, without modifying the settings of mass resolution, by closing the energy slit to a width of $\pm 10 \text{ eV}$ and by applying an offset of -60 V to the sample. One calibration curve made with NIST glass reference materials and synthetic and natural CRPG glass reference materials is shown in Figure 4. The ion yields normalised to Si (defined as the $(\text{B}^+/\text{Si}^+)/(\text{B}/\text{Si})$ atomic ratio) determined for boron using this set of reference material glasses vary in our laboratory between 0.526 ± 0.050 (Chaussidon and Libourel 1993) and 0.474 ± 0.043 (Gurenko and Chaussidon 1997). These values are in agreement with the emissivities determined using Cameca ims3-6f instruments in a number of other laboratories (between 0.45 and 0.58, see compilation in Hervig 1996). No significant matrix effect on the emissivity of B has yet been detected in ion microprobe analysis of silicate minerals: a similar value of 0.471 has been determined for tourmalines (Chaussidon and Albaredé 1992) and no effect of variation caused by the coordination of Boron (tri- or tetra-coordinated) in silicate glass was found (Hervig and Navrotsky 1985).

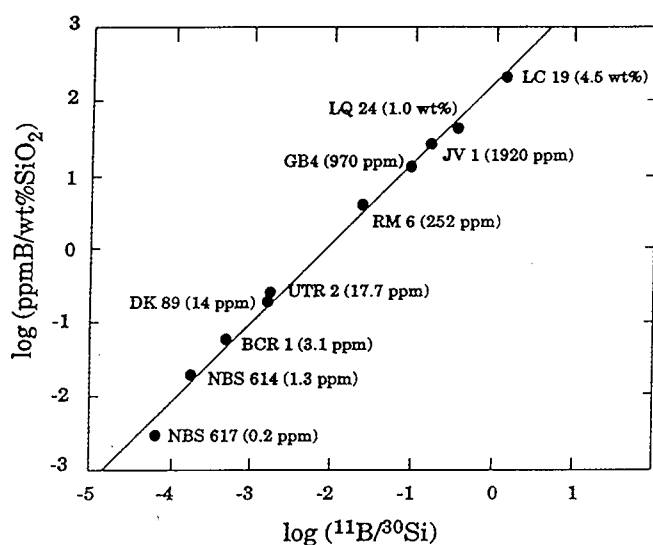


Figure 4. Calibration curve made for B concentration measurements obtained by plotting B/SiO₂ against ¹¹B/³⁰Si (data from Chaussidon and Libourel 1993). The good fit obtained for all the standards shows that the background for B is low (~0.05 μg g⁻¹, see text) and that matrix effects for B are negligible.

The only drawback to this method is that the B concentration is measured on a slightly different volume from that sputtered for the isotope ratio measurement. This effect can, however, be minimised by measuring the content before and after the isotope ratio measurement.

Spot size, sensitivity and detection limit

The great advantage of ion probe analysis compared with other mass spectrometric techniques is the potential for obtaining *in situ* isotope determinations of trace boron in micro-phases. The sensitivity of the ion probe can be defined as the minimum amount of B necessary to give a stated precision in an isotope determination on a given matrix. However, it is clear that the intensity of the primary beam cannot be increased indefinitely because the inherently larger spot size creates increased aberrations in the secondary beam, which in turn make the isotope measurement unreliable. For silicates, the ¹¹B/¹⁰B ratio can be determined at ±1‰ for B contents down to 0.5 μg g⁻¹ with spot size of up to 100 μm diameter and ~5 μm depth, corresponding to a mass of ~6×10⁻⁵ ng of B. For meteoritic chondrules, where small scale variations are present and where phases are often smaller than 100 μm, ¹¹B/¹⁰B analyses are made on 30-50 μm diameter and 2-5 μm depth spots, where the detection limit corresponds to a mass of between 0.2 and 1×10⁻⁵ ng of B.

