



HAL
open science

**Étude des isotopes de l'osmium dans les eaux
souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens :
implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le
budget océanique de l'osmium**

Maxence Paul

► **To cite this version:**

Maxence Paul. Étude des isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens : implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget océanique de l'osmium. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL031N . tel-01753031

HAL Id: tel-01753031

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753031v1>

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>

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
spécialité Géosciences

présentée et soutenue publiquement par

Maxence Paul

le 7 juillet 2008

**Etude des isotopes de l'osmium dans les eaux
souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens :
Implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget
océanique de l'osmium.**

Composition du Jury :

Rapporteurs : François Chabaux Université L. Pasteur, Strasbourg
Bernard Bourdon ETH, Zürich

Examineurs : Jean-Louis Birck IPG, Paris
Christian France-Lanord CRPG-CNRS, Nancy
Pierre Schiano LMV, Clermont-Ferrand

Directeurs de thèse :

Laurie Reisberg CRPG-CNRS, Nancy
Nathalie Vigier CRPG-CNRS, Nancy

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	5
Liste des tables	7
Liste des figures	9
1. Introduction	15
2. Généralités	19
1. Présentation de l’osmium.....	21
2. Présentation du rhénium.....	23
3. Le système isotopique Re/Os.....	24
4. Bref aperçu des applications en géochimie.....	25
5. Références.....	27
3. Techniques Analytiques	29
1. Introduction.....	31
2. Historique.....	32
3. Description de la méthode.....	37
4. Autres méthodes utilisées.....	51
5. Références.....	52
4. Analyse de l’osmium dans les eaux et les eaux souterraines	57
1. Introduction.....	65
2.. Experimental.....	66
3. Results.....	72
4. Discussion.....	78
5. Summary and Conclusion.....	81
6. Acknowledgements.....	82
7. References.....	83

5. Synthèse bibliographique	87
1. Introduction	89
2. Objets et flux jouant un rôle dans le cycle océanique de l'osmium	90
3. Évolution du rapport isotopique de l'osmium marin	106
4. Estimation du temps de résidence	115
5. Références	120
6. Géologie et contexte de la chaîne himalayenne	127
1. Contexte géologique et géochimique de la chaîne himalayenne	129
2. Études isotopiques de l'osmium en Himalaya	136
3. Étude du bassin de la Kali Gandaki	139
4. Références	153
7. Etude du comportement de l'osmium lors du transport sédimentaire : Exemple de la plaine du Gange	159
1. Introduction	167
2. Geological setting and sampling strategy	170
3. Materials and methods	170
4. Sample description	172
5. Results	172
6. Discussion	177
7. Summary and Conclusion	191
8. References	193
8. L'osmium dissous des eaux souterraines de la plaine du Bengale	195
1. Introduction	203
2. Geologic setting	205
3. Materials and methods	209
4. Results	211
5. Discussion	217
6. Summary and Conclusions	227
7. References	229
9. Conclusion générale	237
10. Annexes	241

Remerciements

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes directrices de thèse, Laurie Reisberg et Nathalie Vigier, pour m'avoir proposé ce sujet de recherche et m'avoir fourni les moyens de le mener à son terme.

Je remercie les membres du Jury François Chabaux et Bernard Bourdon pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi que Bernhard Peucker-Erhenbrink, Christian France-Lanord, Jean-Louis Birck et Pierre Schiano pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail. Merci enfin à Bernard Marty de m'avoir accueilli au sein du CRPG pendant ces 3 années (et un peu plus...).

Ce travail n'aurait pas été le même sans la collaboration et l'aide précieuse de Yan Zheng, qui m'a permis de participer à sa campagne d'échantillonnage au Bangladesh et m'a aidé sur les relations potentielles entre l'arsenic et l'osmium. Merci à Jérôme Rose et Jean-Marie Garnier pour m'avoir accueilli à la « clinique » et pour les discussions sur l'arsenic (et les autres, c'était sympa de revoir le CEREGE au Bangladesh...). Merci à Christian France-Lanord pour m'avoir permis d'utiliser sa large collection de sédiments et pour les précieuses « discussions himalayennes ». Je souhaite remercier particulièrement Kazi Matin Ahmed pour son accueil et pour m'avoir permis d'effectuer mes échantillonnages d'eaux souterraines dans les meilleures conditions.

Merci à toute l'équipe « salle blanche du deuxième », Catherine, Christiane, Lei et Olivier avec qui j'ai partagé (non je ne prêterai pas les béciers A !!! ni les W....) plus que des séances de lavage et autres extractions au brome. Merci pour les fou-rires et les coups de gueule légendaires.

Un grand merci à Nordine, Pierre, Julien, Laurent et Larry pour leurs participations aux séances de réparation de notre bon vieux MAT 262. Merci à Catherine pour avoir toujours été présente lors des petites tuiles... Patience Catherine, plus que 10 ans avant d'avoir ton Triton....

Je souhaite remercier vivement les membres du service général et du secrétariat du CRPG pour leur disponibilité, leur gentillesse et pour avoir su résoudre tous les petits pépins insurmontables, maintes fois rencontrés. Merci donc à Pierre, Bruno, Caroline, Nordine, Jean-Marc, Aurélie et Isabelle.

Une énorme pensée aux thésards qui m'ont précédés Reika, Agnès, Elsa, Laure Martin (je n'arriverai jamais à t'appeler simplement Laure !), Ewan (dit « la bretonne ») Pierre K., Yves et Valier, et pour ceux qui sont toujours présents (courage !!) : Magali, Marco, Lucio, Nico, Lise (tu me dois un gâteau avec des pépites de chocolat), Aurélia, Anne-Sophie, Jenny (il faut faire de l'osmium !!!!), Romain, Johan, Johanna et Emile.

Une mention très spéciale est attribuée à Magali sans qui cette thèse n'aurait vraiment pas eu la même saveur et qui a surtout su me supporter dans ~~son~~ **mon** bureau (et c'était sûrement pas facile).

Un grand merci à ceux avec qui j'ai pu passer de nombreux moments « extra-professionnels ». Un énorme merci à Marco et Stouf pour toutes ces bonnes soirées à refaire le monde, la politique, et les pubs Nancéiens...Et bien sûr à Pierre K., Magali, Yoann (l'ariégeois), Lucio (le luxembourgeois), Ewan (la bretonne), pour toutes ces soirées modérément arrosées.

Je souhaite remercier vivement ma famille, Mady, mes parents, mon frère et ma sœur qui ont réussi, à la fois, à me soutenir et à me supporter (une prouesse physique...). Encore merci !

Enfin je souhaite simplement remercier ma Mady qui a partagé avec moi durant ces dernières années bien plus qu'une thèse.

Résumé

A travers l'exemple himalayen, nous étudions les mécanismes influençant la composition en osmium des sédiments durant l'érosion, le transport sédimentaire et le dépôt dans les zones estuariennes. Au niveau du bassin himalayen de la Kali Gandaki, les relations observées entre les concentrations en osmium et les quantités de carbone organique confirment le rôle important des schistes noirs appartenant aux TSS (non radiogéniques) et au LH (radiogénique) malgré leurs faibles répartitions géographiques. Cependant, la composition fortement radiogénique mesurée dans les sédiments du Gange n'est pas couplée à un enrichissement en ^{187}Os dont la quantité moyenne est comparable à celle mesurée dans la croûte continentale. La signature isotopique du Gange résulterait d'un appauvrissement en Os non-radiogénique, témoignant d'une forte dilution par des sédiments dérivés de l'érosion des roches cristallines du HHC. Nous montrons à travers l'étude de sédiments estuariens que le comportement de l'osmium en contact avec l'eau de mer est complexe et des échanges sont possibles à l'interface.

Le développement analytique réalisé en parallèle des études sur les sédiments a permis de documenter pour la première fois la composition en osmium des eaux souterraines. L'étude des aquifères de la plaine du Bengale montre que les eaux souterraines possèdent des concentrations en osmium significativement plus élevées que les eaux de rivière ou l'eau de mer. Si ce résultat est généralisable aux aquifères mondiaux, un flux global de l'ordre de 170 kg d'osmium par an pourrait être apporté à l'océan. Cet apport est significatif et impliquerait la réévaluation du bilan océanique mondial et une diminution significative du temps de résidence de l'osmium dans les océans. Ce résultat n'est pas anodin puisqu'il pourrait en partie réconcilier le temps de résidence estimé par bilan de masse océanique et les variations glaciaires-interglaciaires observées par le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dans de nombreux enregistrements marins.

Abstract

Using the Himalayan example, this study documents the systematics controlling the osmium composition of sediments during weathering processes, sedimentary transport and sediment deposition in tidal areas. The relationships observed between osmium concentrations and organic carbon contents in sediments of the Himalayan Kali Gandaki catchment underscore the role of black shales from the TSS (mostly unradiogenic) and LH (highly radiogenic) Himalayan units, despite their limited geographic distribution. However, the highly radiogenic composition displayed by Ganges sediments is not coupled to an enrichment in ^{187}Os in these sediments, which on average are comparable to that of typical continental crust. Instead, the Ganges radiogenic signature results from an impoverishment in non-radiogenic osmium, reflecting a strong dilution by erosion products of crystalline rocks of the HHC unit. Moreover, based on the study of rivers in the tidal zone, we document the complex behavior of osmium at the salt/fresh water transition, potentially involving exchange between sediments and dissolved osmium.

Analytical development performed concurrently with the sediment studies allowed the first measurements of groundwater osmium compositions. Groundwaters of Bengal plain aquifers have osmium contents significantly higher than those previously documented for river water or seawater. If this result can be generalized to other aquifers a global osmium groundwater flux to the ocean of about 170 kg per year could be expected. This contribution is significant and would require a reevaluation of both the osmium marine budget and the residence time of osmium in the ocean. This result could partially reconcile the diverging marine Os residence times estimated from mass balance and from glacial-interglacial variations in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marine record.

Liste des tables

<u>Table II-1</u> : Principaux composés binaires de l'Os (Earnshaw et Greenwood, 1997).....	22
<u>Table III-1</u> : Comparaison des principales technique de digestion.....	33
<u>Table III-2</u> : Composition isotopique de l'osmium (Nier, 1937).....	36
<u>Table III-3</u> : Composition isotopique du spike d'osmium utilisé.....	39
<u>Table III-4</u> : Composition du spike de rhénium.....	39
<u>Table III-5</u> : Synthèse du protocole de séparation du rhénium.....	44
<u>Table III-6</u> : Interférences de masse liées aux isotopes de l'oxygène (en négligeant les combinaisons comportant deux isotopes mineurs de l'oxygène), les espèces en gras correspondent aux molécules les plus abondantes.....	48
<u>Table IV-1</u> : Os compositions of sample AA-48 obtained at high temperature with different oxidation times and quantities of oxidant	72
<u>Table IV-2</u> : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic compositions and Os concentrations of samples AA48 and A23 obtained at low oxidation temperature (100°C) and with oxidation times between 1 and 72 hours.....	75
<u>Table IV-3</u> : Os compositions of sample AA48 obtained at various temperatures and a fixed oxidation time of 10 hours.....	77
<u>Table IV-4</u> : Comparison of results obtained by the HPA-S method and other methods for seawater samples.....	78
<u>Table V-1</u> : Abondances typiques en Re et Os et rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ dans les matériaux extraterrestres (d'après Shirey et Walker, 1998).....	97
<u>Table VI-1</u> : Débits annuels des principales rivières du bassin du Gange.....	134
<u>Table VI-2</u> : Compositions isotopiques en Nd et Sr des principales unités himalayennes.....	135
<u>Table VI-3</u> : Concentrations en Re et Os et composition istopopique en Os des sédiments du bassin de la Kali Gandaki.....	141
<u>Table VI-4</u> : Comparaison des résultats en osmium obtenus par cette étude et par Pierson-Wickmann et al. (2000).....	142
<u>Table VI-5</u> : Concentrations et compositions isotopiques en Os des eaux de rivières et d'une source chaude du bassin de la Kali Gandaki.....	144
<u>Table VI-6</u> : Concentrations en Os et Re et compositions isotopiques en Os des sédiments de la Kail Gandaki.....	151
<u>Table VII-1</u> : Os isotopic compositions and Os, Re contents of bank sediments from the Ganges and its main tributaries.....	173

<u>Table VII-2</u> : Os isotopic compositions and Os, Re contents of suspended matter from the Narayani, Ganges and Brahmaputra rivers.....	175
<u>Table VII-3</u> : Os, Nd and Sr isotopic compositions and Os, Re contents, of samples from the Pussur and Lower Meghna rivers (Tidal influenced).....	176
<u>Table VII-4</u> : Proportion of sedimentary contribution from each of the main tributaries of the Ganges estimated from Os isotopic variations.....	184
<u>Table VII-5</u> : Comparison of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios and Os concentrations of acidic peroxide –leachable fractions of Ganges and Ghaghara sediments with the Os compositions obtained by the analyses of bulk sediments by the Carius tube method.....	188
<u>Table VIII-1</u> : Major and trace element concentrations and Os and Sr isotopic compositions of Bengal Plain groundwaters.....	212-214
<u>Table VIII-S1</u> : Locations of groundwater samples and their chemico-physical properties.....	235-236

Liste des figures

<u>Figure II-1</u> : Place de l'osmium et du rhénium dans la classification périodique de Medeleiv.....	21
<u>Figure II-2</u> : Diagramme Eh-pH du système Os-H-O-S (d'après Brookins, 1987).....	22
<u>Figure II-3</u> : Abondances relatives des isotopes de l'osmium (d'après Nier, 1937).....	24
<u>Figure III-1</u> : (a) Schéma et dimensions des Carius tubes utilisés.(b) Représentation schématique des fours utilisés lors du chauffage des Carius tubes	34
<u>Figure III-2</u> : Graphique montrant la diminution des quantités minimales d'Os nécessaires pour une analyse isotopique.....	37
<u>Figure III-3</u> : Procédures pour l'analyses du Re et de l'Os.....	40
<u>Figure III-4</u> : Microdistillation selon Roy-Barman, (1993).....	43
<u>Figure III-5</u> : Série de standards de 10 pg.....	46
<u>Figure III-6</u> : Standards d'une quantité inférieure à 10 pg.....	47
<u>Figure III-7</u> : Evolution du rapport $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ des standards analysés au cours de la période d'analyse.....	48
<u>Figure IV-1</u> : Schematic diagram of the HPA-S Os separation method.....	68
<u>Figure IV-2</u> : Blank corrected $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values (a) and Os concentrations (b) for sample AA48, oxidized for at least 6 hours at 250°C. Shaded bands in (a) and (b) represent respectively the mean values, including 2σ errors (n=6), of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios and Os contents obtained using H ₂ O ₂	73
<u>Figure IV-3</u> : Oxidation curves showing changes in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (a) and apparent Os concentration (b) of sample AA48 with time, using various quantities of H ₂ O ₂ (HPA-S method at 250°C). Filled gray circle represents sample dAA48 05-3*, which experienced a shorter extraction time than the other samples. Dotted line represents the general shape of the sample oxidation curve obtained using 0.5 mL of H ₂ O ₂ . Shaded zone in (a) represents the mean value, including 2σ errors (n=13), of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios excluding the sample AA48 1.5-1	74
<u>Figure IV-4</u> : Variation of the apparent Os concentration of sample AA48 during oxidation at high (250°C) and low (100°C) temperature.....	75
<u>Figure IV-5</u> : Os isotopic ratios (a) and apparent concentrations (b) obtained with increasing time during the low temperature oxidation experiments for samples AA48 and AA23. Dark and light shaded bands in (a) represent the mean isotopic values including 2σerrors obtained for samples AA23 and AA48 respectively (n=6 for AA23 and n=4 for AA48; average $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values exclude results obtained with 1 hour of oxidation). Broad shaded lines in (b) indicate the trajectories of the apparent concentrations of both samples with time.....	76

<u>Figure IV-6</u> : Variation of the apparent Os concentration with temperature, after 10 hours of oxidation. Shaded zone in (b) represents the domain of incomplete spike oxidation.....	77
<u>Figure V-1</u> : Variations isotopiques en fonction de l'âge des échantillons dérivés du manteau(d'après Allègre et Luck, 1980).....	91
<u>Figure V-2</u> : Relation entre la composition isotopique en osmium et sa concentration, indiquant un mélange entre l'Os marin et hydrothermal (d'après Brüggemann et al., 1998).....	93
<u>Figure V-3</u> : Contributions des fractions de différentes origines déterminant la concentration en osmium mesurée dans les sédiments pélagiques (d'après Peucker-Ehrenbrink, 1996).....	98
<u>Figure V-4</u> : Diagramme d'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ crustal pélagiques (d'après Allègre et Luck, 1980).....	100
<u>Figure V-5</u> : Variation de la composition isotopique de l'osmium dans les océans au cours des 60 derniers Ma,(d'après Pegram et al., 1992).....	106
<u>Figure V-6</u> : Comparaison des rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des océans sur les 65 derniers millions d'années (d'après Peucker-Ehrenbrink et al., 1995).....	108
<u>Figure V-7</u> : Evolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ durant la limite Crétacé-Tertiaire. Le modèle proposé par les auteurs montre que la mise en place du Deccan a précédé de quelques centaines de milliers d'années l'impact météoritique majeur. (d'après Ravizza et Peucker-Ehrenbrink, 2003a).....	111
<u>Figure V-8</u> : Variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ durant la transition Eocène/Oligocène. L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin sont également reportés. (d'après Ravizza et Peucker-Ehrenbrink , 2003).....	112
<u>Figure V-9</u> : Comparaison entre les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ sur l'enregistrement du bassin de Cariaco. (d'après Oxburgh et al., 2007).....	114
<u>Figure V-10</u> : Simulation de la réponse océanique aux changements des flux d'osmium entrant (d'après Oxburgh et al., 1998).....	118
<u>Figure VI-1</u> : a) Schéma montrant la progression de l'épaississement crustal et la mise en place du système de failles chevauchantes (issu d'Avouac, 2003) b) Schéma montrant comment la collision Indo-Eurasienne a été absorbée par une combinaison d'épaississement crustal et d'extrusion latérale (issu d'Avouac, 2003).....	129
<u>Figure VI-2</u> : Carte géologique simplifiés de la chaîne himalayenne et de la plaine du Gange (d'après Gansser 1983, Lefort 1989, Harrison et al. 1992) THB : Batholite du trans-himalaya et du Karakoram, TSS : Séries sédimentaires Téthysiennes, HHC : séries cristallines du haut Himalaya, LH : Lesser Himalaya.....	132
<u>Figure VI-3</u> : Compilation des données ϵNd obtenues sur les roches des différentes unités himalayennes.....	135
<u>Figure VI-4</u> : ϵNd vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des sédiments himalayens et du Bangladesh (Modifié de Pierson-Wickmann, 2000).....	138
<u>Figure VI-5</u> : Localisation des échantillons de sédiments du bassin de la Kali Gandaki.....	139

<u>Figure VI-6</u> : Variations des rapports Os/Si (Os non radiogénique)et Re/Si en fonction du rapport Al/Si des sédiments du bassin de la Kali Gandaki.....	145
<u>Figure VI-7</u> : Variations des rapports Os/Si (Os non radiogénique)et Re/Si en fonction du rapport Corg/Si des sédiments du bassin de la Kali Gandaki.....	146
<u>Figure VI-8</u> : Diagramme $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. ^{187}Os (Os non radiogénique) montrant les divers champs des principales unités himalayennes, et l'évolution de la composition des sédiments de la Kali – Gandaki.....	147
<u>Figure VI-9</u> : Quantités de ^{188}Os en fonction des quantités de ^{187}Os des sédiments du bassin de la Kali Gandaki (Les droites de corrélations déterminent les rapports isotopique moyens des principales unités himalayennes).....	148
<u>Figure VI-10</u> : Différences de signatures isotopiques obtenues entre cette étude et Pierson-Wikmann et al. (2000) au niveau des sédiments du TSS.....	149
<u>Figure VI-11</u> :Différence de périodes d'échantillonnages entre l'étude réalisée par Pierson-Wickmann et al., 2000 et cette étude. L'hydrogramme de la Narayani provient de données non publiées de <i>l'Hydrological Survey of Nepal</i>	150
<u>Figure VII-1</u> : Locations of river sediment samples. MBT is the Main Boundary Thrust, which separates the Ganges alluvial plain from the LH unit. MCT is the Main Central Thrust separating the LH and the HHC units.....	169
<u>Figure VII-2</u> : Depths profiles of suspended matter of the Narayani and Ganges rivers. a) Variation of the Al/Si (oxide wt%) ratio with depth. b) and c) Os and Re concentrations as a function of sampling depth. d) Evolution of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with sampling depth	177
<u>Figure VII-3</u> : Non-radiogenic Os contents vs. Al/Si ratio (wt % of oxides) for Ganges bank sediments and suspended matter.....	179
<u>Figure VII-4</u> : $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio as a function of the inverse of osmium concentration (non radiogenic). Variably tinted gray rectangles define the fields of variation observed for each river	181
<u>Figure VII-5</u> : Correlations between Al/Si ratio and Os content (non radiogenic) for rivers of the Ganges flood plain.....	182
<u>Figure VII-6</u> : Variation of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio along the length of the Ganges as a function of distance to the sea. Gray zones represent variations of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio observed in Ganges and tributary sediments. Dotted zones indicate confluences between the Ganges and its tributaries.....	183
<u>Figure VII-7</u> : Relationship between ^{187}Os contents and Os isotopic ratios for sediments of the Ganges-Brahmaputra flood plain. The striped area corresponds to the mean ^{187}Os contents of the continental crust according to Esser and Turekian, 1993 and Peucker-Ehrenbrink et al., 2001.....	186
<u>Figure VII-8</u> : a) Al/Si ratio vs. Os content correlations of Ganges and Brahmaputra sediments compared with tidal river samples. b) Os isotope mixing diagram comparing the isotopic signatures of the Ganges and Pussur sediments. Dashed lines correspond to addition of seawater Os to Ganges	

samples which have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of ~ 2.3 and Os contents of 10, 20, 30 and 40 ppt. Gray lines indicate an addition of 10, 20 and 30 ppt of marine Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.05$, Os content 10 pg/kg)..... **190**

Figure VIII-1: a) Simplified geological map of the Himalayas and the Ganges alluvial plain b) Geological map of Bangladesh and locations of groundwater samples. Black diamonds indicate analyzed groundwaters located in the Ganges active and inactive delta outside of the region of Brahmaputra influence; White circles indicate groundwater samples exposed to both Ganges and Brahmaputra influence; Gray hexagons and squares represent groundwaters sampled in the Brahmaputra and Meghna flood plains respectively; White stars represent seawater influenced groundwater..... **206**

Figure VIII-2: Na/ Σ cations ratio against Ca/ Σ cations for groundwaters of each site. Striped area corresponds to the rain water composition analyzed in diverse locations of Bangladesh and India (Dhaka, Mahastan, Bhola, see Galy, 1999). Large dark gray square indicates the seawater field. **215**

Figure VIII-3: Triangular diagram plot representing the relative abundances of major cations of Bengal groundwaters..... **215**

Figure VIII-4: Geographic variation of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of Bengal groundwaters compared with the current compositions of river sediments. Ganges and Brahmaputra isotopic compositions are from Pierson-Wickmann et al., 2000 and Singh et al. 2003. Seawater composition is from Levasseur et al., 1998..... **216**

Figure VIII-5: Strontium concentrations and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of groundwaters of the Bengal Basin. The rain field includes only the range of rainwater isotopic values from Galy, 1999. Sr contents of rainwater appear extremely diluted (between 0.5 and 5 ppm)..... **217**

Figure VIII-6: a) Eh-pH stability diagram for iron oxides showing the Eh and pH of ground-water samples from the Bengal plain. This diagram assumes that $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is the stable phase for the Fe(III) precipitate. b) Correlation displayed by groundwater of the Meghna flood plain between dissolved barium and the sum of dissolved iron and manganese..... **219**

Figure VIII-7: $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs $1/\text{Os}$ diagram for groundwater samples of the Bengal plain. Light gray and dark gray areas respectively represent the fields of Brahmaputra and Ganges sediments (Pierson-Wickmann et al., 2000; Singh et al., 2003). Dotted line represents the isotopic composition found in a Meghna sediment (Pierson-Wickmann et al., 2000)..... **220**

Figure VIII-8: Relationship between Os contents from Bengal groundwaters and dissolved a) iron and b) arsenic..... **222**

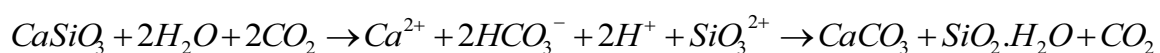
Figure VIII-9: Dissolved osmium as a function of strontium concentration in Bengal plain groundwaters. Thin line indicates the correlation between these elements. Gray histogram represents the distribution of Os concentrations in these groundwaters. Dark gray line indicates the mean strontium content of Bengal groundwater obtained from the large database of BGS-DPHE, (1999). **224**

Figure VIII-10: Osmium residence time in the ocean as a function of the average groundwater osmium content. The groundwater water flux and the Os fluxes to the ocean from other sources are held constant.....**226**

1. Introduction

La compréhension et la quantification des variations climatiques à courtes et grandes échelles de temps constituent un des grands challenges des sciences de la terre. Chamberlin, (1899) fut l'un des premiers à proposer une relation entre la mise en place de chaînes de montagnes et l'établissement de périodes de glaciations, laissant entrevoir des liens entre la tectonique, l'intensité de l'érosion et le climat. Ces liens sont nombreux, complexes et font interagir la totalité des grands réservoirs de notre planète (l'hydrosphère, l'atmosphère, la lithosphère et la biosphère). Tous ces réservoirs et leurs actions sur le climat sont liés par le cycle du carbone. L'une des composantes clés reliant le cycle du carbone et les variations climatiques est la pression partielle en CO₂ atmosphérique (pCO₂). La pCO₂ n'est pas uniquement limitée à son action sur le climat, puisqu'elle participe activement, par la formation d'acide carbonique, à l'altération chimique des roches de la croûte continentale. Cette relation entre variation de pCO₂ d'une part et variation de l'érosion continentale d'autre part, est une relation complexe possédant des effets rétroactifs (Walker et al., 1981 ; Berner et al., 1983). De façon synthétique, l'altération de silicates calciques (eq. 1) ou magnésiens par l'acide carbonique conduit à la soustraction à long terme d'une molécule de CO₂ atmosphérique par la précipitation d'un carbonate au niveau de l'océan. La boucle rétroactive de ce système intervient au niveau de la baisse de l'effet de serre par la diminution de la pCO₂ (causée par la consommation du CO₂ atmosphérique) diminuant l'intensité de l'érosion chimique. L'intensité de l'érosion continentale est donc plus ou moins directement liée à la pCO₂ et par extension au climat.

Equation 1 :



Erosion

Transport

Sédimentation

La composition chimique de l'eau de mer est contrôlée par les apports d'éléments dissous provenant de différentes origines. Les principaux apports proviennent de l'altération du plancher océanique ainsi que des rivières transportant les éléments issus de l'érosion chimique de la croûte continentale. L'étude de l'évolution de la chimie de l'eau de mer (issue de ces différents apports en éléments dissous) se révèle être un outil puissant afin de déterminer les variations passées de l'érosion continentale. Plusieurs traceurs spécifiques ont donc été développés dans cette optique comme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ou Ge/Si. Le plus couramment utilisé est le rapport isotopique du strontium marin. Toutefois, l'établissement des variations du rapport ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os marin à une échelle globale durant le cénozoïque (Pegram et al., 1992), a montré que les isotopes de l'osmium pouvaient aussi être utilisés comme

traceurs de la variation de l'intensité de l'érosion continentale. Le système $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ possède deux similitudes fortes avec le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ qui accroissent leur potentiel de traceurs paléo-océanographiques.

Tout d'abord, quelque soit le système Rb-Sr ou Re-Os, le sens du fractionnement élémentaire entre l'élément père et l'élément fils durant la fusion partielle du manteau est le même. En effet, l'élément père (le rubidium et le rhénium) est préférentiellement enrichi dans les produits de fusion par rapport à l'élément fils (le strontium et l'osmium). La croûte continentale, (produite par la différenciation du manteau) est donc caractérisée par des rapports Rb/Sr et Re/Os élevés comparativement aux valeurs mantelliques. En donnant un âge moyen de 2 Ga pour la croûte continentale supérieure, les décroissances radioactives du ^{87}Rb et ^{187}Re produisent des apports significatifs en ^{87}Sr et en ^{187}Os . Par conséquent, dans les deux systèmes, une signature isotopique plus radiogénique (haut rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) différencie les roches crustales des roches dérivées du manteau. Cette élévation des rapports père/fils dans les produits de fusion partielle pour ces deux systèmes, entraîne donc une adéquation au niveau des sources principales d'osmium et de strontium influençant de la composition isotopique marine.

La seconde similarité d'égale importance est la relative homogénéité des concentrations et des rapports isotopiques en osmium dissous (Sharma et al., 1997 ; Levasseur et al., 1998 ; Woodhouse et al., 1999) ainsi qu'en strontium, dans les océans. Le fait que le strontium et l'osmium sont isotopiquement bien mélangés dans les océans implique que leurs temps de résidence respectifs sont supérieurs au temps de mélange des eaux des océans. Les signatures mesurées pour ces deux éléments dans l'eau de mer témoignent donc des changements globaux de l'intensité de l'érosion des silicates.

Malgré une relative similarité, quelques précieuses différences existent entre les deux systèmes isotopiques soulignant que l'étude d'un nouveau traceur paléo-océanographique n'est pas superflu.

En effet, une des principales faiblesses dans l'étude du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin réside dans le fait que le strontium est fortement influencé par l'érosion des carbonates (possédant des fortes concentrations en strontium et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ significativement moins radiogéniques que la croûte silicatée). Cette forte dépendance à l'érosion des carbonates rend difficile une corrélation directe entre les variations de l'érosion des silicates et l'augmentation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Cette relation directe a été d'autant plus contrastée, suite à l'étude des sources de strontium issue de l'érosion himalayenne. En effet, l'augmentation brutale du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin (pouvant indiquer une augmentation du flux de Sr provenant de l'altération des silicates) coïncidant avec le début de la collision entre les plaques eurasiatique et indienne a poussé de nombreux auteurs à étudier les sources et les flux de strontium d'origine himalayenne. Les résultats révèlent des flux importants de strontium mais l'étude des sources de strontium révèle la présence de carbonates radiogéniques influençant significativement ce flux (Krishnaswami, et al. 1992 ; Blum et Erel, 1995 ; Derry et France-Lanord, 1996 ; Quade et al., 1997 ; Blum et al., 1998 ; Galy et al, 1999). La forte influence du flux de strontium issue de

l'érosion himalayenne sur la composition isotopique de l'eau de mer, associée à des sources radiogéniques carbonatées, démontre les limites et les difficultés de déduire une corrélation directe entre la composition isotopique du strontium marin et l'intensité de l'érosion des silicates.

Une autre faiblesse dans l'utilisation du système Rb/Sr comme traceur des variations des silicates est son temps de résidence. En effet, le strontium possède un temps de résidence dans l'océan de 2.4×10^6 ans ne permettant pas d'enregistrer les variations produites par les cycles Glaciaires-Interglaciaires.

A la différence du strontium, les isotopes de l'osmium ne semblent que très faiblement influencés par les carbonates. De plus, les fortes relations entre l'osmium et les roches riches en matière organique associées à des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ très élevés (Ravizza et Turekian, 1989 ; Ravizza et al., 1991 ; Ravizza et Turekian, 1992) apportent un nouveau lien direct avec la $p\text{CO}_2$. De plus, bien que fortement débattu (voir chapitre 5), le temps de résidence de l'osmium dans les océans semble offrir la possibilité d'étudier les variations de courtes périodes. Au vu de ces spécificités, il apparaît que les isotopes de l'osmium peuvent être un complément puissant dans la compréhension des variations passées de la $p\text{CO}_2$ atmosphérique. Toutefois, avant l'utilisation d'un système isotopique comme traceur paléo-océanographique, il convient de déterminer précisément le comportement de cet élément durant le cycle érosion transport sédimentation ainsi que d'évaluer les principales sources d'osmium dans l'océan.

Au vu de la forte influence de l'érosion himalayenne sur l'augmentation du rapport isotopique du strontium marin, de nombreux auteurs ont émis l'hypothèse d'une source importante d'osmium radiogénique d'origine himalayenne (Pegram et al., 1992, Peucker-Ehrenbrink et al., 1995). Bien que des sources radiogéniques ont été identifiées en Himalaya (Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002), cette hypothèse a été fortement mise en cause suite aux récentes déterminations de faibles concentrations en osmium dissous dans les eaux du Ganges (Levasseur et al., 1999). Ces faibles concentrations impliquent un flux d'osmium himalayen trop faible pour influencer significativement la chimie de l'eau de mer. Néanmoins, de nombreuses interrogations restent en suspens. Aucune source alternative à un apport himalayen n'a été proposée pour expliquer l'augmentation de l'osmium marin observée sur le 15 derniers millions d'années. De plus, malgré l'identification de sources radiogéniques au niveau du Lesser Himalaya, le bilan de l'osmium himalayen est encore mal compris (e.g. Pierson-Wickmann et al., 2000). Malgré une charge en osmium dissous faible provenant du Gange, l'étude des sources d'osmium en Himalaya reste un point important, notamment à cause d'un éventuel apport significatif des eaux souterraines de la plaine du Bengale (Moore, 1997 ; Basu et al., 2001).

Ce travail de thèse avait donc pour objectif d'améliorer notre connaissance au niveau des sources d'osmium himalayennes et de déterminer le flux d'osmium issu de la décharge des eaux souterraines dans l'océan. Dès lors, une large partie de ce travail a été dédiée au développement et la mise en place au CRPG de techniques permettant l'analyse de l'osmium dans les eaux. Les eaux

souterraines pouvant posséder une composition chimique significativement différente des eaux de surface, une méthode analytique adaptée à ce type d'eau s'est révélée nécessaire. Les résultats obtenus lors de cette phase de développement analytique sont présentés dans le chapitre quatre.

La détermination des sources d'osmium d'origine himalayenne ont fait l'objet de deux études réalisées sur les sédiments du bassin de la Kali Gandaki et de la plaine du Gange. En se plaçant à l'échelle d'un bassin himalayen, l'étude du bassin de la Kali Gandaki (présenté dans le chapitre 6) permet de mieux comprendre les diverses sources himalayennes. De plus, la comparaison avec une précédente étude (Pierson-Wickmann et al., 2000) permet de documenter la variabilité de la signature isotopique des apports en fonction des périodes d'échantillonnage. L'étude sur la plaine du Gange permet un raisonnement à grande échelle et présente l'intégration des sources himalayennes, du bouclier indien et des trapps du Deccan. A l'aide de l'analyse de profils en profondeur de matière en suspension, cette étude, présentée dans le chapitre 7, apporte de nouvelles données en osmium et documente la systématique de l'osmium durant le transport sédimentaire. La bonne répartition de nos échantillons de sédiments le long du cours du Gange et les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ nous permettent d'effectuer une première estimation des charges sédimentaires apportées par les différents tributaires himalayens.

Le chapitre 8 porte sur l'étude de isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines de la plaine du Bengale. Dans ce chapitre nous discutons, à partir des résultats obtenus, de l'influence des apports des eaux souterraines sur le bilan océanique et du temps de résidence de l'osmium dans les océans.

2. Généralités

<i>1. Présentation de l'osmium</i>	<i>21</i>
<i>2. Présentation du rhénium</i>	<i>23</i>
<i>3. Le système isotopique Re/Os</i>	<i>24</i>
<i>4. Bref aperçu des applications en géochimie</i>	<i>25</i>
<i>5. Références</i>	<i>27</i>

1. Présentation de l'osmium

L'Osmium (Os) est un métal de transition appartenant aux métaux du groupe du platine (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, figure II-1). Il n'existe pas naturellement à l'état natif, mais est le plus souvent fréquemment trouvé sous forme d'alliage métallique avec l'Iridium (osmiridium, aurosmiridium) ou en plus faible quantité dans le Platine natif. L'Os métal est gris bleuté et brillant, il constitue avec l'iridium l'élément naturel le plus dense sur Terre. Ces deux éléments ont été découverts en même temps, en 1803 par S. Tennant, dans des résidus de dissolution du platine, attaqués par l'eau régale (CRC Handbook of chemistry and physics). Le nom « Osmium » provient du grec *osme* qui signifie odeur, en relation avec la forte odeur de la forme OsO_4 , produite lors de l'oxydation du métal quand ce dernier est finement broyé ou sous forme d'éponge. L'osmium a été utilisé comme filament des premières lampes à incandescence, mais fut remplacé par le Tungstène. Les principales utilisations anthropiques actuelles concernent le domaine de la chimie organique, où il est utilisé comme catalyseur, et le domaine médical (Esser et Turekian, 1993). L' OsO_4 est également utilisé en microscopie électronique pour la localisation de la matière organique (cette dernière réduit l' OsO_4 en OsO_2 qui possède une coloration noire).

																		VIII A																				
1											2																											
1 H 1.008	IIA										2 He 4.00																											
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.8	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.0	10 Ne 20.2																					
11 Na 23.0	12 Mg 24.3											13 Al 27.0	14 Si 28.1	15 P 31.0	16 S 32.1	17 Cl 35.5	18 Ar 39.9																					
		IIIB		IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB			III A	IV A	VA	VIA	VII A																				
19 K 39.1	20 Ca 40.1	21 Sc 45.0	22 Ti 47.9	23 V 50.9	24 Cr 52.0	25 Mn 54.9	26 Fe 55.8	27 Co 58.9	28 Ni 58.7	29 Cu 63.5	30 Zn 65.4	31 Ga 69.7	32 Ge 72.6	33 As 74.9	34 Se 79.0	35 Br 79.9	36 Kr 83.8																					
37 Rb 85.5	38 Sr 87.6	39 Y 88.9	40 Zr 91.2	41 Nb 92.9	42 Mo 95.9	43 Tc (99)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3																					
55 Cs 132.9	56 Ba 137.9	57 * La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210	85 At (210)	86 Rn (222)																					
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 ** Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (272)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 UUb (285)	113 UUt (284)	114 UUq (289)	115 UUu (288)	116 UUh (292)	117 UUs (292)	118 UUo (292)																					
																		III A																				
																		57 *	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
																		138.9	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97						
																		89 **	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						
																		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
																		(227)	232.04	231.03	238.03	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)						

Figure II-1:

Place de l'osmium et du rhénium dans la classification périodique de Medeleiv

L'Os possède des états d'oxydation allant de 0 à +8, sa plus haute forme d'oxydation étant le tétraoxyde d'osmium (OsO_4), espèce hautement toxique, soluble et volatile à basse température (son point de fusion est estimé à 30°C et d'ébullition à $\sim 130^\circ\text{C}$). Dans la nature, l'osmium est le plus souvent rencontré sous les états d'oxydation 0, +3 et +4 (Morgan, 1997a). Il forme divers complexes binaires avec les halogènes (Cl, F, I, Br voir Table II-1) ; de plus, compte-tenu de ses propriétés chalophiles, il est également retrouvé dans des sulfures, des séléniures et des tellures. L'osmium dispose également de propriétés sidérophiles et organophiles à l'origine de sa présence dans des roches mantelliques, des oxydes de fer et de manganèse lacustres et abyssaux, ainsi que dans des roches riches en matière organique (sous forme de complexes organométalliques).

La chimie aqueuse de l'osmium est très mal connue, en raison de ses faibles teneurs dans les eaux naturelles. En milieu aqueux, l'osmium forme des hydroxydes (Brookins, 1987) dont les différentes espèces se répartissent suivant les conditions redox et le pH du milieu (Figure II-2) ; notons que l'osmium n'existe pas sous forme cationique en solution. D'autres espèces anioniques sont suspectées, notamment en association avec les halogènes (Yamashita et al., 2007) ;

toutefois les faibles teneurs dans les matériaux terrestres ne permettent pas de connaître précisément sa spéciation. L'osmium est faiblement attaqué en milieu acide et est insoluble à l' HCl , en outre, son oxydation sous la forme OsO_4 le rend modérément soluble à l' HNO_3 .