Instrumental mass fractionation (α_{inst}) for ¹¹B/¹⁰B measurements

Calibration of instrumental mass fractionation (α_{inst})

Instrumental mass fractionation (α_{inst}) is defined for B isotope measurements as:

$$\alpha_{inst} = (^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{ion\ probe}) / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B}_{absolute})$$

where ¹¹B/¹⁰B_{ion probe} is the B isotope ratio measured by ion probe with no correction for instrumental mass fractionation and ¹¹B/¹⁰B_{absolute} is the absolute value of the isotope ratio. Instrumental mass fractionation has long been recognised as a central difficulty for isotope measurements by ion probe (see, for instance, McKeegan *et al.* 1985, Deloule *et al.* 1986, Hervig *et al.* 1992). This isotopic discrimination occurs during three different stages. Namely, (i) the sputtering of the surface by the primary ions, (ii) transmission through the flight tube in the ion probe and (iii) the collection on the first dynode of the electron multiplier. As a first order, the physical processes linked to these three stages which cause variations in α_{inst} are, respectively, (i) matrix effects due to variations in the composition of samples (e.g. Deloule *et al.* 1986 for S, McKeegan *et al.* 1985 and Deloule *et al.* 1991 for H, Hervig *et al.* 1992 for O, Chaussidon and Albarède 1992 for B), (ii) settings of the ion probe (i.e. position of field aperture, Deloule *et al.* 1986) and (iii) decrease of the electron yield of the first dynode of the electron multiplier due to its aging (Deloule *et al.* 1992). For B isotopes, settings of the ion probe are simple and relatively easy to reproduce so that aging of the electron multiplier and matrix effects are the main causes of variations in α_{inst} .

No general physical model exists to calculate instrumental mass fractionation from parameters such as sputtering rate or chemical composition of the sample, so that the only way to deal with this effect is experimental calibration. Such a calibration is shown in Figure 5 for measurements made over a period of one week, a period for which variation of α_{inst} due to aging of the electron multiplier is negligible. Data in Figure 5 shows that over a wide range of ¹¹B/¹⁰B ratios (from 3.93 to 4.20, i.e. most of the range found in terrestrial rocks and in meteorites), α_{inst} is constant at 0.9538±0.0015 (i.e. ±1.6‰) during this period of analysis. In addition, the fact that different samples, including silicate glasses, marine salts or boric acid evaporated on to a silicon plate (this type of sample is prepared

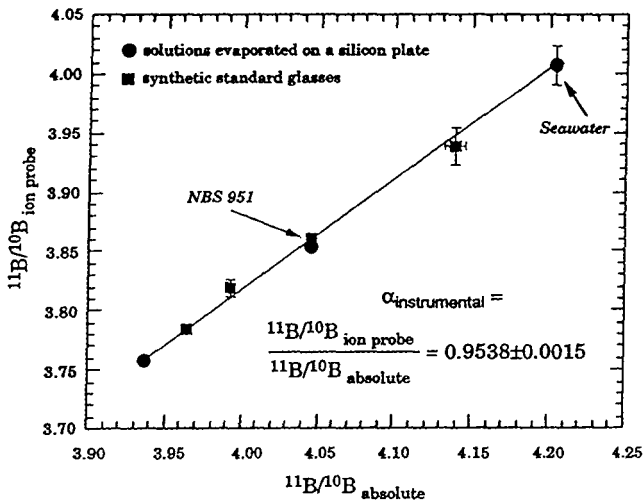


Figure 5. Calibration of instrumental mass fractionation (α_{inst}) of B isotopes during one session of analyses. The fact that standards with different $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio plot on the same line demonstrates that α_{inst} is constant ($\pm 1.6\%$) in the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ range from 3.9 to 4.2. Since data are derived from samples of different composition and structure (glasses, salts), it can be concluded that matrix effects on α_{inst} are negligible at the permil level.

by evaporating at $\sim 40^\circ\text{C}$ solutions containing dissolved boron), plot on the same line shows that matrix effects are very small in the case of boron isotope measurements. This observation is also confirmed by the close similarity in α_{inst} of 1.2‰ for GB4 glass and tourmalines from the schorl-dravite series (Chaussidon and Jambon 1994). A significant matrix effect on α_{inst} for boron has only been found in the case of Li-rich tourmalines (elbaite), which show a difference in α_{inst} compared with schorl-dravite tourmalines of $\sim 10\%$ (Chaussidon and Albarède 1992).

Variations of α_{inst} with time

Because matrix effects are not generally significant (with the exception of Li-rich tourmalines), $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio can be measured in a mineralogically or chemically heterogeneous matrix and corrected for α_{inst} with a single value determined during the same period by repeated analyses of standards. In practice, the GB4 glass is the standard which is analysed systematically during each session in our laboratory in order to set up the instrument and permit intercalibration between sessions. Variations of α_{inst} with time between February 1991 and October 1996 are shown in Figure 6 for the successive periods when B isotope determinations were being undertaken on the ion probe. Values of α_{inst} can vary significantly between different periods of

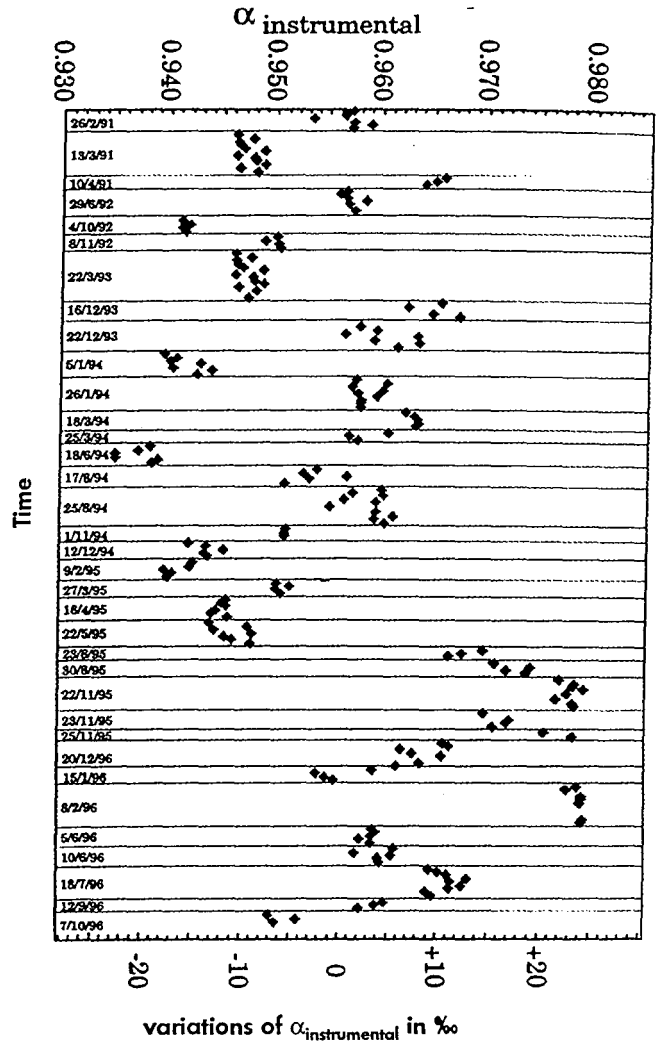


Figure 6. Variation of α_{inst} for B with time between 1991 and 1996. The range of variations is of $\sim 25\%$ around a mean value of 0.9564, and is caused by slight variations in the efficiency of the electron multiplier and in the settings of the primary and secondary optics. However, if the settings are kept constant, α_{inst} is stable at the permil level over periods of one to two weeks.

analysis (a range of $\pm 25\%$ variation around a mean value of 0.9564 is observed in Figure 6), mostly because of changing or aging of the electron multiplier. Variation in the electron yield of the first dynode of the electron multiplier affects all isotope ratio measurements of other light elements in a similar manner. This observation is demonstrated by the correlation observed between α_{inst} for B and for Li determined together during the simultaneous determination of $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ and $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ in a standard glass (Figure 7). However, α_{inst} for B appears constant within analytical uncertainty (± 1 permil on B-rich

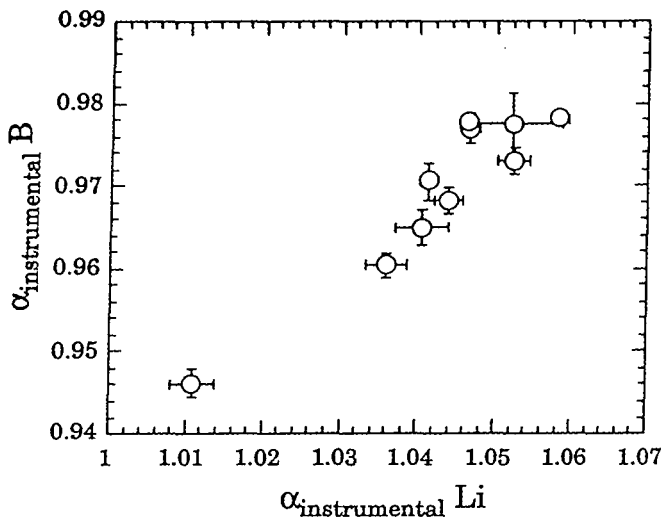


Figure 7. Relationship observed between α_{inst} for Li and α_{inst} for B. The covariation of both α_{inst} is due to slight modifications of instrumental parameters.

glass GB4) for a given analysis period of five to ten days. Aging of the electron multiplier is a relatively long term process, and electron multipliers need to be replaced two or three times a year.