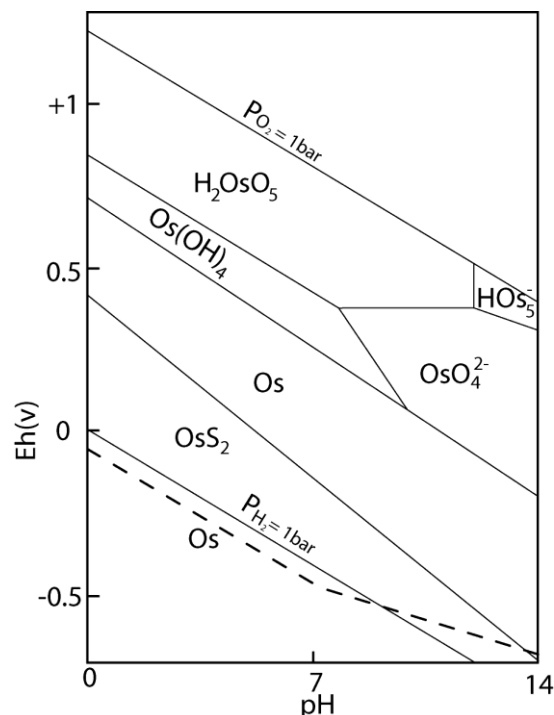


Figure II-2:

Diagramme Eh-pH du système Os-H-O-S
(d'après Brookins, 1987)

Table II-1 :

Principaux composés binaires de l'Os (Earnshaw et Greenwood, 1997)

Etat d'oxydation	Oxydes	Fluorures	Chlorures	Bromures	Iodures
+8	OsO_4				
+7		OsF_7			
+6		OsF_6			
+5		OsF_5	OsCl_5		
+4	OsO_2	OsF_4	OsCl_4	OsBr_4	
+3			OsCl_3		OsI_3
+2					OsI_2
+1					OsI
0					

2. Présentation du rhénium

Comme l'osmium, le rhénium fait partie des métaux de transition. Il a été découvert plus tardivement, en 1925, par W. Noddarck, I. Tacke-Noddarck et O. Berg qui ont réussi à isoler et à détecter cet élément dans plusieurs minéraux (gadolinite, molybdénite, colombite et dans du platine). Il a également été découvert en parallèle par F. H. Loring et J. F. G. Druce. Cet élément est composé de deux isotopes le ^{185}Re et le ^{187}Re , dont les abondances respectives sont 37.40% et 62.60% (Gramlich et al., 1973). Il possède un rayon atomique de 1.28 Å et un rayon ionique de 0.56 Å, ces rayons sont très proches des caractéristiques du Molybdène (respectivement de 1.30 et 0.58 Å). Ces natures semblables induisent de nombreuses similitudes dans le comportement de ces éléments ; notons d'ailleurs que la molybdénite est le minéral naturel disposant de l'une des plus fortes concentrations en rhénium (jusqu'à 0.2%), à l'exception de la rheniite ReS_2 contenant ~74% de Re (récemment découverte par Korzhinsky et al., 1994). L'extraction du rhénium à partir de molybdénites est toujours utilisée à des fins commerciales. Bien que cet élément soit très réfractaire et résistant à la corrosion, son application industrielle reste limitée à cause des coups élevés de production liés à sa très faible abondance. Ses principales utilisations concernent le domaine de la chimie organique : comme catalyseur métallique Pt/Re, pour la fabrication de carburant sans plomb, ainsi que dans la fabrication d'alliages, pour la technologie de pointe (aviation, spectrométrie).

Le Rhénium possède des états d'oxydation allant de -1 à +7, avec une prédominance naturelle pour les formes +4 et +7 (Morgan, 1997b). Comme l'osmium il se peut se présenter sous forme de composés divers, préférentiellement en association avec l'oxygène, le soufre, le chlore, fluor et le brome. En milieu aqueux, le rhénium peut être retrouvé sous sa forme cationique Re^{3+} , sous la forme d'oxyde ReO_4^- ou encore sous la forme de complexe hydroxylé. Bien que très faiblement altérable, il peut, s'il est soumis à des conditions de fortes températures et en présence d'oxygène, adopter sa forme volatil (Re_2O_7 possédant un point d'ébullition à 270°C). Enfin, finement broyé, il peut également être attaqué par l'acide nitrique (passage sous sa forme Re_2O_7), alors qu'il est insoluble à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique. La différence notable entre les températures d'ébullition des formes oxydées du rhénium (270°C) et de l'osmium (130°C) est exploitée pour séparer ces deux éléments, via des purifications par distillation.

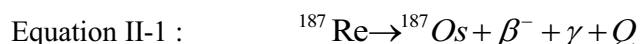
3. Le système isotopique Re/Os

La composition isotopique de l'osmium a été déterminée par Nier, 1937 et est présentée dans la Figure II-3. Il existe 7 isotopes naturels, tous considérés comme stables (le ^{184}Os et ^{186}Os sont radioactifs mais ont des demi-vies extrêmement longues) : ^{184}Os (0.02%), ^{186}Os (1.58%), ^{187}Os (1.6%), le ^{188}Os (13.3%), le ^{189}Os (16.1%), le ^{190}Os (26.4%) et le ^{192}Os (41.0%). L' ^{186}Os et l' ^{187}Os correspondent aux produits de désintégration radioactive respective du ^{190}Pt et du ^{187}Re . Notons que le ^{190}Pt décroît par désintégration α , avec une demi-vie de ~ 648 Ga (Walker et al., 1997).

Les faibles abondances de l'isotope père, ^{190}Pt et du ^{186}Os (Figure II-3) ainsi que la très lente décroissance rendent difficile

l'utilisation du couple $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$ pour l'étude d'échantillons terrestres, limitant jusqu'à récemment son emploi. Les applications principales de ce couple sont liées à la cosmo-chimie ainsi que la recherche d'interactions éventuelles entre le noyau et le manteau (Walker et al., 1997 ; Brandon et al., 2006)

La radioactivité naturelle de l'isotope ^{187}Re (par décroissance β^-) a été découverte et mise en évidence par (Naldrett et Libby, 1948). Cette décroissance donne naissance à ^{187}Os (équation II-1) :



La décroissance du ^{187}Re augmente le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ au cours du temps, en fonction du rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de la roche considérée.

Les très faibles quantités d'énergies, émises par les particules β issues de cette décroissance (2.65 KeV, contre 275KeV pour la décroissance du ^{87}Rb en ^{87}Sr , Dickin, 1995) n'ont pas permis une détermination directe précise de la constante de désintégration, par les méthodes de comptage. Cette constante a donc été déterminée, d'une part, en analysant des roches préalablement datées (Herr et al., 1961, Hirt et al., 1963, Luck et Allègre, 1982) et d'autre part via la datation de météorites (Luck et al., 1980, Luck et Allègre, 1983). Les dernières révisions de la constante de désintégration du ^{187}Re (Smoliar et al., 1996, Shen et Papanastassiou, 1996) fournissent le résultat suivant : $\lambda = 1.666 \times 10^{-11} \text{ an}^{-1}$, soit une demi-vie de de 41.6 Ga.

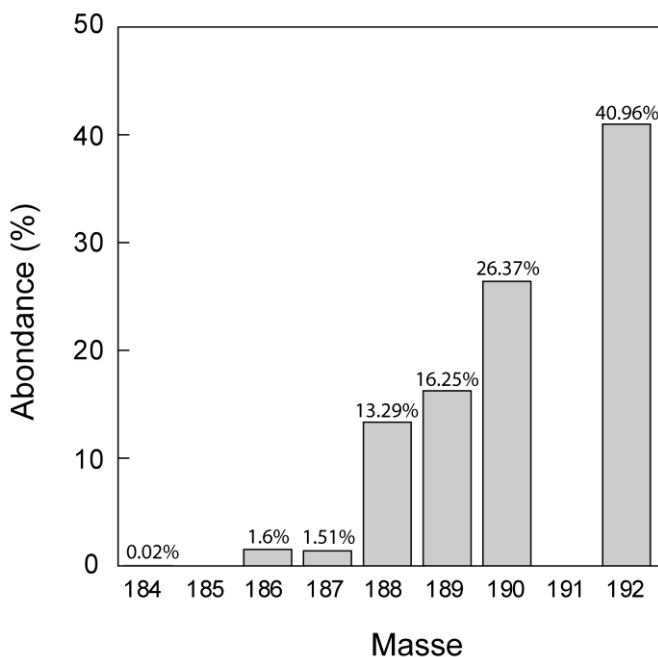


Figure II-3:
Abondances relatives des isotopes de l'osmium
(d'après Nier, 1937)

4. Bref aperçu des applications en géochimie

Une grande partie des applications géochimiques du système $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ repose sur les propriétés chalcophiles et sidérophiles du rhénium et de l'osmium (affinités pour le fer et les phases sulfurées). Ces propriétés sont propres à ce système et diffèrent donc fortement des autres systèmes isotopiques comme $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ ou $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ composés d'éléments lithophiles (concentrés dans les roches silicatées).

Les propriétés sidérophiles conduisent à des fortes concentrations dans les roches riches en fer. De ce fait, et par la longue demi-vie du ^{187}Re , le système Re/Os est utilisé en cosmochimie et permet, notamment, la datation des météorites.

Les propriétés chalcophiles apportent des informations importantes dans les études de gisements métallifères et de métaux précieux, comme les datations des minéralisations à partir de l'analyse de sulfure associé, ou le traçage des sources associées à ces minéralisations (grâce au fort contraste isotopique entre le manteau et la croûte continentale).

Une autre propriété notable du système Re/Os est la différence de compatibilité entre l'élément père et l'élément fils. En effet l'osmium est compatible alors que le rhénium est modérément incompatible lors de la fusion partielle du manteau, de ce fait, l'osmium a tendance à rester dans le résidu de fusion tandis que le rhénium se concentre dans le liquide magmatique. Grâce aux comportements différents entre l'élément père et l'élément fils durant les processus de fusion partielle du manteau, le système $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ apporte des applications nouvelles dans les domaines de la datation et du traçage des sources. Une des applications principales qui en découle est le traçage des processus de contamination mantellique ou crustale.

Une autre des applications propres au système Re/Os est dérivée des propriétés organophiles de ces deux éléments. Le rhénium étant plus organophile que l'osmium, des rapports fortement élevés $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ sont reportés dans les roches riches en matière organique (Ravizza et Turekian, 1989). Le fractionnement élevé entre l'élément père et l'élément fils conduit à la création de rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ fortement radiogénique sur une très courte période de temps permettant la datation de ces objets. Les applications sont nombreuses allant de la datation de la migration de la matière organique ou de la formation de réservoirs pétroliers jusqu'à la reconstitution du rapport isotopique de l'eau de mer (en considérant le rapport initial donné par le diagramme isochrone).

Enfin par les larges variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ rencontrées entre la croûte continentale et les roches dérivées du manteau, l'osmium est un complément précieux aux isotopes du strontium dans la reconstruction des variations passées du taux d'érosion continentale. L'osmium présente l'avantage d'être très faiblement influencé par l'érosion des carbonates mais fortement influencé par l'érosion des roches riches en matière organique. La combinaison de ces deux facteurs pourrait apporter des informations précieuses sur les variations du taux de CO_2 atmosphérique. De

plus, bien que mal contraint, le temps de résidence de l'osmium est très nettement inférieur au temps de résidence du strontium. Certaines études (Oxburgh, 1998, Williams et Turekian, 1999, Oxburgh et al., 2007) montrent l'enregistrement par les isotopes de l'osmium des variations glaciaires-interglaciaires laissant envisager la possibilité d'une étude de l'érosion continentale à haute résolution.

5. Références

- Brandon A.D., Walker R.J. and Puchtel I.S. (2006) Platinum-Os isotope evolution of the Earth's mantle: constraints from chondrites and Os-rich alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2093-2103.
- Brookins, D. G. (1987). Platinoid element Eh-pH diagrams (25 [degree sign]C, 1 bar) in the systems M---O---H---S with geochemical applications. *Chemical Geology*. **64**, 17-24.
- Dickin, A. P. (1995). Radiogenic Isotope Geology. *Cambridge University Press*. 472 p.
- Earnshaw, A. and Greenwood, N. (1997). Iron, Ruthenium and Osmium, *Chemistry of the elements*, second edition, Butterworth-Heinemann, pp. 1070-1112.
- Esser, B. K. and Turekian, K. K. (1993). Anthropogenic osmium in coastal deposits. *Environmental Sci. Technol.* **27**, 2719-2724.
- Gramlich, J. W., Murphy, T. J., Garner, E. L. and Shileds, W. R. (1973). absolute isotopic abundance ratio and atomic weight of a reference sample of rhenium. *Journal of research national bureau of stantards* **77A**, 691-698.
- Herr, W., Hoffmeister, W., Hirt, B., Geiss, J. and Houtermans, F. G. (1961). Versuch zur datierung von eisenmeteoriten nach der rhenium-osmium-methode. *ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG PART A-ASTROPHYSIK PHYSIK UND PHYSIKALISCHE CHEMIE* **16a**, 1053-1058.
- Hirt, B., Tilton, G. R., Herr, W. and Hoffmeister, W. (1963). The half-life of ¹⁸⁷Re in Goldberg, J. G. a. E. D. (Ed), *Earth Science and Meteoritics*, North-Holland, pp. 273-280.
- Korzinsky, M. A., Tkachenko, S. I., Shmulovich, K. I., Taran, Y. A. and Steinberg, G. S. (1994). Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano. *Nature* **369**, 51-52.
- Luck, J.-M., Birck, J.-L. and Allegre, C.-J. (1980). ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature* **283**, 256-259.
- Luck, J. M. and Allegre, C. J. (1982). The study of molybdenites through the ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os chronometer. *Earth and Planetary Science Letters* **61**, 291-296.
- Luck, J.-M. and Allegre, C. J. (1983). ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences. *Nature* **302**, 130-132.
- Nalder, S. N. and Libby, W. F. (1948). Natural Radioactivity of Rhenium. *Physical Review* **73**, 487-493.
- Nier, A. O. (1937). The Isotopic Constitution of Osmium. *Physical Review* **52**, 885 LP - 885.
- Oxburgh, R. (1998). Variations in the osmium isotope composition of sea water over the past 200,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* **159**, 183-191.
- Oxburgh, R., Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. and Hemming, S. (2007). Climate-correlated variations in seawater ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os over the past 200,000 yr: Evidence from the Cariaco Basin, Venezuela. *Earth and Planetary Science Letters* **263**, 246-258.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1989). Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3257-3262.

Shen, J. J., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1996). Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2887-2900.

Smoliar, M. J., Walker, R. J. and Morgan, J. W. (1996). Re-Os ages of group IIA, IIIA, IVA, and IVB iron meteorites. *Science* **271**, 1099-1102.

Walker R.J., Morgan J.W., Beary E., Smoliar M.I., Czamanske G.K. and Horan M.F. (1997) Applications of the ^{190}Pt - ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4799-4808.

Williams, G. A. and Turekian, K. K. (2004). The glacial-interglacial variation of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara Basin. *Earth and Planetary Science Letters* **228**, 379-389.

Yamashita, Y., Takahashi, Y., Haba, H., Enomoto, S. and Shimizu, H. (2007). Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3458-3475.

3. Techniques Analytiques

1. Introduction **31**

2. Historique **32**

2.1. Digestion	32
2.2. Extractions	34
2.2.1. L'extraction de l'Osmium	34
2.2.2. L'extraction du Rhénium	35
2.3. Spectrométrie de masse	36

3. Description de la méthode **37**

3.1. Purification des Réactifs	38
3.2. Dilution isotopique	38
3.3. Procédure de chargement dans le Carius tube	41
3.4. Digestion de l'échantillon et ouverture du tube	41
3.5. Purifications du Rhénium et de l' Osmium	42
3.5.1. Purification de l' Osmium	42
3.5.1.1. Extraction liquide-liquide	42
3.5.1.2. Microdistillation	42
3.5.2. Purification du Rhénium	43
3.6. Spectrométrie de masse	44
3.6.1. Analyse de l'osmium	44
3.6.1.1. Dépôts d'Os sur filaments	44
3.6.1.2. NTIMS	45
3.6.1.2.1. Standards d'osmium	46
3.6.2. Analyse du Rhénium par ICP-MS	47
3.6.3. Corrections	48

<i>3.6.3.1. Interférences de masses</i>	<i>48</i>
<i>3.6.3.2. Contribution du spike</i>	<i>50</i>
<i>3.6.3.3. Contribution du blanc</i>	<i>50</i>

4. Autres méthodes utilisées ***51***

<i>4.1. Procédure de lessivage</i>	<i>51</i>
<i>4.2. Analyses Sr-Nd</i>	<i>52</i>

5. Références ***53***

1. Introduction :

Initialement réservé aux études portant sur le manteau et les météorites (Allègre et Luck, 1980 ; Luck et al., 1980 ; Luck et Allègre, 1983), l'utilisation du système isotopique Rhénium-Osmium s'est, depuis une vingtaine d'années, étendue à l'étude des processus de surface.

Ces nouvelles applications ont été possibles grâce à l'effort porté sur le développement de nouvelles méthodes analytiques, tant au niveau de la séparation chimique (Luck, 1982 ; Shirey et Walker, 1995 ; Birck et al., 1997 ; Levasseur et al., 1998 ; Hassler et al., 2000) qu'au niveau spectrométrique (Creaser et al., 1991 ; Volkening et al., 1991). Les difficultés à analyser l'osmium reposent principalement sur les points suivants :

- Les concentrations extrêmement faibles rencontrées dans les roches de la croûte continentale, de l'ordre de 30 à 50 ppt pour l'Os (Esser and Turekian, 1993 ; Peucker-Ehrenbrink and Jahn 2001) et dans les eaux, d'environ 10 pg/kg pour les eaux de rivière et l'eau de mer (Levasseur et al., 1998 ; Levasseur et al., 1999a ; Sharma et al., 1997 ; Sharma et Wasserburg, 1997 ; Woodhouse et al., 2000), nécessitent, en toute rigueur, l'obtention de blancs de chimie totale très faibles.
- L'osmium présente une certaine résistance à la dissolution et est volatil sous sa plus haute forme d'oxydation, provoquant des difficultés dans les étapes de digestion et d'extraction.
- À cause des nombreux états d'oxydation de l'osmium, l'équilibration entre traceur isotopique et échantillon est difficile, pouvant engendrer des biais dans l'estimation de la concentration.
- L'osmium possède un fort potentiel d'ionisation, ce qui induit un rendement de formation d'ions Os^+ extrêmement faible par thermo-ionisation.

Les développements techniques de ces vingt dernières années ont permis l'analyse de très faibles quantités d'osmium (jusqu'à des quantités inférieures au pg (Levasseur et al., 1998 ; Levasseur et al., 1999) et donc l'application à de nouveaux types d'échantillons (sédiments et lessivages, Pegram et al., 1994), carbonates (Levasseur et al., 1999b), séparations minéralogiques (Peucker-Ehrenbrink et Blum, 1996 ; Gannoun et al., 2004), eau de mer (Levasseur et al., 1998 ; Sharma et al., 1997 ; Woodhouse et al., 1999) et eaux de rivières (Levasseur et al., 1999a ; Sharma et Wasserburg, 1997).

Dans le cadre de cette étude, diverses techniques ont été employées, afin d'analyser, d'une part la composition isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et d'autre part les teneurs en Os et en Re au niveau d'échantillons de roches et de sédiments himalayens et d'eaux souterraines en provenance de la plaine du Bengale. Une attention particulière a été portée sur les techniques de séparation, de purification et

d'analyse, ainsi que sur l'expérimentation et le développement de nouvelles méthodes de séparation et d'analyse.

Le présent chapitre décrit en détails les différentes techniques employées dans le cadre de cette étude et les caractéristiques essentielles de la chimie du système isotopique Re-Os. Le travail de développement analytique nécessaire en vue de l'analyse d'échantillons d'eaux souterraines du Bangladesh, est présenté sous forme d'article soumis à la revue *Chemical Geology* dans le chapitre 4.

2. Historique

2.1. Digestion

Lors des travaux de développement analytique de ses vingt dernières années, une attention particulière a été portée aux techniques de digestion des échantillons et de mise en solution de l'osmium. De ce fait, de nombreuses techniques ont été publiées, chacune étant adaptée à l'attaque d'échantillons de nature différente. Une synthèse exhaustive des diverses méthodes publiées présentant les avantages et les inconvénients de chacune d'elles a été réalisée par Reisberg et Meisel, (2002) ; cette synthèse est reprise dans la Table III-1. Le point essentiel à retenir est que l'osmium est certainement concentré dans des phases traces et ultra traces comme des sulfures et des alliages métalliques. Les techniques conventionnelles de digestion de phases silicatées, notamment la dissolution en acide fluorhydrique, ne sont donc pas bien réellement adaptées à l'analyse de l'osmium et d'autres platinoïdes.

La technique de digestion employée dans le cadre de notre étude a été initialement développée par Carius, (1865). Elle repose sur une attaque de l'échantillon dans un tube en verre préalablement scellé, permettant une digestion acide à température élevée (~240°C) et à haute pression. Cette technique a été plus récemment adaptée pour l'analyse du Re et de l'Os par Shirey et Walker, (1995) et avait préalablement été utilisée par le NIST (National Institute of Standards and Technology) pour l'analyse des éléments du groupe du platine (Gordon, 1943 ; Wichers et al., 1944, Gordon et al., 1944) et l'analyse isotopique du soufre dans les métaux (Paulsen et Kelly, 1984). Dans le cadre de leurs travaux de développement Shirey et Walker, (1995) ont mis en évidence qu'une digestion conventionnelle, par attaque d'un échantillon dans un tube en téflon (méthode développée par Walker, 1988), pouvait induire des biais dans l'estimation des concentrations en Os au niveau de certaines roches (erreur de 3 à 400 % pour des échantillons de roches volcaniques, Shirley et Walker, 1995).

Ainsi, bien qu'incomplète (au niveau des roches silicatées et ultrabasiques), la digestion par Carius tube mobiliserait plus d'Osmium qu'une dissolution conventionnelle. De plus, grâce à l'utilisation combinée d'acides oxydants et de températures élevées, tout l'osmium présent dans le tube

est amené à l'état d'oxydation et conduirait donc à une meilleure équilibration entre échantillon et traceur isotopique.

Table III-1 :
Comparaison des principales technique de digestion

Technique de digestion	Avantages	Inconvénients
Dissolution en milieu acide réducteur (HBr, HCl-ethanol) Walker, (1988), Birck et al., (1997)	- Faible perte d'OsO ₄ - Blancs pouvant être très faibles	Mise en solution de l'osmium incomplète et pouvant sérieusement affecter l'estimation de la concentration suivant les roches analysées (péridotite)
Fusion alcaline Morgan et Walker, (1989)	- Digestion complète	- Blancs de Re et d'Os pouvant être importants avec une forte dépendance des lots de réactifs utilisés - Problème d'équilibration entre spike et échantillon
NiS fire assay Hoffman et al., (1978), Ravizza et Pyle, (1997)	- Digestion complète ou partiellement complète	- Produit généralement des résultats peu reproductibles pour le rhénium - Blancs potentiellement élevés et dépendants des réactifs - Perte possible d'osmium volatile
Tubes de Carius Shirey et Walker, (1995), Shen et al., (1996)	- Digestion partiellement complète des phases contenant de l'osmium - Blancs faibles	- Problèmes de digestion avec quelques phases réfractaires - Manipulations pouvant être dangereuses
HPA-S Meisel et al., (2000)	- Digestion complète ou plus complète que par tubes de Carius - Blancs faibles	- Appareillage coûteux nécessaire - Quantité d'échantillon limitée à ~2 g

Les dimensions du tube de Carius (Fig III-1a) ont très peu évolué depuis les années 1940 : elles sont adaptées pour accueillir une quantité d'échantillon pouvant varier de quelques centaines de milligrammes à quelques grammes. En outre, l'augmentation de pression et de température au sein du tube lors de la digestion engendre des risques d'explosion, c'est pourquoi, lors de la phase de chauffage, les tubes de Carius sont enfermés dans des tubes en acier (Fig III-1b). Notons qu'afin de limiter les risques de surpression en cas d'explosion, le volume interne des tubes en acier représente au moins le double du volume externe des tubes de Carius ; le système de fermeture en acier est également muni d'un extracteur relié à un béccher en Téflon. Enfin, la phase de chauffage des tubes de Carius est réalisée sous hotte aspirante, afin de prévenir les risques de brûlure par les vapeurs acides.

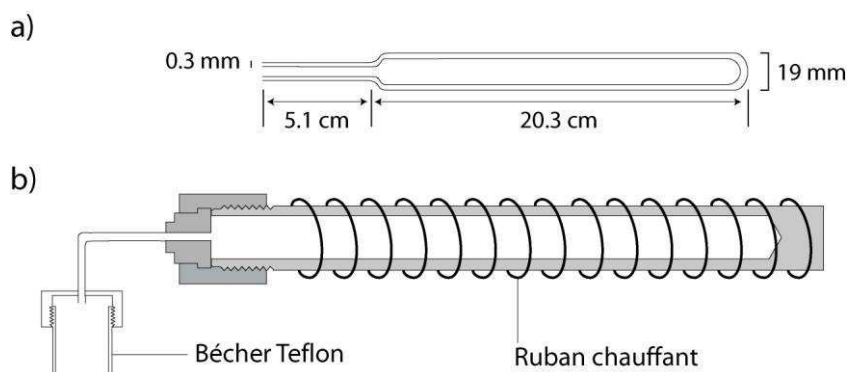


Figure III-1:

- a) schéma et dimensions des Carius tubes utilisés.
 b) Représentation schématique des fours utilisés lors du chauffage des Carius tubes

2.2. Extractions

2.2.1. L'extraction de l'Osmium

Compte-tenu de l'interférence de masse directe existante entre l'Osmium et le Rhénium, toute analyse du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ne peut être réalisée qu'après séparation préalable du Rhénium et de l'Osmium.

Les différentes méthodes qui ont été développées, afin de purifier l'osmium et de le séparer efficacement du Rhénium, reposent sur deux principes différents :

- (1) la distillation,
- (2) l'extraction liquide-liquide.

Les méthodes de distillation et d'extraction liquide-liquide, bien que différentes en pratique, exigent toutes deux que l'osmium soit mis sous sa plus haute forme d'oxydation (OsO_4). Sous cette forme, l'osmium est volatil, permettant sa séparation par distillation, mais il possède également une forte affinité pour le brome et les composés organiques offrant la possibilité d'une séparation par extraction liquide-liquide.

(1) Méthode de purification de l'Osmium par distillation :

Première des deux méthodes à avoir été développée, la distillation repose entièrement sur la plus faible température de volatilité de l'osmium par rapport aux autres éléments. En pratique, l'échantillon préalablement digéré et oxydé (ou oxydé dans le distillateur par l'ajout d'un oxydant, cf., Luck, 1982 ; Walker, 1988) est placé dans un distillateur en pirox et chauffé à 110°C environ. Cette température permet la volatilisation de l'Os qui est condensé dans un « piège froid », contenant un mélange de HCl-éthanol (Walker, 1988) ou de l'HBr (Luck, 1982).

Shirey et Walker, (1995) ont montré que cette technique possède un rendement correct (~80%), et que la séparation entre le Re et l'Os est tout à fait satisfaisante. En revanche, la nécessité d'utiliser un distillateur en verre, ainsi qu'une grande quantité de réactif, peut être à l'origine de blancs médiocres, tant au niveau de l'osmium que du rhénium. De plus, le lavage du distillateur entre chaque échantillon limite l'application de cette méthode pour l'analyse d'une grande quantité d'échantillon.

Compte-tenu des difficultés issues de la méthode de distillation, principalement liées à la maîtrise des blancs de Re et d'Os combinées à l'importance du nombre d'échantillons, notre choix pour cette étude s'est porté sur la méthode d'extraction liquide-liquide.

(2) Méthode de purification de l'Osmium par extraction liquide-liquide :

Les méthodes d'extraction liquide-liquide exploitent les fortes affinités du tétraoxyde d'osmium (OsO_4) pour les composés bromés (Br_2 , Birck et al., 1997) ou organiques (CHCl_3 , CCl_4 Cohen and Waters, 1996 ; Shen et al., 1996). En effet, l'osmium préalablement oxydé sous sa plus haute forme d'oxydation va être piégé dans un composé non-miscible, alors que les autres éléments vont rester dans le liquide résiduel.

Cette technique d'extraction liquide-liquide correspond à la méthode décrite par Birck et al., (1997). Cette méthode présente l'avantage d'obtenir de bons rendements d'extraction avec des blancs faibles et reproductibles. En outre, une étape de purification supplémentaire a été rajoutée, suite à l'extraction de l'osmium. Cette étape, développée par Roy-Barman (Roy-Barman, 1993) durant ses travaux de thèse, consiste en une micro-distillation dans un bécher Téflon, permettant l'élimination des traces d'éléments pouvant interférer durant l'analyse spectrométrique.

2.2.2. L'extraction du Rhénium

L'extraction du rhénium peut être réalisée par deux principales méthodes : la première consiste en une extraction par des solvants organiques (Walker, 1988 ; Birck et al., 1997) et la seconde en une extraction par chromatographie en phase liquide (Morgan et Walker, 1989). L'instabilité et la dangerosité de certains réactifs, ainsi que les faibles rendements obtenus lors des extractions par solvants organiques ont conduit à une généralisation de la méthode chromatographique. Cette technique d'extraction repose sur la forte affinité du ReO_4^- pour la résine échangeuse d'ions BioRad AGIX8. En effet, le rhénium est totalement retenu dans la colonne en milieu acide de molarité faible ou modérée, entraînant l'élution des éléments pouvant interférer lors de la mesure. A contrario, le rhénium est relargué lorsque la colonne est conditionnée en milieu acide fort.

2.3. Spectrométrie de masse

Le comportement fortement réfractaire combiné au potentiel d'ionisation élevé (8.7eV) de l'osmium rendent quasiment impossible l'émission d'ion Os^+ et donc son analyse par thermo-ionisation, c'est pourquoi de nombreuses techniques spectrométriques ont été développées afin de pallier à ce problème (Figure III-2). Les premières études isotopiques de l'osmium ont été réalisées à l'aide de spectromètres de masse à source gazeuse (Nier, 1937 ; Herr et al., 1961). La détermination des différentes abondances isotopiques de l'osmium, réalisée par Nier (Nier, 1937) sur plusieurs microgrammes d' OsO_4 est d'ailleurs toujours d'actualité, comme le met en évidence le Table III-2, et présente des incertitudes comparables à celles obtenues actuellement.

Une avancée importante a été réalisée dans le début de année 80 : deux techniques d'analyses différentes (SIMS, Luck, 1982 et RIMS, Walker and Fassett, 1986) ont été développées en parallèle et ont permis de réduire à l'ordre du nanogramme la quantité nécessaire pour une analyse isotopique d'Os. Il a de ce fait été possible d'analyser une large gamme d'échantillons de différentes natures.

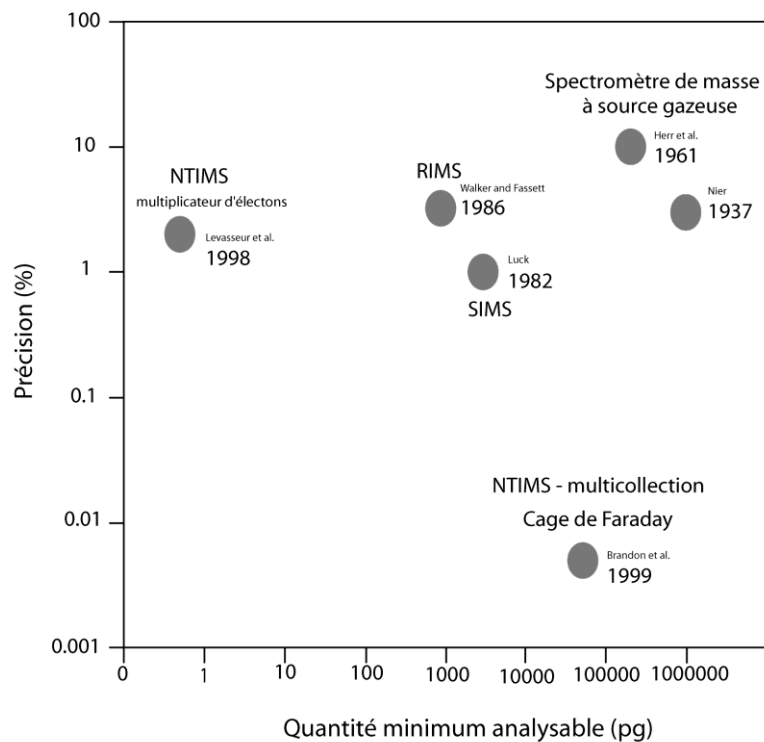
Les premières études réalisées sur la base de ces deux techniques ont permis d'établir l'évolution du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du manteau et la systématique des isotopes de l'osmium dans les météorites (Allègre et Luck, 1980 ; Luck et al., 1980 ; Luck et Allègre, 1983, 1984 ; Morgan and Walker, 1989 ; Walker et al., 1988, 1989, 1991). Plus récemment, la technique SIMS a été utilisée pour l'analyse des sédiments marins et de rivières (Esser et Turekian, 1988, 1993 ; Ravizza et Turekian, 1989, 1992) à l'origine des premières estimations de la composition isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte continentale terrestre (Esser et Turekian, 1993).

Une deuxième avancée majeure a été apportée par deux études (Creaser et al., 1991 ; Völkening et al. 1991) publiées en 1991, démontrant les possibilités d'analyse des oxydes d'osmium et de rhénium par la technique NTIMS (Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry). Ces études reposent sur les propriétés de certains métaux disposant d'un faible rendement de formation d'ions positifs (Os^+), mais pouvant produire des espèces d'oxydes négativement chargés OsO_3^- (Heumann, 1988). Les rendements d'ionisation d'oxydes négatifs de Re et d'Os sont très élevés (de 10-25%) via la technique NTIMS, comparativement aux rendements obtenus par RIMS ou par SIMS (0.001 à 0.01%). Ces rendements d'ionisation par NTIMS ont donc permis d'abaisser les quantités d'Os nécessaire, par un facteur $\sim 10\,000$, pour une analyse isotopique (Figure III-2).

Table III-2 :
Composition isotopique de l'Osmium
(Nier, 1937)

Masse atomique	Abondance isotopique
184	0.018 ± 0.002
186	1.59 ± 0.05
187	$(1.64 \pm 0.05)^*$
188	13.27 ± 0.12
189	16.14 ± 0.14
190	26.38 ± 0.20
192	40.96 ± 0.14

*contribution radiogénique probable

**Figure III-2:**

Graphique montrant la diminution des quantités minimales d'Os nécessaires pour une analyse isotopique

Le développement et la démocratisation de la technique NTIMS ont rendu les précédentes techniques obsolètes et ont permis la mesure précise d'une large gamme d'échantillons terrestres et extraterrestres. Cette technique a notamment permis d'établir un bilan de masse océanique pour l'Os, via l'analyse de la phase dissoute des rivières et de l'eau de mer (Levasseur et al., 1998, 1999), et de développer le système $^{190}\text{Pt}/^{186}\text{Os}$ par les premières mesures haute précision du rapport $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (Walker et al., 1997 ; Brandon et al., 1999).

3. Description de la méthode

Bien que très proche de celles précédemment décrites, la méthode utilisée au cours de notre étude diffère sur quelques points décrits ci-après.

La méthode utilisée au CRPG pour l'analyse des isotopes de l'osmium et du rhénium est basée sur une digestion par tubes de Carius (Shirey et Walker, 1995). L'osmium et le rhénium sont ensuite purifiés sur cette même attaque respectivement par la méthode d'extraction liquide-liquide, développée par (Birck et al., 1997) et par chromatographie phase liquide (Morgan et Walker, 1989).

La description précise de chaque étape est détaillée dans les paragraphes suivants qui sont illustrés par un schéma récapitulatif (Figure III-3) de la succession des étapes analytiques adoptées dans le cadre de ce travail.

3.1. Purification des Réactifs

La plupart des réactifs trouvés dans le commerce possèdent généralement des concentrations en osmium et rhénium trop importantes pour être utilisés dans la préparation des échantillons, sans purification préalable. C'est pourquoi, plusieurs lots de réactifs ont été préalablement testés et la majeure partie d'entre eux ont été purifiés avant d'être utilisés, à l'exception de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène (utilisés en très faible quantité dans la chimie des eaux), ainsi que du mélange $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{H}_2\text{SO}_4$ (utilisé lors de la micro-distillation). Notons que les puretés indiquées ne sont pas synonymes de blancs d'osmium et de rhénium faibles ; pour certains réactifs une anti-corrélation entre le prix et la quantité des blancs d'osmium a même été observée.

L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont bi-distillés au CRPG dans un distillateur en quartz. Cette distillation servirait à diminuer les blancs en Re. En revanche, pour l'acide nitrique, la distillation pourrait légèrement augmenter les blancs en Os. En effet, dans cet acide, l'Os se trouve dans sa forme la plus oxydée (OsO_4), qui est volatile à faible température et pourrait donc se concentrer dans la fraction distillée. Notons que des tests de purification de l'acide nitrique et du Cr^{VI} , par bullage d'air filtré ou d' O_2 pur, ont été réalisés afin de mobiliser l' OsO_4 , comme indiqué dans la procédure de distillation, mais ces tests de purification en l'état n'ont pas donné de résultats concluants.

L'HBr et le brome liquide ont été, quant à eux, purifiés par une double distillation dans un distillateur en téflon. L'osmium possède des fortes affinités pour ces deux réactifs, et a donc tendance à rester naturellement dans la partie non distillée, permettant d'obtenir des réactifs relativement propres. Concernant le brome liquide (très volatil), une faible quantité d'HBr bi-distillé est ajoutée afin de favoriser l'emprisonnement de l'osmium (l'HBr ayant pour rôle de réduire la plus grande quantité de l'osmium sous sa forme OsBr_6^{2-} afin d'éviter sa migration vers le distillat).

3.2. Dilution isotopique

Les concentrations mesurées en osmium et rhénium dans les sédiments et les eaux étant très faibles, le principe de dilution isotopique a été appliqué afin de déterminer les concentrations de ces deux éléments dans les sédiments. Lors de la dissolution des échantillons, des traceurs isotopiques d'osmium et de rhénium (Spike) sont ajoutés.

Ces traceurs constituent une solution artificiellement enrichie en un isotope (^{190}Os et ^{185}Re respectivement pour l'osmium et le rhénium), disposant donc d'une composition isotopique très différente des concentrations communément enregistrées au niveau d'échantillons naturels. Les compositions isotopiques et les concentrations des spikes utilisées sont connues et régulièrement contrôlées, en analysant une série de standards de concentrations différentes. Pour plus de stabilité, ces solutions sont conservées au réfrigérateur, dans une matrice acide fortement concentrée (HCl 6N pour le CRPG). Les compositions des spikes utilisés dans le cadre de cette étude sont présentées dans les tables III-3 et III-4.

Table III-3 :
Composition isotopique du spike
d'osmium utilisé

Isotopes	Abondance (%)
^{184}Os	0
^{186}Os	0.024
^{187}Os	0.024
^{188}Os	0.516
^{189}Os	0.871
^{190}Os	96.581
^{192}Os	1.984

Table III-4 :
Composition du spike de rhénium

Isotopes	Abondance (%)
^{185}Re	97,4
^{187}Re	2,6

La quantité de spike et d'échantillon analysée étant connue, tout comme la composition et la concentration du spike, la détermination précise de la concentration de l'échantillon est aisée, sur la base des rapports isotopiques spike/échantillon déterminés lors de l'analyse par spectrométrie de masse. Toutefois, une difficulté subsiste : ce procédé nécessite un mélange homogène entre le spike et l'échantillon.

Concernant l'osmium, l'homogénéisation nécessite une oxydation combinée de l'échantillon et du spike sous la forme OsO_4 . Notons que sans une complète homogénéisation, les rapports mesurés entre le spike et l'échantillon seront différents des rapports réels, impliquant un biais dans l'estimation de la concentration.

Pour garantir cette homogénéisation, deux paramètres ont systématiquement été contrôlés pour chaque échantillon :

- le caractère oxydant de la solution (par la mise en excès d' HNO_3 par rapport à l'HCl pendant l'attaque ainsi que par l'ajout de 3 mL d' HNO_3 pendant l'extraction),
- le temps d'oxydation (avec un temps d'attaque de 72 heures à haute pression et haute température).