Precision and accuracy of the calibration of α_{inst}

Two sources of error must be evaluated when correcting for instrumental mass fractionation (i) the accuracy of the correction, i.e. by how much the corrected $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio deviates from the "real absolute ratio" of a reference material such as the international standard NIST SRM 617 or secondary standards such as seawater and (ii) the precision of the correction, i.e. the reproducibility of the corrected $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio within one period of analysis and between different periods of analysis.

Data in Figure 8 shows the accuracy of the correction for α_{inst} for the same period of analysis as that shown in Figure 5. All the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios measured on the primary and secondary standards were corrected using $\alpha_{inst} = 0.9538 \pm 0.0015$, giving a mean deviation of corrected $\delta^{11}\text{B}$ values from absolute values of $-0.02 \pm 1.49\%$ (Figure 8). Therefore, it is clear that the major source of errors in ion probe $\delta^{11}\text{B}$ measurements is not a problem of the accuracy of the mass discrimination correction derived from the calibration of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios using international reference materials.

Data in Figure 9 show the reproducibility of the correction for α_{inst} between different periods of analysis. One

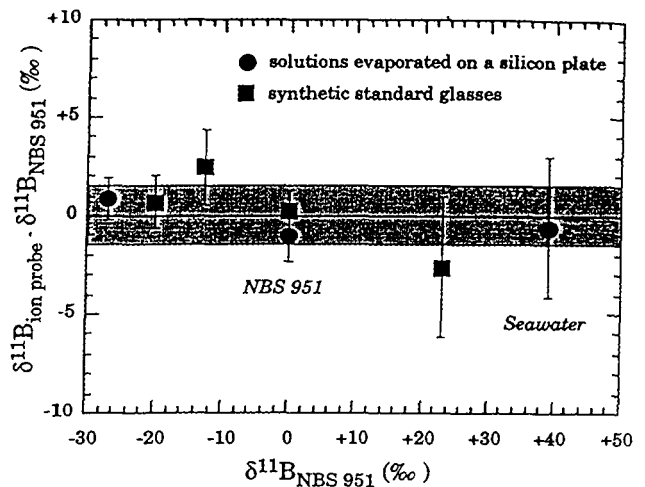


Figure 8. Accuracy of the correction for α_{inst} on data for the reference materials plotted in Figure 5. After correction for a constant α_{inst} , the mean of all results is $-0.02 \pm 1.49\%$ compared with the true $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio.

hundred and seventy three measurements of the GB4 glass sample show a one sigma deviation of $\pm 1.3\%$ corresponding to $\pm 0.1\%$ (σ/\sqrt{n}) standard deviation on the mean value. Such a value of $\pm 1.3\%$ represents the precision limit (i.e. repeatability) when comparing samples over periods of years. For low B concentration samples such as meteorites, the precision on the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio is, however, limited by counting statistics

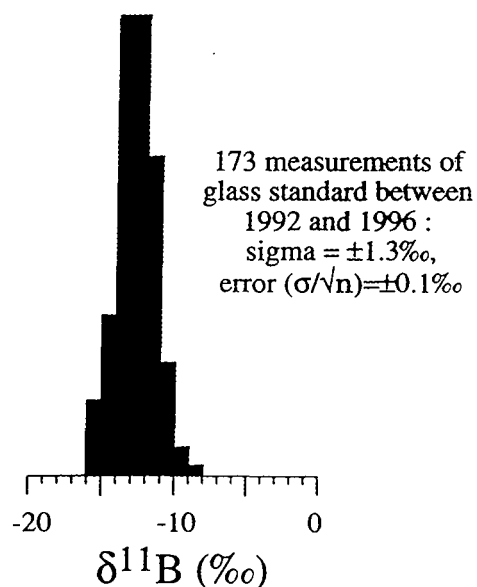


Figure 9. Reproducibility of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements, corrected for α_{inst} on the GB4 glass over a five year period (1992-1996).

i.e. $\pm 5\%$. In the case of more precise measurements on mantle rocks, variations in $\delta^{11}\text{B}$ between different samples of $\delta^{11}\text{B}$ can only be distinguished if α_{inst} is shown to be constant to $\pm 1\%$, i.e. if the samples are all analysed within the same session of analysis (see Figure 12). This condition is generally fulfilled during analytical periods of \approx one week.