Séparation Osmium

Séparation Rhénium

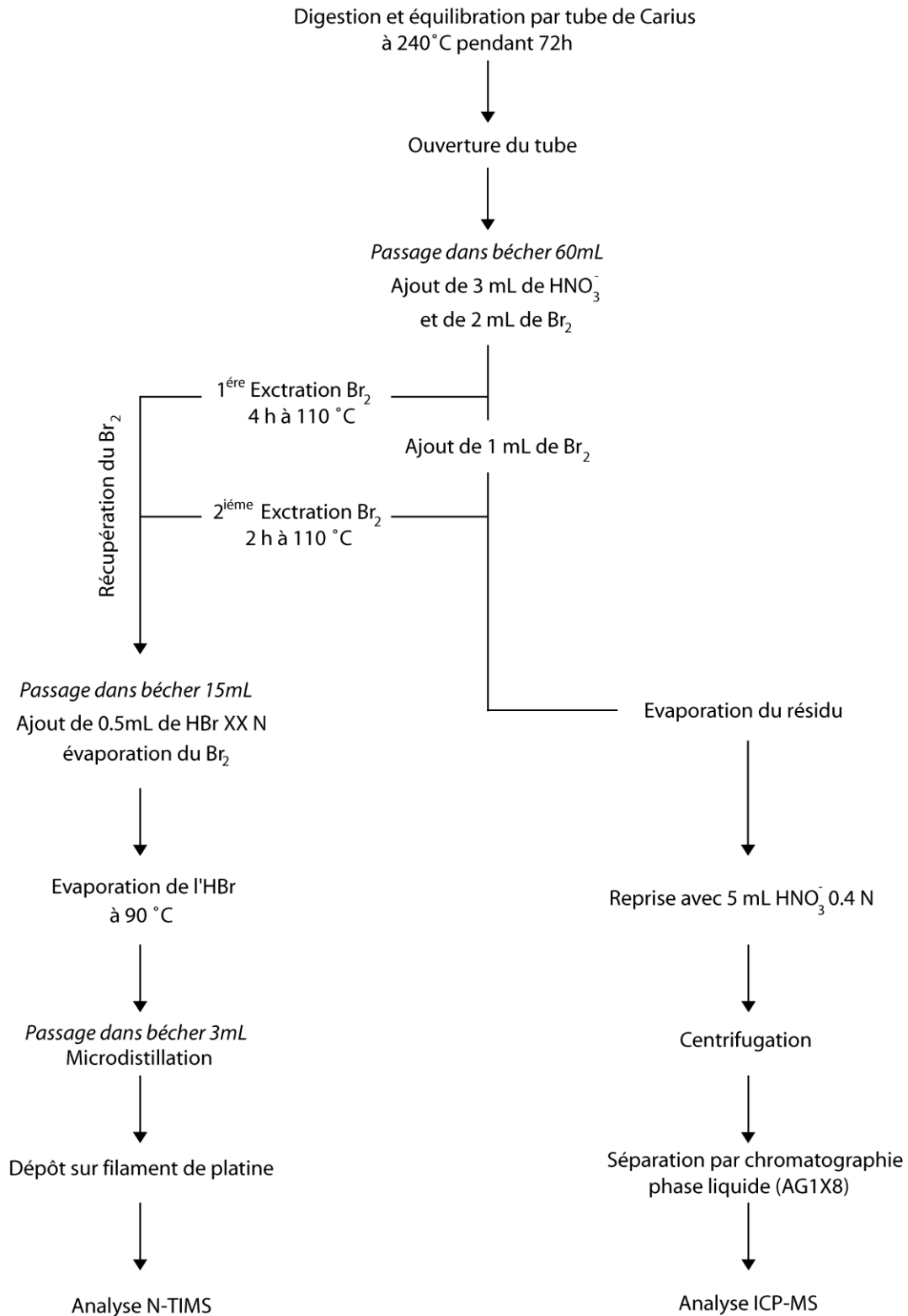


Figure III-3:
Procédures pour l'analyse du Re et de l'Os

3.3. Procédure de chargement dans le Carius tube

Avant toute utilisation, les tubes de Carius sont lavés à l'acide nitrique concentré (~7N) et chauffés pendant 6-8 heures au bain marie ; puis ils sont abondamment rincés à l'eau ultra pure et séchés à l'étuve. Les échantillons sont finement broyés à l'aide d'un mortier en agate et pesés avant d'être introduit dans les tubes de Carius.

Suite à l'introduction des l'échantillons, les tubes de Carius sont plongés dans un mélange d'éthanol et d'azote liquide (-120°C). Cette étape est primordiale : elle limite les réactions entre le mélange acide et l'échantillon (en gelant instantanément l'échantillon et l'acide), réduisant ainsi les pertes d'OsO₄ avant la soudure du tube.

Une fois refroidi, le mélange acide (eau régale inverse : généralement 3 mL HCl 12N/ 6 mL HNO₃ ~15N) et le spike (préalablement pesé) sont introduits dans le tube. Le traceur isotopique étant une solution d'osmium concentrée dans une matrice d'HCl 6N, après introduction, son bécher est rincé plusieurs fois avec l'acide chlorhydrique (12N) qui sera rajouté au tube pour constituer le mélange. La quantité adéquate d'acide nitrique est par la suite directement introduite dans le tube de Carius. Afin de faciliter la soudure et réduire la pression au sein du tube de Carius, un vide partiel est effectué dans chaque tube à l'aide d'une pompe à vide manuelle. Enfin, une fois le vide obtenu, le tube est soigneusement soudé au chalumeau. Toute en gardant la partie inférieure du tube gelée, la soudure est ensuite recuite durant plusieurs heures à 540 °C dans un four cylindrique pour éliminer le stress du verre créé par la soudure.

3.4. Digestion de l'échantillon et ouverture du tube

Une fois soudés, les Carius tubes sont placés dans un four (Figure III-1) et portés lentement à une température de 240°C maintenue pendant 72 heures. La combinaison de hautes pressions, de températures élevées et du caractère acide et oxydant de la solution d'attaque permet à la fois la mise en solution du Re et de l'Os, et leurs passages à leurs plus hauts degrés d'oxydation (ReO₄⁻ et OsO₄). Durant cette étape, l'équilibration entre les traceurs isotopiques et l'échantillon est également obtenue.

Suite à la digestion des échantillons, les tubes sont plongés dans l'azote liquide afin, d'une part, de réduire leurs pressions internes et d'autre part de permettre leurs ouvertures. Les tubes sont par la suite rayés à l'aide d'une lame de tungstène puis ouvert en créant un choc thermique au moyen d'une baguette en verre chauffée à blanc. L'échantillon est alors réchauffé lentement et placé dans un bécher en Téflon, en vue de l'extraction de l'osmium.

3.5. Purifications du Rhénium et de l'Osmium

3.5.1. Purification de l'Osmium

3.5.1.1. Extraction liquide-liquide

Durant le transfert de l'échantillon dissous du Carius tube au bécher en Téflon, 3 mL d'acide nitrique concentré sont ajoutés afin d'augmenter la capacité oxydante du milieu et de rincer correctement le tube de Carius. L'extraction utilisée dans le cadre de cette étude correspond à la méthode liquide-liquide développée par Birck et al., (1997). Cette méthode utilise les affinités de l' OsO_4 pour le brome liquide, ainsi que la faible solubilité du Br_2 dans le milieu aqueux. 2 mL de Br_2 sont donc ajoutés à l'échantillon avant la fermeture du bécher avec un joint de Téflon (afin de prévenir tout risque d'échappement de di-brome et de tetroxyde d'osmium). Le bécher est par la suite placé sur une plaque chauffante à une température légèrement supérieure au point d'ébullition du Br_2 (59°C), pendant au moins quatre heures. Cette température assure la bonne circulation du di-brome dans la phase aqueuse. Durant la circulation du brome dans le liquide, créée par sa vaporisation et sa condensation sur le haut du bécher, l'osmium va se piéger dans le di-brome. Les multiples cycles de vaporisation-condensation du brome permettent ainsi d'obtenir des hauts rendements d'extraction de l'osmium. Notons toutefois qu'une deuxième extraction est réalisée, après l'addition de 1 ml de Br_2 supplémentaire, afin d'obtenir des rendements optimaux.. Suite au refroidissement du bécher, le brome contenant l'osmium se retrouve confiné au fond du bécher grâce à sa faible solubilité dans le milieu aqueux et sa forte densité (~3,1 g/mL). La séparation des deux phases est donc réalisée en pipetant le brome à l'aide d'un cathéter en téflon. Le brome est par la suite placé dans un nouveau bécher où 0.5 mL d'acide bromhydrique (7.5N) sont ajoutés. Compte-tenu de son pouvoir réducteur et de sa miscibilité dans le brome, l'HBr participe à la réduction de l' OsO_4 en OsBr_6^{2-} . La réduction du tetroxyde d'osmium sous une forme non volatile (OsBr_6^{2-}) permet l'évaporation du Br_2 (à l'air et à température ambiante) sans perte notable d'osmium. Une fois le brome totalement évaporé, l'HBr résiduel est placé sur plaque chauffante pour être évaporé à faible température (90°C) jusqu'à la microgoutte.

3.5.1.2. Microdistillation

La microdistillation constitue l'ultime étape de purification (Roy-Barman, 1993) avant l'analyse de l'osmium par NTIMS. La microgoutte obtenue à l'issue de l'extraction de l'osmium, est déposée au centre du bouchon d'un bécher conique, puis elle est évaporée à sec (à une température de 90°C). Le résidu est repris par une goutte d'un mélange de Cr^{VI} (7% massique) et de H_2SO_4 (36N).

Dans la partie conique du bécher, une petite goutte d'HBr concentrée est déposée servant à reconcentrer l'osmium (Fig. III-4).

Le mélange de $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ permet la ré-oxydation de l'osmium sous sa forme volatile (OsO_4). En effet, le CrO_3 possède un fort pouvoir oxydant, alors que l'acide sulfurique permet l'apport de protons nécessaires à la ré-oxydation de l'osmium en OsO_4 . Le bécher fermé est ensuite placé à l'envers sur une plaque chauffante à 90°C ; il a préalablement été

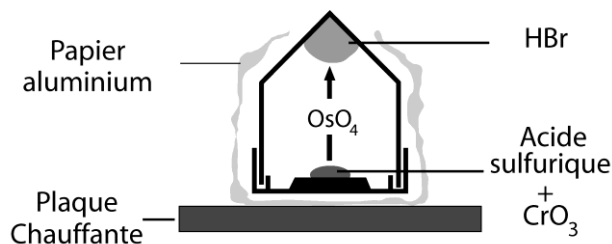


Figure III-4:
Microdistillation selon Roy-Barman, (1993)

entouré d'un papier d'aluminium (à l'exception de la partie supérieure hébergeant l'HBr), afin d'obtenir, d'une part, une température homogène sur les parois du bécher et d'autre part une orientation de l' OsO_4 vers la goutte d'HBr. L'HBr servant à piéger l'osmium et le re-transformer dans la forme OsBr_6^{2-} . Notons que des tests de rendements ont permis de mettre en évidence qu'au moins 4 heures sont nécessaires à l'obtention d'un distillat propre avec des rendements corrects. Enfin, l'HBr est évaporé, jusqu'au microlitre, en vue de son dépôt sur un filament de platine et de son analyse par NTIMS.

3.5.2. Purification du Rhénium

Suite à l'extraction de l'osmium, la phase résiduelle (contenant le rhénium sous sa forme oxydée : ReO_4^-) est évaporée à sec à basse température (110°C), afin de prévenir tout risque de perte de rhénium. Le résidu sec est ensuite repris par de l'acide nitrique modéré (5 mL, 0.4 N). La reprise et la mise en solution du rhénium (issu des échantillons) sont facilitées par un passage aux ultrasons pendant plusieurs minutes. La solution est ensuite centrifugée pendant au moins une heure, afin d'éliminer les résidus silicatés. Suite à cette centrifugation, le Re est purifié par un passage sur colonne anionique Biorad AG1X8, qui dispose d'une maille de 200-400 μm .

De nombreux essais de calibration de colonne ont permis d'établir la procédure de purification du rhénium, utilisée dans notre étude. Cette procédure est présentée dans la Table III-5.

La résine AG1X8 est chargée dans une colonne et lavée par passages successifs d'acides nitriques concentrés (8N) et modérés (0.8N). Notons que le dernier passage consiste en un lavage par un acide modéré, afin de conditionner la colonne avec une matrice se rapprochant au plus de celle de l'échantillon.

Table III-5 :
Synthèse du protocole de séparation du rhénium

Réactifs	Quantité (mL)	Commentaire
AG1X8	0.6	Chargement résine
H ₂ O	10	Lavage colonne et résine
HNO ₃ 0,8N	3	
HNO ₃ 8N	3	
HNO ₃ 0,8N	3	Introduction échantillon
Echantillon HNO ₃ 0,4N	~5	
HNO ₃ 0,8N	6	Elution éléments parasites
HNO ₃ 0,8N	3	
HNO ₃ 8N	4	Elution rhénium

L'échantillon est chargé dans la colonne et deux passages successifs d'acide nitrique à faible normalité (0.8N) sont effectués, afin d'éliminer les éléments pouvant interférer lors de la mesure du rhénium. Le rhénium est alors élué et collecté par un passage d'acide à forte normalité (8N). Enfin, l'échantillon est évaporé à sec et repris par un acide modéré (HNO₃ ~0.1 N) avant d'être analysé par ICP-MS.

3.6. Spectrométrie de masse

3.6.1. Analyse de l'osmium

3.6.1.1. Dépôts d'Os sur filaments

Les échantillons d'osmium, sont ensuite déposés sur des filaments de platine ultrapur 99.999% (H.Cross Co). Avant dépôt de l'échantillon, les filaments de platine sont dégazés (~2A) à l'air, sous une hotte à flux laminaire pendant plusieurs minutes. Pour l'analyse de l'osmium, le dégazage des filaments à l'air est préféré au dégazage sous vide, car l'oxygène présent dans l'air favorise la formation d'oxyde et donc l'émission d'OsO₃⁻, provenant du filament de platine. Une fois le filament dégazé, l'échantillon peut alors être délicatement déposé, microgoutte par microgoutte, au moyen d'une seringue équipée d'un cathéter en Téflon. Compte-tenu de la faible température d'émission des ions OsO₃⁻, les échantillons sont déposés sur le filament avec une tension ne dépassant pas les 0.4 A. Un activateur (mélange de Ba(OH)₂ à 20 g/L et de NaOH à 2g/L, Birck et al., 1997) est ajouté une fois l'échantillon déposé. Enfin, une fois sec, le dépôt est flashé à 1 A, ce qui permet de rendre négligeable les interférences de masse pouvant être relevées sur les masses 233 et 235 (Reisberg and Meisel, 2002).

3.6.1.2. NTIMS

Toutes les mesures d'osmium ont été réalisées au CRPG au moyen d'un spectromètre de masse FINIGANN MAT262, fonctionnant en mode négatif (inversion de la polarité de l'aimant et de la haute tension servant à l'accélération des ions). Les quantités analysées étant très faibles (entre 10 et 100 pg pour les sédiments, et inférieures à 5 pg pour les eaux souterraines), toutes les analyses ont été effectuées en mono-collection, sur un multiplicateur d'électrons.

L'analyse par NTIMS dépend de nombreux facteurs, telles que la finesse du dépôt, les quantités d'activateur, l'épaisseur et la forme du filament, ainsi que le niveau de vide au niveau de la source et de l'analyseur. Ces facteurs, influençant fortement la quantité d'émission des ions, restent difficilement quantifiables (à titre d'exemple, la température d'émission des ions OsO_3^- se situant aux alentours de 800-850°C, est trop faible pour être mesurée précisément à l'aide d'un pyromètre). C'est pourquoi, l'intensité du signal ne peut être directement reliée aux concentrations des échantillons ; en d'autres termes, chaque analyse effectuée par NTIMS est unique. L'analyse par thermo-ionisation se résume donc à l'intégration qualitative d'une somme de facteurs.

Notons que l'émission d'osmium est observée à partir de l'instant où les filaments acquièrent une couleur rouge à jaune orangée, correspondant à une tension appliquée au filament comprise entre 870 et 1100 mA. L'osmium possède une température d'émission optimale, si cette température est dépassée, la quantité de signal décroît rapidement. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de l'émission d'électrons, qui inhibe la formation d' OsO_3^- . Les conditions d'analyse sont d'autant plus importantes qu'elles contrôlent la formation de $^{187}\text{ReO}_3^-$, interférence de masse directe avec $^{187}\text{OsO}_3^-$. En effet, à des températures élevées, le rapport $\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3^-$ a tendance à diminuer. L'ajout d'oxygène via une fuite située dans la source favorise la formation d' OsO_3^- et offre donc la possibilité de réduire la température du filament et le rapport $\text{ReO}_3^-/\text{OsO}_3^-$. Afin de suivre l'évolution de la formation du ReO_3^- , le rapport masse233/masse236 est mesuré tout au long de l'analyse (correspondant majoritairement au rapport $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3^-/^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3^-$). Toutefois le pic mesuré à la masse 233 n'est pas uniquement composé de la seule espèce $^{185}\text{ReO}_3^-$, on ne peut pas utiliser le rapport masse233/masse236 afin de corriger la masse 235 de l'interférence $^{187}\text{ReO}_3^-$. Dans les rares cas où le pic enregistré au niveau de la masse 233 impliquerait un apport significatif de $^{187}\text{ReO}_3^-$ (> 1% de l'intensité de la masse 235), l'analyse est rejetée.

3.6.1.2.1. Standards d'osmium

Des standards de quantité d'osmium variable (comprise entre 500 fg à 10 pg) ont été analysés durant toute la période de cette étude. La quantité d'osmium déposée a été sélectionnée afin de couvrir au mieux la gamme de concentrations des échantillons soumis à l'analyse. Ainsi, dans le cas de l'analyse de sédiments, la quantité d'Os déposée a été généralement de 10 pg, alors que pour les eaux superficielles et souterraines, une gamme de concentrations plus faibles a été employée.

La figure III-5 présente les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mesurés pour les standards d'osmium au cours de notre étude. Une moyenne de 0.1736 ± 0.0008 (2σ) pour les standards de 10 pg ($n=137$) et de 0.174 ± 0.0013 (2σ) pour les standards de concentrations plus faibles ($n=20$) a été mesurée (Fig. III-6).

Cette différence significative entre les standards de 10 pg et les standards d'une quantité inférieure montre l'influence de l'analyse de très faibles quantités, impliquant une diminution du signal et du nombre de rapports analysés. Toutefois, cette différence de précision n'est pas gênante puisqu'elle est prise en compte dans le calcul de propagation d'erreurs et n'augmente que légèrement l'incertitude analytique pour les échantillons d'eaux.

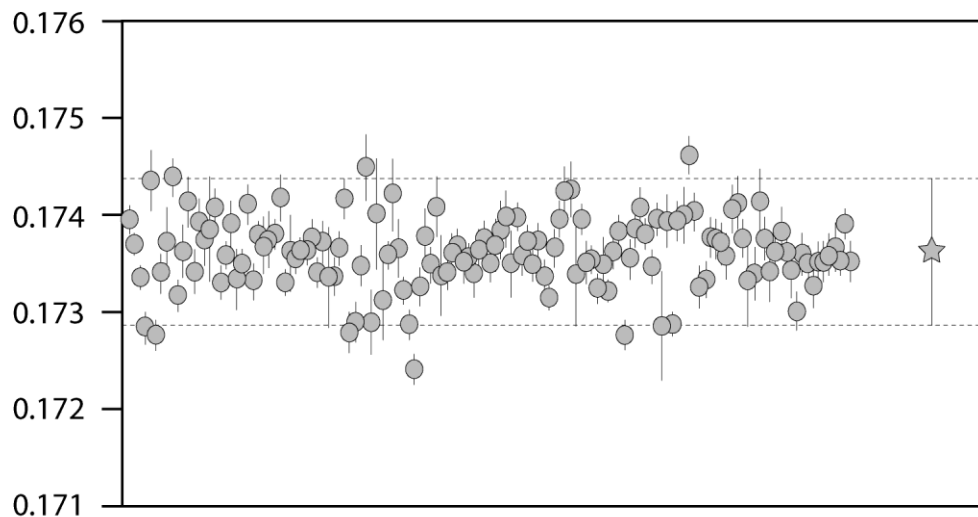


Figure III-5:
Série de standards de 10 pg

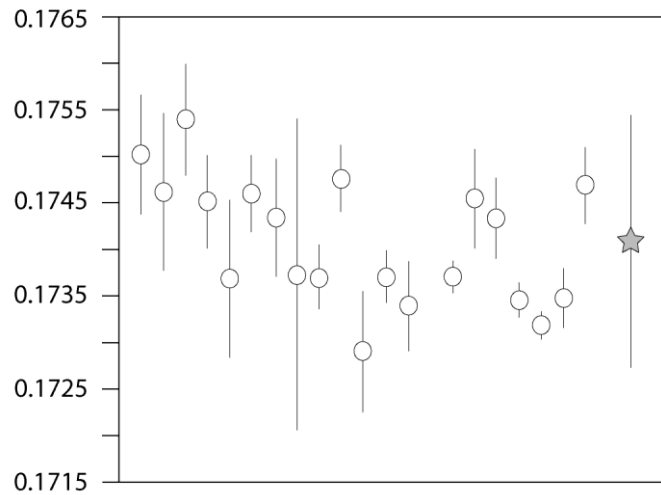


Figure III-6:
Standards d'une quantité inférieure à 10 pg

3.6.2. Analyse du Rhénium par ICP-MS

Le Re est analysé par ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000 au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du CRPG. L'échantillon préalablement purifié et en solution légèrement acide (HNO_3) est introduit par une pompe péristaltique et dirigé dans un nébuliseur qui le transforme en aérosol ou en microgoutte ne dépassant pas une dizaine de micromètres. Les rendements de nébulisation sont très faibles et plus de 99% de l'échantillon est évacué par la chambre de Scott sans avoir été analysé. L'échantillon nébulisé est dirigé par un flux d'argon jusqu'à la torche où les éléments présents passent dans un plasma d'argon et sont atomisés et ionisés à plus de 6000°C , sous pression atmosphérique. L'énergie de première ionisation de l'argon étant très élevée ($1520 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cela permet d'ioniser la majeure partie des éléments du tableau périodique (à l'exception de l'He, F et Ne) avec un rendement optimal. La séparation s'effectue dans un champ électrostatique généré par une cellule quadripôle filtrant les éléments suivant leurs rapports masse/charge (m/z).

Afin de corriger du fractionnement instrumental des standards sont analysés en début et fin de séance ainsi que régulièrement pendant la séquence.

Les moyennes journalières des standards sont utilisées afin de déterminer le facteur de discrimination de masse (FDM) correspondant à la journée de l'analyse. Il est défini de la manière suivante (équation III-1) :

Equation III-1 :

$$FDM = \frac{1.667}{\left(\frac{{}^{187}\text{Re}}{{}^{185}\text{Re}} \right)_{std}}$$

La variation des standards est comprise entre 1.679 et 1.721, toutefois la variation journalière (2σ) est rarement supérieure à 1% (de 0.52 à 1.14 %). La moyenne de la série de standards ($n = 91$) analysée lors de cette étude est de 1.699 et possède un 2σ de 0.017 (Fig. III-7).

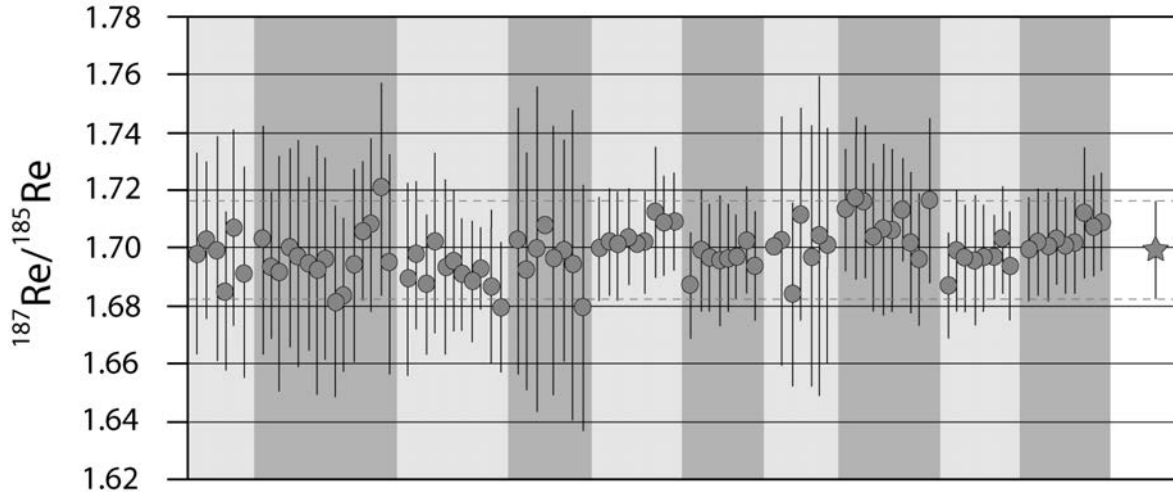


Figure III-7:

Evolution du rapport $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ des standards analysés au cours de la période d'analyse.

3.6.3. Corrections

3.6.3.1. Interférences de masses

La formation d'oxydes d'osmium et non d'ion mono-atomique engendre des interférences de masse causées par les différents isotopes de l'oxygène. Les différents oxydes formés et leurs masses correspondantes sont listés dans la table III-6 (les oxydes comportant deux ou trois isotopes d'oxygène mineurs ne sont pas pris en compte au vu de leur très faible probabilité de formation).

Table III-6 :

Interférences de masse liées aux isotopes de l'oxygène (en négligeant les combinaisons comportant deux isotopes mineurs de l'oxygène), les espèces en gras correspondent aux molécules les plus abondantes.

Isotope	Masse 234	Masse 235	Masse 236	Masse 237	Masse 238	Masse 239	Masse 240
^{186}Os	$^{186}\text{Os}^{16}\text{O}_3$	$^{186}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	$^{186}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$				
^{187}Os		$^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3$	$^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	$^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$			
^{188}Os			$^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_3$	$^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	$^{188}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$		
^{189}Os				$^{189}\text{Os}^{16}\text{O}_3$	$^{189}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	$^{189}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$	
^{190}Os					$^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_3$	$^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{17}\text{O}$	$^{190}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$
^{192}Os							$^{192}\text{Os}^{16}\text{O}_3$

Afin de corriger des interférences causées par les isotopes de l'oxygène deux hypothèses sont formulées, (1) on considère qu'il n'y a pas de fractionnement des isotopes de l'oxygène et donc la composition considérée sera ($^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.00037$ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.002047$, Nier, 1950), et (2) le rapport $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,11975$ (Luck et Allègre, 1983).

A cause de la faible abondance de ^{186}Os , la masse 234 n'est pas mesurée mais est estimée à partir du rapport $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ déterminé par Luck et Allègre, (1983). La correction de la mesure de la masse 236 ($^{186}\text{Os}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}$) grâce à l'équation III-2.

Equation III-2:

$$\frac{^{186}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = \frac{^{186}\text{Os}_{\text{réel}}}{^{188}\text{Os}_{\text{réel}}} \times \left(1 - 3 \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{186}\text{Os}_{\text{réel}}}{^{188}\text{Os}_{\text{réel}}} - 3 \times \frac{^{17}\text{O}}{^{18}\text{O}} \times \frac{^{187}\text{Os}_{\text{mesuré}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

Pour les autres isotopes une première correction est effectuée en fonction des interférences majeures listées dans la table III-6 conduisant aux équations suivantes :

$$\frac{^{187}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = \frac{^{187}\text{Os}_{\text{mesuré}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} - \left(3 \times \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{186}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

$$\frac{^{188}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = 1 - \left(3 \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{186}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} - 3 \times \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{187}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

$$\frac{^{189}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = \frac{^{189}\text{Os}_{\text{mesuré}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} - \left(3 \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{187}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right) - \left(3 \times \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{188}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

$$\frac{^{190}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = \frac{^{190}\text{Os}_{\text{mesuré}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} - \left(3 \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{188}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right) - \left(3 \times \frac{^{17}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{189}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

$$\frac{^{192}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} = \frac{^{192}\text{Os}_{\text{mesuré}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} - \left(3 \times \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \times \frac{^{190}\text{Os}_{\text{corrigé}}}{^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}} \right)$$

Afin d'obtenir les rapports corrigés (est non corrigé/mesuré) chaque rapport est divisé par le rapport $^{188}\text{Os}_{\text{corrigé}}/^{188}\text{Os}_{\text{mesuré}}$.

3.6.3.2. Contribution du spike

L'analyse par NTIMS donne le résultat du mélange entre spike et échantillon. Comme le spike contient des quantités non négligeables d'isotopes autres que l' ^{190}Os , le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du mélange spike-échantillon peut différer significativement du rapport réel de l'échantillon. Il convient donc de retirer la contribution due au spike afin d'obtenir le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de l'échantillon seul. Connaissant relativement précisément la composition isotopique du spike il est possible de calculer la composition de l'échantillon à partir des rapports mesurés (équation III-3).

$$\text{Equation III-3: } \frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}_{sp.cor}} = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}_{Mes}} \times \left(1 + \frac{Q^{188}\text{Os}_{sp}}{Q^{188}\text{Os}_{ech}} \right) \right) - \frac{Q^{187}\text{Os}_{sp}}{Q^{188}\text{Os}_{ech}}$$

$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{sp.cor}$: rapport corrigé, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{sp}$: rapport mesuré, $Q^{187}\text{Os}_{sp}$, $Q^{188}\text{Os}_{sp}$: quantité d'osmium 187 et 188 apportée par le spike, $Q^{187}\text{Os}_{ech}$, $Q^{188}\text{Os}_{ech}$: quantité d'osmium 187 et 188 apportée par l'échantillon.

Notons également que l'apport du spike aura un effet sur le rapport $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, qui est utilisé pour corriger les effets de fractionnement de masse dans le spectromètre. Pour corriger cet effet, nous adoptons une approche itérative. Dans un premier temps, le rapport naturel $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est utilisé pour calculer le rapport $^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et ainsi les proportions du mélange spike-échantillon. Le rapport $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ attendu pour le mélange est calculé et utilisé pour re-calculer le rapport $^{190}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'effet sur les rapports isotopiques devienne négligeable.

3.6.3.3. Contribution du blanc

Les faibles teneurs mesurées dans les sédiments de rivières (de quelques ppt à une centaine de ppt) font des blancs de chimie un élément capital afin d'obtenir des mesures isotopiques valables pour les sédiments. Différents tests ont été réalisés afin d'optimiser les blancs totaux. Des blancs des différents réactifs ainsi que des blancs de filaments ont été analysés durant toute la période de ce travail. La purification de certains réactifs (HBr et Br_2) s'est révélée nécessaire (voir partie 3.1) afin d'améliorer la précision analytique. Toutefois, les blancs par attaque sur les Carius tubes se sont révélés relativement instables et difficiles à contrôler. Cette variation est attribuée à la contribution du tube de Carius pouvant relarguer des platinoïdes et de l'osmium. Un soin particulier a été apporté au maintien de la quantité d'osmium issue des blancs de chimie dans des proportions très faibles par

rapport à la quantité contenue dans chaque échantillon. Durant la période analytique, les blancs de chimie ont représenté une contribution inférieure à 3 %.

Compte-tenu de la variabilité rencontrée et de la difficulté de caractériser de manière précise la signature isotopique du blanc à cause de la contribution significative du rhénium, il a été décidé de ne pas corriger les échantillons de cette contribution mais plutôt d'inclure l'erreur apportée dans le calcul de propagation d'erreurs.

4. *Autres méthodes utilisées*

4.1. Procédure de lessivage

Quelques mesures en osmium provenant de lessivage des sédiments du bassin du Gange ont été effectuées. La méthode utilisée est proche de celle développée par Pegram et al., (1992) et repose sur un lessivage modéré au peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Bien qu'ambigüe et probablement peu adaptée pour l'analyse de sédiments abyssaux (à cause de la probable dissolution d'une partie des micrométéorites, Peucker-Ehrenbrink, 1996), cette méthode a été utilisée afin de comparer les résultats avec ceux précédemment publiés (Pegram et al., 1994 ; Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 1996 ; Reisberg et al. 1997 ; Pierson-Wickmann et al., 2001). Nous prendrons pour hypothèse que ce type de lessivage permet de déterminer la quantité et la composition isotopique de l'osmium situées dans la fraction la plus mobilisable du sédiment.

Afin de s'affranchir le plus possible du blanc de chimie (difficilement quantifiable dû à la présence de peroxyde d'hydrogène) une grande quantité de sédiments à été lessivée (environ 10 g). La solution de lessivage utilisée pour cette étude, présente les mêmes proportions de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique que Pegram et al., (1994), à savoir 120 mL H₂O₂ ultra pure, 30 mL de H₂O₂ 30% et 3 mL d'H₂SO₄ 36N. Pour chaque échantillon, 50 mL de solution de lessivage ont été utilisés afin que les réactifs soient en excès malgré la grande quantité de sédiments. La réaction entre la solution de lessivage et le sédiment a été réalisée à température ambiante, durant cette période les échantillons ont été agités régulièrement. Suite à l'arrêt de la réaction entre le sédiment et la solution de lessivage (arrêt de dégagement gazeux intervenant généralement après 48 heures de réaction), la solution est séparée du sédiment par centrifugation dans des bouteilles en Téflon. La solution est par la suite spikée et placée dans des béchers en Téflon de 120 mL en vue de l'extraction de l'osmium libéré.

L'extraction de l'osmium de la solution de lessivage a été réalisé suivant la méthode de Levasseur et al. 1998 (la consommation d'une partie du peroxyde d'hydrogène limitant les risques de surpression dans les béchers). Cette méthode a été légèrement adaptée à la solution de lessivage. Ainsi l'ajout de chrome et d'acide sulfurique supplémentaire ne s'est pas révélé nécessaire. En effet, durant l'introduction du brome il a été observé une légère réaction avec le peroxyde d'hydrogène, indiquant

que la solution possédait toujours sa nature oxydante. Les temps d'extraction et les températures n'ont pas été modifiées (72 heures à l'étuve à 90°C). Suite à la séparation du brome et de la solution de lessivage un protocole identique aux échantillons de sédiments a été utilisé.

4.2. *Analyses Sr-Nd*

Les analyses des compositions isotopiques en Sr et Nd des sédiments ont été effectuées par TIMS (Finnigan MAT 262) en mode dynamique tandis que les concentrations ont été déterminées au SARM par ICP-MS (Elan 6000). Les échantillons ont subi préalablement un lessivage à l'acide modéré (HCl 2.5N) afin d'éliminer la fraction carbonatée et ont ensuite subi un passage au four à 600°C afin d'éliminer la matière organique. La dissolution de la fraction silicatée est obtenue par deux attaques successives à l'aide d'un mélange d'HF, HNO₃ HClO₄. Suite à cette étape, l'échantillon est évaporé à sec et repris en HCl 2.5 N. La séparation du Sr et du Nd se fait sur une même attaque par le passage sur 2 résines échangeuses d'ions, le Sr est purifié par le passage sur la résine AG 50-X8 où il est séparé du Rb et des terres rares. Les terres rares sont récupérées et le Nd est séparé du Sm par le passage sur la résine HDEHP absorbée sur des billes de téflon.

Pour l'analyse de la composition isotopique en Sr des eaux souterraines, les échantillons ont été préalablement purifié par un passage sur la résine SrSpec. Les échantillons sont évaporés à sec et repris en acide modéré (HNO₃ 2.9 N). La résine utilisée retient le strontium en acide modéré et l'élue en eau. Suite à l'introduction de l'échantillon dans la colonne (500µL en HNO₃ 2.9) un passage successif de 500µL puis 6 fois 1mL d'HNO₃ 2.9 N est réalisé, afin de purifier l'échantillon. Suite au passage de l'HNO₃ le strontium est élué par l'ajout successif de deux fois 1 mL d'eau milliQ. L'échantillons par la suite sont évaporés avant d'être déposés sur un filament de tungstène puis analysés par TIMS (Finnigan MAT 262).

Durant la période d'analyse ,le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard NBS987 était 0.710242 ± 0.000028 (2σ , 165 analyses). Le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de notre standard interne (JM) était 0.511111 ± 0.000020 (2σ , 80 analyses), ce qui correspond à un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du standard La Jolla de 0.511850 ± 0.000032 (2σ , 25 analyses) déterminé pendant la même période.

5. Références

Allegre, C. J. and Luck, J. M. (1980). Osmium isotopes as petrogenic and geologic tracers., *Earth & Planetary Science Letters* **48**, 148-154.

Birck, J. L., Roy Barman, M. and Capmas, F. (1997). Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter* **21**, 19-27.

Brandon, A. D., Norman, M. D., Walker, R. J. and Morgan, J. W. (1999). 186Os-187Os systematics of Hawaiian picrites. *Earth and Planetary Science Letters* **174**, 25-42.

Carius, L. (1865). Bestimmung von Schwefel von Schwefel, Chlor, Phosphor U.S.W in organischen Substanzen. *Annalen der Chemie und Pharmacie* **136**, 129-141.

Cohen, A. S. and Waters, F. G. (1996). Separation of osmium from geological materials by solvent extraction for analysis by thermal ionisation mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **332**, 269-275.

Creaser, R. A., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1991). Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 397-401.

Esser, B. K. and Turekian, K. K. (1988). Accretion rate of extraterrestrial particles determined from osmium isotope systematics of Pacific Pelagic clay and manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1383-1388.

Esser, B. K. and Turekian, K. K. (1993). The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3093-3104.

Gannoun, A., Burton, K. W., Thomas, L. E., Parkinson, I. J., van Calsteren, P. and Schiano, P. (2004). Osmium Isotope Heterogeneity in the Constituent Phases of Mid-Ocean Ridge Basalts. *Science* **303**, 70-72.

Gordon, C. J. (1943). Modification of the Carius combustion tube to minimize losses by explosion: Pressures attained on heating nitric acid to 300°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **30**, 107-111.

Gordon, C. L., Schlecht, W. G. and Wichers, E. (1944). Use of sealed tubes for the preparation of acid solutions of samples for analysis, or for small-scale refining: Pressures of acids heated above 100°C. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **33**, 457-470.

Hassler, D. R., Peucker-Ehrenbrink, B. and Ravizza, G. E. (2000). Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO₄ into a magnetic-sector ICP-MS. *Chemical Geology* **166**, 1-14.

Heumann, K.G. (1988). Isotope dilution mass spectrometry. In: Adams F., Gijbels R. and Van Grieken R. (eds), *Inorganic mass spectrometry*, 1988 Volume **95**. Wiley (New York), 301-376

Hoffman, E. L., Naldrett, A. J., Van Loon, J. C., Hancock, R. G. and Manson, A. (1978). The determination of all the platinum-group elements and gold in rocks and ore by neutron activation

analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples. *Analytica Chimica Acta* **102**, 157-166.

Levasseur, S., Birck, J.-L. and Allègre, C. J. (1998). Direct measurement of femtomoles of osmium and the 187Os/186Os ratio in seawater. *Science* **282**, 272-274.

Levasseur, S., Birck, J.-L. and Allegre, C. J. (1999a). The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters* **174**, 7-23.

Levasseur, S., Birck, J.-L. and Allegre, C. J. (1999b). Osmium isotopic composition of corals: evidences for multiple sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1335-1343.

Luck, J.-M., Birck, J.-L. and Allegre, C.-J. (1980). 187Re-187Os systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature* **283**, 256-259.

Luck, J. M. (1982). Géochimie du rhénium-osmium: Méthode et applications, Thèse de l'université de Paris VII.

Luck, J.-M. and Allegre, C. J. (1983). 187Re-187Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences. *Nature* **302**, 130-132.

Luck, J. M. and Allegre, C. J. (1984). 187Re-187Os investigation in sulphide from Cape smith komatiite. *Earth & Planetary Science Letters* **68**, 205-208.

Meisel, T., Moser, J., Fellner, N., Wegscheider, W. and Schoenberg, R. (2001). Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion. *The Analyst* **126**, 322-328.

Morgan, J. W. and Walker, R. J. (1989). Isotopic determinations of rhenium and osmium in meteorites by using fusion, distillation and ion-exchange separations. *Analytica chimica acta* **222**, 291-300.

Nier, A. O. (1937). The Isotopic Constitution of Osmium. *Physical Review* **52**, 885.

Nier, A. O. (1950). A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *i* **77**, 789-793.

Paulsen, P. J. and Kelly, W. R. (1984). Determination of sulfur as arsenic monosulfide ion by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **56**, 708-713.

Pegram, W. J., Krishnaswami, S., Ravizza, G. E. and Turekian, K. K. (1992). The record of sea water 187Os/186Os variation through the Cenozoic. *Earth & Planetary Science Letters* **113**, 569-576.

Pegram, W. J., Esser, B. K., Krishnaswami, S. and Turekian, K. K. (1994). The isotopic composition of leachable osmium from river sediments. *Earth & Planetary Science Letters* **128**, 591-599.

Peucker-Ehrenbrink, B. (1996). Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3187-3196.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Ravizza, G. (1996). Continental runoff of osmium into the Baltic Sea. *Geology* **24**, 327-330.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Blum, J. D. (1998). Re-Os isotope systematics and weathering of Precambrian crustal rocks: implications for the marine osmium isotope record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3193-3203.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Jahn, B. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**, 2001GC000172.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L., France-Lanord, C. and Kudrass, H. R. (2001). Os-Sr-Nd results from sediments in the Bay of Bengal: Implications for sediment transport and the marine Os record. *Paleoceanography* **16**, 435-444.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1989). Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3257-3262.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1992). The osmium isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **110**, 1-6.

Ravizza, G. and Pyle, D. (1997). PGE and Os isotope analyses of single sample aliquots with NiS fire assay preconcentration. *Chemical Geology* **141**, 251-268.

Reisberg, L., France-Lanord, C. and Pierson-Wickmann, A.-C. (1997). Os isotopic compositions of leachates and bulk sediments from the Bengal Fan. *Earth and Planetary Science Letters* **150**, 117-127.

Reisberg, L. and Meisel, T. (2002). The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques. *Geostandards Newsletter* **26**, 249-267.

Roy Barman, M. (1993). Mesure du rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique ^{187}Re - ^{187}Os dans le manteau, thèse de l'université de Paris VII, pp. 268.

Sharma, M. and Wasserburg, G. J. (1997). Osmium in the rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5411-5416.

Sharma, M., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1997). The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3287-3299.

Shen, J. J., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1996). Precise Re-Os determinations and systematics of iron meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2887-2900.

Shirey, S. B. and Walker, R. J. (1995). Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry* **67**, 2136-2141.

Volkening, J., Walczyk, T. and G. Heumann, K. (1991). Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **105**, 147-159.

Walker, R. J. and Fassett, J. D. (1986). Isotopic measurement of subnanogram quantities of rhenium and osmium by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical chemistry* **58**, 2923-2927.

Walker, R. J. (1988). Low-blank chemical separation of Rhenium and Osmium from gram quantities of silicate rock for measurement by resonance ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **60**, 1231-1234.

Walker, R. J., Shirey, S. B. and Stecher, O. (1988). Comparative Re-Os, Sm-Nd and Rb-Sr isotope and trace element systematics for Archean komatiite flows from Munro Township, Abitibi Belt, Ontario. *Earth & Planetary Science Letters* **87**, 1-12.

Walker, R. J. and Morgan, J. W. (1989). Rhenium-Osmium isotope systematics of carbonaceous chondrites. *Science* **243**, 519-522.

Walker, R. J., Echeverria, L. M., Shirey, S. B. and Horan, M. F. (1991). Re/Os isotopic constraints on the origin of volcanic rocks, Gorgona Island, Colombia: Os isotopic evidence for ancient heterogeneities in the mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **107**, 150-162.

Walker, R. J., Morgan, J. W., Beary, E. S., Smoliar, M. I., Czamanske, G. K. and Horan, M. F. (1997). Applications of the ^{190}Pt --- ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4799-4807.

Woodhouse, O. B., Ravizza, G., Kenison Falkner, K., Statham, P. J. and Peucker-Ehrenbrink, B. (1999). Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* **173**, 223-233.

Wichers, E., Schlecht, W. G. and Gordon, C. L. (1944). Attack of refractory platiniferous materials by acid mixtures at elevated temperatures. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **33**, 363-381.

***4. Analyse de l'osmium dans les eaux et les
eaux souterraines***

Ce chapitre est soumis pour publication à la revue " *Chemical Geology* " sous le titre « A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples »

Résumé en français

Nous décrivons une nouvelle méthode pour déterminer la concentration en Osmium et le rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dans les eaux. Cette méthode est adaptée à des eaux réductrices et peut être appliquée à l'analyse d'une large gamme de matrices (eau de rivière, eau de mer, eau souterraine). La détermination de la concentration en Os est réalisée par dilution isotopique grâce à l'ajout d'un traceur. L'homogénéisation entre le traceur isotopique et l'échantillon est considérée comme difficile puisqu'elle nécessite l'oxydation combinée de l'osmium provenant de l'échantillon et du traceur sous sa plus haute forme d'oxydation (OsO_4). Par conséquent, cette étape d'oxydation a été optimisée par l'utilisation d'un four haute pression (HPA-S), pouvant atteindre des hautes températures (≥ 250 °C). Afin d'étudier le comportement de l'osmium lors de son oxydation et de calibrer les différents paramètres de cette méthode, une série de tests a été réalisée sur deux eaux souterraines de la plaine du Bengale. A haute température (≥ 250 °C), et en utilisant du peroxyde d'hydrogène comme oxydant, nous obtenons à la fois une complète oxydation de l'osmium de l'échantillon et une bonne homogénéisation avec le traceur en moins de 10 heures. Une différence significative de comportement a aussi été observée lors des tests d'oxydation réalisés à haute et basse température. En effet, les résultats obtenus à basse température montrent une cinétique d'oxydation différente entre le traceur et l'échantillon. Ce test montre également qu'une proportion non négligeable de l'échantillon est facilement oxydée tandis que des hautes températures sont nécessaires pour oxyder le reste de l'osmium présent dans l'échantillon. Cette dernière observation souligne la nécessité d'utiliser des hautes températures et pourrait impliquer la présence de plusieurs espèces d'Osmium dans les eaux souterraines.

1. Introduction **65**

2.. Experimental **66**

2.1. *Samples and Reagents* 66

2.2. *Challenging aspects of Os extraction* 67

2.3. *Outline and unchanging parameters of the method* 67

2.4. *Mass spectrometry* 69

2.5 *Analytical blank considerations* 70

2.6. *Tests and calibration of the procedure* 70

2.6.1. *Nature and quantity of the oxidant* 71

2.6.2 *Time of oxidation at high and low temperature* 71

2.6.3. *Temperature of oxidation* 71

3. Results **72**

3.1. *Nature and quantity of the oxidizing reagent* 72

3.2. *Effect of oxidation time at high and low temperature* 75

3.3. *Effect of increasing temperature at constant oxidation time* 77

3.4. *Seawater test* 78

4. Discussion **78**

4.1 Oxidation at high and low temperature: evidence for several species in groundwaters ? 78

4.2 Optimized method 79

4.3 Comparison with others methods 80

5. Summary and Conclusion **81**

6. Acknowledgements **82**

7. References **83**

A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples

M. Paul^{*(1)}, L. Reisberg⁽¹⁾, N. Vigier⁽¹⁾

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS 15, rue Notre-Dame des Pauvres

54501 Vandoeuvre Lès Nancy Cedex, France

***Corresponding author. Tel.: +33-38359-4223;**

Fax: +31-38351-1798; E-mail: mpaul@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

We describe a new method for the determination of osmium (Os) content and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio in water samples, particularly adapted to analysis of reducing waters such as groundwaters. The critical feature of the method is the improved oxidation step. We use a high pressure asher (HPA-S) to achieve oxidation of all Os species at high pressure (~130 bar) and high temperature (250 °C). A series of tests were performed on two groundwater samples in order to study the general behaviour of Os during oxidation and to optimize the various parameters of the method. At high temperature (≥ 250 °C), using hydrogen peroxide as an oxidant, complete spike-sample equilibration and oxidation of Os species to the highest oxidation state (OsO_4) is obtained in less than 10 hours. A strong contrast in oxidation behavior was observed between tests performed at high (250 °C) and low temperature (100 °C). The results for both samples indicate a difference in the oxidation kinetics between spike and sample. They also demonstrate that a non negligible proportion of each sample is easily oxidized at low temperature whereas high temperatures are required to oxidize the rest of the sample. This last observation could provide evidence for the existence of several species of osmium in groundwater samples. Our results underscore the need for high temperatures to assure spike-sample equilibration and complete oxidation of all Os species potentially present in water. The method presented here, which is adapted to various matrices, opens the possibility of analyzing Os concentrations and isotopic compositions in groundwater and thus to better constrain the potential sources of osmium delivered to the ocean.

1. Introduction

The Re-Os isotopic system is increasingly used to study processes occurring at the Earth's surface. Large variations in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, existing both within the continental crust and between the crust and the mantle (e.g. Shirey and Walker, 1998 and references therein), permit osmium isotopes to serve as powerful complements to strontium and other radiogenic isotopes for reconstructing past variations of continental weathering (Ravizza and Esser, 1993; Peucker-Ehrenbrink and Blum, 1998; Cohen et al. 2004) and for tracing river sediment sources (Esser and Turekian, 1993; Ravizza and Bothner, 1996; Pierson-Wickmann et al., 2001, Rauch et al., 2004). Early use of the Re-Os system was limited by analytical difficulties linked both to the Os separation chemistry (e.g. Luck, 1982) and to the very high ionization potential of Os. This situation changed dramatically in 1991 with the development of the negative thermal ionization technique (NTIMS) (Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991), which allowed isotopic analysis of very small quantities of Os using conventional mass spectrometers. This new capacity sparked the development of greatly improved and varied Os chemical separation procedures (Shirey and Walker, 1995; Birck et al. 1997; Sharma et al., 1997; Levasseur et al., 1998; Hassler et al., 2000; see Reisberg and Meisel, 2002). As a result, numerous new applications of the Re-Os isotopic system have emerged, including, for example, paleo-environmental studies (Pegram et al., 1992; Peucker-Ehrenbrink et al., 1995, Oxburgh, 1998, Ravizza and Peucker-Ehrenbrink, 2003), dating of organic-rich sediments (Creaser et al., 2002, Selby and Creaser, 2003; Selby et al. 2005; Cohen et al., 1999), studies of existing erosional systems (Pegram et al., 1994; Martin et al., 2001; Levasseur, 2000; Rodushkin et al. 2007; Huh et al., 2004; Chen et al., 2006, Wimpenny et al., 2007; Gannoun et al., 2006), and even tracing of pollution sources (Rodushkin et al. 2007; Meisel et al., 2007) .

While Os isotopic analysis of sediments and rocks is now routine, Os analysis of water samples remains delicate, both because of the very low concentrations of Os in natural waters (which require low procedural blanks) and because this element may exist in many different chemical forms. Several techniques have nonetheless been developed for analyzing Os in waters (Sharma et al., 1997; Levasseur et al., 1998; Sharma et al., 1999; Woodhouse et al. 1999). These have been applied to studying current erosional environments as well as marine estuaries (Gannoun et al., 2006; Martin et al., 2001) and by analogy have improved our understanding of past variations in the Os marine record. Determination of the Os concentration of seawater (Levasseur et al., 1998) and of major rivers (Levasseur et al., 1999, Huh et al., 2004, Chen et al., 2006) allowed direct estimation of the Os marine residence time by mass balance. Nevertheless, the residence time calculated in this manner is much longer than that calculated from glacial-interglacial variations in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in hydrogenous marine sediments (Oxburgh, 1998; Williams and Turekian, 2004; Dalai et al. 2005; Oxburgh et al., 2007). This discrepancy may result from the fact that several potential fluxes of osmium to the ocean have

not been taken into account in the mass balance. One of the most important of these could be the flux carried by groundwater. In order to examine this possibility, we have developed an analytical procedure specifically adapted to the analysis of Os in groundwater. The existing methods appear to work well for the investigation of oxidizing surface waters, but may not be well adapted to the complex and often reducing matrices of subsurface waters.

The chemical state and the speciation of Os in water are still unknown. On the basis of an experimental study of artificial seawater, Yamashita et al. (2007) deduced that several species of Os may exist in seawater. This is also likely to be true for groundwater. Moreover, the affinity of Os for organic matter implies that numerous osmio-organic complexes may be present in subsurface waters. The existence of different Os species and oxidation states poses a potential obstacle for Os concentration determination by isotope dilution, as it greatly complicates equilibration between the sample and the added isotopic tracer. Complete oxidation of all Os species to the Os^{VIII} form is a prerequisite for this equilibration and thus for the determination of accurate Os concentrations. In this study, we test the effects of variations in oxidant, oxidation time and temperature on the observed Os concentrations and isotopic compositions of two groundwater samples. We conclude that currently used procedures for Os analysis in waters, particularly those which are performed at relatively low temperatures, may not be appropriate for reducing groundwaters. We have thus developed and propose here a specific method for the analysis of Os in groundwater samples, that can also be applied to the analysis of surface waters.

2. Experimental

2.1 Samples and Reagents

For this study we analyzed two groundwaters and a seawater sample. The groundwaters (courtesy of L. Charlet, LGIT, Grenoble) were sampled in West Bengal, India (23° 4'53.00"N, 88°30'46.00"E for AA23 and 23° 5'5.00"N, 88°30'57.00"E for AA48). Groundwater samples were filtered (at 0.2µm on paper) and acidified (with concentrated HNO₃) in the field to prevent iron oxide precipitation. The seawater sample was collected off the Atlantic coast of France in March 2007 (48° 22' 12.35"N, 4° 45' 54.43"W).

Ultrapure sulfuric acid (15 N), hydrogen peroxide (30%) and CrO₃ (50% wt.) were used in the chemistry without further purification. Hydrobromic acid and bromine are non negligible sources of Os, and so were purified by double sub-boiling distillation in a two-bottle teflon still. The water used for all the experiments was obtained from a Millipore Milli-Q purification system. Os concentrations were determined by isotope dilution, using a ¹⁹⁰Os spike in a 0.6N HCl matrix.

2.2 Challenging aspects of Os extraction

Before presenting the method and the various tests performed in order to calibrate and optimize the different parameters, we outline the main potential difficulties that complicate the Os analysis of water in general and groundwater in particular. Os is a very rare element in the dissolved phase, with typical concentrations comprised between 10 and 20 pg/kg for river and seawater samples (e.g. Levasseur et al. 1998, Levasseur et al., 1999). The total procedural blank is therefore a critical parameter. Equilibration between spike and sample is also known to be difficult for Os. This is due to the fact that the osmium present in the spike is often not in the same speciation state as that of the sample. All of the Os separation techniques commonly used, including distillation and liquid-liquid extraction procedures, such as the Br₂ technique of Birck et al. (1997), are based on selective extraction of Os in its highest oxidation state (OsO₄). Thus complete oxidation of both spike and sample prior to extraction is crucial to obtaining accurate Os concentrations. Moreover, the oxidation of Os in river and seawater samples is quite slow (from 48 to 72 h at 90-180°C, e.g. Levasseur et al; 1999 and Sharma et al; 1999). These slow kinetics may be linked to the presence of multiple Os species of different oxidation state in the sample. This suggestion is supported by the work of Yamashita et al. (2007) and Woodhouse et al. (1999) who found evidence suggesting the existence of several Os oxidation states in seawater. This underscores the importance of complete oxidation of the sample to OsO₄ in order to prevent the preferential extraction of one species relative to the others.

2.3 Outline and unchanging parameters of the method

Our procedure is inspired by the method for Os analysis in water published by Levasseur et al. (1998), in which the extraction of Os is accomplished by exploiting the affinity of Os-tetroxide (OsO₄) for liquid bromine (Br₂). In the Levasseur et al. procedure, both Cr₂O₃ and Br₂ are added to the sample, which is then heated at 90 °C for 3 days. As a result, Os oxidation (by Cr₂O₃) and extraction (by Br₂) are accomplished simultaneously in a single step. In order to optimize Os oxidation and thus guarantee complete spike-sample equilibration, we have separated the oxidation and the extraction of Os into two steps (Figure IV-1). This separation prevents Os extraction from occurring before completion of oxidation, which could result in incorrect concentration determinations if the Os extraction yield is less than 100%. In our method, 50mL of sample are mixed with the spike, the oxidant (H₂O₂ 30% or CrO₃ 50% wt.) and 0.5 mL of H₂SO₄ and placed in a quartz vessel. This vessel is then sealed and placed in a high pressure asher (Anton Paar HPA-S) and heated. High pressures, 120-130 bars, of nitrogen are introduced into the sample chamber, which limits the escape of OsO₄ from the vessels even under oxidizing conditions and at high temperatures.

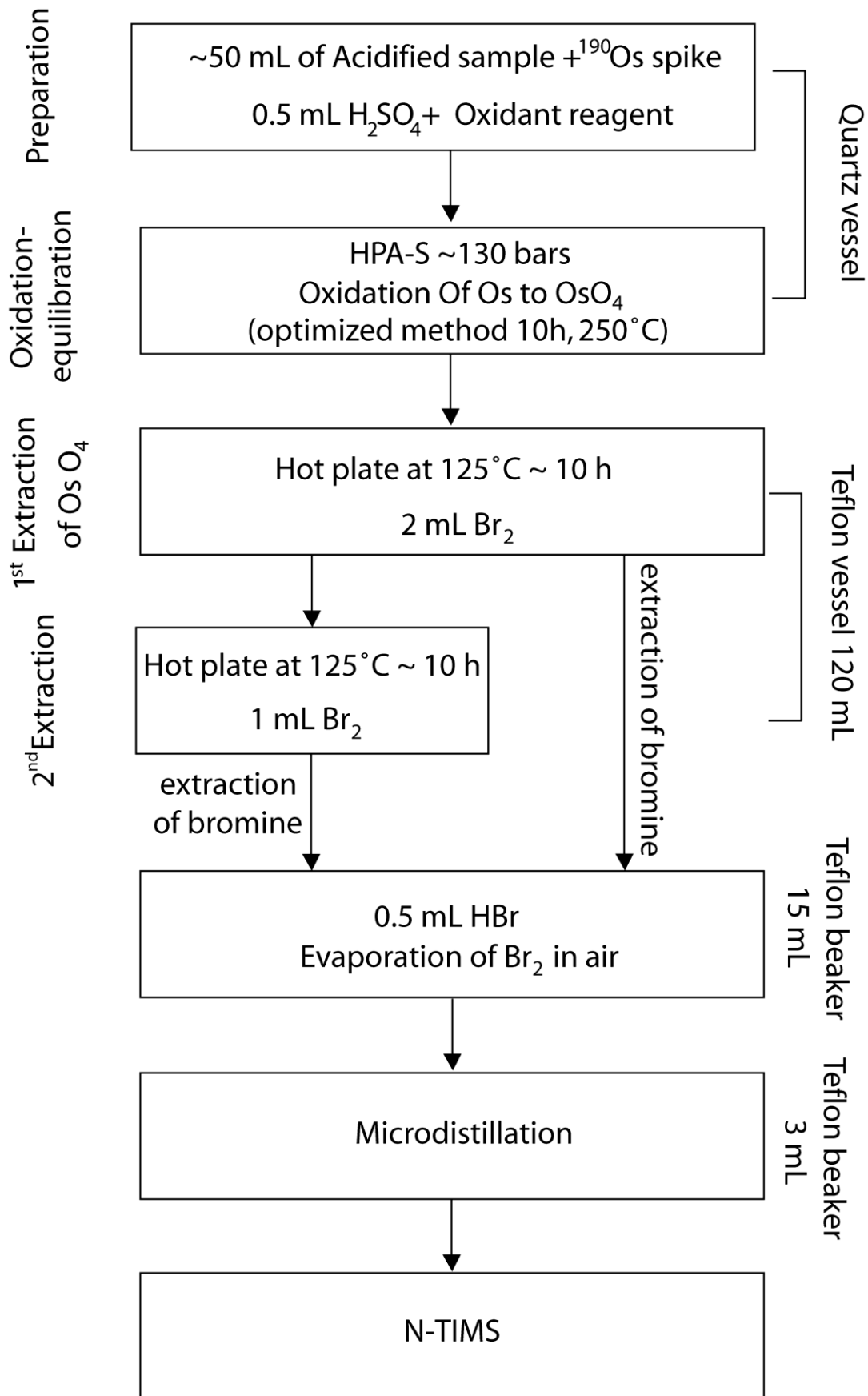


Figure IV-1:
Schematic diagram of the HPA-S Os separation method.

The use of the HPA-S allows us to obtain higher oxidizing temperatures (up to 300°C) than the teflon extraction (Levasseur et al., 1998) or Carius tube (Sharma et al., 1999) extraction procedures previously used for Os analysis of water. As will be shown below, high temperatures are essential for complete oxidation of Os in groundwater.

After Os oxidation, a liquid-liquid extraction step is performed. The samples are placed in 120 ml Savillex teflon vessels with 2 mL of Br₂, and Os is extracted following the method described by Birck et al. (1997). In order to compensate for the small ratio of Br₂ to water (about 2:50), and thus to obtain correct yields, we have increased the extraction time and perform the procedure twice (~10h for each extraction, at 125°C on a hot plate).

After each extraction, the liquid bromine is removed with a pipette and is directly introduced into 0.5 mL of concentrated HBr and slowly evaporated in air at ambient temperature. After complete evaporation of the Br₂, the HBr is dried down at 90°C on a hot plate. The Os is then purified by microdistillation (Roy- Barman, 1993).

2.4 Mass spectrometry

Os isotopic measurements are carried out by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (NTIMS) (Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991) on a Finigann MAT262 instrument equipped with an ETP electron multiplier. Samples are loaded at about 0.4 A, on Pt filaments previously outgassed in air for several minutes at approximately 2 A. After complete evaporation of the sample, a small quantity of activator (BaOH with minor NaOH, Birck et al. 1997) is added to promote OsO₃⁻ emission. Measured molecular ratios are first corrected for instrumental mass fractionation by normalizing to mass240/mass236 = 3.092276 (equivalent to ¹⁹²Os/¹⁸⁸Os = 3.08271), then corrected for the heavy oxide contribution assuming ¹⁸O/¹⁶O = 0.002045 and ¹⁷O/¹⁶O = 0.0003708 (Nier, 1937). Mass 233 (corresponding to ¹⁸⁵Re¹⁶O₃) is measured throughout each run to monitor potential ¹⁸⁷Re¹⁶O₃ interferences on the ¹⁸⁷Os¹⁶O₃ peak. As the mass 233 peak is typically very small, and considering that this peak is not always composed solely of ¹⁸⁵ReO₃ (Reisberg and Meisel, 2002), no corrections are made for these potential interferences. Instead, samples with potential interferences greater than the analytical error are rejected. In practice, this occurs quite rarely, even for water samples. Typical in-run precisions (2σ-n) on the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio were 0.26 %. During the period of analysis, the mean ratio of our in-house Os standard, with loads varying from 1 to 10 pg (corresponding to 50 ml of groundwater with concentrations from 20 to 200 pg/L) was ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os = 0.17346 +/- 0.00051 (2σ, n=39).

2.5 Analytical blank considerations

As two different oxidant reagents (H_2O_2 , Cr^{VI}) were used (Table 1) for this study, two different procedural blanks must be considered (other reagents were fixed and contribute equivalently in both cases). The total procedural blank obtained using Cr^{VI} (3mL) was $202 \text{ fg} \pm 107$ (1σ , $n=18$) with $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.46 \pm 0.16$ (1σ). The total blank obtained with hydrogen peroxide (0.5 mL), using the optimized procedure discussed below, was much lower and more reproducible, $69 \text{ fg} \pm 29$ (1σ , $n=16$) with $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.54 \pm 0.1$ (1σ). These values represent maximum estimates of the total blank because they include 50 ml of milliQ water, which were added to assure that the chemistry proceeds under the same conditions as the sample analyses. While the blank contribution from milliQ water is probably small, it may in part explain the blank variability. The blank variation obtained with H_2O_2 is also partially associated with the use of different batches of reagents (particularly bromine). The H_2O_2 itself probably contributes very little to the blank, as varying the quantity of H_2O_2 from 0.5 to 1.5 ml (see section 3.1) had no effect on the measured concentration or isotopic ratio of the tested sample. With the exception of the seawater sample, the concentration and isotopic data presented in the tables are not corrected for the potential blank contribution because, as discussed below, in several of the tests the spike was incompletely oxidized, preventing determination of the quantity of Os derived from the sample. Fully oxidized samples have measured Os concentrations of 41 ± 1 and 96 ± 1 pg/kg (2σ , for samples AA23 and AA48 respectively). Considering the total procedural blank given above, the blank contribution would represent $\sim 2.7\%$ (AA23) and $\sim 1.2\%$ (AA48) of the total Os measured. For Os content and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ respectively, the blank variability would add 2σ uncertainties of $\sim 2.8\%$ and 3.8% for sample AA23 and $\sim 1.2\%$ and 1.6% for sample AA48.

2.6. Tests and calibration of the procedure

Os oxidation is the most critical step in the Os separation chemistry. Therefore we performed numerous tests aimed at optimizing the parameters that control oxidation. These included tests of: 1) the nature and quantity of the oxidant; 2) the time of oxidation; 3) the temperature of oxidation. To eliminate the influence of other factors, the liquid bromine extraction (with one exception, discussed below), micro-distillation and NTIMS analyses were rigorously performed under the same conditions for all tests.

2.6.1 Nature and quantity of the oxidant

Cr^{VI} is frequently used to oxidize Os to its highest oxidation state (e.g. Birck et al. 1997, Levasseur et al. 1998). However, Cr^{VI} can be a non negligible source of osmium and is also a toxic reagent. We therefore sought a cleaner and less toxic substitute. The high confining pressure in the HPA-S allowed us to test H_2O_2 , which is a more active reagent, as a replacement for CrO_3 . We compared the oxidation efficiency of H_2O_2 and CrO_3 by analyzing the same sample (AA 48) several times with both oxidants. For the chrome tests, we used 3 mL of CrO_3 at 250°C and 10 hours of oxidation. The quantity of oxidizing reagent can also be a limiting factor, as shown by Levasseur et al. (1998, 1999). The quantity of H_2O_2 required for Os oxidation was calibrated by analyzing groundwater sample AA48 several times at 250°C with increasing quantities of H_2O_2 (from 0.5 to 1.5 mL). For each volume of H_2O_2 tested, oxidation was performed at times ranging from 1 to 10 hours in order to determine the influence of the quantity of oxidant on the kinetics of oxidation.

2.6.2 Time of oxidation at high and low temperature

In order to determine the time required for complete oxidation of groundwater samples, we obtained oxidation curves at high (250°C) and low (100°C) temperatures for both samples AA23 and AA48 (with 0.5 mL H_2O_2 , 0.5 mL H_2SO_4). Oxidation times ranged from 1 to 10 hours for the experiments at high temperature. Since Os oxidation may be quite slow at low temperatures (Levasseur et al., 1999), oxidation times for the 100°C experiments were varied from 1 to 72 hours.

2.6.3 Temperature of oxidation

Temperature is a parameter with a large influence on the kinetics of chemical reaction and is directly linked to the energy available for Os oxidation. Moreover, if multiple Os species are present in solution, a wide range of oxidation energies may exist. If some osmium species have high oxidation energies the time required for their oxidation at low temperature could be extremely long. Therefore, if the temperature of oxidation is not carefully calibrated, reproducible but incorrect results could be obtained, because certain Os species present in solution may remain in a reduced state. To determine the temperature needed to oxidize all Os species to OsO_4 we analyzed the groundwater samples AA23 and AA48 at increasing temperatures from 100 to 300°C. In order to isolate the role of temperature other parameters were fixed (0.5 mL of H_2O_2 , 0.5 mL H_2SO_4 with an oxidation time of 10 hours).

3. Results

3.1 Nature and quantity of the oxidizing reagent

Table IV-1 :
Os compositions of sample AA-48 obtained at high temperature with different oxidation times and quantities of oxidant

Sample ID	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] pg/kg	Quantity of H_2O_2 (mL)	Oxidation time (h)
AA 48 0.5 -1	2,31	82,8	0,5	1
dAA 48 0.5-1	2,3	81,4	0,5	1
AA 48 0.5-3	2,29	88,7	0,5	3
dAA 48 0.5-3*	2,3	93,2	0,5	3
AA 48 0.5-6	2,31	96	0,5	6
AA48 10-250	2,3	96,2	0,5	10
dAA48 10-250	2,29	96	0,5	10
AA48 1-1	2,3	86,4	1	1
AA48 1-3	2,31	95,8	1	3
AA48 1-6	2,3	94,8	1	6
AA48 1.5-1	2,21	90,7	1,5	1
AA48 1.5-3	2,32	94,6	1,5	3
AA48 1.5-6	2,3	95,3	1,5	6
AA48 CrO_3 **	2,26	97,6	0	6

*Results obtained with different extraction times (1st extraction: 8 hours 2nd extraction: 4 hours).

**Sample analyzed with 3 mL of CrO_3 , 0.5 mL H_2SO_4 .

The results obtained for the oxidant tests are presented in Table IV-1. As noted above, all of these tests were performed on sample AA48 at 250°C. The Os concentrations and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios obtained after oxidation with CrO_3 (Table IV-1) are in agreement with those obtained with H_2O_2 , provided that oxidation was continued for at least 6 hours. The small differences displayed in measured concentration and isotopic ratio can be explained by higher blanks for CrO_3 (Figure IV-2). Thus H_2O_2 is a suitable substitute for CrO_3 . Tests of different quantities of H_2O_2 , obtained over a range of oxidation times (Table IV-1, Figure IV-3), yield calculated Os contents that vary between 81.4 and 96±1 pg/kg, depending on the test parameters, but the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio is stable at 2.30±0.03 (except for test AA48 1.5-1 which has a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of 2.22). For all quantities of H_2O_2 , the Os content increases with increasing oxidation time (Figure IV-3b). The Os contents evolve towards a plateau value (96±1pg/kg) obtained at less than 6 hours of oxidation. As long as this time is exceeded, the maximum Os concentration is obtained regardless of the quantity and the nature of the oxidant reagent. Nevertheless, oxidation seems to be more efficient when larger quantities of H_2O_2 are used (Figure IV-3b). At 1 hour of oxidation, the apparent Os concentration increases with increasing quantity of the oxidant reagent (81.4, 86.4 and 90.7 pg/kg for 0.5, 1 and 1.5mL of H_2O_2 respectively).

The fact that these differences are relatively small could be explained by both the high efficiency of Os oxidation at 250°C and, for these incompletely oxidized samples, slow continuation of Os oxidation during the Br₂ extraction (~20h at 125°C on a hot plate). Hot plate oxidation is rather inefficient, as documented by Levasseur et al. 1998, who compared the oxidation kinetics of a seawater sample in an oven and on a hot plate (90°C for both). The quantity of Os oxidized during our extraction procedure can be estimated by comparing two samples, AA48 0.5-3 and dAA48 0.5-3*, oxidized under the same conditions (0.5 ml H₂O₂, 3 hours of oxidation at 250°C, Table IV-1) but with slightly different extraction procedures (our standard procedure of ~20 hours in two steps of 10 hours for AA48 0.5-3; ~12 hours total, 8 hours for the first extraction and 4 hours for the second for dAA48 0.5-3*). Sample AA48 0.5-3 has an apparent Os content of 93.2 pg/kg, while dAA48 0.5-3* has 88.2 pg/kg. Therefore, the additional 8 hours of the extraction procedure experienced by AA48 0.5-3 seem to have produced ~5 pg/kg of additional Os oxidation. This difference, though small, is significant and implies that for partially oxidized samples careful control of the extraction time is necessary to obtain reproducible results. For all of our other tests, the variations in extraction time never exceeded 1 hour, and thus cannot explain the observed variations in apparent Os concentration, which must instead reflect differences in extent of pre-extraction oxidation. For completely oxidized samples, variations in extraction time will have no effect on the determined Os concentrations.

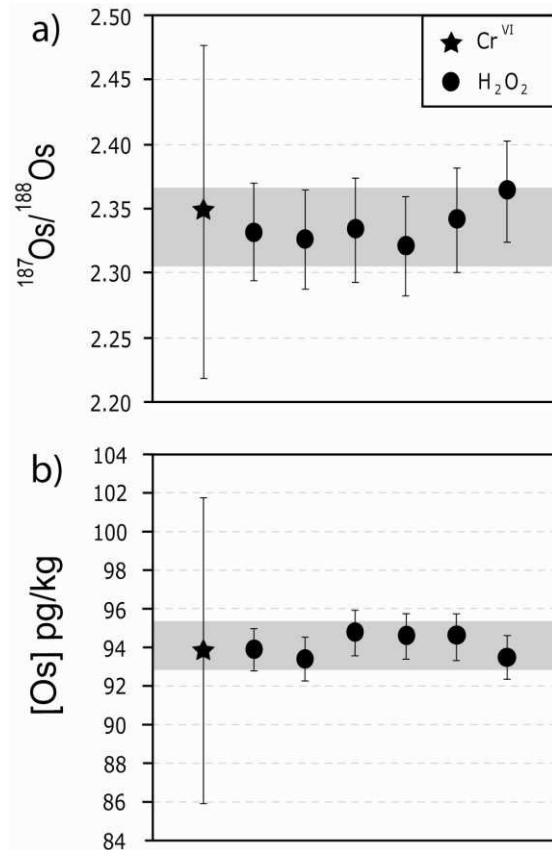


Figure IV-2: Blank corrected $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values (a) and Os concentrations (b) for sample AA48, oxidized for at least 6 hours at 250°C. Shaded bands in (a) and (b) represent respectively the mean values, including 2σ errors ($n=6$), of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios and Os contents obtained using H₂O₂.

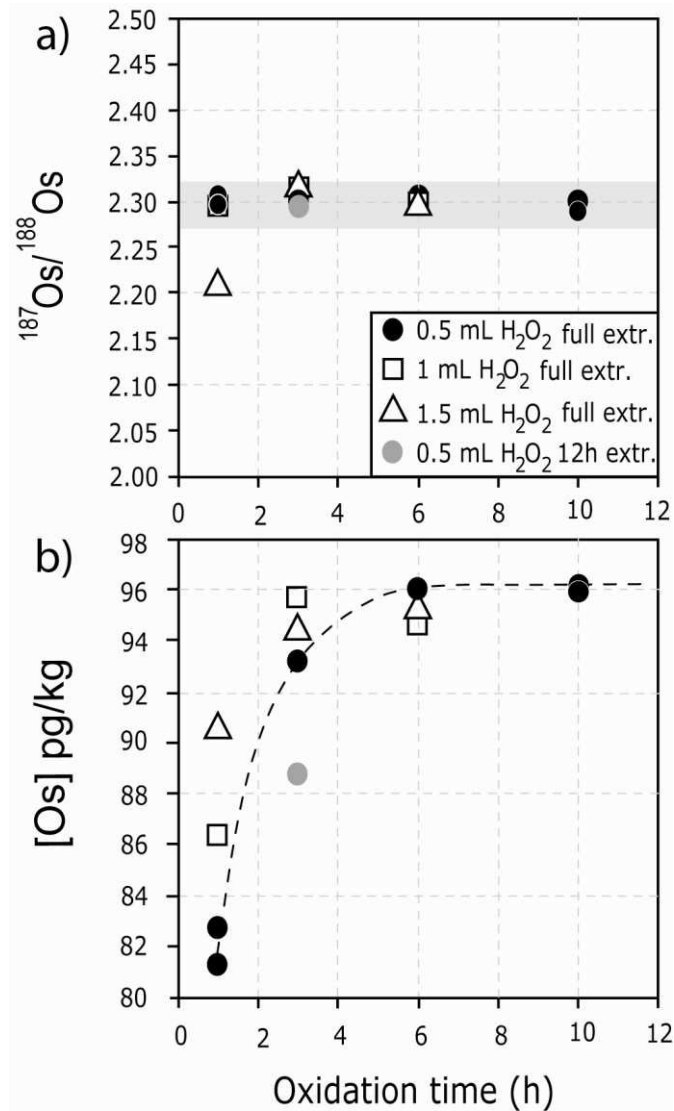


Figure IV-3:

Oxidation curves showing changes in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (a) and apparent Os concentration (b) of sample AA48 with time, using various quantities of H_2O_2 (HPA-S method at 250°C). Filled gray circle represents sample dAA48 05-3*, which experienced a shorter extraction time than the other samples. Dotted line represents the general shape of the sample oxidation curve obtained using 0.5 mL of H_2O_2 . Shaded zone in (a) represents the mean value, including 2σ errors ($n=13$), of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios excluding the sample AA48 1.5-1.

3.2 Effect of oxidation time at high and low temperature

Results obtained for tests of the oxidation time at high temperature (250°C, Table IV-1) vary markedly from those obtained at low temperature (100°C, Table IV-2; comparison in Figure IV-4). Both series of tests were performed with 0.5 ml of H₂O₂ as oxidant. As noted above, at 250°C, the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio is constant, and the apparent concentration increases slightly with oxidation time before reaching the plateau value of 96 pg/kg after 6 hours. In striking contrast, in the low temperature tests, the apparent Os content of sample AA48 decreases markedly with oxidation time, from a value of 149 pg/kg after 1 hour to a value of only 58.7 pg/kg after 72 hours. The apparent concentration after 1 hour at 100°C (149 pg/kg) is much higher than the plateau value (96 pg/kg) obtained after 6 hours of oxidation at 250°C. This surprising behavior is duplicated for sample AA23 (Figure IV-5), for which the apparent concentration decreases from 99.7 pg/kg after 1 hour to 35 pg/kg after 72 hours, compared to an average value of 41 pg/kg for fully oxidized samples (obtained after 10 hours of oxidation at 250°C and 300°C; Table IV-3). For both samples, an abrupt decrease in apparent Os concentration is observed at 10 hours at 100°C, which is underscored by the poor reproducibility of the results for this time of oxidation. ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratios are fairly reproducible and in agreement with the results obtained at high temperature, except for the tests analyzed after 1 hour of oxidation, which have significantly less radiogenic values.

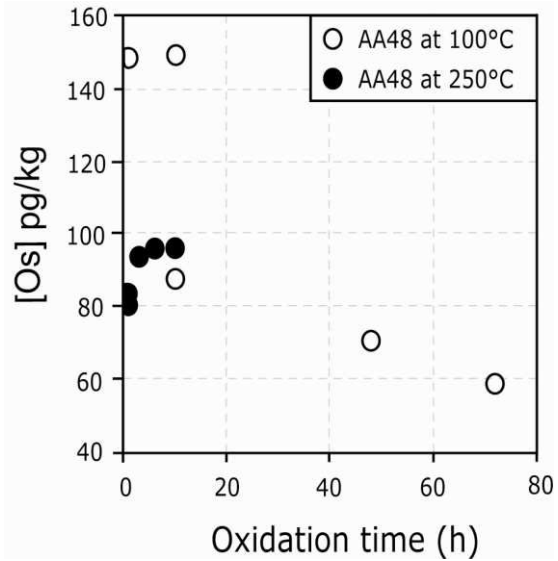


Figure IV-4:
Variation of the apparent Os concentration of sample AA48 during oxidation at high (250°C) and low (100°C) temperature

Table IV-2 :
¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os isotopic compositions and Os concentrations of samples AA48 and A23 obtained at low oxidation temperature (100°C) and with oxidation times between 1 and 72 hours.

Sample ID	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	[Os] pg/kg	Oxidation time (h)
AA 48 1-100	2,21	149	1
AA 48 10-100	2,31	149,3	10
dAA 48 10-100	2,3	87,9	10
AA 48 48-100	2,33	70,7	48
AA 48 72-100	2,32	58,7	72
AA 23 1-100	2,11	99,7	1
AA 23 10-100	2,33	86,7	10
dAA 23 10-100	2,35	66	10
AA 23 16-100	2,37	48,3	16
AA 23 22-100	2,38	38,9	22
AA 23 48-100	2,35	37	48
AA 23 72-100	2,32	35	72

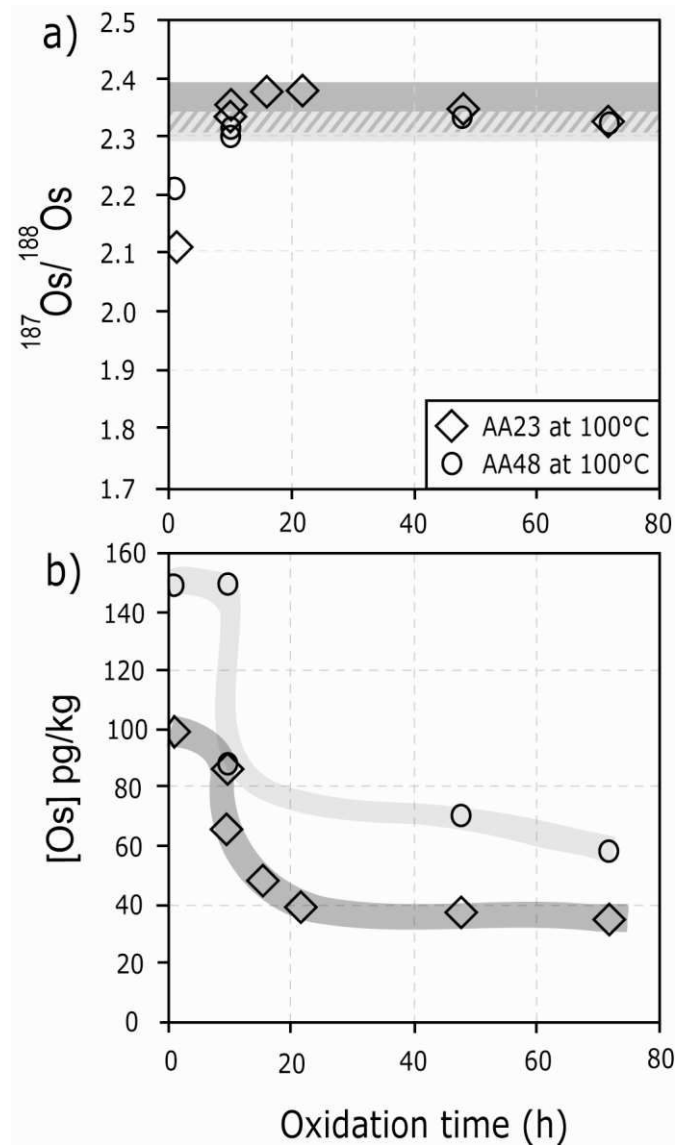


Figure IV-5:

Os isotopic ratios (a) and apparent concentrations (b) obtained with increasing time during the low temperature oxidation experiments for samples AA48 and AA23. Dark and light shaded bands in (a) represent the mean isotopic values including 2σ errors obtained for samples AA23 and AA48 respectively ($n=6$ for AA23 and $n=4$ for AA48; average $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ values exclude results obtained with 1 hour of oxidation). Broad shaded lines in (b) indicate the trajectories of the apparent concentrations of both samples with time.