Overall precision of $\delta^{11}\text{B}$ measurements

In the case of meteorites or of B-poor mantle rocks, the limiting factor for $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurement with the CRPG-CNRS ims 3f ion microprobe is generally the counting statistics. This limitation is caused either by (i) the very low B contents (less than $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$) which limit count rates on $^{10}\text{B}^+$ and $^{11}\text{B}^+$ peaks or (ii) indirectly if the small size (≈ 20 to $50 \mu\text{m}$ or less) of the phases to be analysed restricts the selectable beam diameter and hence the beam currents. In the case of B-rich samples such as tourmalines, the long term reproducibility is typically $\pm 1.5\%$ (Chaussidon and Albarède 1992). For oceanic basalt glasses, which range in B content between $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$ and a few $\mu\text{g g}^{-1}$, can be sputtered with very intense primary beams, and where small scale intergrowths cause no problems, variations of $\delta^{11}\text{B}$ of 1% can be detected with the ion probe as shown by correlations observed between $\delta^{11}\text{B}$ values and trace or major element contents or other isotope ratios measured by different techniques (see Figure 12).

B-poor meteoritic chondrules are the most difficult samples to analyse for the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio and the existing $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements cannot be used to evaluate the ion probe reproducibility, because they can contain large boron isotope variations on a small scale. In order to assess this problem, measurements were made on a section of the CEP9 peridotite from Kilbourne Hole. This sample contains $0.81 \mu\text{g g}^{-1}$ B (Chaussidon and Libourel 1993) and mimics meteoritic chondrules in terms of mineralogy and crystal size. Forty seven ion probe measurements on this sample gave a one sigma value of $\pm 5.9\%$ and an error (σ/\sqrt{n}), calculated as the standard deviation of the mean, of 0.9% for the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio (Figure 10). This $\pm 5.9\%$ range might not be due entirely to an analytical variability because this peridotite was run for twenty four hours at $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ and 10 kb in a piston cylinder apparatus. During the experiment, it might have gained some exotic B with an unknown isotope composition from the clay surrounding the experimental charge. In fact, it contains more B than measured in other spinel-bearing peridotite xenoliths (between 0.025 and

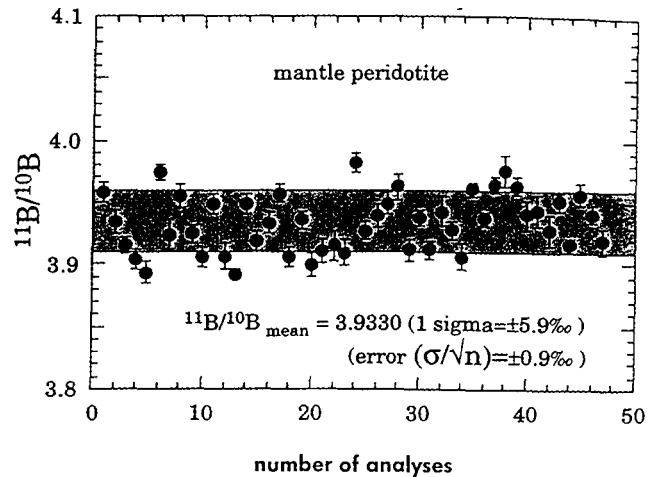


Figure 10. Reproducibility of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements on a sample of natural peridotite from Kilbourne hole. The small scale natural variability of the $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio in this sample is not known, but it can be anticipated to be on the level of a few permil only. The standard deviation of all the measurements is $\approx 5\%$.

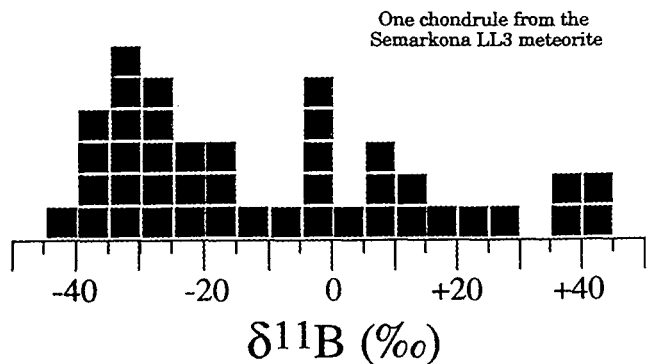


Figure 11. Histogram showing a range of $\approx 80\%$ in $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements on a single meteoritic chondrule from the Semarkona meteorite (Chaussidon and Robert 1995 and unpublished data). This range is much larger than that found in terrestrial oceanic basalts ($\approx 10\%$ range, Chaussidon and Jambon 1994, Chaussidon and Marty 1995) and nearly two orders of magnitude higher than the analytical variability.