3.3 Effect of increasing temperature at constant oxidation time

The effect of varying temperature (from 100 to 300°C) at constant oxidation time (10 hours) was tested for both samples (Table IV-3, Figure IV-6). For each sample, Os isotopic ratios are essentially constant for all of these tests. Apparent Os contents increase between 150°C and 300°C, with indistinguishable concentrations determined after oxidation at 250°C and at 300°C (96 pg/kg and 41 pg/kg for samples AA48 and AA23 respectively). In contrast, the results of the tests performed at 100°C plot far from these trends. In fact, the apparent concentrations obtained at 100°C are much higher than those obtained at all other temperatures. This observation is coherent with the surprising results from the oxidation time tests performed at 100°C. A plateau is obtained for both samples at 250°C, which indicates that this temperature is sufficient to obtain complete oxidation of both the spike and the groundwater samples.

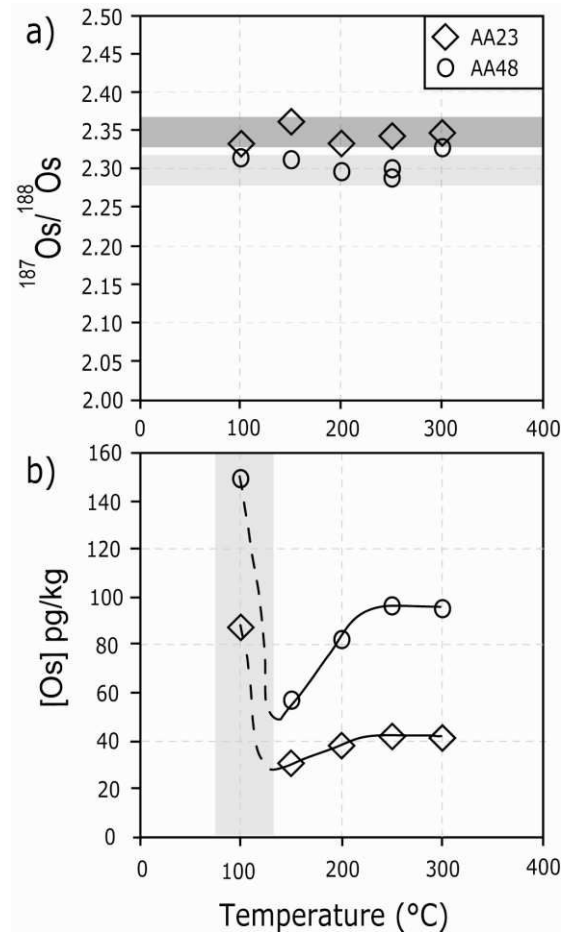


Figure IV-6: Variation of the apparent Os concentration with temperature, after 10 hours of oxidation. Shaded zone in (b) represents the domain of incomplete spike oxidation.

Table IV-3 :
Os compositions of sample AA48 obtained at various temperatures and a fixed oxidation time of 10 hours.

Sample ID	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] pg/kg	Oxidation time (h)	Temperature of oxidation (°C)
AA48 10-100	2,31	149,3	10	100
AA48 10-150	2,31	56,8	10	150
AA48 10-200	2,3	82,1	10	200
AA48 10-250	2,3	96,2	10	250
dAA48 10-250	2,29	96	10	250
AA48 10-300	2,33	94,9	10	300
AA23 10-100	2,33	86,7	10	100
AA23 10-150	2,36	30,6	10	150
AA23 10-200	2,33	37,8	10	200
AA23 10-250	2,34	41,5	10	250
AA23 10-300	2,35	41	10	300

3.4 Seawater test

A seawater sample was analyzed in order allow comparison between results obtained with the HPA-S method and previously published results (Table IV-4). The Atlantic coast seawater sample was analyzed at 250°C with the optimized procedure described in paragraph 4.2. After blank correction (69 ± 29 fg, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.54\pm 0.1$), we obtained an Os content of 8.6 ± 1.2 pg/kg (2σ) and a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of 0.98 ± 0.17 (2σ). The rather large uncertainties on these values are due to the variability of the Os blank.

Table IV-4 :
Comparison of results obtained by the HPA-S method and other methods for seawater samples

	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] pg/kg
Sharma et al. 1997	0.89-1.03	7.3-9.5
Levasseur et al. 1998	1.00-1.08	10.61-11.25
Woodhouse et al. 1999	1.038-1.10	6.47-9.82
Martin et al. 2000,2001	0.84-0.91	5.3-7.68
Sharma et al. 2007	1.055-1.07	7.6-7.8
This study	0.98	8.6

4. Discussion

4.1 Oxidation at high and low temperature: evidence for several species in groundwaters ?

Perhaps the most surprising feature of our results is the contrast in oxidation behavior at high and low temperature. At 250°C the apparent Os concentration increases with increasing oxidation time, in agreement with the diverse oxidation curves published by Levasseur et al. (1998, 1999) and Sharma et al. 1999. This behavior can be explained by progressive oxidation of Os from the sample which is then equilibrated with the fully oxidized spike. In contrast, at 100 °C, the apparent Os concentration actually decreases with time. After only 1 hour of heating this apparent concentration is considerably higher than the plateau concentration obtained after 6 hours of heating at 250 °C, while after 72 hours of heating at 100 °C the apparent concentration is lower than this plateau value. This behavior was observed for both samples. The simplest explanation of the higher apparent concentrations during the early stages of the low temperature experiments is that a substantial fraction of the sample is already in its highest oxidation state before the spike is fully oxidized. The observed decrease in apparent concentration would then represent a progressive and faster oxidation of the spike compared to the remaining sample. The abrupt decrease of the apparent Os concentrations at 10 hours, underscored by the non reproducible results for that time period in both groundwater samples, could imply that much of the spike oxidation occurs at about this time. Nevertheless the constant, slow

decrease of apparent concentrations observed between 10 and 72 hours implies that the spike is not completely oxidized even after 72 hours of oxidation at 100°C.

The relative degree of oxidation of spike and sample can also be considered by examining the curve (Figure IV-6) of apparent Os concentration vs. oxidation temperature at constant time (10 hours). At 100 °C, the apparent concentrations are too high, indicating that for both samples, a higher proportion of the sample has been oxidized than of the spike. At 150 °C, the apparent concentrations are too low, indicating that at this temperature, more of the spike is oxidized than the sample. The plateau values are reached at 250 °C, suggesting that both spike and sample are fully oxidized after 10 hours at this temperature.

The contrasting behavior at low and high temperature might be most easily explained by the presence of more than one species of Os in the groundwater samples. One of these contains Os already in its highest oxidation state or is very easily oxidized, while the other(s) require high temperatures for full oxidation. Some support for this suggestion comes from the fact that, for both samples, the Os released during the first hours of the low temperature experiment has a significantly lower $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio (Table IV-2). This could simply reflect a blank contribution due to the small quantity of Os oxidized during the first few hours. Alternatively, it may indicate that the easily oxidized Os fraction possesses a slightly different isotopic ratio than the bulk sample. It is unfortunately impossible to distinguish between these alternatives, as incomplete spike oxidation prevents determination of the quantity of sample Os oxidized precociously, and thus quantification of the blank effect.

4.2 Optimized method

The tests described above allowed us to characterize the general behavior of both sample and spike during the oxidation step of the osmium chemistry. The test results were used to optimize the parameters required to obtain the most precise and reproducible results in water samples, including those with reducing matrices. Hydrogen peroxide was chosen as the reagent oxidant both because of its non-toxic nature and because it provides lower and more reproducible blanks than CrO_3 (at least relative to the batches of CrO_3 that we tested). A quantity of 0.5 mL of H_2O_2 was chosen in order to minimize the blank contribution from this reagent (though, as noted above, there is no evidence that this reagent adds significantly to the blank). Based on the temperature calibration experiment (Figure 6) an oxidation temperature of ≥ 250 °C was retained. Use of this relatively high temperature assures rapid and complete oxidation of both spike and sample and thus spike-sample equilibration. Oxidation time was determined from the oxidation duration test (Figure IV-3b), performed with 0.5 mL H_2O_2 at 250 °C. We chose 10 hours as the optimal oxidation time, as this value is safely above the 6 hours required to attain the plateau Os concentration value. For the sample AA48, the tests performed using these parameters yielded an Os concentration of 95.79 ± 0.36 pg/kg (2σ , $n=4$) and an $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio of 2.31 ± 0.016 .

4.3 Comparison with others methods

The results of our high and low temperature experiments can be compared with currently existing methods for Os analysis of water samples. Our high temperature experiment is readily comparable to the method published by Sharma et al. (1999), in which the water sample is oxidized using a very small amount of Cr^{VI} in a sealed Carius tube heated at 180 °C. In both studies, an increase of the apparent Os concentration is observed with increasing oxidation time, until a plateau value is reached. This behavior is compatible with nearly complete oxidation of the spike Os early in the heating process, followed by progressive oxidation of the sample Os. Sharma et al. tested their technique with a river water sample, and it is not clear whether the small quantity of oxidant used and the relatively moderate temperature employed are sufficient to completely oxidize the Os of highly reducing groundwaters. Nevertheless, the principle behind their technique is the same as that behind our procedure.

Our low temperature experiment can be compared with the method developed by Levasseur et al. (1998; 1999). In their technique, Os is oxidized and extracted in a single step, by combining the sample, the spike, Cr^{VI} and liquid bromine in a teflon vessel, which is then heated at 90 °C. Levasseur et al. find an increase in apparent Os concentration with increasing oxidation/extraction time, until a plateau value is reached. This contrasts markedly with our results at 100 °C, which show a progressive decrease in apparent Os concentration that we attribute to early oxidation of a portion of the sample Os coupled with progressive oxidation of the Os spike. The contrasting behavior of the two methods might be explained by several factors. One is the choice of oxidant. We used H₂O₂, while Levasseur et al. used Cr^{VI}. A second difference concerns the spike matrix. Our spike was in HCl while theirs was in HBr. Finally, the separation of the Os oxidation and Os extraction steps in our method probably played an important role. We introduced the spike into the sample solution and then added the oxidant, but not the liquid bromine, before heating. In contrast, Levasseur et al. added the Br₂, the oxidant, and the spike at the same time prior to heating. As noted by Levasseur et al. (1999), the spike in HBr was added by a catheter into the bottom of the digestion vessel, where the Br₂ is located. As HBr is miscible in bromine, this suggests that the spike may have been preferentially incorporated into and retained by the Br₂. In this case, the oxidation curve would reflect uniquely the oxidation of the sample, rather than that of the spike. Nevertheless, despite the possible differential oxidation of the sample and the isotopic tracer by the Levasseur et al. method, we obtain a comparable seawater Os concentration with our HPA-S method at high temperature, suggesting that both methods yield acceptable results for oxidizing surface waters.

It is more difficult to directly compare our method with that of Woodhouse et al. (1999), who analyzed a vertical profile of seawater samples collected in the Pacific Ocean. In their procedure, H₂SO₄ and H₂O₂ as well as the Os spike are added to the water sample, and Os is extracted by distillation at about 100 °C for 4 hours. Our results suggest that these conditions may not be sufficient

to permit complete Os oxidation and thus spike-sample equilibration. Intriguingly, Woodhouse et al. found low Os concentrations in the oxygen minimum zone at around 500 m depth. As the authors suggest, Os may exist under a more reduced form under these sub-oxic conditions. If so, this reduced Os may not have been completely oxidized and extracted during the distillation procedure, thus explaining the lower apparent Os concentrations at these sample depths.

Over the last decade, the Os composition of seawater has been extensively studied (Sharma et al., 1997, Levasseur et al., 1998, Woodhouse et al., 1999, Martin et al., 2000, 2001 and Sharma et al., 2007) in order to better constrain the Os oceanic budget. Therefore, many seawater data are now available. Seawater cannot be considered as a reference material for Os studies, since we do not yet know whether its Os concentration and isotopic composition are geographically uniform. Nevertheless, seawater analyses are currently the only common point of reference available for comparing and validating methods of Os water analysis. Compiling all of the existing data, we obtain a variation from 5.3 to 11.25 pg/kg for Os content and from 0.844 to 1.10 for $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio (Table 4). Using our method, our seawater sample yields an Os concentration of 8.6 ± 1.2 pg/kg and a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio of 0.98 ± 0.17 , which falls well within the range of the previously published values. This good agreement supports the validity of our method and suggests that it can be used for various water matrices in addition to groundwater, though some tests would be needed to decrease the Os blank level.

5. *Summary and Conclusion*

We document a new method for the determination of Os concentrations and isotopic compositions in water, specifically optimized for the analysis of groundwater samples. Perhaps the most critical requirement for successful Os analysis of water samples is complete oxidation of the Os to its highest valence state. This condition is essential for establishing spike-sample equilibrium and thus accurate Os concentrations. As groundwaters are often highly reducing, complete Os oxidation is often more difficult to achieve than in sea or river waters, which are generally more oxidizing. Therefore, the use of low temperature Os extraction methods designed for surface water analysis could severely bias calculated Os contents, if all of the Os is not oxidized. To get around this problem, we used a high pressure asher, which allowed us to heat the sealed reaction vessels to temperatures as high as 300°C without loss of volatile OsO_4 , thus offering more flexibility for testing the Os chemistry. The effects of varying the nature and quantity of oxidant, the time and the temperature of oxidation were investigated. We found that CrO_3 , a highly toxic oxidizing agent frequently used in Os chemistry, can be replaced by non-toxic hydrogen peroxide. Indistinguishable results, for both Os concentration and $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio, were found for all samples oxidized for 6 hours or more at temperatures of at least 250°C, suggesting that under these conditions complete oxidation of both the

sample and the spike are obtained. In contrast, at temperatures of 200°C or less, complete oxidation and complete spike-sample equilibration is not achieved even after 10 hours, and at 100 °C equilibration is not achieved even after 72 hours. Thus our results underscore the importance of oxidation at high temperature prior to Os extraction from groundwaters.

One unexpected result was the spuriously high apparent Os concentrations obtained after short oxidation times at 100°C. These values are clearly false, as they exceed the Os concentrations repeatedly obtained at 250 °C or 300 °C after longer time periods. This observation suggests that at low temperatures, a substantial fraction of the sample Os is oxidized prior to oxidation of the spike. Furthermore, this easily oxidized Os fraction has a slightly different isotopic composition than that of the bulk sample (though we cannot completely exclude the possibility that this reflects a blank contribution). Thus our results may suggest not only that more than one species of Os can exist within a groundwater sample, but also that these may have slightly different Os isotopic compositions.

6. Acknowledgements

We thank Catherine Zimmermann for analytical assistance, and Laurent Charlet for providing the groundwater samples. This study was funded in part by grants from the INSU program EC2CO and by the INPL program "Projets à risque".

7. References

- Birck, J.L., M. Roy Barman, and F. Capmas, 1997, *Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples*. Geostandards Newsletter. **21**(1): p. 19-27.
- Chen, C., M. Sharma, and B.C. Bostick, 2006, Lithologic controls on osmium isotopes in the Rio Orinoco. Earth and Planetary Science Letters. **252**(1-2): p. 138-151.
- Cohen, A.S., et al., 2004, *Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO₂ by continental weathering*. Geology. **32**(2): p. 157-160.
- Creaser, R.A., D.A. Papanastassiou, and G.J. Wasserburg, 1991, *Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **55**(1): p. 397-401.
- Creaser, R.A., et al., 2002 *Further evaluation of the Re-Os geochronometer in organic-rich sedimentary rocks: a test of hydrocarbon maturation effects in the Exshaw Formation, Western Canada Sedimentary Basin*. Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**(19): p. 3441-3452.
- Dalai, T.K., et al., 2005, *Variations in seawater osmium isotope composition since the last glacial maximum: A case study from the Japan Sea*. Chemical Geology. **220**(3-4): p. 303-314.
- Esser, B.K. and K.K. Turekian, 1993, *Anthropogenic osmium in coastal deposits*. Environmental Science & Technology. **27**(13): p. 2719-2724.
- Gannoun, A., et al., 2006, *The influence of weathering process on riverine osmium isotopes in a basaltic terrain*. Earth and Planetary Science Letters. **243**(3-4): p. 732-748.
- Hassler D. R, B. Peucker-Ehrenbrink, G. E. Ravizza, 2000, *Rapid determination of Os isotopic composition by sparging OsO₄ into a magnetic-sector ICP-MS*. Chemical Geology. **166**, p. 1-14.
- Huh, Y., J.-L. Birck, and C.J. Allegre, 2004, *Osmium isotope geochemistry in the Mackenzie River basin*. Earth and Planetary Science Letters **222**(1): p. 115-129.
- Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allègre, 1998 *Direct measurement of femtomoles of osmium and the ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os ratio in seawater*. Science, **282**(5387): p. 272-274.
- Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allegre, 1999, *Osmium isotopic composition of corals: evidences for multiple sources*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **63**(9): p. 1335-1343.
- Levasseur, S., 1999, contribution a l'étude du cycle externe de l'osmium, Thèse Université de Paris VII.
- Luck, J.-M., 1982. *Géochimie du rhénium–osmium: méthode et applications*. Thèse Université de Paris VII.
- Martin, C.E., et al., 2001, *Osmium isotope geochemistry of a tropical estuary*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **65**(19): p. 3193-3200.
- Nier, A.O., 1937, *The Isotopic Constitution of Osmium*. Physical Review. **52**(8): p. 885 LP - 885

- Oxburgh, R., 1998, *Variations in the osmium isotope composition of sea water over the past 200,000 years*. Earth and Planetary Science Letters. **159**(3-4): p. 183-191
- Pegram, W.J., et al., 1992, *The record of sea water $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ variation through the Cenozoic*. Earth & Planetary Science Letters. **113**(4): p. 569-576.
- Pegram, W.J., et al., 1994, *The isotopic composition of leachable osmium from river sediments*. Earth & Planetary Science Letters, **128**(3-4): p. 591-599.
- Peucker-Ehrenbrink, B. and J.D. Blum, 1998, *Re-Os isotope systematics and weathering of Precambrian crustal rocks: implications for the marine osmium isotope record*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **62**(19-20): p. 3193-3203
- Peucker-Ehrenbrink, B., G. Ravizza, and A.W. Hofmann, 1995, *The marine $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ record of the past 80 million years*. Earth and Planetary Science Letters. **130**(1-4): p. 155-167.
- Pierson-Wickmann, A.-C., et al., 2001 *Os-Sr-Nd results from sediments in the Bay of Bengal: Implications for sediment transport and the marine Os record*. Paleoceanography. **16**(4): p. 435-444.
- Rauch, S., Hemond H.F. and Peucker-Ehrenbrink, B., 2004, *Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake*. Environmental Science & Technology. **38**, 396-402.
- Ravizza, G.E. and M.H. Bothner, 1996, *Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **60**(15): p. 2753-2763.
- Ravizza, G. and B.K. Esser, 1993, *A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter*. Chemical Geology. **107**(3-4): p. 255-258.
- Reisberg, L. and T. Meisel, 2002, *The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques*. Geostandards Newsletter. **26**(3): p. 249-267.
- Rodushkin, I., et al., 2007 *Osmium in environmental samples from Northeast Sweden. Part II. Identification of anthropogenic sources*. Science of The Total Environment. **386**(1-3): p. 159-168.
- Roy Barman, M., 1993, *Mesure du rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique ^{187}Re - ^{187}Os dans le manteau*. Thèse Université Paris VII. p. 268.
- Selby, D. and R.A. Creaser, 2003, *Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods*. Chemical Geology. **200**(3-4): p. 225-240.
- Selby, D., et al., 2005, *Evaluation of bitumen as a ^{187}Re - ^{187}Os geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A test case from the Polaris MVT deposit, Canada*. Earth and Planetary Science Letters. **235**(1-2): p. 1-15.
- Sharma, M., D.A. Papanastassiou, and G.J. Wasserburg, 1997, *The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **61**(16): p. 3287-3299.
- Sharma, M., et al., 1999, *Himalayan uplift and osmium isotopes in oceans and rivers*. Geochimica et Cosmochimica Acta. **63**(23-24): p. 4005-4012.

Sharma, M., et al., *The transport of Osmium and Strontium isotopes through a tropical estuary*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007. **71**(20): p. 4856-4867.

Shirey, S.B. and R.J. Walker, 1995. *Carius tube digestion for low-blank Rhenium–Osmium analysis*. *Anal. Chem.* **67**, pp. 2136–2141

Shirey, S.B., and R.J. Walker, 1998 *The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry*. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* **26**: p. 423-500.

Volkening, J., T. Walczyk, and K. G. Heumann, 1991, *Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry*. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes.* **105**(2): p. 147-159.

Williams, G.A. and K.K. Turekian, 2004, *The glacial-interglacial variation of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara Basin*. *Earth and Planetary Science Letters.* **228**(3-4): p. 379-389.

Wimpenny, J., et al., 2007 *Rhenium and osmium isotope and elemental behaviour accompanying laterite formation in the Deccan region of India*. *Earth and Planetary Science Letters.* **261**(1-2): p. 239-258

Woodhouse, O.B., et al., *Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean*. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999. **173**(3): p. 223-233.

Yamashita, Y., et al., 2007, *Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater-sediment systems*. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **71**(14): p. 3458-3475.

5. Synthèse bibliographique

1. Introduction	89
<hr/>	
2. Objets et flux jouant un rôle dans le cycle océanique de l'osmium	90
<hr/>	
2.1 Les apports dérivés du manteau	90
2.1.1. Estimation de la composition mantellique	90
2.1.2. Altération hydrothermale des MORBs	92
2.1.3. L'altération des péridotites	95
2.2. Les apports provenant de la dissolution des météorites	97
2.3. L'estimation de la composition de la croûte continentale	99
2.3.1. Les premières estimations de concentration	99
2.3.2. Modèle d'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte	100
2.3.3. Estimations par bilan océanique	101
2.3.4. Mesures directes des roches crustales	102
2.3.5. Black shales	104
2.3.6 Mesures du flux dérivé de l'érosion continentale	105
3. Évolution du rapport isotopique de l'osmium marin	106
<hr/>	
3.1 Évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin durant le Cénozoïque	106
3.2 Évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin à court terme	113
4. Estimation du temps de résidence	115
<hr/>	
4.1. Estimations par bilan de masse océanique	115
4.2 Modélisation des variations $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ courtes périodes	117
5. Références	120
<hr/>	

1. Introduction

Ce chapitre propose dans un premier temps de retracer l'évolution des connaissances sur les objets et les flux jouant un rôle dans le cycle océanique de l'osmium. A cause des très faibles concentrations en osmium dans la croûte continentale et dans les eaux, le bilan océanique de l'osmium n'a pu être déterminé d'une manière directe que très récemment, obligeant les précédentes études à formuler des hypothèses et des modèles pour en tirer des estimations. Les différents modèles utilisés pour déterminer et caractériser les divers matériaux influençant le cycle océanique de l'osmium reposent sur un comportement général de l'osmium dans le milieu naturel. Nous résumons donc dans cette première partie l'évolution des connaissances au niveau des trois sources principales d'osmium influençant la composition de l'eau de mer : l'altération des MORBs et des péridotites abyssales, l'apport extraterrestre, et l'érosion de la croûte continentale.

Malgré les récentes mesures de l'eau de mer et des rivières (Sharma et Wasserburg 1997 ; Levasseur et al., 1998 ; 1999 Sharma et al., 1999 ; Woodhouse et al., 1999), le bilan océanique de l'osmium est encore largement débattu et probablement peu contraint. Ces débats portent à la fois sur la quantification et sur les variations des divers flux responsables de l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin. Afin d'illustrer les changements possibles de ce rapport et leurs causes nous présentons dans la deuxième partie de ce chapitre un historique sur l'établissement des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin sur des longues et courtes périodes de temps.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'estimation du temps de résidence de l'osmium dans l'océan. Le temps de résidence est directement issu des flux et de la quantité d'osmium océanique. Ce temps de résidence est actuellement largement discuté car des divergences ont été soulignées entre les estimations basées sur le bilan océanique de l'osmium et les observations des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin sur des courtes périodes de temps. Ces divergences montrent que le cycle de l'osmium océanique est encore mal contraint.

2. Objets et flux jouant un rôle dans le cycle océanique de l'osmium

2.1 Les apports dérivés du manteau

L'altération des roches de la croûte océanique constitue une source potentielle d'apport d'osmium à l'océan. Cet apport peut s'effectuer par altération des roches via les passages de fluides hydrothermaux, à hautes et basses températures, ou encore par les phénomènes d'altération de péridotites abyssales. Ces apports non négligeables sont souvent difficiles à quantifier au regard :

- des difficultés à échantillonner et à analyser les fluides hydrothermaux ;
- Certaines études montrent que les péridotites abyssales, ainsi que des sulfures et des croûtes de fer et de manganèse précipités peuvent jouer à la fois le rôle de sources et de puits d'osmium.

Le présent paragraphe dresse un premier bilan sur la composition et les possibilités, pour les roches dérivées du manteau d'influencer l'eau de mer.

2.1.1 Estimation de la composition mantellique

Les premières estimations de la composition isotopique du manteau sont initiées par Allègre et Luck, (1980), qui ont analysé des grains d'osmiridium, possédant une origine mantellique et provenant de gisements (d'âge s'étalant de 90 à 2700 Ma) répartis sur différentes parties du globe. Les auteurs trouvent des variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}^1$ de $0,1084 \pm 0,0005$ à $0,1738 \pm 0,0005$ et mettent en évidence une corrélation linéaire entre les rapports isotopiques et l'âge des gisements. Cette corrélation passe aussi par l'estimation des rapports initiaux météoritiques à 4.55 Ga, déterminés par Luck et al., (1980) (Figure V-1). Cette corrélation quasi-linéaire est la résultante de la décroissance radioactive du ^{187}Re en ^{187}Os (Hirt et al ; 1963) dans le manteau, dont l'équation (eq. V1) normalisée au ^{188}Os est :

Equation V-1 :

$$\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_0 + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{manteau}} e^{\lambda_{\text{Re}} t} - 1$$

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_0 = 0,0969 \text{ (rapport initial météoritique)}, \lambda_{\text{Re}} = 1,61 \times 10^{-11} \text{ (Luck et al., 1980),}$$

La relation quasi-linéaire implique que le rapport mantellique $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ est relativement homogène. A l'aide de l'équation V-1, les auteurs déduisent ce rapport et proposent une valeur de

¹ Dans plusieurs études originales les résultats sont exprimés suivant le rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, mais la découverte de la production de ^{186}Os radiogénique par la décroissance de ^{190}Pt (Walker et al. 1997) a conduit les études à utiliser le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Pour une meilleure comparaison nous effectuerons la conversion suivante $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,120343 \times ^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ et exprimerons tous les résultats sous le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$.

$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}=0.385$. Ils soulignent ainsi que le rapport mantellique précédemment déduit se situe dans la gamme de variation des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ trouvés au niveau des météorites (variant de 0.3731 à 0.3971), ce qui implique que le rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ n'a été que très faiblement influencé durant l'évolution du manteau.

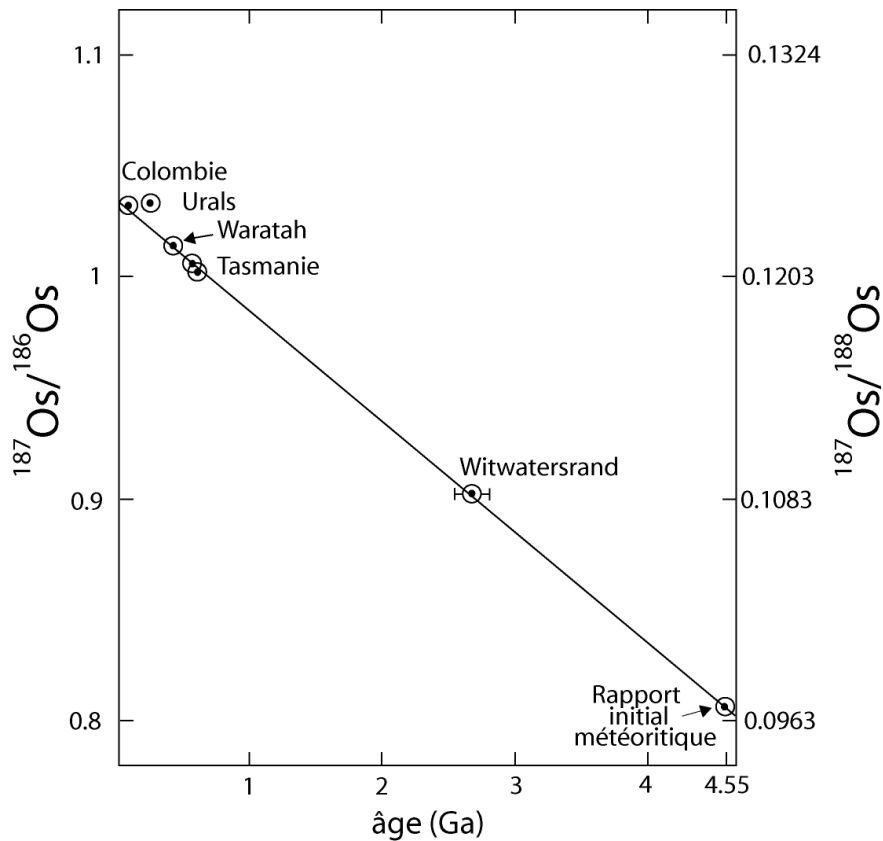


Figure V-1:
Variations isotopiques en fonction de l'âge des échantillons dérivés du manteau
(d'après Allègre et Luck, 1980)

Toutefois, compte-tenu de la nature sidérophile du rhénium et de l'osmium, la similarité entre la valeur $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ du manteau et celles des météorites n'est pas évident à expliquer. En effet, durant la différenciation entre le noyau et le manteau, presque la totalité du rhénium et de l'osmium présent dans la terre a probablement migré du manteau vers le noyau. Dans cette optique, les résultats d'Allègre et Luck, (1980) impliqueraient que les coefficients de partage du rhénium et de l'osmium entre les lithologies du manteau et du noyau sont identiques, ce qui n'est probablement pas le cas. Une autre explication, plus vraisemblable, est que le rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ du manteau résulte de l'apport tardif d'une faible quantité de matériel météoritique (~1%) dans le manteau après la ségrégation du noyau (Morgan, 1985). Toutefois, ce débat ne remet pas en cause les estimations de la composition du manteau. Des mesures sur des ophiolites réalisées par Luck et Allègre, (1991) ont également suggéré

une composition isotopique ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) du manteau actuel entre 0.126 et 0.127. Suite à ces premières estimations, de nombreuses études portant sur une grande variété d'échantillons mantelliques ont été entreprises (ophiolites, basaltes océaniques, péridotites abyssales, xénolithes ultrabasiqes). Ces mesures ont permis d'affiner nos connaissances de la composition isotopique de l'Os du manteau supérieur. A titre d'exemple, l'étude de séries de xénolithes ultrabasiqes (Meisel et al., 2001) a permis d'observer que les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sont très fréquemment corrélés avec les concentrations en Al_2O_3 . Sur la base de ces corrélations les auteurs ont proposé une valeur moyenne de 0.1296 pour le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du manteau supérieur primitif. Toutefois, la composition du manteau est toujours discutée, notamment au niveau des différences qui pourraient exister entre les sources des MORBs, des péridotites abyssales, et du manteau sous-continentale. Cependant, ces études documentent des valeurs dans une gamme située entre 0.122 et 0.132, pour la moyenne du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du manteau supérieur. Une connaissance plus précise de cette valeur ne s'avère pas nécessaire, pour l'étude du bilan océanique de l'osmium.

2.1.2 Altération hydrothermale des MORBs

Ravizza et McMurtry, (1993) sont les premiers à s'intéresser aux apports d'osmium en provenance de l'altération hydrothermale. Pour cela, les auteurs ont analysé des sédiments carbonatés issus de l'East Pacifique Rise (EPR), ainsi que des argiles pélagiques métallifères du bassin de Bauer. Les sédiments des deux sites présentent un enrichissement en métaux de transition, notamment en fer et en manganèse, attribué aux activités hydrothermales. Malgré un enrichissement notable en Os, mis en évidence sur les deux sites (les concentrations en osmium variant de 128 à 588 ppt), les rapports isotopiques témoignent d'une signature proche de celle de l'eau de mer. Les auteurs soulignent néanmoins la présence d'une source additionnelle d'osmium non radiogénique au niveau du site du bassin de Bauer. Toutefois, les faibles taux de sédimentation observés sur ce site, et la quasi absence de source non radiogénique au niveau de l'Est Pacifique Rise (possédant des taux de sédimentation supérieur) semblent plus en accord avec une contribution extraterrestre (météorites ou poussière cosmique) plutôt qu'hydrothermale. Les auteurs mettent finalement en évidence que la dominance des signatures marines montre que l'activité hydrothermale influence peu la composition isotopique de l'eau de mer.

Ravizza et al., (1996) mesurent des dépôts hydrothermaux et métallifères de la région hydrothermale TAG (Trans-Atlantique Geotraverse), et utilisent les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de ces dépôts afin d'identifier les processus libérant l'Os non radiogénique à l'océan, et ceux qui emprisonnent l'osmium marin dans le plancher océanique. La mesure directe des fluides hydrothermaux étant extrêmement difficile, les auteurs émettent l'hypothèse que le rapport isotopique des dépôts reflète la composition des fluides à partir desquels ils ont précipités. Ils reportent des

concentrations en osmium de 5 à 131 ppt pour les échantillons liés aux fluides hydrothermaux (sulfures autres précipités). Toutefois, un échantillon possède une très forte concentration à 3990 ppt. Les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de ces échantillons s'étalent entre 0.16 à 1.1 (le rapport le moins radiogénique correspondant à l'échantillon le plus concentré). Les sédiments métallifères présentent des concentrations plus fortes et homogènes de 197 à 509 ppt, avec des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0.579 à 1.055 (cependant, sur 12 sédiments analysés, 10 présentent des rapports entre 1.029 et 1.055). Aucune systématique n'est observée entre la variation des concentrations et du rapport isotopique, l'interprétation ne s'est donc portée uniquement sur la variation du rapport isotopique, comme un mélange entre une composante océanique ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}\sim 1.05$) et une composante mantellique ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}\sim 0.120$). Les analyses au niveau des sulfures (associés à un hydrothermalisme haute température) mettent en évidence des rapports situés entre l'eau de mer et la composante mantellique, ce qui tend à indiquer que les fluides hydrothermaux haute température sont une source d'osmium non radiogénique à l'océan, mais également un puits d'osmium marin (lors de la précipitation ou par piégeage d'osmium durant leurs oxydations). Les rapports isotopiques enregistrés au niveau des sulfures (associés à l'hydrothermalisme haute température) et des précipités métallifères hydrothermaux (associés à un hydrothermalisme basse température) présentent une similarité, ce qui indique que l'hydrothermalisme basse température constitue également une source d'osmium non radiogénique à l'océan avec un comportement similaire à celui rencontré à haute température. Sur la base de l'analyse d'un bilan de masse isotopique, les auteurs laissent entrevoir la possibilité que l'altération hydrothermale du plancher basaltique pourrait apporter assez d'osmium non radiogénique pour équilibrer le bilan océanique de l'osmium.

Les sédiments métallifères (dérivés de l'hydrothermalisme) sont quant à eux fortement influencés par le rapport de l'eau de mer actuel et ne montrent pratiquement plus d'influence de la croûte océanique. Ainsi, les anciens sédiments métallifères peuvent être employés pour retracer les variations passées de la composition isotopique de l'eau de mer.

Brüggemann et al., (1998) ont analysés des échantillons de pyrite en provenance de plusieurs forages de la mission ODP 158, réalisés sur le même site hydrothermal (TAG). Comme dans l'étude de Ravizza et al.

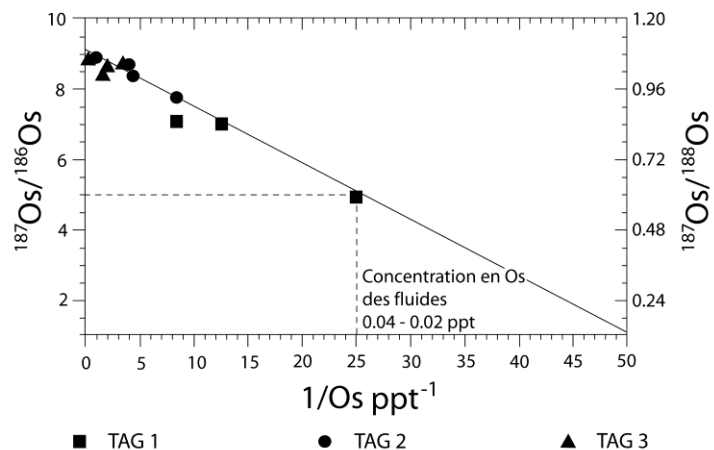


Figure V-2:
Relation entre la composition isotopique en osmium et sa concentration, indiquant un mélange entre l'Os marin et hydrothermal.
(d'après Brüggemann et al., 1998)

(1996), les auteurs émettent l'hypothèse que les rapports enregistrés au niveau des pyrites constituent le reflet du milieu de précipitation. Les rapports rencontrés varient entre 0.206 et 1.070, tandis que les concentrations présentent une gamme extrêmement basse (entre 0.04 et 4.20 ppt). A l'inverse de la précédente étude (Ravizza et al, 1996), les auteurs observent une corrélation linéaire entre la variation du rapport isotopique et l'inverse de la concentration (Figure V-2). Cette corrélation témoigne clairement du mélange entre l'osmium d'origine marine et l'osmium d'origine hydrothermale. En considérant les échantillons les moins radiogéniques de cette étude ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.206$) et de la précédente étude faite par Ravizza et al., (1996) les auteurs estiment qu'un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}\sim 0.16$ est représentatif de la composition des fluides hydrothermaux, et sur la base d'un coefficient de partage entre le fluide et la pyrite égal à 1, les auteurs estiment que les fluides hydrothermaux non contaminés doivent avoir une concentration se situant entre 20 et 40 pg/kg.

L'analyse de sulfures et de dépôts métallifères précipités, à partir de fluides hydrothermaux, dans le cadre de deux précédentes études (Ravizza et al., 1996 ; Bürgmann et al., 1998), a permis de mettre en évidence que les systèmes hydrothermaux peuvent jouer à la fois le rôle de source et de puits d'osmium. Toutefois, compte-tenu des difficultés techniques liées à l'échantillonnage et à l'analyse des fluides (l'analyse de l'osmium dans les eaux n'a été développé qu'entre 1997 et 1998, Sharma et al., 1997 ; Levasseur et al., 1998), l'étude directe de la contribution provenant de l'altération hydrothermale des MORB n'a été réalisée que très tardivement. Sharma et al., (2000) sont les premiers à proposer une telle étude sur des fluides hydrothermaux à haute température de la ride de Juan Fuca. Dans ce cadre, les auteurs ont procédé à l'analyse de 7 échantillons de fluides haute température (présentant une gamme de températures de 265 à 376 °C et une concentration en chlore inversement corrélée à la température), ainsi qu'un échantillon basse température (50°C). Les concentrations en osmium enregistrées au niveau des échantillons de fluides haute température présentent de larges variations (de 2.8 à 38.2 pg/kg), avec des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, s'échelonnant de 0.129 à 0.401. L'échantillon de fluide basse température présente une concentration de 98.5 pg/kg, concentration significativement supérieure aux teneurs retrouvées dans les fluides haute température. Le rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du fluide basse température est de 0.110 ± 0.001 indiquant une influence fortement mantellique. Néanmoins, au regard des fortes variations mesurées au niveau des concentrations des fluides, les auteurs envisagent d'éventuelles contaminations lors de leur échantillonnage.

Les auteurs mettent en évidence que les concentrations en Os des fluides hydrothermaux haute température ne sont pas liés à la concentration en Os de l'eau de mer du Pacifique par une simple relation de mélange, ce qui attribue un caractère non conservatif à l'osmium dans le système à l'étude.

Afin d'expliquer les faibles concentrations des fluides les auteurs émettent l'hypothèse d'un piégeage de l'osmium hydrothermal avant son entrée dans l'océan, notamment lors de leur remonté et de leurs refroidissement. En outre, les très faibles différences entre la concentration marine en osmium et les teneurs mesurées au niveau des fluides de haute température conduisent les auteurs à conclure

que la quantité d'osmium apportée à l'océan, par ce type de fluide, n'est pas suffisante pour influencer significativement le bilan océanique. A contrario, les auteurs considèrent que l'altération hydrothermale basse température est une source d'apport d'osmium non radiogénique à l'océan.

Afin de conforter leur hypothèse, Sharma et al., (2007), ont soumis à l'analyse des échantillons de fluides hydrothermaux haute et basse température de la même région. Dans le cadre de cette nouvelle étude, les concentrations en Os des fluides basse température présentent des concentrations comprises entre 1.2 à 12.4 pg/kg, ainsi que des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ variant de 0.43 à 1.04. Ces concentrations extrêmement faibles mettent en évidence, selon les auteurs, que les fluides hydrothermaux ne constituent pas une source significative d'apport d'osmium à l'océan. En effet, sur la base des estimations de flux hydrothermaux haute (4.3×10^{13} kg/an) et basse température (228×10^{13} kg/an, Elderfield et Schultz, 1996), les auteurs montrent que l'altération hydrothermale de la croûte océanique basaltique, à haute et basse température ne serait à l'origine que de faibles apports annuels d'osmium à l'océan, à savoir respectivement 0.54 et 11.7 kg d'osmium par an (soit 0.2 et 4.1% du flux d'osmium provenant des rivières). Ces apports sont très nettement inférieurs à la quantité nécessaire d'osmium non radiogénique (20 à 30 %) qui permettraient d'expliquer la différence entre la composition isotopique de l'eau de mer $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1.05$ (Sharma et al., 1997, Levasseur et al., 1998) et les apports continentaux $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 1.38-1.54 (Levasseur et al., 1999, Peucker-Ehrenbrink, 2002).

Les auteurs proposent donc des sources additionnelles d'apports d'osmium non radiogénique à l'océan afin de rééquilibrer le bilan océanique mondial. Dans ce cadre, les auteurs discutent de l'influence des aérosols d'origine volcanique, qu'ils caractérisent comme une source d'apport limitée, au vu des faibles concentrations en osmium des eaux météoriques islandaises analysées par Gannoun et al., (2006). L'altération des péridotites constitue la seconde source non radiogénique potentielle envisagée par les auteurs, compte-tenu de leur enrichissement en osmium par rapport aux MORBs (cet enrichissement est de l'ordre d'un facteur ~ 1000). De plus, de récentes études, notamment sur les sites de Lost city, de Rainbow et de Logatchev (Charlou et al., 1998 ; Kelley et al., 2001 ; Bach et al., 2002 ; Fruch-Green et al., 2003) mettent en évidence que des rides en extension lente, qui hébergent des péridotites, peuvent être associées à des phénomènes d'altération hydrothermale. Ainsi les fortes concentrations en osmium des péridotites pourraient être à l'origine d'apports en osmium non radiogénique suffisant à la rééquilibration du bilan océanique. Nous notons toutefois qu'à ce jour, aucune mesure directe des fluides en provenance de l'altération des péridotites n'a été réalisée.

2.1.3 L'altération des péridotites

La reconstitution et la compréhension de la composition isotopique de l'eau de mer a conduit de nombreux auteurs (Palmer et Turekian, 1988 ; Peucker-Ehrenbrink, 1996 ; Shrama, 2007) à envisager l'altération des péridotites comme source non radiogénique d'osmium à l'océan.

Palmer et al., (1988) tentent de quantifier ces apports en analysant des nodules de manganèse formés à proximité de péridotites abyssales serpentinisées. Les résultats sont comparés aux concentrations retrouvées au niveau d'échantillons de nodules développés hors contexte mantellique (Palmer et Turekian, 1986). Les résultats ne mettent pas en évidence de différence notable entre les deux types de nodules. En revanche, le manque de contrainte sur la croissance des nodules (les auteurs notent des relations entre les rapports fer/manganèse et les concentrations en Osmium), ainsi que sur le temps de résidence de l'osmium dans les océans ne permet pas aux auteurs d'affirmer que les péridotites ne constituent pas une source d'osmium à l'océan.

Par la suite, Roy-Barman et Allègre (1994), ont procédé à l'analyse d'échantillons de péridotites abyssales et ont noté des appauvrissements en osmium. En effet, les péridotites abyssales présentent des concentrations en osmium de l'ordre de 1 ppb, alors que des lherzolites mise en place sur les continents lors de la même période présentent des concentrations des concentrations de 3 à 6 ppb (Roy-Barman, 1993). Les auteurs envisagent un relargage de l'osmium durant la serpentinisation des péridotites abyssales. En outre, la mobilité de l'osmium serait favorisée durant l'oxydation des sulfures en sulfates. Sur la base des travaux de Martin, (1991), Roy-Barman et Allègre, (1994), étudient les interactions entre les péridotites et les nodules de manganèse (possédant une composition similaire à celle de l'eau de mer) se développant au sommet des massifs péridotitiques. Toutefois, les faibles variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des péridotites ne leur permettent pas d'estimer de manière satisfaisante la contribution en osmium issue de l'altération des péridotites.

Les travaux de Snow et Reisberg, (1995) appliqués à des échantillons de péridotites abyssales, mettent en évidence des concentrations en osmium très élevées, comprises entre 1.30 à 4.48 ppb (soit 100 à 1000 fois les concentrations mesurées dans les basaltes océaniques). En outre, les rapports isotopiques déterminés dans le cadre de ces travaux s'avèrent faibles, avec des valeurs de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ comprises entre 0.1221 et 0.3122. En revanche, les rapports isotopiques moyens des péridotites abyssales présentent des valeurs légèrement supérieures à la moyenne terrestre déterminée par Luck et Allègre, (1991). En outre, des contrastes isotopiques sont observés entre les parties extérieures (altérées) et intérieures (inaltérées) d'un même échantillon. Ceci indique, selon les auteurs, une contamination potentielle par l'eau de mer. Cependant, les faibles variations des rapports isotopiques ne permettent pas de tirer des conclusions claires ni sur le degré de contamination par l'eau de mer, ni la quantification de l'influence l'altération des péridotites abyssales sur le bilan océanique de l'osmium.

2.2 Les apports provenant de la dissolution des météorites

Compte-tenu de leurs fortes concentrations en osmium, les météorites ont été les premiers matériaux déterminés avec précision. Les mesures effectuées sur les différents types de météorites ont par ailleurs permis de mieux contraindre le constante de désintégration du ^{187}Re (Luck et al., 1980 ; Luck et Allègre, 1983 ; Smoliar et al., 1996). Les météorites possèdent de très fortes concentrations en osmium (environ 4 à 5 ordres de grandeur supérieures aux roches constituant la croûte terrestre), et des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ très faiblement radiogéniques, comparables à la composition du manteau.

Avant même l'établissement des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin au cours du cénozoïque (Pegram et al., 1992), de nombreuses études montrent que le flux d'osmium provenant de l'apport extraterrestre peut influencer le bilan de l'osmium marin. L'impact de la dissolution des météorites peut intervenir, soit durant des périodes catastrophiques comme la limite crétacé-tertiaire (Luck et Turekian, 1983) soit par la dissolution du flux continu de micrométéorites atteignant la surface terrestre (Turekian et Luck, 1984 ; Palmer et Turekian, 1986 ; Palmer et al., 1988). De part leurs fortes concentrations, les apports d'osmium à l'océan provenant du flux de micrométéorites ont été très rapidement pris en compte dans les bilans océaniques. Néanmoins, si la caractérisation de la concentration des météorites a été facilement déterminée, la quantité d'osmium à l'océan issue du flux cosmique est beaucoup plus difficile à estimer. En dehors de la concentration moyenne des météorites, cette quantité dépend de deux paramètres : la variation du flux de météorites touchant la surface terrestre et le taux de dissolution des météorites dans l'océan.

Les premières études portant sur les micrométéorites utilisent le fort contraste entre le rapport isotopique de l'eau de mer et celui des météorites afin de quantifier non seulement les variations du flux d'Os micrométéoritique mais aussi leur taux de dissolution dans l'océan.

Palmer et Turekian, (1986) s'intéressent aux apports d'osmium provenant des micrométéorites et à leur dissolution. Ils estiment que si la totalité de météorites étaient dissoutes, cela impliquerait un apport d'osmium environ trois fois supérieur à celui des rivières. Cet apport important d'osmium devrait conduire à une bonne homogénéisation du rapport isotopique des océans. Cette constatation est incompatible avec les variations obtenues sur les nodules de manganèses (artificiellement créés par une technique de lessivage trop agressive) des différents océans, impliquant un faible taux des dissolution des météorites.

Table V-1 :

Abondances typiques en Re et Os et rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ dans les matériaux extraterrestres (d'après Shirey et Walker, 1998)			
	Re (ng/g)	Os (ng/g)	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$
Chondrites			
Allende	63.36	773.9	0.3935
O, C, E	42.3 - 96.96	417.9 - 1048	0.3732 - 0.4779
météorites de fer			
IIAB	0.778 - 4 816	8.808 - 65 740	0.3526 - 0.9396

Par la suite Palmer et al. (1988), nuancent cette conclusion en notant que le taux de dissolution des micrométéorites est fortement dépendant du diamètre du matériel considéré. En effet, lors de leur passage dans l'atmosphère, les micrométéorites entrent en fusion ce qui conduit à la formation d'un cœur réfractaire difficilement altérable. Toutefois, les sphérules possédant un diamètre inférieur à 50 μm échappent à cette fusion et donc à la formation de ce cœur réfractaire, ce qui facilite leur dissolution dans l'eau de mer mais également lors des lessivages des nodules de fer et de manganèse à l'acide oxalique.

Afin de résoudre cette problématique, Esser et Turekian, (1988) analysent des sédiments pélagiques, et des nodules de manganèse abyssaux des sites A et C de DOMES situés au nord est du pacifique. Ils considèrent que les sédiments possèdent trois composantes, la première d'origine marine, la seconde constituée de particules détritiques et la troisième provenant de micrométéorites. Les auteurs analysent à la fois la composante marine à l'aide d'un lessivage modéré (en considérant que les fractions détritiques et météoritiques ne sont pas attaquées) et la composition des nodules en roche totale. L'analyse de ces deux fractions permet de mieux contraindre les apports relatifs de chacune des sources. En combinant la proportion attribuée aux micrométéorites et le taux de sédimentation des deux sites étudiés les auteurs déterminent un flux de particules micro-météoritiques entre 4.9×10^4 à 5.6×10^4 tonnes par an correspondant à un flux d'Os situé entre 4.9 et $5.7 \text{ ng/cm}^2/10^6$ an. Afin d'estimer la quantité d'osmium dissous provenant de la dissolution micrométéoritique les auteurs émettent l'hypothèse que la fraction d'osmium lessivée (reflétant la composition marine) constitue un mélange entre les apports continentaux (incluant la dissolution de la croûte et du manteau) et de l'osmium provenant de la dissolution des micrométéorites. Les résultats du modèle montre qu'entre 0 et 20 % du flux de particules micrométéoritiques pourraient être dissoutes (la large gamme de variations obtenues provient des incertitudes liées au apports mantelliques).

Suite à l'estimation de la composition de la croûte continentale Esser et Turekian, (1993), réestiment le flux d'osmium des micrométéorites précédemment déterminé (Esser et Turekian, 1988). Le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ réel de la croûte continentale, plus faible que celui considéré dans le précédent modèle

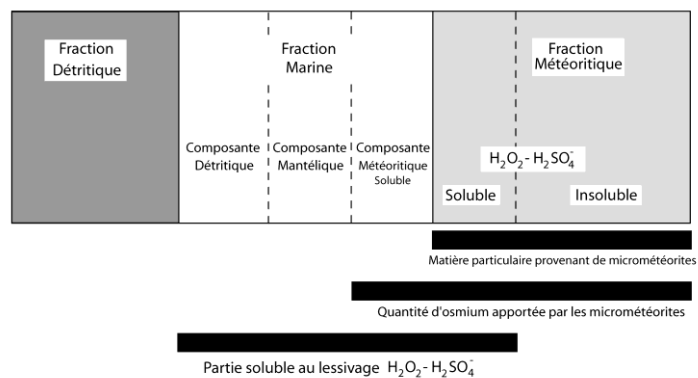


Figure V-3:
Contributions des fractions de différentes origines déterminant la concentration en osmium mesurée dans les sédiments pélagiques (d'après Peucker-Ehrenbrink, 1996)

(Esser et Turekian, 1988), conduit à une diminution du flux total d'osmium provenant des micrométéorites. La nouvelle estimation donne un flux d'osmium total issu des micrométéorites situé entre 2.9 et 3.8 ng/cm²/10⁶ an.

En 1996, Peucker-Ehrenbrink documente la variation du flux d'osmium apportée par les micrométéorites sur 80 millions d'années. Cette étude prend en compte le fait qu'une partie de la phase soluble des micrométéorites est attaquée par le lessivage au peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Peucker-Ehrenbrink et al., 1995, Cf. Figure V-3). En basant son modèle sur cette observation, l'auteur montre qu'à l'exception de la limite crétacé-tertiaire le flux météoritique n'a que faiblement varié durant le cénozoïque (ce résultat est en accord avec les faibles variations du taux d'accumulation en iridium observé dans les sédiments océaniques). Il propose un flux de matière d'origine extra-terrestre de 37x10⁴ tonnes/an.

Le contraste noté entre les variations importantes du rapport isotopique marin présentant sur le cénozoïque et la constance du flux météoritique durant cette période, pousse l'auteur à conclure que la dissolution du matériel extraterrestre ne contrôle pas les variations du rapport ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os marin. En comparant les données isotopiques en osmium et les données de concentration en iridium de deux carottes sédimentaires abyssales prélevées dans l'océan pacifique, l'auteur montre que la fraction soluble de l'osmium météoritique ne doit pas représenter plus de 36 kg/an et qu'elle est probablement significativement inférieure.

2.3 L'estimation de la composition de la croûte continentale

2.3.1 Les premières estimations de concentration

En contradiction avec les difficultés techniques liées à l'analyse de l'osmium, les premières tentatives d'estimation de la concentration en Os de la croûte continentale datent du début du XX^{ème} siècle. Ces recherches ont été principalement conduites dans les années 1930 par Ida et Walter Noddack (co-découvreur du rhénium - voir chapitre 2) et ont été par la suite compilées en 1954 par Goldschmidt. Cette synthèse, réalisée par Goldschmidt, a permis de mettre en évidence que la concentration de la croûte continentale est comprise entre 0 et 0.4 ppb, L'auteur suspectait par ailleurs des enrichissements en Os au niveau des oxydes et des sulfures.

Par la suite, d'autres mesures sont réalisées par activation neutronique sur des roches de la croûte continentale par Bate et Huizenga, (1963) puis par Morgan et Lovering, (1967), ils proposent respectivement des concentrations comprises entre 0.2 et 0.46 ppb et entre 0.07 et 0.3 ppb.

2.3.2 Modèle d'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte

Les premières estimations de la composition isotopique de la croûte continentale ont été initiées par Allègre et Luck, 1980. Les auteurs proposent d'estimer l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte en considérant, d'une part le rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ crustal, précédemment déterminé (≥ 48) par Morgan et Lovering (1967), et d'autre part l'évolution de la composition du manteau (Allègre et Luck, 1980), comme le met en évidence l'équation V-2 suivante.

$$\text{Equation V-2 : } \frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} = \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{manteau } 3.8\text{Ga}} + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{croûte}} e^{\lambda_{\text{Re}} t} - 1$$

Le résultat de ce modèle est fortement conditionné par le rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ précédemment estimé (pouvant présenter de larges variations, suivant les concentrations crustales en rhénium et en osmium), ainsi que du modèle et de l'âge de formation de la croûte continentale considérés. Sur la base d'un âge d'extraction à 3.8 Ga, les auteurs estiment qu'une croûte non recyclée (ou recyclée uniquement avec de la croûte primitive de 3.8 Ga) devrait avoir un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 3.13$ (figure V-4). Des rapports plus faibles mettraient donc en évidence un âge de la croûte plus jeune ou un phénomène de recyclage avec le manteau. Compte-tenu du fort contraste isotopique entre la croûte (≤ 3.13) et le manteau (~ 0.12) affiché par le système Re/Os (à titre de comparaison, le couple Rb/Sr apporte des variations comprises entre 0.703 et 0.720) les auteurs proposent l'utilisation du système Re/Os comme traceur pétrogénétique et notamment l'utilisation de la composition initiale de l'Os afin d'en déduire le mode de formation des granitoïdes (Figure V-4).

La méthode proposée par Allègre et Luck, (1980) a par la suite été reprise par Turekian, (1982) puis

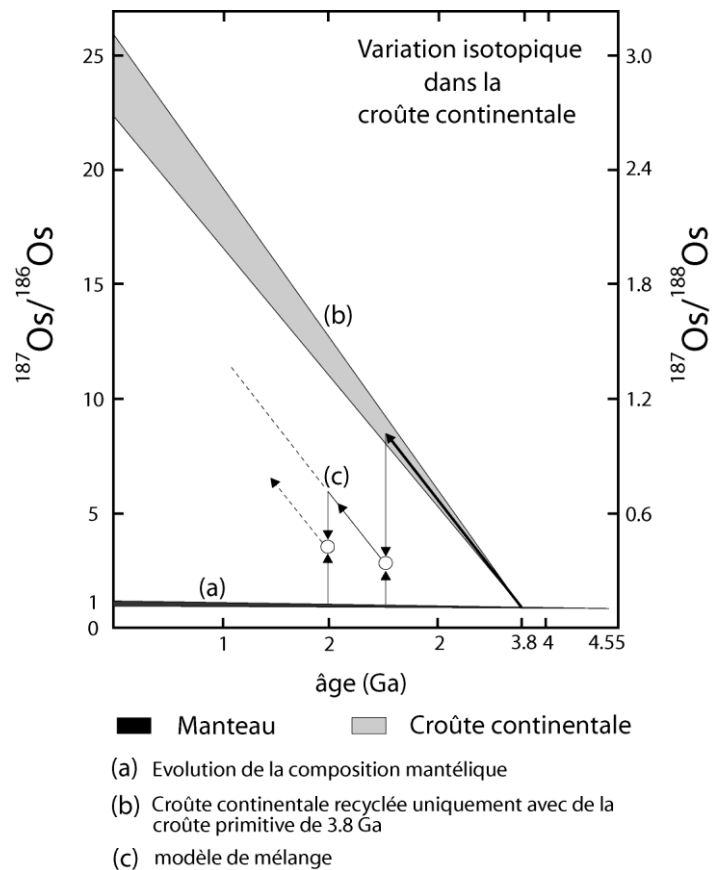


Figure V-4: Diagramme d'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ crustal pélagiques (d'après Allègre et Luck, 1980)

par Luck et Turekian, (1983). Afin de s'affranchir du modèle de formation de la croûte continentale et dans le but d'obtenir un encadrement de la composition isotopique en osmium, Turekian, (1982) propose deux modèles opposés : le premier modèle reprend une extraction à 3.8 Ga sans apport mantellique, alors que le second correspond à un modèle de croûte formée de manière continue à partir du manteau. Sur la base de ces deux hypothèses et en reprenant les précédentes estimations du rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de la croûte et du manteau, Turekian, (1982) propose un encadrement de la composition isotopique de la croûte continentale compris entre 3.13 et 1.56. Dans le cadre de leurs travaux, Luck et Turekian, (1983) conservent également les rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ crustaux et mantelliques proposés par Allègre et Luck, (1980), en revanche, l'âge moyen de l'extraction de la croûte continentale est réajusté à 2 Ga. Avec ce réajustement les auteurs proposent un rapport moyen de la composition isotopique crustale en osmium avoisinant 1.2.

2.3.3 Estimations par bilan océanique

Malgré les récents développements analytiques, les moyens des années 1980s ne permettent pas une analyse directe et précise de la composition de la croûte continentale (présentant des concentrations trop faibles). Une alternative à la méthode d'Allègre et Luck, (1980) est proposée par Luck et Turekian, (1983). Les auteurs tentent de donner une estimation plus directe des apports crustaux en analysant des nodules de manganèse marins prélevés dans les différents océans. Cette approche a pour but de se détacher d'un simple modèle prévisionnel basé sur le nombre limité de données de concentrations en rhénium et osmium déterminées en 1967 par Morgan et Lovering. En effet, outre l'erreur importante sur les concentrations, la quantité limitée de données ne reflète pas l'hétérogénéité de la croûte, c'est pourquoi Luck et Turekian, (1983) essaient d'utiliser le pouvoir intégrateur de l'océan. Cette étude reprend l'ébauche du premier bilan océanique de l'osmium suggéré par Turekian, (1982), émettant l'hypothèse que la composition isotopique de l'eau de mer (enregistrée dans les nodule de manganèse) reflète un mélange entre les apports provenant de l'érosion de la croûte continentale, des roches dérivées du manteau et de la dissolution du flux de poussières cosmiques. En émettant l'hypothèse que les proportions des flux crustaux et mantelliques d'Os sont identiques à celles précédemment établies pour le strontium (Brass, 1976, a établi les apports de Sr provenant de la croûte silicatée par rapport au flux de Sr provenant de l'altération basaltique), les auteurs arrivent à une estimation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ crustal à ~ 1.18 , en accord avec l'estimation effectuée par le modèle d'Allègre et Luck, (1980).

Turekian et Luck, (1984) poursuivent cette démarche en utilisant les données acquises sur les nodules de manganèse (Luck et Turekian, 1983) mais en les couplant avec des données isotopiques de néodyme (provenant d'autres nodules). Le couplage osmium/néodyme est justifié car l'estimation du temps de résidence de l'osmium à l'époque est très nettement inférieur à celle du strontium et plus

proche de celui du néodyme. Pour s'affranchir de l'estimation du flux d'Os continental et mantellique (basé sur le flux de Sr dans Luck et Turkian, 1983) et des estimations des concentrations en osmium de la croûte (Morgan et Lovering, 1967) jugées trop imprécises, les auteurs prennent comme hypothèse que les rapports Os/Ir des matériaux terrestres sont égaux à 1 et utilisent donc les données de concentrations en iridium (données provenant d'une compilation réalisée par Turekian, 1982). En considérant que la composition océanique est un mélange binaire entre une partie mantellique (possédant une forte concentration en Os et des faible rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) et une partie crustale (les auteurs estiment inférieure à 10% l'influence des apports météoritiques sur la composition des nodules actuels), les auteurs calculent une composition isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ crustale de 1.3 pour l'océan atlantique, entre 3.0 et 4.3 pour le pacifique et ~ 2.4 pour l'océan indien. Les variations observées sont attribuées à une composition hétérogène des océans, reflétant un temps de résidence de l'osmium assez court.

Suite aux travaux effectués sur les nodules de manganèse abyssaux, Palmer et Turekian, (1986) apportent des données additionnelles en mesurant simultanément les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ sur 27 nodules répartis dans les bassins océaniques majeurs. Les auteurs observent des variations isotopiques dans les nodules similaires voir supérieures à celles proposées par Turekian et Luck, (1984). Les diverses concentrations utilisées pour retrouver le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte sont sensiblement différentes de celles utilisées dans les précédentes études. Par exemple, la concentration en Ir utilisée pour la source mantellique n'est plus celle des MORB (44 ppt) mais celle des OIB (440 ppt). Les auteurs déduisent de leur bilan, un rapport continental moyen de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 3.6$ et estiment que la composition de l'eau de mer représente un mélange entre 25% d'apports continentaux et 75% provenant de l'altération d'OIB. A partir de la composition isotopique crustale et de l'âge moyen de la croûte (2 Ga, Goldstein et al., 1984) Palmer et Turekian, (1986) en déduisent un rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} \sim 120$ (bien supérieur aux compositions précédemment estimées).

2.3.4 Mesures directes des roches crustales

Les modèles d'évolution de la composition isotopique de la croûte continentale (Allègre et Luck, 1980 ; Turekian, 1982 ; Luck et Turekian, 1983) et les premières tentative d'estimation de cette composition par l'étude du bilan océanique (Luck et Turekian, 1983 ; Turekian et Luck, 1984 ; Palmer et Turekian, 1986) ont conduit à une large incertitude sur l'estimation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ crustal (entre 1.2 et 3.63). Cette variabilité ne reflète pas celle de la croûte mais est attribuable aux diverses hypothèses émises pour combler le manque de données en Os et Re. Plusieurs études ont donc tentées de documenter la composition de la croûte en analysant directement des roches crustales ou des sédiments de rivières ou deltaïques. Fehn et al., (1986) et Walker et al., (1989) analysent des gneiss et documentent respectivement des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ entre 0.82 et 1.72, et entre 0.48 et 5.29.

En analysant des sédiments pélagiques et côtiers, Koide et al., (1991) mettent en évidence que la majorité des échantillons analysés possèdent une concentration en Os bien inférieure aux estimations des concentrations en Os crustal (Goldschmidt, 1954 ; Levinson, 1974). Par cette différence, les auteurs proposent un réajustement de cette concentration à 0.1 ppb. La même année, Walker et al., (1991) proposent une compilation de données provenant de roches crustales présentant des concentrations allant de 7 à 33 ppt. De plus, en prenant les rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ obtenus pour les gneiss du site de Sudbury ainsi que les âges déterminés sur les sulfures du même site, Walker et al., estiment que le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de la croûte du site Sudbury est compris entre 1.1 et 1.3 et possèdent un âge de 1.8 Ga.

En 1993, Esser et Turekian proposent une étude sur des sédiments de rivières et estuariens de différents fleuves (le Mississippi, l'Amazone et le Changjiang). L'analyse des concentrations et des rapports isotopiques en osmium de ces grands bassins a pour but d'intégrer les hétérogénéités de la croûte et de donner une valeur moyenne de sa composition. En effet, les précédentes compositions issues de l'analyse directe de roches crustales présentent encore une trop grande hétérogénéité (en concentration et en rapport isotopique) pour pouvoir être utilisées dans les bilans océaniques ou pour évaluer précisément le rôle de l'extraction de la croûte dans les hétérogénéités mantelliques. Les sédiments terrigènes affichent des concentrations entre 15 et 90 ppt et des rapports isotopiques situés entre 1.20 et 1.31. Ils déterminent une moyenne de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ à 1.26 ± 0.06 pour la croûte continentale érodée actuellement et un rapport de ~ 1.9 pour une croûte âgée de 2.2 Ga. Esser et Turekian, (1993) analysent aussi des lœss de la vallée du Mississippi afin de vérifier si les sédiments deltaïques ne présentent pas de contamination d'origine marine ou un fractionnement dû à une érosion non congruente. Ils indiquent que les compositions isotopiques des sédiments deltaïques du Mississippi et des lœss sont équivalentes, n'indiquant aucune contamination durant le dépôt. Les auteurs utilisent une corrélation entre la concentration en fer et la concentration en osmium des sédiments pour déterminer la concentration moyenne de la croûte continentale en Os à 50 ppt (en prenant une concentration moyenne en fer de 3.5%, Taylor et McLennan, 1985).

Le rapport $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de la croûte continentale ne pouvant pas être mesuré directement sur les sédiments de rivière à cause de la forte mobilité du Re durant l'érosion, les auteurs estiment ce rapport par le calcul d'âge modèle Sm/Nd présentant une moyenne de 1.45 Ga. Grâce à ces âges modèles, les auteurs calculent les rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ de la croûte continentale (Eq. V-3).

$$\text{Equation V-3 : } \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{cro,te}} = \left\{ \frac{\left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{cro,te}} - \left(\frac{^{187}\text{Os}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{manteau}}}{e^{(\lambda_{\text{Re}} T)} - 1} \right\} + \left(\frac{^{187}\text{Re}}{^{188}\text{Os}} \right)_{\text{manteau}}$$

$$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{\text{manteau}} = 0.127, \quad ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}_{\text{manteau}} = 0.387 \text{ (Allégre et Luck, 1980), } \lambda_{\text{Re}} = 1.64 \times 10^{-11} \text{ (Lindler et al., 1989),}$$

$$T = \text{âge modèle estimé par Sm/Nd}$$

Les estimations pour les trois bassins montrent des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}=48 \pm 1.5$ en accord avec les estimations de Morgan et Lovering, (1967).

Peucker-Ehrenbrink et Jahn, (2001) émettent l'hypothèse d'une légère contamination marine des sédiments deltaïques précédemment analysés par Esser et Turekian, (1993). Afin de pallier aux éventuelles contaminations, les auteurs analysent les éléments du groupe du platine dans des Loess provenant de diverses parties du globe (plateau chinois, centre est de l'argentine, et au nord et centre de l'Europe). L'analyse des échantillons montrent des rapports isotopiques variant de 0.470 et 1.564 (moyenne de 1.06) et des concentrations variant de 19 à 100 ppt (valeur moyenne de 31 ppt). En reprenant la corrélation observée par Esser et Turekian, (1993) entre les concentrations en fer et les concentrations en Os, les auteurs observent qu'à teneur égale en fer, les lœss possèdent des concentrations significativement inférieures à celles des sédiments. Ils suspectent donc un piégeage d'osmium d'origine marine sur des oxyhydroxydes de fer présents dans les sédiments et proposent une réévaluation de la concentration en Os de la croûte continentale supérieure à 31 ppt, avec une composition isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.05 ± 0.23 pour de lœss âgé de 1.6 Ga conduisant donc à un rapport de 1.4 ± 0.30 pour une croûte continentale à 2.2 Ga.

2.3.5 Black shales

Au cours du cycle érosion-transport-sédimentation, certaines roches peuvent acquérir une composition très différente du reste de la croûte continentale. Compte-tenu des propriétés organophiles du rhénium et de l'osmium, les roches riches en matière organique disposent de fortes concentrations en rhénium et en osmium ; les schistes noirs constituent donc des sources continentales d'osmium à part. Les premières analyses isotopiques de black shales, réalisées par Ravizza et Turekian, (1989), ont permis de caractériser de très forts rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ (compris entre 400 et 700) et donnent un rapport moyen $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ d'environ 600, toujours pris comme référence pour les schistes noirs. Le très fort contraste des rapports père-fils conduit à l'acquisition de signatures isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ fortement radiogéniques (de 2.9 à 4.6) en une très courte période de temps. L'apparition de cette signature radiogénique permet de dater l'âge de formation de ces roches par le système Re/Os. Depuis cette époque la précision de la datation des black shales par Re/Os s'est fortement améliorée, permettant actuellement l'acquisition d'isochrones avec des incertitudes sur les âges de moins de 1% (Selby et Creaser, 2005).

Plusieurs études (Koide et al., 1991 ; Ravizza et Turekian, 1992) ont montré que la formation de roches riches en matière organique en milieu marin (liée à la formation de bassins anoxiques, ou à des formes biogéniques) constitue un puits d'osmium. Dans le cas d'une formation de roches riches en matière organique en milieu marin, le rapport initial $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, déterminé par le diagramme isochrone $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, permet de déterminer le rapport isotopique du milieu de

formation. Grâce à cette propriété, Cohen et al. (1999), ont déterminé la composition isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de l'eau de mer durant le Jurassique.

Outre des rapports fortement radiogéniques, les schistes noirs sont également caractérisés par des concentrations en osmium bien supérieures à la moyenne des roches de la croûte continentale ; en effet, l'analyse du schiste noir de Bakken Shale (Ravizza et al., 1989) met en évidence des concentrations d'osmium variant de 0.91 à 3.69 ppb.

Compte-tenu de leurs fortes concentrations en osmium, associées à des rapports extrêmement radiogéniques, les schistes noirs constituent une source non négligeable d'osmium à l'océan. Cependant, le flux d'osmium à l'océan, issu de l'érosion des schistes noirs, est encore à ce jour mal connu, malgré son importance dans le bilan océanique. En effet, l'osmium dérivé de l'érosion des black shales est actuellement inclus dans les flux des rivières sans avoir de proportions précises de la contribution dérivée de l'érosion de la croûte ou des schistes noirs. Une meilleure connaissance de la contribution spécifique des black shales est pourtant d'une importance capitale, notamment au vu du couplage qui pourrait exister entre l'altération des roches riches en matière organique et le cycle de carbone (Ravizza et Esser, 1993).

2.3.6. Mesures du flux dérivé de l'érosion continentale

En raison des très faibles concentrations en osmium dissous dans les eaux de rivières, le flux d'osmium, dérivé de l'érosion continentale, a fait l'objet de nombreuses estimations par bilan de masse isotopique. Pourtant, les estimations par bilan de masse isotopique sont fortement dépendantes de nombreuses hypothèses faites sur la composition de l'eau de mer (non mesurée directement jusqu'en 1997-1998, Sharma et al., 1997 ; Levasseur et al., 1998) et sur les diverses entrées et sorties (altération du plancher océanique et dissolution des micrométéorites). C'est pourquoi nous nous contenterons de reporter les estimations de ce flux, qui ont été réalisées par l'analyse directe de l'osmium dissous, grâce au développement de nouvelles méthodes d'analyses et de séparations (Sharma et Wasserburg., 1997 ; Levasseur et al. 1998).

Les travaux de Sharma et Wasserburg. (1997), ont permis de caractériser les concentrations et les compositions isotopiques en osmium de 3 rivières américaines (Mississippi, Columbia, Connecticut), ainsi que d'une rivière d'Europe centrale (Vistula). Les concentrations varient de 2.66 à 8.56 pg/kg, avec des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ compris entre 0.85 ± 0.05 et 1.42 ± 0.07 encadrant les valeurs retrouvées au niveau de la croûte continentale (cependant, d'après Levasseur et al. (1999) il est possible que ces teneurs en Os soit sous-estimées à cause de facteurs analytiques). Afin d'estimer le flux d'osmium en provenance des rivières, le Mississippi est considéré comme représentatif de la composition des rivières mondiales. Ce choix a été motivé par les propriétés particulières de cette rivière, soit la grande surface de son bassin versant (intégrant donc plus de variabilité lithologique) ainsi que son rapport isotopique correspondant à la moyenne des rivières

analysées. Sur cette base, les auteurs ont déterminé un flux d'apport à l'océan d'environ 320 kg d'osmium par an (correspondant à ~80% du flux total d'osmium délivré à l'océan), en considérant que la totalité de l'osmium est effectivement délivrée à l'océan sans être piégée dans les zones estuariennes.

Par la suite, Levasseur et al. (1999), ont poursuivi l'étude du flux d'osmium délivré par les rivières selon une approche plus intégratrice. Pour se faire, les auteurs ont procédé à l'analyse de la composition en osmium des plus grandes rivières du monde. Le flux de ces rivières représente environ 35 % de l'eau apportée à l'océan par an, permettant une bonne estimation de la composition moyenne en osmium apportée par les rivières. Les concentrations en osmium mesurées sont comprises entre 4.6 et 52.1 pg/kg, alors que les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ s'échelonnent entre 0.64 et 2.94. Sur la base de ces résultats d'analyse, la composition moyenne des rivières a été déterminée à 7.9 pg/kg, avec un rapport isotopique de 1.54. Notons que le rapport isotopique moyen des rivières est légèrement supérieur aux estimations de la signature de la croûte continentale, ce qui pourrait indiquer une légère dissolution préférentielle de l'osmium radiogénique. En utilisant la concentration moyenne en osmium des rivières, les auteurs déduisent un débit d'osmium délivré à l'océan de 295 kg/an.

3. Évolution du rapport isotopique de l'osmium marin

3.1. Évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin durant le Cénozoïque

La première étude sur l'établissement des variations passées du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin a été réalisée par lessivage au peroxyde d'hydrogène d'une couche d'argiles abyssales prélevée dans une carotte du pacifique nord (GPC 3) par Pegram et al. 1992. Le lessivage au peroxyde d'hydrogène en milieu légèrement acide est développé pour extraire la composante océanique de l'osmium sans attaquer la partie détritique. Treize échantillons couvrent une période allant jusqu'à 58 millions d'années et montrent une augmentation notable du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ depuis cette période : 0.39 il y a 58 millions d'année à 1.03 pour les rapports actuels (Figure V-5). Les auteurs notent une évolution similaire du

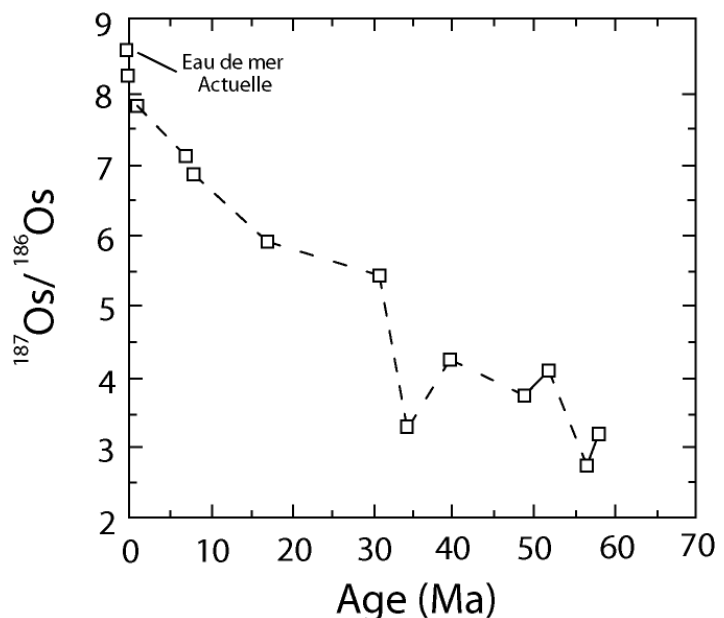


Figure V-5 :
Variation de la composition isotopique de l'osmium dans les océans au cours des 60 derniers Ma (d'après Pegram et al., 1992).

rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ainsi qu'une covariation des concentrations en U, P et Os. Dès lors, en accord avec ces constatations et les fortes concentrations déjà mesurées dans les météorites et la croûte océanique, les auteurs proposent trois explications à cette augmentation et constituent une première ébauche des sources influençant le bilan océanique de l'osmium et expliquant l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$:

- Similairement au strontium, l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ pourrait être dû à une augmentation du flux radiogénique provenant d'une accentuation du taux d'érosion/altération de la croûte continentale.
- En accord avec les covariations des concentrations en U, P et Os, l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin pourrait provenir d'un accroissement des apports issus des roches riches en ces éléments comme les schistes noirs.
- Une diminution du flux non radiogénique liée à une baisse de l'altération et de la dissolution du plancher océanique et des météorites.

Les auteurs indiquent que la similarité entre l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ favoriserait une augmentation de l'érosion de la croûte continentale et/ou de roches fortement radiogéniques et riches en U aux dépens de la troisième hypothèse. La combinaison de ces deux hypothèses pousse les auteurs à indiquer que la surrection himalayenne pourrait être la cause principale de l'élévation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. En effet, il a été précédemment démontré (Richter et al, 1992 ; Palmer et Edmond, 1992 ; Krishnaswami et al, 1992) que l'érosion himalayenne influence fortement l'augmentation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur les 45 derniers millions d'années et que les rivières himalayennes apporteraient plus du tiers de l'uranium délivré à l'océan (Sarin et al., 1992).

Deux études similaires ont été par la suite réalisées (Ravizza, 1993 ; Peucker-Ehrenbrinck et al., 1995) sur des carbonates métallifères issus de carottes de la dorsale est pacifique. La première étude, réalisée par Ravizza (1993), porte sur un enregistrement des 28 derniers millions d'années sur lequel les carbonates océaniques ont été analysés en roche totale. Notons que cette étude porte également sur la combinaison des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ avec les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'origine marine, ce qui permet de distinguer pour la première fois la contribution liée à l'augmentation de l'érosion continentale, de celle issue de l'érosion des schistes noirs radiogéniques, riches en osmium. La variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est relativement fidèle aux résultats obtenus dans le cadre des précédentes études de Pegram et al. (1992) ; seules quelques différences sont à noter au niveau de la période 15.3-28 millions d'années où une stabilité du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est observée par l'auteur, alors que Pegram et al. (1992), y notaient une légère croissance. Cette différence est d'importance, car durant cette période le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ augmente largement. L'auteur montre alors un découplage entre l'enregistrement marin $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pour la période 15.3-28 millions d'années (figure V-6). Pour Ravizza (1993), ce découplage est dû aux apports en provenance des schistes noirs qui seraient responsables des variations de grandes amplitudes, observées au niveau de la composition $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marine. Pour infirmer cette hypothèse un parallèle entre l'évolution marine

du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ marin est effectué et est en bon accord avec l'hypothèse de l'influence des black shales. Toutefois, l'auteur reste prudent sur ses conclusions compte-tenu de la différence significative existante entre ses résultats et ceux obtenus par Pegram et al. (1992), sur cette même période.