$0.11 \mu\text{g g}^{-1}$, Ottolini and McDonough 1996) and more B than assumed for the bulk silicate Earth (0.25 to $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$, Higgins and Shaw 1984, McDonough and Sun 1995, Chaussidon and Marty 1995). Therefore, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ measurements in meteoritic chondrules can be considered precise at $\pm 5\%$ in the worst cases (B-poor chondrules).

Examples of $\delta^{11}\text{B}$ variations measured by ion probe in meteorites and mantle rocks

Two examples are given here to illustrate the potential of boron isotope measurements by ion probe in meteorites and mantle rocks. The first example concerns the $\delta^{11}\text{B}$ variability which has been found in meteoritic chondrules. Data in Figure 11 shows 42 $\delta^{11}\text{B}$ measurements in one chondrule which span a range

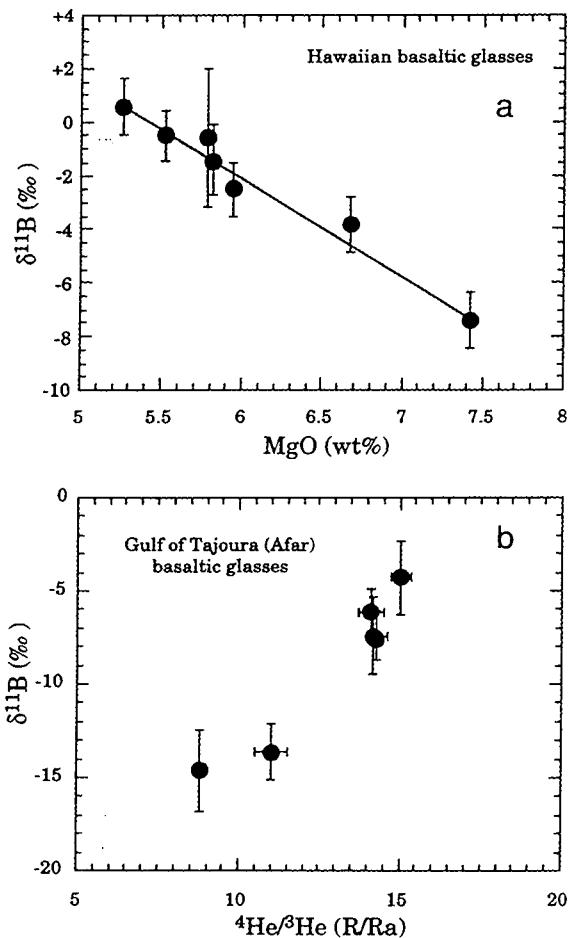


Figure 12. Correlations observed between $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratios (shown as $\delta^{11}\text{B}$ values in ‰) and either (a) major element composition of the lava measured by electron micro probe (MgO content, data from Chaussidon and Jambon, 1994) or (b) the isotope composition measured by classical mass spectrometry ($^4\text{He}/^3\text{He}$ ratios given normalised to the atmospheric ratio, data from Chaussidon and Marty, 1995). These correlations demonstrate that $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ variations can be detected at the permil level by ion microprobe on B-poor ($\mu\text{g g}^{-1}$ level) samples.

of nearly 80‰. This range is about fifteen times larger than the precision of this type of measurement and is also much larger than the range found in mantle rocks (as evaluated from 113 measurements of oceanic basalt glasses). The large range of $\delta^{11}\text{B}$ values found in meteorites has been interpreted as reflecting mixing in the early solar nebula between two reservoirs of boron with distinct isotope compositions (Chaussidon and Robert 1995).

The second example concerns the boron isotope composition of oceanic basalt glasses (Figure 12). Two linear correlations found between $\delta^{11}\text{B}$ values and either MgO contents or $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios are shown in Figure 12 for basaltic glasses from Hawaii and from Afar (Gulf of Tadjoura), respectively. These two correlations, which can be explained in terms of assimilation-fractionation-degassing processes (see Chaussidon and Jambon 1994 and Chaussidon and Marty 1995 for details), show clearly that boron isotope variations of 1‰ measured by the ion probe are meaningful.

Conclusion

Ion probe analysis of boron isotope compositions in samples with low B concentrations is possible with a small radius ion microprobe. The precision obtained during routine analysis is typically $\pm 5\%$ in the case of meteoritic samples having B contents in the range 0.1 to 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ and of typically $\pm 1.5\%$ in the case of basaltic glasses. The factors limiting the precision of $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ratio measurements are principally (i) the instrumental mass fractionation which cannot be stabilised to better than $\pm 1\%$ over analytical periods of ten days and (ii) the low count rate of B isotopes on samples with low B concentration.

Acknowledgements

We thank Jean-Pierre Lorand for providing Lherz sample, Etienne Deloule and Richard W. Hinton for discussion and comments. This work was supported by INSU-CNRS (DBT, PNP, PNCL) and CNES (Exobiology) grants.

References

- Chaussidon M. and Albarède F. (1992)**
Secular boron isotope in the continental crust: an ion microprobe study. *Earth and Planetary Science Letters*, 108, 229-241.
- Chaussidon M. and Jambon A. (1994)**
Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 121, 277-291.
- Chaussidon M. and Libourel G. (1993)**
Boron partitioning in the upper mantle: an experimental and ion probe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 5053-5062.
- Chaussidon M. and Lorand J. P. (1990)**
Sulfur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): an ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2835-2846.
- Chaussidon M. and Marty B. (1995)**
Primitive boron isotope composition of the mantle. *Science*, 269, 383-386.
- Chaussidon M. & Robert F. (1995)**
Nucleosynthesis of ^{11}B -rich boron in the presolar cloud recorded in meteoritic chondrules. *Nature* 374, 337-339.
- Chaussidon M., Albarède F. and Sheppard S.M.F. (1987)**
Sulfur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulfide inclusions in diamonds. *Nature*, 330, 242-244.
- Deloule E., Allège C. J. and Doe B. R. (1986)**
Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Economic Geology*, 81, 1307-1321.
- Deloule E., Chaussidon M. and Allé P. (1992)**
Instrumental limitations for isotope measurements with a Cameca ims 3f ion microprobe: example of H, B, S and Sr. *Chemical Geology*, 101, 187-192.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F. (1991)**
D/H analysis of minerals by ion probe. In: Taylor H.P., O'Neil J. R. and Kaplan I.R. (eds), *Stable isotope geochemistry: a tribute to Samuel Epstein*. Geochemistry Society, Special Publication 3 (University Park, Pa. USA), 53-62.
- Gladney E.S. and Roelandts L. (1987)**
Compilation of B concentration data for NBS, USGS and CCMM reference materials. *Geostandards Newsletter*, 11, 167-185.
- Gurenko A. and Chaussidon M. (1997)**
Boron concentrations and isotopic compositions in the kelandic mantle: evidence from glass inclusions in olivine. *Chemical Geology*, 135, 21-35.
- Hervig R.L. (1996)**
Analyses of geological materials for boron by secondary ion mass spectrometry. In: Grew E.S. and Anovitz L. M., (eds), *Boron, mineralogy, petrology and geochemistry. Reviews in Mineralogy, volume 33*, Mineralogical Society of America (Washington, USA), 789-803.
- Hervig R.L. and Navrotsky A. (1985)**
Thermochemistry of sodium borosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 314-319.
- Hervig R.L., Williams P., Thomas R.M., Schauer S.N. and Steele I. M. (1992)**
Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary ion mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 120, 45-63.
- Higgins M.D. and Shaw D.M. (1984)**
Boron cosmochemistry interpreted from abundances in mantle xenoliths. *Nature*, 308, 172-173.
- Hinton R.W. (1995)**
Ion microprobe analysis in geology. In: Potts P. J., Bowles J. F. W., Reed S. J. B. and Cave M. R. (eds), *Microprobe techniques in the earth sciences. The Mineralogical Society Series, volume 6*, Chapman and Hall (London), 235-289.
- Hoppe P., Amari S., Zinner E. and Lewis R.S. (1995)**
Isotopic compositions of C, N, O, Mg and Si, trace element abundances and morphologies of single circumstellar graphite grains in four density fractions from the Murchinson meteorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4029-4056.
- McDonough W.F. and Sun S.S. (1995)**
The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- McKeegan K.D., Walker R.M. and Zinner E. (1985)**
Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1971-1987.
- Ottolini L. and McDonough W.F. (1996)**
Geochemistry of Li and B in the mantle: results from studies of mantle peridotites. *Journal of Conference Abstracts*, 1, 446.
- Reed S.J.B. (1989)**
Ion microprobe analysis - a review of geological applications. *Mineralogical Magazine*, 53, 3-24.
- Russel S.S., Srinivasan G., Huss G.R., Wasserburg G.J. and McPherson G.J. (1996)**
Evidence for widespread ^{26}Al in the solar nebula and constraints for nebula time scale. *Science*, 273, 757-762.
- Shaw D.M., Higgins M.D., Truscott M.G. and Middleton T.A. (1988)**
Boron contamination in polished thin sections of meteorites: implications for other trace element studies by alpha-track images or ion microprobe. *American Mineralogist*, 73, 894-900.
- Shimizu N. and Hart S.R. (1982)**
Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 10, 483-526.
- Shimizu N., Semet M. and Allège C.J. (1978)**
Geochemical applications of quantitative ion probe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1321-1334.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur CLAUERN., Directeur de Recherches, Université L Pasteur Strasbourg,
Monsieur FOUILLAC C., Directeur de Recherches, BRGM Orléans.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle ROSE Estelle