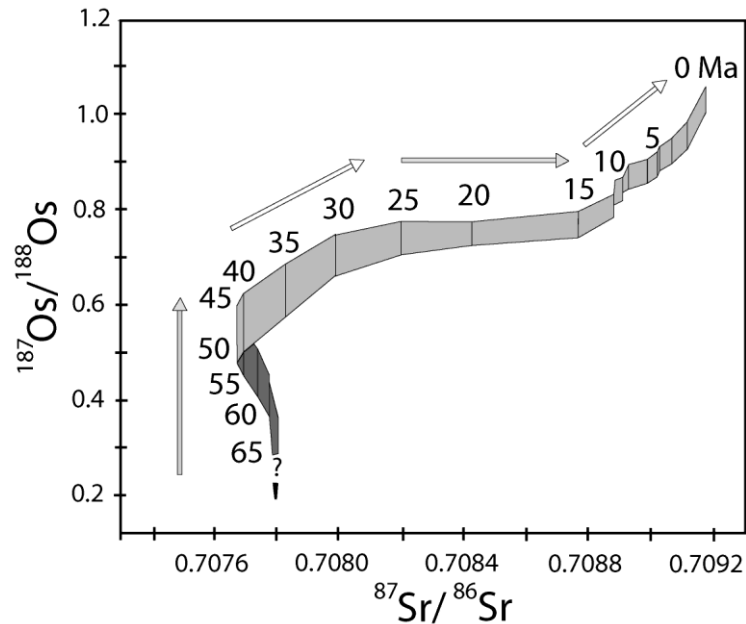


Figure V-6:
Comparaison des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des océans sur les 65 derniers millions d'années (d'après Peucker-Ehrenbrink et al., 1995)

La seconde étude porte sur des enregistrements marins plus étendus, puisqu'ils enregistrent les

variations des 80 derniers millions d'années. Des carbonates métallifères sont analysés par deux procédés : le premier procédé consiste en un lessivage au peroxyde d'hydrogène en milieu acide, similaire à celui effectué par Pegram et al. (1992), mais légèrement plus modéré, alors que le second procédé correspond à une analyse en roche totale, équivalente à celle précédemment employée par Ravizza (1993). La comparaison entre ces deux méthodes a pour but de vérifier la concordance des résultats sur une même carotte, afin de tester l'efficacité du lessivage à isoler la composante océanique. Dans ce cadre, les résultats obtenus par les auteurs, sur les portions de carotte possédant de faibles taux de sédimentation, ont mis en évidence des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ plus faibles par la méthode de lessivage comparativement à la méthode d'analyse de la roche totale (réalisée sur des échantillons à hauts taux de sédimentation et d'âge équivalent). Sur cette base, les auteurs émettent donc l'hypothèse que la méthode employée par Pegram et al. (1992) ne serait pas assez sélective et inclurait une composante météoritique (expliquant les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ moins radiogénique sur les parties possédant un faible taux de sédimentation). Ce résultat confirme donc l'hypothèse du découplage entre l'enregistrement du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et celui du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sur la période 15.3-28 Ma, précédemment mise en évidence par Ravizza (1993). De plus, les nouvelles données obtenues par Peucker-Ehrenbrink et al., (1995) confirment les données précédemment obtenues par Ravizza (1993, Figure V-6). La confirmation du découplage entre l'évolution du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et les variations de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, sur la période 15-0 Ma précédemment soulignée par Ravizza (1993) et la démonstration du biais apporté par la méthode de lessivage réalisée par Pegram et al. (1992), permettent aux auteurs d'explicitier plus en détail le découplage. En outre,

l'étendue de l'enregistrement marin analysé (80 Ma) leur permettent de déterminer deux périodes de co-variation (40-25 Ma et 15-0 Ma) et deux périodes de découplage (70-40 Ma et 25-15 Ma, Figure V-6). Les auteurs déterminent donc les sources et les causes potentielles à l'origine du contrôle des variations des rapports isotopiques de l'osmium et du strontium. Les premières causes évoquées, précédemment mises en évidence par Pegram et al. (1992), sont les variations du taux d'érosion de la croûte continentale. Ces variations impliquent à la fois le rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. En effet, en contexte d'augmentation du taux d'érosion, les deux rapports isotopiques marins ont tendance à augmenter d'une manière concomitante, alors qu'en contexte de diminution de l'érosion de la croûte continentale, ces deux rapports diminuent. Conformément aux interprétations de Pegram et al. (1992), les auteurs expliquent l'augmentation conjointe des rapports, sur la période 15-0 Ma, en évoquant une augmentation du taux d'érosion de la croûte liée à l'orogénèse himalayenne. Toutefois, la période de découplage observée entre 25 et 15 Ma couvre également une phase de surrection himalayenne, les auteurs proposent une hypothèse nouvelle faisant intervenir d'une part, la variation du taux d'érosion et d'autre part, l'importance de l'érosion des schistes noirs, évoquée par Ravizza (1993). Cette hypothèse est basée sur le fait que les sources d'osmium et de strontium radiogéniques ne sont probablement pas communes, ce qui induirait que les découpages observés sur les enregistrements marins des périodes 70-40 et 25-15 Ma reflètent une distribution hétérogène des lithologies portant l'osmium et le strontium radiogénique en Himalaya. Les auteurs insistent également sur l'importance d'autres sources influençant plus spécifiquement le cycle océanique de l'osmium. En effet, en étudiant une série couvrant environ 80 millions d'années les auteurs fournissent un premier aperçu de l'évolution du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, lors de la limite crétacé/tertiaire (K/T). Notons que deux précédentes études avaient mises en évidence de fortes concentrations en Ir et Os sur des sédiments correspondant à la limite crétacé/tertiaire (Luck et Turekian 1983 ; Lichte et al., 1986). Les nouvelles données apportées par l'étude de Peucker-Ehrenbrinck et al., (1995) montrent une évolution de rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin extrêmement rapide lors de la crise crétacé/tertiaire. En utilisant ces nouveaux résultats, notamment l'évolution rapide observée, et en estimant le flux d'osmium à l'océan par les rivières (données de Milliman et Syvitski, 1992 ; Esser et Turekian, 1993), les auteurs étudient l'influence de l'impact météoritique sur le bilan océanique de l'osmium. Dans ce cadre, ils estiment que l'impact correspondrait à un apport d'osmium, représentant 5 Ma d'apports fluviatiles (correspondant à l'apport majeur d'osmium aux océans ~80%). Les impacts météoritiques semblent pouvoir influencer largement le cycle océanique de l'osmium. Cependant, les auteurs soulignent qu'en dehors des méga impacts, les apports de micrométéorites sont peu susceptibles de modifier grandement la composition isotopique en Os de l'eau de mer, durant les 80 derniers millions d'années, sachant que le flux de poussières cosmiques est resté plus ou moins constant (Kyte et Wasson, 1986). La dernière source d'osmium dans l'océan est l'érosion du plancher océanique conduisant à une diminution du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Concernant cette dernière source, les

auteurs insistent à la fois sur l'importance de ces apports et sur le manque de données, ce qui rend difficile l'estimation quantitative de ses variations et de sa contribution actuelle.

Suite à la publication des variations probables des apports cosmiques (Farley, 1995) au cours du cénozoïque et de la grande variabilité des estimations de ses apports dans les études les plus récentes (jusqu'à un ordre de grandeur), deux études portant sur la quantification des apports d'osmium à l'océan, en provenance des micrométéorites, ont été réalisées (Peucker-Ehrenbrink 1996 ; Turekian et Pegram 1997). L'objectif de ces études est double, à savoir, une quantification plus fine du flux météoritique, au moyen d'éléments du groupe du platine, ainsi que la détermination de l'importance des apports d'osmium issus de la dissolution des micrométéorites.

Peucker-Ehrenbrink (1996), utilise une compilation de données d'études précédentes (Esser and Turekian, 1988 ; Pegram et al., 1992 ; Peucker-Ehrenbrink et al., 1995) qui ont fait l'objet d'analyses combinées par lessivage et en roche. Grâce à l'utilisation des bilans de masses basés sur les différentes composantes des sédiments marins (détritiques, adsorbés et micrométéoritiques), et grâce aux différences obtenues entre les analyses en roche totale et par lessivage, l'auteur parvient à isoler la contribution météoritique. Il en conclut que la quantité d'osmium dissous provenant des micrométéorites est très faible (inférieure à 36 kg d'osmium par an) et que ce flux météoritique est resté relativement constant durant cette période. De ce fait, le flux météoritique n'influence que très faiblement l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin (hormis lors de la crise crétacé-tertiaire).

Turekian et Pegram (1997), publient par la suite une étude sur des argiles abyssales présentant un enregistrement sur les 65 derniers millions d'années. Bien que les résultats soient obtenus par la méthode de lessivage au peroxyde d'hydrogène (données corrigées dans Pegram et Turekian, 1999) cette étude a la particularité de fournir des couplages entre les données $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et d' ^3He provenant de l'apport des poussières cosmiques précédemment publié par Farley, (1995). Les auteurs mettent en évidence une co-variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ issu des lessivages et de la concentration en ^3He (ces deux paramètres présentent une corrélation positive sur une période s'étalant de 65 à 30 Ma, puis ils sont négativement corrélés de 30 Ma à nos jours). Le double comportement observé entre le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et les concentrations en ^3He montre que l'apport des micrométéorites n'influence que faiblement le rapport isotopique de l'osmium marin. Pourtant, les liens observés entre ces deux composantes laissent suggérer que le volcanisme ait pu jouer un rôle important au niveau du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ notamment au cours du Paléocène et de l'Eocène.

Une meilleure connaissance du bilan océanique de l'osmium (Levasseur et al., 1999) et de la composition de l'eau de mer (Levasseur et al., 1998) permet l'étude des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin sur des périodes plus spécifiques. En 2003, Ravizza et Peucker-Ehrenbrink (2003a) montrent que les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin peuvent être utilisées comme marqueur stratigraphique et apportent ainsi des preuves de la mise en place des Trapps du Deccan. En effet, les auteurs mettent en évidence deux phases, avant et après la limite Crétacé-Tertiaire (Figure V-7), au cours desquelles l'océan est à l'équilibre isotopique. Une forte et brusque décroissance du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin est également observée à 65.51 millions d'années. Cette brusque variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ définit la limite Crétacé-Tertiaire et met en évidence un important apport d'osmium non radiogénique, en une courte période de temps. Compte-tenu de la rapidité

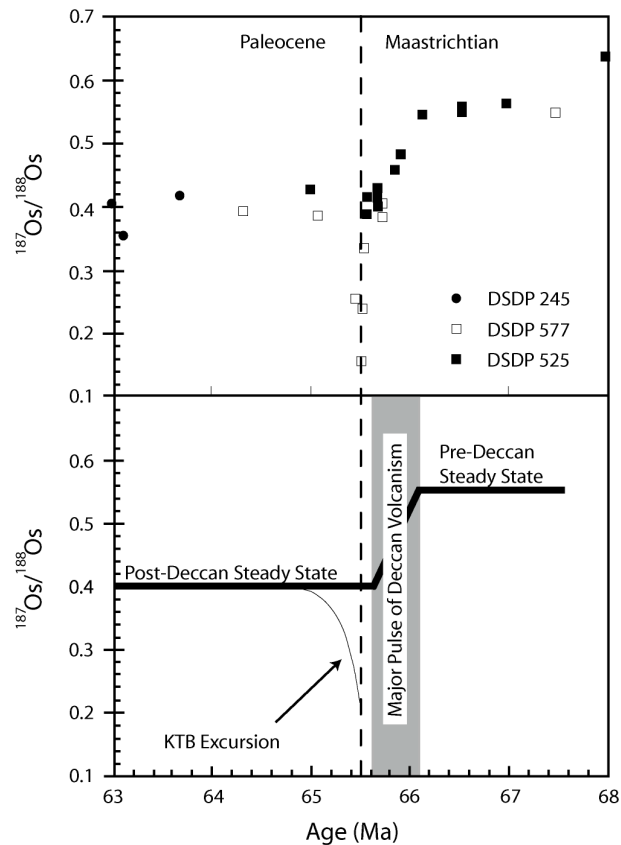


Figure V-7:
Evolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ durant la limite Crétacé-Tertiaire. Le modèle proposé par les auteurs montre que la mise en place du Deccan a précédé de quelques centaines de milliers d'années l'impact météoritique majeur.
(d'après Ravizza et Peucker-Ehrenbrink, 2003a)

de la décroissance isotopique et du retour à l'équilibre du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin, cette contribution est attribuée à l'impact météoritique. La bonne résolution temporelle de l'enregistrement étudié, permet en outre de mettre en évidence une diminution significative du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, compris entre 66.2 et 65.7 Ma (figure V-7). Cette diminution ne pouvant être attribuée aux apports d'osmium d'origine extraterrestre, les auteurs en déduisent qu'il s'agit de la mise en place des Trapps du Deccan (figure V-7).

D'autres variations significatives du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin sont étudiées par Ravizza et Peucker-Ehrenbrink, (2003b) puis par Dalai et al. (2006). Ces auteurs recherchent les causes de la diminution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin, observée lors de la transition Eocène-Oligocène (précédemment mis en évidence par l'enregistrement LL44-GPC3, Pegram et Turekian, 1992, Figure V-5 ; Turekian et Pegram, 1997). Deux principales causes peuvent être à l'origine des faibles rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ enregistrés lors de cette transition. La première correspond à une diminution du flux d'osmium radiogénique liée à une baisse globale de la température et au début d'une période de glaciation majeure en antarctique (Zachos et al. 1996). La seconde est une augmentation du flux

d'osmium non radiogénique issue, soit d'un apport de météorites, provoqué par au moins deux impacts majeurs (Bottomley, 1997; Koeberl, 1996, Figure V-7), et/ou une augmentation du flux cosmique (Farley, 1998) soit, d'une augmentation de l'altération de roches ultrabasiques (Turekian et Pegram, 1997). Ravizza et Peucker-Ehrenbrink, (2003) étudient des enregistrements en provenance du sud de l'atlantique (DSDP 522), du pacifique équatorial (DSDP 574C) et de la série sédimentaire de Massignano (située dans les Apennins en Italie), afin d'obtenir un enregistrement (à haute résolution temporelle)

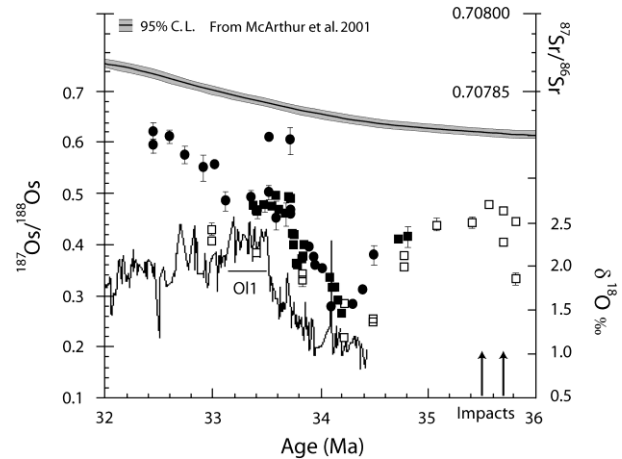


Figure V-8: Variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ durant la transition Eocène/Oligocène. L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ et du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marin sont également reportés. (d'après Ravizza et Peucker-Ehrenbrink, 2003)

des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin au niveau de la transition Eocène/Oligocène. Sur les trois enregistrements un événement, caractérisé par des valeurs très basses du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (comprises entre 0.22-0.27), est observé entre 34 et 34.5 Ma (Figure V-8). Ces faibles valeurs sont encadrées par des rapports plus élevés, l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ décrivant une forme asymétrique, avec un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.4-0.45$ avant l'évènement puis une augmentation rapide des rapports jusqu'à $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.6$ à 32.5 Ma environ (Figure V-8). Cette asymétrie est également documentée dans l'enregistrement basse résolution LL44-GPC3 (Pegram et Turekian, 1992, Figure V-5), soulignant le caractère global des variations observées. Les auteurs proposent de tester les trois différentes hypothèses, en modélisant l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, soit par un apport d'osmium non radiogénique, soit par une diminution du flux d'osmium continental. En considérant les valeurs extrêmement basses du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées lors de la transition Eocène/Oligocène, une diminution du flux d'osmium radiogénique semble fortement improbable. En effet, pour obtenir de tels rapports dans l'eau de mer, il faudrait considérer un flux d'osmium en provenance des rivières, bien plus faible que le flux actuel (soit une diminution d'environ 95%) et ce sur une période de plusieurs centaines de milliers d'années. De plus les auteurs mettent en évidence, sur les trois enregistrements, que la diminution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est associée à une augmentation du taux d'enfouissement d'osmium, impliquant donc un apport non radiogénique. Cette diminution ne semble pas non plus être causée par les deux impacts majeurs de météorites, compte-tenu de la différence de temps, d'environ 1.5 millions d'années, existante entre les impacts et la diminution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin (Figure V-8). En outre le temps de résidence de l'osmium dans l'eau de mer (>50 000 ans) implique une réponse brutale (similaire à la réponse observée au niveau de la limite Crétacé-Tertiaire), or l'excursion isotopique observée présente une durée de l'ordre du million d'années. Sur la base des résultats de cette étude, deux hypothèses restent donc probables : une

augmentation des contributions ultrabasiques (causée par la surrection de massifs ophiolitiques et de jeunes arcs volcaniques) ou une augmentation du flux cosmique en accord avec les données de Farley et al. (1998). En dehors des sources responsables de la diminution du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, les auteurs observent que les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin, intervenant à la suite de la transition Eocène/Oligocène, coïncident avec l'augmentation et le déclin des calottes de glace, enregistrés par le $\delta^{18}\text{O}$ des foraminifères benthiques.

Dalai et al. 2006 proposent de nouvelles mesures de la transition Eocène/Oligocène sur deux carottes ODP (sites 1218, et 1219) en provenance de l'océan pacifique, disposant de datations plus précises. Les auteurs confirment ainsi le caractère global de cette excursion isotopique. En outre, l'utilisation d'une chronologie haute résolution de leurs enregistrements, permet aux auteurs de proposer un âge de 35.4 ± 0.1 , pour le minimum isotopique observé. Le caractère global de cette transition, ainsi que la forme de l'enregistrement, font de l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin un bon traceur chimio-stratigraphique. Les auteurs tentent de déterminer les causes de cet événement et testent l'hypothèse d'une augmentation du flux de poussière cosmique en effectuant des lessivages. Les différences obtenues entre les analyses en roche totale et les lessivages sont assez faibles et mettent en évidence des résultats contradictoires en fonction des carottes considérées. Néanmoins, les auteurs émettent l'hypothèse qu'une augmentation du flux de poussières cosmiques est à l'origine du refroidissement global observé à l'Oligocène (O11, Figure V-8).

3.2 Évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin à court terme

Oxburgh et Broecker, (1994) sont les premiers à proposer une étude des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sur de courtes périodes de temps, associées aux variations des apports d'osmium dissous en provenance des rivières (en se basant sur des flux non radiogéniques, issus de l'altération des roches dérivés du manteau et de la dissolution des micrométéorites, constants). Les échantillons à l'étude proviennent de trois forages marins (deux de l'Est Pacifique Rise et le dernier de la mer arabique). Dans le cadre de cette étude, la composante océanique de l'osmium est extraite par lessivage au peroxyde d'hydrogène en milieu acide. Les auteurs notent une augmentation du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0.92 à 1.02, depuis le dernier maximum glaciaire et interprètent cette variation comme une conséquence à l'augmentation d'environ 10 à 30 % du flux des rivières, sur les derniers 15 000 ans.

Suite à ces travaux, Peucker-Ehrenbrinck et Ravizza (1996), émettent l'hypothèse que les glaciations et déglaciations des boucliers précambriens (situés majoritairement dans l'hémisphère nord) peuvent influencer significativement la composition chimique de l'eau de mer. Cette hypothèse est différente de celles émises par Oxburgh et Broecker, (1994), car elle suggère, qu'à flux d'osmium continental constant, des variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin peuvent se produire en

faisant varier la disponibilité érosive des boucliers précambriens (possédant de rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ élevés), durant les périodes de glaciations et déglaciations.

En 1998, Oxburgh, publie ses résultats obtenus sur le site de l'Est Pacifique Rise, avec un enregistrement couvrant les 200 derniers milliers d'années. L'auteur observe un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ compris entre 1.02 et 1.03 sur pratiquement toute la période d'étude, à l'exception des deux périodes glaciaires couvertes par l'enregistrement où le rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observé présente une diminution significative (rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 0.975$). Compte-tenu du manque de corrélations entre les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$, l'hypothèse émise précédemment par Peucker-Ehrenbrinck et Ravizza (1996), est rejetée. En effet, l'enregistrement du $\delta^{18}\text{O}$ est très sensible aux variations du volume de calottes glaciaires. Une variation de la quantité de roches accessibles à l'érosion par l'extension des calottes devrait donc conduire à une co-variation des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et du $\delta^{18}\text{O}$, or aucune corrélation entre les deux rapports n'est observée. L'absence de corrélation incite Oxburgh à expliciter les faibles rapports par une baisse de l'altération globale, causée par la diminution de la température et de l'humidité.

La variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ durant les périodes glaciaires est confirmée par une étude plus récente de Williams et Turekian (2004) réalisée sur le bassin de Santa Barbara. Le bon accord entre les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées sur le site EPR et sur le site du bassin de Santa Barbara implique que les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ reflètent des phénomènes globaux. De plus, les auteurs observent une corrélation entre les enregistrements en osmium et en oxygène. Conformément aux interprétations de Peucker-Ehrenbrinck et Ravizza, (1996), cette corrélation implique un changement de source et donc du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, issus de l'érosion continentale ; a contrario, cette corrélation n'induit pas systématiquement un lien direct avec le flux du flux d'osmium continental.

Oxburgh et al. (2007) publient un enregistrement haute résolution couvrant les derniers 191 milliers d'années, via 35 échantillons issus d'un forage ODP (Leg 165), localisé au niveau du bassin de Cariaco. Les auteurs confirment la bonne corrélation entre les enregistrements d'osmium et de $\delta^{18}\text{O}$ (Figure V-9). Néanmoins, les auteurs mettent en évidence une corrélation légèrement meilleure entre l'osmium et l'oxygène, en considérant un

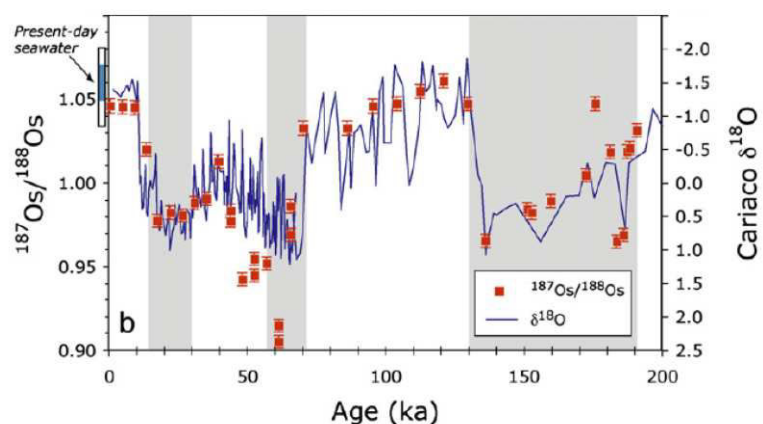


Figure V-9: Comparaison entre les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et du $\delta^{18}\text{O}$ sur l'enregistrement du bassin de Cariaco. (d'après Oxburgh et al., 2007)

enregistrement de $\delta^{18}\text{O}$ de foraminifères planctoniques locaux, au lieu de l'enregistrement LR04 (moyenne globale issue des enregistrements de foraminifères benthiques). Cette constatation implique que les variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sont sensibles à la fois aux conditions climatiques globales, mais également aux influences plus locales.

4. Estimation du temps de résidence

4.1 Estimations par bilan de masse océanique

Les très faibles concentrations en Os mesurées dans les eaux de rivière et au niveau de l'eau de mer n'ont permis une estimation directe du temps de résidence de l'osmium dans l'océan que très tardivement (Levasseur et al., 1998, 1999). Pourtant, les premières mesures de l'osmium sur les nodules de fer et de manganèse (Luck et Turekian, 1983, Palmer et Turekian, 1986, Palmer et al., 1988) ont montré des variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin, permettant des estimations préliminaires du temps de résidence. Afin de mieux interpréter les variations observées de nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes pour dresser le bilan océanique de l'osmium, ainsi que pour estimer le temps de résidence de l'osmium dans l'océan.

En 1983 et en 1986, deux études ont été réalisées sur des nodules de fer et de manganèse des océans pacifique, indien et atlantique. Les techniques analytiques ne permettant pas l'analyse de faibles quantités d'osmium, environ 10 g d'échantillon sont attaqués. Luck et Turekian, (1983) identifient des variations importantes du rapport isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (de 0.72 à 1.01), confirmés par l'étude de Palmer et Turekian, (1986). Les auteurs interprètent ces variations observées entre les différents océans, comme témoin d'une mauvaise homogénéisation de la composition isotopique marine. Ainsi, les rapports observés dans chaque océan intègreraient les compositions isotopiques des différents apports locaux, ce qui impliquerait donc un temps de résidence relativement court par rapport au temps de mélange des eaux océaniques. Sur cette base, les auteurs proposent un temps de résidence de l'osmium dans les océans de l'ordre de 100 ans.

Palmer et al., (1988) proposent une nouvelle méthode d'estimation du temps de résidence de l'osmium dans les océans. Les auteurs remarquent que l'espèce dominante d'osmium océanique est la forme H_3OsO_6^- (Bavay et al., 1967) et que tous les éléments, sous la forme d'assemblages anioniques dans l'eau de mer, possèdent un temps de résidence bien supérieur au temps de mélange des eaux (Bruland 1983). Ces observations conduisent à une réinterprétation des variations enregistrées dans les nodules de fer et de manganèse : ces variations correspondraient à l'addition du rapport marin et de la dissolution de fines particules météoritiques ou volcaniques, durant la formation des nodules et leurs dissolutions par le lessivage à l'acide oxalique. Pegram et al., 1992 reprennent l'hypothèse d'un temps de résidence suffisamment long pour enregistrer des variations isotopiques globales et basent cette hypothèse sur des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ actuels constants, observés par Ravizza et Turekian,

(1992) et Esser et Turekian, (1988) dans des environnements de dépôts oxydants et réducteurs (échantillons prélevés dans la partie sud de l'atlantique et divers régions de l'océan pacifique). De plus, sur la base de l'hypothèse de Palmer et al., (1988) et en comparant l'Os à d'autres éléments formant des complexes d'oxy-hydroxydes, comme l'uranium et le molybdène, Pegram et al., (1992) indiquent que le temps de résidence de l'osmium dans l'océan doit être de l'ordre de 10^5 ans.

Sur la base des variations du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin, établis par Pegram et al., (1992), Richter et Turekian, (1993) mettent en évidence que les changements rapides, observés lors du cénozoïque, impliquent, suivant leur modèle, un temps de résidence de l'osmium dans l'océan relativement court (de l'ordre de 10^4 ans). Les estimations de plus en plus basses du temps de résidence ont conduit à étudier les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dans des enregistrements de plus en plus courts. En 1994, Oxburgh et Broecker, (1994) ont montré que le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ a varié de 0.975 à 1.023, depuis le dernier maximum glaciaire, ce qui impliquerait un temps de résidence inférieur à 15 ka.

Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, (1996) tentent une approche plus directe que celle employée dans le cadre des précédentes modélisations. En effet, les auteurs estiment les compositions des rivières alimentant la mer baltique, à partir de lessivages d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, formés dans la tourbe et les lacs : la partie sud du bassin présente une composition similaire à l'estimation de la croûte continentale (par Esser et Turekian, 1993), tandis que la partie nord témoigne de rapports nettement plus radiogéniques s'échelonnant de 2.4 à 7.9. Les auteurs ont par la suite déterminé la composition de la mer baltique, ce qui leur a permis d'identifier des rapports significativement plus radiogéniques que les rapports retrouvés au niveau des océans. Dans ce cadre, les auteurs émettent l'hypothèse selon laquelle la composition de la mer baltique reflèterait un mélange des apports de rivières et des entrées océaniques provenant du détroit de la mer du nord. A partir d'un bilan de masse isotopique, les auteurs ont déterminé un facteur de concentration « k » représentant le rapport entre la concentration en Os, provenant des rivières et la concentration en Os de l'eau de mer. L'estimation de ce rapport ($k=1.19\pm 1.17$) permet de calculer le temps de résidence de l'osmium dans l'océan, sans déterminer précisément les concentrations au niveau des eaux de rivières et de l'eau de mer. Sur cette base, les auteurs identifient un temps de résidence de ~ 32 ka, tout en précisant que cette estimation constitue un maximum, les flux non radiogéniques provenant de la dissolution des poussières cosmiques et de l'altération du plancher océanique n'ayant pas été pris en compte.

Sharma et al., (1997) apportent la première mesure directe de la concentration et de la composition isotopique de l'osmium dans l'eau de mer. Cette première mesure permet de déterminer une première estimation de la quantité d'osmium dans les océans ($\sim 2.6 \times 10^7$ mol) et du rapport Os/Ir = 22 pour l'eau de mer. En émettant l'hypothèse que les apports à l'océan possèdent un rapport Os/Ir égal à 1, les auteurs calculent, à partir des apports en iridium à l'océan (Anbar et al., 1997), un temps

de résidence de l'osmium supérieur ou égal à 4.4×10^4 ka. Néanmoins, cette estimation repose fortement sur les hypothèses émises notamment au niveau des rapports Os/Ir des apports à l'océan.

La technique d'analyse des eaux permet à Sharma et al., (1997) de fournir une seconde étude sur la composition isotopique ainsi que sur la concentration des eaux de rivières. Les auteurs considèrent la composition du Mississippi comme étant représentative de la composition des rivières mondiales et prennent pour hypothèse l'absence de séquestration de l'osmium dans les estuaires. Dès lors, les auteurs estiment le flux d'osmium dissous en provenance de l'altération de la croûte continentale à 1680 mole/an. Les rivières apportent ~81 % de l'osmium total à l'océan (Sharma et al., 1997), et de ce fait, un temps de résidence minimum est estimé à $\sim 1.3 \times 10^4$ ans.

Levasseur et al. (1999), analysent quant à eux l'osmium dissous dans les plus grandes rivières du monde, afin d'obtenir la meilleure estimation possible de la composition moyenne des rivières. Cette étude porte sur environ 35% du flux total d'eau, apporté par les rivières à l'océan, ces travaux constituent donc une base de données solide pour l'établissement d'un bilan de masse réaliste et indépendante de conditions locales. En accord avec la composition en osmium moyenne des rivières ($[Os] = 7.9$ pg/kg et $^{187}Os/^{188}Os = 1.54$), les auteurs établissent que le temps de résidence de l'osmium dans l'océan est de l'ordre de 35 ka. En prenant en compte une incertitude de 20% sur la concentration et la composition isotopique, les auteurs estiment que le temps de résidence est compris entre 2.4×10^4 et 5.4×10^4 . Cette estimation est en désaccord avec les variations du rapport isotopique $^{187}Os/^{188}Os$ des périodes glaciaires-interglaciaire (Oxurgh, 1998), laissant présager un temps de résidence de l'ordre de 10 000 ans. Afin d'expliquer ces différences, les auteurs proposent des variations de la concentration en osmium de l'eau de mer, en fonction de l'extension de bassins anoxiques. Un changement des concentrations en Os de l'eau de mer, sur une échelle de temps glaciaire-interglaciaire, pourrait expliquer les différences observées au niveau des temps de résidence.

4.2 Modélisation des variations $^{187}Os/^{188}Os$ sur des courtes périodes

En analysant des échantillons métallifères de forages du site de l'Est Pacifique Rise et couvrant les 200 000 derniers milliers d'années, Oxburgh, (1998) observe des variations de la composition isotopique en osmium des océans incompatibles avec un temps de résidence de l'ordre de 25 à 45 ka. L'auteur propose une approche alternative au bilan de masse océanique pour l'estimation du temps de résidence. En effet, il propose de modéliser les réponses de la composition isotopique de l'océan suite à des variations des apports d'osmium à l'océan. Ces fortes variations d'apports d'osmium créent une rupture dans l'équilibre océanique (état transitoire, t) engendrant le changement de la composition isotopique de l'océan. Suite au changement de la composition isotopique le bilan océanique retourne à l'équilibre (st). La vitesse à laquelle l'état d'équilibre est atteint est fortement dépendante du temps de résidence dans l'océan de l'élément considéré (τ) ainsi que du degré de

perturbation isotopique entre la composition de l'océan et la composition du forçage. Ainsi le temps de résidence peut donc être estimé par la relation suivante (Eq. V-4) :

$$\text{Equation V-4 : } \frac{\Delta R_t}{\Delta R_{st-st}} = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}$$

ΔR_t est le changement de composition isotopique de l'océan au temps t (composition transitoire), ΔR_{st-st} le changement de composition entre les deux états d'équilibre (avant et après perturbation), t le temps entre l'état final et l'état initial, τ le temps de résidence dans l'océan de l'élément considéré.

En utilisant les variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin observées sur les 10 derniers milliers d'années ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{t=0} = 1.017$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}_{t=10000} = 0.975$) et en considérant deux modèles de forçage différent (soit une augmentation progressive du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ continental sur les 10 derniers milliers d'années de 0.975 à 1.028, soit une augmentation brutale à 10 000 du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ continental à 1.028 puis restant stable durant toute la période considérée, cf. Figure V-10). En fonction des modèles de forçage considérés Oxburgh, propose un temps de résidence de l'osmium de 5900 ans \pm 2000 ans. Toutefois cette valeur dépend fortement de la durée de l'état transitoire. En effet, si l'on inclut le dernier maximum glaciaire (~ 15 ka), le temps de résidence s'élèverait à 12 000 ans. Ces estimations sont fortement en contradiction avec les estimations effectuées par bilan de masse (~ 40 000 ans, Sharma et al., 1997). L'auteur attribue cette différence significative à une mauvaise estimation des flux d'osmium continentaux due au manque de données.

Oxburgh (2001), note qu'il existe des différences notables entre les estimations du temps de résidence par bilan de masse et les résultats obtenus par modélisation des variations du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées lors des périodes glaciaire-interglaciaire. Ces différences ne doivent pas exister si le bilan océanique de l'osmium est à l'équilibre. L'auteur explique les différences obtenues entre les deux méthodes par une mauvaise estimation du flux d'osmium provenant des rivières.

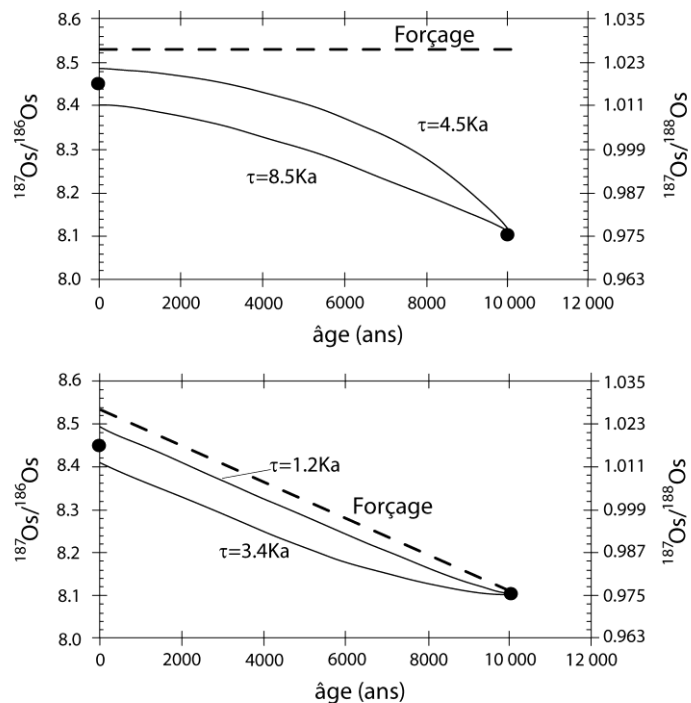


Figure V-10:
Simulation de la réponse océanique aux changements des flux d'osmium entrant
(d'après Oxburgh et al., 1998)

En effet, ce flux est basé sur l'étude des plus grande rivières mondiales apportant environ 35% du flux d'eau à l'océan (Levasseur et al., 1999). Associer à la mésestimation de 65% des apports des rivières, de larges variations en concentration d'osmium dans les rivières sont reportées par Levasseur et al., (1999, de 3 à >30 pg/kg). Dans le but de mieux contraindre ce flux l'auteur détermine une relation inversement proportionnelle entre la concentration en Os des rivières et leurs flux. En prenant en compte cette relation, le flux d'osmium des rivières pourrait être trois fois supérieur aux estimations actuelles. L'auteur note aussi que certains flux d'osmium sont encore très mal connus. En effet la possible libération de l'osmium des sédiments dans les zones estuariennes, la dissolution des micrométéorites, l'altération hydrothermale basse température ou bien le flux d'osmium provenant des eaux souterraines sont des sources d'osmium très mal contraintes. En reconsidérant le flux d'osmium provenant des rivières, l'auteur recalcule le temps de résidence de l'osmium dans l'océan par bilan de masse, et estime un temps de 8 à 10 milliers d'années, en accord avec les variations glaciaire-interglaciaire.

Peucker-Ehrenbrink, (2002) sous la forme d'un commentaire de l'article d'Oxburgh (2001), montre que la relation inversement proportionnelle entre la concentration en osmium et le flux des rivières, n'est pas acceptable car elle ne prend pas en compte la totalité des données publiées. En considérant toutes les données aucune corrélation ne peut-être considérée. De plus un telle corrélation n'est pas réaliste car elle ne tient pas compte des lithologies drainées. Dès lors, aucune réduction du temps de résidence par l'augmentation du flux d'osmium des rivières n'est envisageable, impliquant un réel découplage entre les estimations du temps de résidence par bilan de masse et celles réalisées par modélisation des variations glaciaire-interglaciaire.

5. Références

Anbar, A. D., Wasserburg, G. J., Papanastassiou, D. A. and Andersson, P. S. (1996). Iridium in Natural Waters. *Science* **273**, 1524-1528.

Allegre, C. J. and Luck, J. M. (1980). Osmium isotopes as petrogenic and geologic tracers. *Earth & Planetary Science Letters* **48**, 148-154.

Bach, W., N. R. Banerjee, H. J. B. Dick, and E. T. Baker (2002). Discovery of ancient and active hydrothermal systems along the ultra-slow spreading Southwest Indian Ridge 10°–16°E, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3(7)**, 1044.

Bavay, J. C., Nowagrocki, G. and Tridot, G. (1967). Etude de l'acidité des solutions aqueuse de tetroxide d'osmium OsO₄. Détermination des constantes des différents couples acides-bases. *Bulletin de la Société Chimique de France* **6**, 2026-2032.

Bottomley, R. Grieve, R., York, D., Masaitis, V. L. (1997). The age of the Popigai impact event and its relation to events at the Eocene/Oligocene boundary, *Nature* **388**, 365-368.

Brass, G. W. (1976). The variation of the marine ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio during Phanerozoic time: interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, 721-730.

Brügmann, G., Birck, J.-L., Herzig, P. M. and Hofmann, A. W. (1998). Os Isotopic composition and Os and Re distribution in the active mound of the TAG hydrothermal system, MID-Atlantic ridge. in Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J. and Zierenberg, R. A. (Eds), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific results*. Vol. **158**

Bruland, K. W. (1983). Trace metals in seawater in Riley, J. P. and Chester, R. (Eds), *Chemical oceanography*, academic press, London, 157-220.

Charlou, J. L., Fouquet, Y., Bougault, H., Donval, J. P., Etoubleau, J., Jean-Baptiste, P., Dapigny, A., Appriou, P. and Rona, P. A. (1998). Intense CH₄ plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2323-2333.

Cohen, A. S., Coe, A. L., Bartlett, J. M. and Hawkesworth, C. J. (1999). Precise Re-Os ages of organic-rich mudrocks and the Os isotope composition of Jurassic seawater. *Earth and Planetary Science Letters* **167**, 159-173.

Colodner, D., Sachs, J., Ravizza, G., Turekian, K., Edmond, J. and Boyle, E. (1993). The geochemical cycle of rhenium: a reconnaissance. *Earth & Planetary Science Letters* **117**, 205-221.

Dalai, T. K., Ravizza, G., Peucker-Ehrenbrink, B. (2006). The late Eocene ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os excursion: Chemostratigraphy, cosmic dust flux and the early Oligocene glaciations. *Earth and Planetary Science Letter* **241**, 477-492.

Elderfield, H. and Schultz, A. (1996). Mid-Ocean hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **24**, 191-224.

Esser, B.K. and K.K. Turekian, (1988). Accretion rate of extraterrestrial particles determined from osmium isotope systematics of Pacific Pelagic clay and manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52(6)**, 1383-1388.

Esser, B.K. and K.K. Turekian, (1993). The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57(13)**, 3093-3104.

Farley, K.A., (1995). Cenozoic variations in the flux of interplanetary dust recorded by ^3He in a deep-sea sediment. *Nature* **376**, 153-156.

Farley, K. A., Montanari, A., Shoemaker, E. M., Shoemaker, C. S., (1998). Geochemical evidence for a comet shower in the late Eocene, *Science* **280**, 1250-1253.

Fehn, U., Teng, R., Elmore, D. and Kubik, P. W. (1986). Isotopic composition of osmium in terrestrial samples determined by accelerator mass spectrometry. *Nature* **323**, 707-710.

Fruh-Green, G. L., Kelley, D. S., Bernasconi, S. M., Karson, J. A., Ludwig, K. A., Butterfield, D. A., Boschi, C. and Proskurowski, G. (2003). 30,000 Years of Hydrothermal Activity at the Lost City Vent Field. *Science* **301**, 495-498.

Gannoun, A., Burton, K. W., Vigier, N., Gislason, S. R., Rogers, N., Mokadem, F. and Sigfusson, B. (2006). The influence of weathering process on riverine osmium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* **243**, 732-748.

Goldschmidt, V. M. (1954). Geochemistry. *Oxford University Press*. 742 p.

Goldstein, S. L., O'Nions, R. K. and Hamilton, P. J. (1984). A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth and Planetary Science Letters* **70**, 221-236.