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE, une thèse intitulée :

"Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes d'altération."


en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"GÉOSCIENCES"**

Fait à Vandoeuvre le, **28 Janvier 1999**

Le Président de l'I.N.P.L.,


J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAY
BOITE POSTALE
F - 54500
VANDŒUVRE CEDEX

Géochimie isotopique du bore dans les cycles supergènes

Cette étude a permis de mettre en évidence les grandes variations de compositions isotopiques du bore dans des milieux naturels aussi différents que les rivières, les sédiments argileux, les sols et les précipitations atmosphériques (pluies et neiges). Ce travail a nécessité la mise au point d'une méthode d'analyse des isotopes du bore par micro-sonde ionique dans des matériaux naturels contenant parfois moins de 1 ppb de bore.

Les compositions isotopiques du bore des rivières, qui sont parmi les premières à avoir été mesurées, sont très variables ($\approx 35\%$). Ces variations suggèrent que le bore est un traceur potentiel des processus d'érosion. Les variations de compositions isotopiques du bore dues à l'altération des silicates sont sensibles à la nature de la dissolution (congruente ou incongruente) et au pH du sol où les minéraux secondaires se forment. D'importantes variations de la composition isotopique de bore du Gange et du Brahmapoutre entre les périodes de mousson et hors mousson ($\approx 15\%$), soulignent l'extrême hétérogénéité des apports à l'océan, ce dont il faut tenir compte pour la compréhension de la composition isotopique de bore de l'eau de mer.

Les compositions isotopiques du bore des fractions argileuses ($< 0,1\mu\text{m}$ et $< 2\mu\text{m}$) de sédiments et de sols himalayens présentent également d'importantes variations. La systématique du bore permet de différencier les argiles riches en kaolinite qui ont des compositions isotopiques de bore appauvries en ^{11}B , des argiles riches en smectites qui sont enrichies en ^{11}B . Ces variations sont accentuées par le rythme saisonnier très marqué qu'engendre la mousson.

Les mesures inédites de compositions isotopiques du bore dans les précipitations atmosphériques apportent pour la première fois des informations sur les compositions isotopiques en bore de l'atmosphère. Des expériences en laboratoire sur des processus d'évaporation d'eau de mer ont montré qu'il était possible de reproduire les concentrations et les compositions isotopiques de bore des pluies naturelles.

Boron isotopic geochemistry during surface processes

Large variations in boron (B) isotopic compositions were found in river waters, clay minerals from sediments and soils, rain waters, and snow. For this study, a new analytical method was developed to analyse boron isotopes in natural samples with low boron content (sometimes less than 1ppb).

Boron isotopic compositions of river waters, which are among the first to be measured, are highly variable ($\approx 35\%$). These variations suggest that boron is a potential tracer of weathering processes. Variations in boron isotopic compositions due to silicate alteration are sensitive to the extent of dissolution (total or partial) and to the pH of the soil where secondary minerals are formed. Large changes in boron isotopic compositions found in the Gange and the Brahmapoutre rivers between the monsoon and the dry seasons ($\approx 15\%$) reveal the extreme heterogeneity of inputs to the ocean, which has to be considered to understand the processes regulating the B isotopic composition of seawater.

Boron isotopic compositions of clay minerals ($< 0.1\mu\text{m}$ et $< 2\mu\text{m}$) from himalayan sediments and soils display also large variations. However, it is possible to discriminate between kaolinite rich clays, which display typical low ^{11}B enrichments, and smectite-rich clays, which are usually enriched in ^{11}B . These differences are enhanced by the monsoon.

The newly measured boron isotopic compositions in rain waters and snows unravel information on the boron isotopic composition of the atmosphere. Experiments performed in the laboratory to mimic the evaporation of seawater showed that it is possible to reproduce concentrations and isotopic compositions of natural rain waters.