Kelley, D. S., Karson, J. A., Blackman, D. K., Fruh-Green, G. L., Butterfield, D. A., Lilley, M. D., Olson, E. J., Schrenk, M. O., Roe, K. K., Lebon, G. T., Rivizzigno, P. and Party, t. A.-S. (2001). An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30°N. *Nature* **412**, 145-149.

Koeberl, C., Poag, C. W., Reimold, W. U., Brandt, D. (1996). Impact origin of the Chesapeake Bay structure and the source of the North American tektites, *Science* **271**, 1263-1266.

Koide, M., Goldberg, E. D., Niemeyer, S., Gerlach, D., Hodge, V., Bertine, K. K. and Padova, A. (1991). Osmium in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1641-1648.

Krishnaswami, S., et al., (1992) Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Earth and Planetary Science Letters* **109(1-2)**, 243-253.

Kyte, F.T. and J.T. Wasson, (1986). Accretion rate of extraterrestrial matter: Iridium deposited 33 to 67 million years ago. *Science* **232**, 1225-1229.

Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allègre, (1998). Direct measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio in seawater. *Science* **282**, 272-274.

Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allegre, (1999). The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters*. **174(1-2)**, 7-23.

- Levinson, A. A. (1974). introduction to Exploration Geochemistry. *Applied Publishing*.
- Lichte, F.E., et al., (1986). New method for the measurement of osmium isotopes applied to a New Zealand Cretaceous/Tertiary boundary shale. *Nature* **322**, 816-817.
- Lindner, M., Leich, D. A., Price Russ, G., Bazan, J. M. and Borg, R. J. (1989). Direct determination of the half-life of ^{187}Re . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1597-1606.
- Luck, J.-M., Birck, J.-L. and Allegre, C.-J. (1980). ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites: early chronology of the Solar System and age of the Galaxy. *Nature* **283**, 256-259.
- Luck, J.-M. and Allegre, C. J. (1983). ^{187}Re - ^{187}Os systematics in meteorites and cosmochemical consequences. *Nature* **302**, 130-132.
- Luck, J. M. and Turekian, K. (1983). Osmium- ^{187}Re /Osmium- ^{186}Os in manganese nodules and the cretaceous-tertiary boundary. *Science* **222**, 613-615
- Luck, J. M. and Allegre, C. J. (1991). Osmium isotopes in ophiolites. *Earth & Planetary Science Letters* **107**, 406-415
- Martin, C. E. (1991). Osmium isotopic characteristics of mantle-derived rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1421-1434.
- Meisel, T., Walker, R.J., Irving, A.J., Lorand, J-P. (2001). Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: A global perspective, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1311-1323.
- Milliman, J. D. & Syvitski, J. P. M., (1992). Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *J. Geol.*, **100**, 525-544.
- Morgan, J. W. and Lovering, J. F. (1964). Rhenium and Osmium Abundances in Stony Meteorites. *Science* **144**, 835-836.
- Morgan, J. W. (1985). Osmium isotope constraints on Earth's accretionary history. *Nature* **317**, 703-705.
- Oxburgh, R. and Broecker, W. S. (1994). Pleistocene variations in weathering flux as inferred from the marine osmium record. AGU fall meeting. *EOS* supplement **75**, pp. 363, San Francisco, CA,.
- Oxburgh, R. (1998). Variations in the osmium isotope composition of sea water over the past 200,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* **159**, 183-191.
- Oxburgh, R. (2001). Residence time of osmium in oceans. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**, 2001GC000104.
- Oxburgh, R., Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. and Hemming, S. (2007). Climate-correlated variations in seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ over the past 200,000 yr: Evidence from the Cariaco Basin, Venezuela. *Earth and Planetary Science Letters* **263**, 246-258.
- Palmer, M. R. and Turekian, K. K. (1986). $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ in marine manganese nodules and the constraints on the crustal geochemistries of rhenium and osmium. *Nature* **319**, 216-220.
- Palmer, M. R., Falkner, K. K., Turekian, K. K. and Calvert, S. E. (1988). Sources of osmium isotopes in manganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1197-1202.

Palmer, M.R. and J.M. Edmond, (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56(5)**, 2099-2111.

Palmer, M.R. and J.M. Edmond, (1993). Uranium in river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4947-4955.

Pegram, W.J., et al., (1992). The record of sea water $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ variation through the Cenozoic. *Earth & Planetary Science Letters* **113(4)**, 569-576.

Pegram, W.J. and K.K. Turekian, (1999). The osmium isotopic composition change of Cenozoic sea water as inferred from a deep-sea core corrected for meteoritic contributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63(23-24)**, 4053-4058.

Peucker-Ehrenbrink, B., G. Ravizza, and A.W. Hofmann, (1995). The marine $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ record of the past 80 million years. *Earth and Planetary Science Letters* **130(1-4)**, 155-167.

Peucker-Ehrenbrink, B. and G. Ravizza, (1996). Continental runoff of osmium into the Baltic Sea. *Geology* **24(4)**, 327-330.

Peucker-Ehrenbrink, B., (1996) Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60(17)**, 3187-3196.

Peucker-Ehrenbrink, B. (2002). Comment on "Residence time of osmium in the ocean" by Rachel Oxburgh. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, 2001GC000297.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1989). Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3257-3262.

Ravizza, G. E., Turekian, K. K. and Hay, B. J. (1991). the geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the black sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3741-3752.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1992). The osmium isotopic composition of organic-rich marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **110**, 1-6.

Ravizza, G. and McMurtry, G. M. (1993). Osmium isotopic variations in metalliferous sediments from the East Pacific Rise and the Bauer Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4301-4310.

Ravizza, G. and Esser, B. K. (1993). A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter. *Chemical Geology* **107**, 255-258.

Ravizza, G. (1993). Variations of the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates. *Earth & Planetary Science Letters* **118**, 335-348.

Ravizza, G., Martin, C. E., German, C. R. and Thompson, G. (1996). Os isotopes as tracers in seafloor hydrothermal systems: metalliferous deposits from the TAG hydrothermal area, 26°N Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **138**, 105-119.

Ravizza, G., Peucker-Ehrenbrink, B., (2003a). Chemostratigraphic evidence of Deccan volcanism from the marine osmium isotope record, *Science* **302** 1392-1395.

Ravizza, G., Peucker-Ehrenbrink, B., (2003b). The marine 187Os/188Os record of the Eocene-Oligocene transition: the interplay of weathering and glaciations, *Earth and Planetary Science Letter* **210**, 151-165.

Richter, F. M., Rowley, D. B. and DePaolo, D. J. (1992). Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters* **109**, 11-23.

Richter, F. M. and Turekian, K. K. (1993). Simple models for the geochemical response of the ocean to climatic and tectonic forcing. *Earth and Planetary Science Letters* **119**, 121-131.

Roy Barman, M. (1993). Mesure du rapport 187Os/186Os dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique 187Re-187Os dans le manteau, Paris VII, pp. 268.

Roy-Barman, M. and Allegre, C. J. (1994). 187Os/186Os ratios of mid-ocean ridge basalts and abyssal peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 5043-5054.

Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Sharma, K. K. and Trivedi, J. R. (1992). Uranium isotope and radium in the Bhagirathi Alakanada river systems: evidence of high uranium mobilisation in the Himalayas. *Current Science* **62**, 801-805.

Sharma, M., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J. (1997). The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 3287-3299.

Sharma, M. and Wasserburg, G. J. (1997). Osmium in the rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 5411-5416.

Sharma, M., Wasserburg, G. J., Hofmann, A. W. and Butterfield, D. A. (2000). Osmium isotopes in hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **179**, 139-152.

Sharma, M., Rosenberg, E.J. and Butterfield, D.A. (2007). Hydrothermal alteration of mid-ocean ridge basalt *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 4655-4667.

Selby, D. and Creaser, R. A. (2003). Re-Os geochronology of organic rich sediments: an evaluation of organic matter analysis methods. *Chemical Geology* **200**, 225-240.

Snow, J. E. and Reisberg, L. (1995). Os isotopic systematics of the MORB mantle: results from altered abyssal peridotites. *Earth and Planetary Science Letters* **133**, 411-421.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. Black-well sci. 312 p.

Turekian, K. K. (1982). potential of 187Os/188Os as a cosmic versus terrestrial indicator in high iridium layers of sedimentary strata in Silver, L. T. and Schultz, P. H. (Eds), *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* **190**, 243-247.

Turekian, K. K. and Luck, J.-M. (1984). Estimation of Continental 187Os/186Os Values by Using 187Os/186Os and 143Nd/144Nd Ratios in Marine Manganese Nodules. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **81**, 8032-8034.

Turekian, K. K. and Pegram, W. J. (1997). Osmium isotope record in a Cenozoic deep-sea core: its relation to global tectonic and climate, tectonic Uplift and climate change. In: Ruddiman, W., Editor., *Tectonic Uplift and Climate Change*, Plenum Press, 383–397.

Walker, R. J., Shirey, S. B., Hanson, G. N., Rajamani, V. and Horan, M. F. (1989). Re-Os, Rb-Sr, and O isotopic systematics of the Archean Kolar schist belt, Karnataka, India. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3005-3013.

Walker, R. J., Morgan, J. W., Naldrett, A. J., Li, C. and Fassett, J. D. (1991). Re-Os isotope systematics of Ni-Cu sulfide ores, Sudbury Igneous Complex, Ontario: evidence for a major crustal component. *Earth and Planetary Science Letters* **105**, 416-429.

Walker, R. J., Morgan, J. W., Beary, E. S., Smoliar, M. I., Czamanske, G. K. and Horan, M. F. (1997). Applications of the ^{190}Pt --- ^{186}Os isotope system to geochemistry and cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4799-4807.

Williams, G. A. and Turekian, K. K. (2004). The glacial-interglacial variation of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara Basin. *Earth and Planetary Science Letters* **228**, 379-389.

Zachos, J. C., Quinn, T. M., Salamy, K. A. (1996). High-resolution (10^4 years) deep-sea foraminiferal stable isotope records of the Eocene-Oligocene climate transition, *Paleoceanography* **11**, 251-266.

6. Géologie et contexte de la chaîne himalayenne et l'apport des études isotopiques de l'osmium

1. Contexte géologique et géochimique de la chaîne himalayenne **129**

- 1.1 Contexte général : mise en place et structures 129
- 1.2. Géologie des principales unités himalayennes 130
- 1.3. Hydrographie et plaine du Gange-Brahmapoutre 133
- 1.4. Géochimie des séries et des sédiments himalayens 134

2. Études isotopiques de l'osmium en Himalaya **136**

- 2.1 Problématique 136
- 2.2. État des connaissances sur les sources d'osmium en Himalaya 137
- 2.3 La signature des rivières himalayennes et du système Gange-Brahmapoutre 137

3. Étude du bassin de la Kali Gandaki **139**

- 3.1 Présentation du bassin de la Kali Gandaki 139
- 3.2 Échantillonnage 140
- 3.3 Présentation des résultats 140
 - 3.3.1. TSS 140
 - 3.3.2. HHC et mélange entre TSS et HHC 142
 - 3.3.3. LH et sédiments composites (TSS+HHS+LH) 142
 - 3.3.4. Échantillons de la Marsyandi et du profil en profondeur de la Narayani 143
 - 3.3.5. Échantillons d'eaux de rivières 143

3.4 Discussion	145
3.4.1. <i>Systématique de l'osmium dans les sédiments</i>	145
3.4.2. <i>Composition isotopique des sédiments</i>	147
3.4.2.1. <i>Estimation de la composition isotopique des formations himalayennes</i>	147
3.4.2.1.1 <i>Compositions $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées lors de cette étude</i>	147
3.4.2.1.2. <i>Différences observées entre cette étude et Pierson-Wickmann et al., 2000</i>	149
3.4.3 <i>Évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ le long de la Kali Gandaki</i>	150
4. Références	153

1. Contexte géologique et géochimique de la chaîne himalayenne

1.1. Contexte général : mise en place et structures

La surrection himalayenne est issue de la fermeture de la Thétys suite à la convergence et à la collision entre la plaque indienne et la plaque eurasiatique (Powell et Conaghan, 1973). L'âge de l'initiation de cette collision est encore discutée puisque une grande quantité de données issues de diverses méthodes donnent une gamme étendue de 70 à 38 millions d'années (Jaeger et al., 1989; Beck et al., 1995 et références à l'intérieur; Rowley, 1998, Yin and Harrison, 2000, Aitchison et al., 2002). Malgré la variabilité importante des données, l'âge du contact initial le plus communément admis se situe entre 55 et 40 Millions d'années. Cette estimation est dérivée de la reconstruction des mouvements de la plaque indienne relativement à la plaque eurasiatique. Ces mouvements montrent une diminution brusque vers 55 Ma du taux de convergence de ~ 15 cm/an à 4-5 cm/an (Molnar et Tapponnier, 1975, Patrait and Achache, 1984; Klootwijk et al., 1992) qui est interprétée comme le résultat de la collision entre les deux plaques continentales.

Cette collision a conduit il y a 55 Ma à la subduction de la lithosphère indienne et au décollement de croûte continentale au niveau du raccordement avec le manteau supérieur (De Sigoyer et al., 2000). La pénétration de la plaque indienne dans la plaque eurasiatique d'environ 3000 km a produit à la fois de l'extrusion latérale (Tapponnier et al. 1982, Figure VI-1b) et de l'épaississement crustal (Dewey et al., 1988, Figure VI-1a) créant ainsi le relief et la forme actuelle de la chaîne himalayenne. Elle s'étend sur environ 3000 km de largeur et possède une orientation Est-Ouest, et est délimitée à l'ouest par les failles de Karakoram et à l'est par les massifs montagneux du Namche-Barwa.

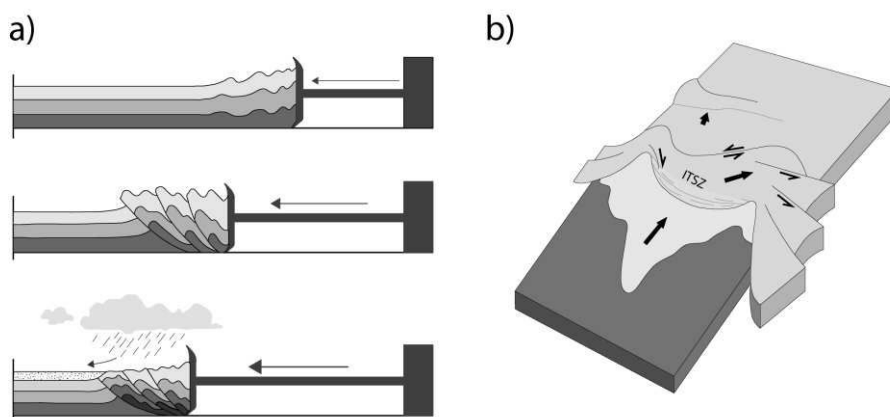


Figure VI-1:

- a) Schéma montrant la progression de l'épaississement crustal et la mise en place du système de failles chevauchantes (issu d'Avouac, 2003)
- b) Schéma montrant comment la collision Indo-Eurasienne a été absorbée par une combinaison d'épaississement crustal et d'extrusion latérale (issu d'Avouac, 2003)

La chaîne himalayenne proprement dite se situe au sud de la zone de suture ophiolitique de l'Indus-Yarlung-Tsangpo (ITSZ) et fait donc partie de la croûte indienne. Durant l'épaississement crustal, celle-ci est scindée par différents accidents intra-lithosphériques subparallèles de pendage moyen Nord. Ces chevauchements sont apparus successivement du nord vers le sud et délimitent les différentes formations himalayennes qui sont relativement constantes d'Est en Ouest. Les 4 principales unités structurales himalayennes du nord au sud sont (Figure VI-2): la série sédimentaire thétytienne (TSS), le socle cristallin du haut Himalaya (HHC), le moyen pays Himalayen (Lesser Himalaya, LH), et enfin la série molassique des Siwaliks qui fait la transition entre l'Himalaya et la plaine du Gange.

Le MCT (Main Central Thrust), premier chevauchement (mis en place il y a 36 Ma) à l'origine de la surrection de la chaîne, est l'accident séparant le HHC et le moyen pays himalayen (Heim et Gasner, 1939, Arita, 1983, Pêcher, 1989, Searle et al., 2003), et peut être identifié par un changement brutal du degré de métamorphisme entre les deux séries (Lefort, 1975, Pêcher 1989, le métamorphisme étant inverse en Himalaya, avec le HHC possédant un haut degré de métamorphisme et le LH étant plus faiblement métamorphisé). L'essentiel de son activité étant située entre 25 et 10 Ma (Pêcher et al., 1991). Ce chevauchement s'est accompagné d'un magmatisme crustal traduit par la mise en place de massifs leucogranitiques (âgés de 23 à 12 Ma essentiellement) dans le haut Himalaya et dans le nord Himalaya (au niveau de la formation des TSS, Debon et al., 1986, Le Fort., 1981, Hodges et al., 1996, Prince et al., 1999, Simpson et al., 2000). Vers 10 Ma, de nouveaux accidents chevauchants se forment suite au blocage du mouvement du Lesser Himalaya sous le Haut Himalaya. C'est ainsi que le MBT (Main Boundary Thrust, Meigs et al., 1995) délimitant le Lesser Himalaya des Siwaliks (Heim et Gansser, 1939, Fuchs et Linner, 1995), et le MFT (Main Frontal Thrust) séparant le Siwaliks de la plaine du Gange (Gansser, 1964, 1983, Yeats and Lillie, 1991) prennent le relais et deviennent les nouveaux pivots de la surrection de la chaîne.

1.2. Géologie des principales unités himalayennes

Comme nous l'avons noté, l'Himalaya possède quatre grandes unités géologiques. Ces unités se succèdent du nord au sud et sont continues sur toute la largeur himalayenne. La géologie de cette chaîne a été l'objet de nombreuses études pour différentes communautés scientifiques. Pour une meilleure compréhension avec la majorité des travaux publiés nous utiliserons la terminologie anglo-saxonne.

L'unité himalayenne la plus au nord est constituée des séries sédimentaires Téthysiennes (TSS= Tethyan Sedimentary Series). Cette formation est constituée essentiellement de dépôts marins et épicontinentaux enregistrant sans discontinuité l'évolution de la mer paléo-téthysienne, des périodes de prérifting (Cambrien-Ordovicien) jusqu'à la fin du morcèlement du Gondwana au début du crétacé (pour une description complète des séries rencontrées dans cette formation on se reportera à Garzanti

et al., 1999). Les faciès sont dominés par les carbonates (la proportion de carbonates est estimée à ~49%, Galy, 1999), avec dans la section supérieure d'âge Paléozoïque du Népal central, la présence de carbonates massifs, de calcschistes, de schistes pélitiques, et de quelques horizons localisés dolomitiques et quartzitiques (Bordet et al., 1971, Colchen et al., 1986). La présence de schistes et de grès noirs est aussi à noter dans la formation de Nilgiri (Silurien, ~120 m de schistes noirs, Bobenhausen et al., 1969) et dans la formation de Thini (Dévonien, ~150 m de schistes noirs, Colchen et al., 1986).

La partie inférieure d'âge Mésozoïque possède une plus grande variabilité de faciès et peut être caractérisée soit au sud par un environnement de dépôts plus proximaux (calcaires, grès), soit au nord par un environnement de dépôts de talus (argilites, flyshs, Colchen et al., 1986, Liu et Einsele, 1994). Malgré leur domination, les carbonates y sont moins présents que dans les séries supérieures (~33%, Galy, 1999), laissant une plus grande part à la répartition de schistes noirs associés à des pyrites (~20%) présentes dans les formations de Spiti (Jurassique supérieur Burg, 1983, Colchen et al., 1986). Au Népal central, les séries du Trias et du Jurassique sont surplombées par endroit par un assemblage du Crétacé composé de grès souvent riches en débris volcaniques et des intercalations de schistes noirs et de calcaires (Colchen et al., 1986).

Il est à noter que les séries téthysiennes sont localement intrudées par des massifs leucogranitiques comme celui du Manaslu issu de la fusion partielle du HHC (Le Fort, 1981, Vidal et al., 1982) lors de l'activité du MCT (Guillot et al., 1994).

Séparées du TSS par la faille normale nord himalayenne (STDS : South Tibetan Detachment System), les séries cristallines du Haut Himalaya (HHC : High Himalayan Crystallines series) se présentent comme une séquence sédimentaire et granitique datant du Protérozoïque au Paléozoïque. Cette série est caractérisée par plusieurs séries de déformations et un métamorphisme de haut degré (le faciès du métamorphisme est compris entre le domaine des amphibolites et celui des granulites, Le Fort, 1975a, Pêcher, 1989 Burchfiel et al., 1992, Hodges, 2000). Le HHC est traditionnellement divisé en trois catégories de lithologies (Les Formations I, II et III,), plus ou moins bien distinctes entre elles (Le Fort, 1975b, Pêcher, 1978).

Le faciès le plus typique de la Formation I est une lithologie gneissique grossière à deux micas, grenat et/ou sillimanite, en alternance avec des niveaux plus quartzitiques (Colchen et al., 1986). Elle est également constituée de migmatites et de quelques niveaux de marbres.

La formation II est composée d'un assemblage lithologique plus hétérogène avec une alternance de gneiss calco-silicatés, de quartzites micacées, de marbre et des schistes (Coleman, 1996; Hodges et al., 1996).

La troisième formation est caractérisée par une succession de gneiss ocellé (ocelles feldspathiques sont de grandes tailles généralement de 1-4 cm) et de schistes à biotites (Colchen et al., 1986 ; Hodges et al., 1996; Godin et al., 2001).

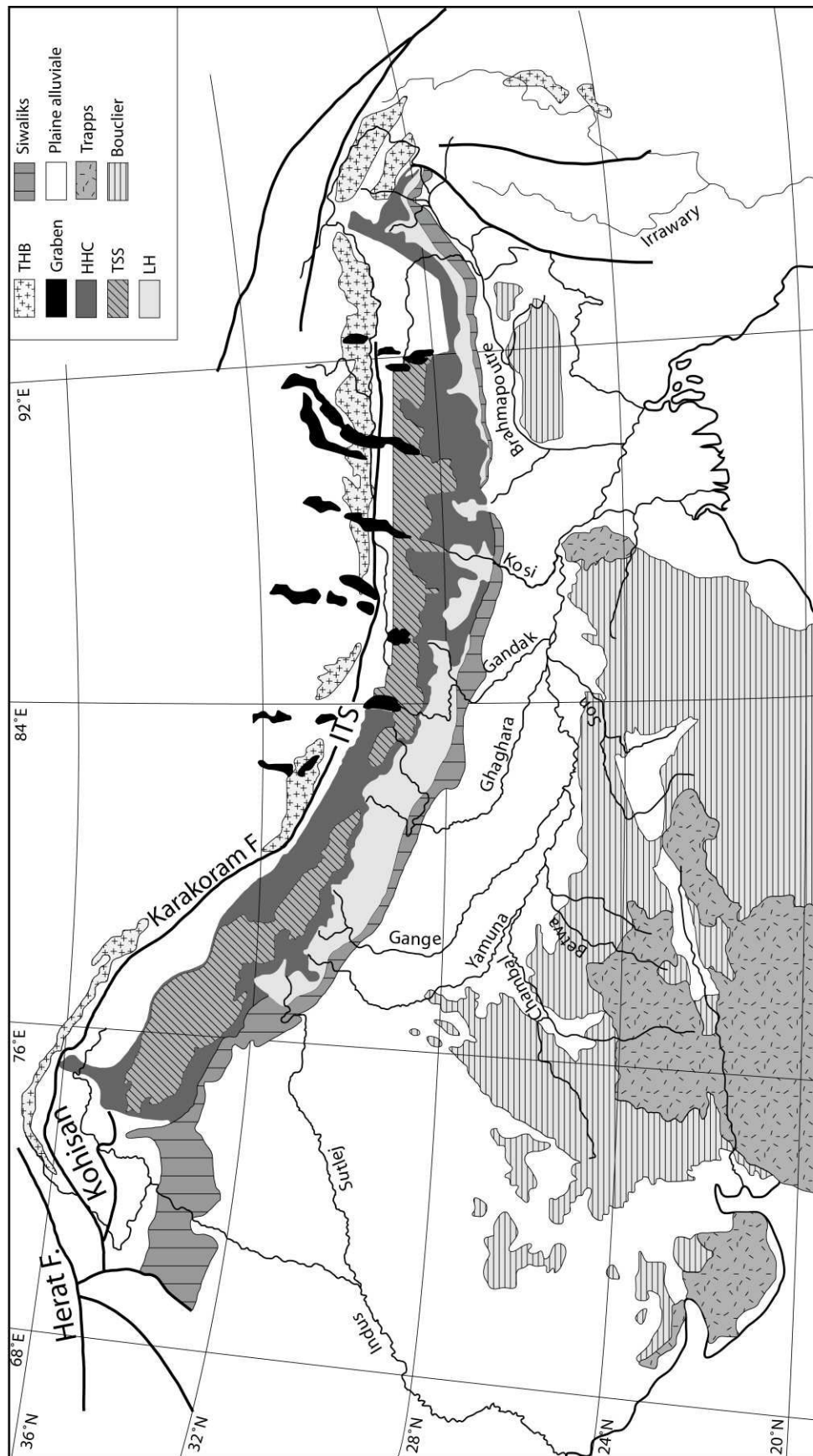


Figure VI-2 :

Carte géologique simplifiés de la chaîne himalayenne et de la plaine du Gange
(d'après Gansser 1983, Lefort 1989, Harrison et al. 1992)

THB : Batholite du trans-himalaya et du Karakoram, TSS : Séries sédimentaires Téthysiennes,
HHC : séries cristalline du haut Himalaya, LH : Lesser Himalaya

Le moyen pays himalayen (Lesser Himalaya) est constitué de roches sédimentaires faiblement métamorphisées issues de la croûte indienne (Hodges, 2000). Ses limites géologiques sont déterminées au nord par la MCT (contact avec le HHC) et au sud par la MBT (contact avec les Siwaliks). Cette unité litho-stratigraphique est parfois séparée en deux parties : le moyen pays supérieur (Upper Lesser Himalaya) et le moyen pays inférieur (Lower lesser Himalaya). A cause de la faible quantité de fossiles et la structure fortement déformée de cette unité, l'âge du Lesser Himalaya est assez mal contraint. Toutefois, les études radiochronologiques effectuées sur les bancs gneissiques et les zircons détritiques montrent une gamme d'âges essentiellement protérozoïques (1870-850 Ma, Trivedi et al., 1984; Miller et al., 2000; De Celles et al., 2000). Ces formations sont néanmoins associées à des roches sédimentaires beaucoup plus jeunes (ordoviciennes, Le Fort, 1989, et du Carbonifère jusqu'au Miocène, Upreti, 1999 et références de l'article). A l'exception des roches cristallines (gneiss ocellé du lesser Himalaya, Le Fort, 1975a,b, Le Fort et Pêcher, 1977), le lesser Himalaya se caractérise par une lithologie schisteuse avec la présence notable de carbonates à stromatolithes dolomités et de schistes noirs pyriteux intercalés avec des marbres impurs (Pêcher, 1978, France-Lanord, 1987).

La dernière série himalayenne est la formation molassique des Siwaliks. Cette série est constituée de dépôts de bassin d'avant chaîne d'âge Mio-Pliocène (Delcaillau, 1992). Cette série est composée de nombreuses formations détritiques (voir Najman, 2006 et références de l'article pour une description exhaustive) produites par l'érosion des formations himalayennes (TSS, HHC, LH).

1.3. Hydrographie et plaine du Gange-Brahmapoutre

Avec une quantité de sédiments transportés d'environ 1000×10^6 tonnes/an le système Gange-Brahmapoutre-Meghna possède le plus important apport de sédiments au monde et le quatrième en terme de décharge d'eau. Le réseau hydrographique du Gange et du Brahmapoutre est très dense et draine la majeure partie de la chaîne himalayenne (environ 80%). Le Brahmapoutre draine le flanc nord et le Gange la partie sud de l'Himalaya. Les deux fleuves se rejoignent au Bangladesh avant de se jeter dans le golfe du Bengale.

La plaine du Gange est un large bassin sédimentaire essentiellement formée par les produits de l'érosion himalayenne. Elle traverse l'Inde et le Bangladesh et est délimitée au nord par l'Himalaya et au sud par le bouclier Précambrien indien.

Le Gange prend sa source en Himalaya, au niveau du glacier du Gangotri à environ 6600 m d'altitude, son bassin draine une surface d'environ 1 million de kilomètres carrés. Les principaux affluents nord du Gange (Yamuna, Ghaghara, Gandak, et Kosi) sont transhimalayens ; ils traversent et drainent donc la totalité des unités litho-stratigraphiques de la chaîne. Ces rivières sont caractérisées par un écoulement nord-sud lorsqu'elles traversent la chaîne et prennent une orientation nord-ouest sud-est dans la plaine. Le Gange possède aussi des affluents sud (Chambal, Betwa, Ken et le Son)

drainant majoritairement le bouclier Précambrien indien et les trapps du Deccan. L'estimation des débits et des surfaces des bassins versants pour les principales rivières est donnée dans la table VI-1. Malgré des décharges sédimentaires extrêmement fortes (le système Gange-Brahmapoutre-Meghna représente le plus grand contributeur de sédiments au monde), la proportion de sédiments apportée par chaque affluent du Gange est encore mal connue.

Le Brahmapoutre prend sa source au niveau du glacier Chamungdung à 5200 m d'altitude sur le plateau Tibétain, non loin de la source du Gange. Il s'écoule d'abord parallèlement au flanc nord de la chaîne himalayenne, au niveau du sud-ouest du Tibet et draine ainsi la zone de suture ophiolitique du Yarlung-Tsangpo (nom du Brahmapoutre lorsqu'il est dans la zone tibétaine). Il change de direction

Table VI-1 :
Débits annuels des principales rivières du bassin du Gange

Affluents Himalayens	Surface en Himalaya km²	Surface total km²	Débit 10⁶ m³/an
Yamuna	9760	9760	10750
Gange	21699	45699	37330
Ghaghara	57578	127950	94400
Gandak	31753	46300	52200
Kosi	51440	74500	61960
Affluents Sud			
Chambal		139468	30050
Betwa		45580	10000
Ken		28224	11300
Son		71259	31800

brutalement et prend une direction nord-sud lors de sa traversée de la partie orientale de l'Himalaya pour entrer en Inde au niveau de la vallée d'Assam, puis rejoint le nord-est du Bangladesh. Son bassin versant représente une surface d'environ 583 000 km², bien inférieure à celle du Gange ; toutefois, sa contribution en terme de sédiments est légèrement supérieure à celle du Gange puisqu'il apporte environs 60% des sédiments du système Gange-Brahmapoutre-Meghna.

1.4. Géochimie des séries et des sédiments himalayens

Différents systèmes isotopiques radiogéniques sont fréquemment utilisés pour déterminer la provenance des sédiments et les contributions relatives des unités géologiques dont ils sont issus. Cette application repose sur les différentes signatures isotopiques de chaque unités associées à leur âge moyen et à l'enrichissement variable des éléments père/fils des systèmes considérés.

Le système Sm/Nd semble être un très bon traceur de source car il est difficilement affecté par le métamorphisme et les processus d'érosion, de plus les terres rares sont très peu solubles et le fractionnement par le tri granulométrique est relativement limité (Taylor et McLennan, 1985). Malgré une utilisation très répandue, le système Rb/Sr présente de moins bonnes aptitudes ; en effet, le strontium est un élément très soluble et présente un fort potentiel au tri minéralogique durant le transport, tant au niveau des concentrations qu'au niveau des rapports isotopiques (les biotites ont des rapports Rb/Sr élevés et ont tendance à se retrouver dans les fractions fines tandis que les feldspaths d'une même roche vont avoir des rapports Rb/Sr plus faibles et une tendance à se concentrer dans les fractions les plus grossières). Bien que les rapports isotopiques du strontium soient plus délicats à

interpréter, les deux systèmes ont été étudiés par de nombreux auteurs afin de déterminer les signatures isotopiques de chaque unité himalayenne (Vidal et al., 1982 ; Deniel et al., 1986, 1987 ; Scharer et al., 1990 ; France-Lanord et al., 1993 ; Petterson et al., 1993,

Parrish and Hodges, 1996, Harris et al., 1998, Whittington et al., 1999, Ahmad et al., 2000; Robinson et al., 2001, Richards et al., 2005). Ces données montrent que malgré une variabilité importante au sein d'une unité, les principales unités himalayennes (TSS, HC, LH) possèdent en moyenne des signatures isotopiques relativement distinctes (Figure VI-3, Table VI-2). Le Lesser Himalaya possède la plus grande variabilité avec des valeurs en néodyme comprise entre -10 et -32, toutefois sa moyenne montre une signature de -22 ± 5 et

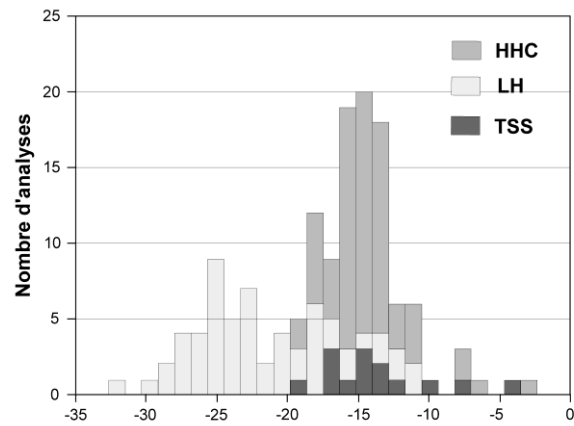


Figure VI-3:
Compilation des données ϵNd obtenues sur les roches des différentes unités himalayennes

une répartition médiane légèrement décalée autour de -24, -25. La composition en strontium du Lesser Himalaya montre aussi une grande variabilité avec des rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ fortement radiogéniques possédant une moyenne de 0.87 ± 0.13 mais certaines roches peuvent présenter des valeurs extrêmes (> 2). Les carbonates métamorphisés du Lesser Himalaya présentent généralement des rapports isotopiques particulièrement radiogéniques, tandis que les parties plus schisteuses ont des signatures semblables au HHC. Le Haut Himalaya possède des signatures isotopiques moins étendues avec des signatures en néodyme de $-14. \pm 3$ et en strontium de 0.76 ± 0.03 .

La détermination des signatures isotopiques des diverses formations himalayennes a permis les premières estimations des contributions sédimentaires. En étudiant les compositions isotopiques des sédiments provenant d'un carottage (ODP Leg 116) situé dans le cône du Bengale France-Lanord et al., 1993 montrent que les sédiments du cône possèdent des signatures appartenant au champ du HHC. Ils estiment donc que l'érosion mécanique du haut Himalaya est la source principale de sédiments, soit une quantité supérieure à 80% de la charge sédimentaire. La proportion restante étant un mélange entre les séries téthysiennes et de moyen pays.

Table VI-2 :
Compositions isotopiques en Nd et Sr des principales unités himalayennes

formation	HHC	LH	TSS
$\epsilon Nd(0)$	-14,2*	-21,8*	-13,5*
1σ	2,9*	5,0*	3,8*
Nombre d'analyses	n=69*	n=58*	n=15*
$^{87}Sr/^{86}Sr$	0.76*	0.87*	0.713**
1σ	0.03*	0.13*	0.006**
Nombre d'analyses	27*	67*	

* Compilation de données (références citées dans le texte)

**Données Galy, 1999

2. *Précédentes études isotopiques de l'osmium en Himalaya*

2.1. *Problématique*

L'hypothèse d'une source importante d'osmium radiogénique provenant de l'érosion himalayenne (Pegram et al., 1992) a conduit la publication de nombreuses études (Reisberg et al., 1997, Pierson-Wickmann et al., 2000, Levasseur et al., 1999, Pierson-Wickmann et al., 2001, Pierson-Wickmann et al., 2002, Singh et al., 2003). Ces études ont principalement montrées que malgré la présence de plusieurs sources radiogéniques au niveau du Lesser Himalaya (les schistes noirs Pierson-Wickmann et al., 2000, les marbres impurs Pierson-Wickmann et al., 2002), la quantité d'osmium apportée à l'océan par l'érosion himalayenne est actuellement trop faible pour expliquer l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin observée sur les 15 derniers millions d'années. Toutefois, si la quantité d'osmium dissous actuelle apportée par le Gange semble être insuffisante pour influencer significativement la chimie de l'eau de mer (Levasseur et al., 1999), il est très difficile de déterminer si le flux d'osmium a varié au cours du temps (Pierson-Wickmann et al., 2001). De plus, plusieurs sources plausibles d'osmium ne sont pour l'heure peu ou pas documentées. En effet, Reisberg et al. (1997), montrent une possible décharge d'osmium provenant des sédiments himalayens lorsque ceux-ci entrent en contact avec l'eau de mer, et le flux de l'osmium provenant des eaux souterraines n'est pas encore pris en compte. Plusieurs incertitudes reposent aussi sur les sources principales d'osmium en Himalaya. En effet, actuellement les pôles des différentes unités litho-stratigraphiques himalayennes n'ont été déterminées que par un nombre limité de données de sédiments et de roches (Pierson-Wickmann et al., 2000a, 2002). Ces données ont montré des divergences notables avec les données isotopiques obtenues en strontium et néodyme soulignant nos lacunes dans la détermination des sources d'osmium himalayennes et leurs contributions respectives.

2.2. *Etats des connaissances sur les sources d'osmium en Himalaya*

A l'exception de quelques études sur les schistes noirs (Singh et al., 1999, Dalai et al., 2002) la totalité des données d'osmium en Himalaya sont issues du bassin de la Narayani au Népal central résultant des travaux de thèse de Pierson-Wickmann, (2000). Ces études ont permis de mettre en évidence la signature en osmium de chacune des unités litho-stratigraphiques himalayennes. Nous présentons un bref résumé de ces signatures issues de Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002.

Les sédiments de fond et les roches du TSS sont caractérisés par des rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ compris entre 0.60 et 1.97 et des concentrations très variable s'échelonnant de 8 à 196 ppt (l'échantillon de 196 ppt correspondant à une arkose avec un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0.6). Malgré une composition relativement hétérogène affichée par les roches du TSS, les sédiments de fond (plus intégrateurs que les roches) présentent une signature isotopique plus homogène avec un rapport

$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ d'environ 0.99 ± 0.13 , (1σ) assez proche de la valeur de la croûte continentale (Esser et Turekian, 1993, Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001). La concentration est un peu plus variable avec une moyenne de 52 ± 27 , (1σ) ppt (42 ± 13 , 1σ en excluant un échantillon présentant une concentration supérieur à 100 ppt). L'analyse d'un schiste noir du TSS donne un rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0.69 et une concentration de 87 ppt ce qui est assez similaire aux rapports et concentrations rencontrés dans les autres roches mères de la formation.

Les roches et les sédiments du HHC sont caractérisés par des rapports de 0.8 à 1.63 (1.0 ± 0.14 , 1σ) et possèdent une très large gamme de concentrations de 2 à 53 ppt (16.5 ± 1.6 , 1σ). Les sédiments sont légèrement plus radiogéniques avec un rapport variant de 1.14 à 1.85 (1.4 ± 0.3 , 1σ) et possèdent des concentrations moins variables de 8 à 29 ppt (16 ± 9 , 1σ).

Le LH apparaît comme l'unité himalayenne la plus importante pour l'osmium mais aussi la plus hétérogène. En effet, les rapports isotopiques des roches varient de 0.4 à des valeurs supérieures à 19 (excluant une valeur extrême à 193), les concentrations sont elles aussi très variables, avec des valeurs entre 5 et 870 ppt (en excluant une concentration d'un schiste noir de 3200 ppt). Cette hétérogénéité dans les roches du Lesser Himalaya s'explique par la présence de roches possédant de concentrations et des rapports isotopiques très élevés. Deux principales sources d'osmium radiogénique ont été mises en évidence : les schistes noirs (Pierson-Wickman et al., 2000) et les marbres impurs associés à ces schistes noirs (Pierson-Wickmann et al., 2002). Les schistes noirs sont caractérisés par des fortes concentrations ~ 300 ppt, et des rapports isotopiques moyens de l'ordre de 9. Malgré des compositions extrêmement variables pour les deux formations et un manque de données, les marbres impurs du Lesser Himalaya semblent légèrement plus radiogéniques (~ 17 , sur 2 données) et moins concentrés (les concentrations en Os non radiogénique varient de 10 à 100 ppt).

2.3. La signature des rivières himalayennes et du système Gange-Brahmapoutre

En comparaison avec la croûte continentale, les sédiments de sortie de chaîne himalayenne et du Gange possèdent des signatures fortement radiogéniques (le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ du Gange après la contribution de tous ses tributaires est compris entre 2.3 et 2.6, Pierson-Wickmann et al., 2000 ; Chakrapani et al., 2002). Cette signature ainsi que celles présentées par les affluents himalayens sont difficiles à expliquer, même avec une contribution radiogénique provenant des schistes noirs et des marbres impurs. En effet, les schistes noirs et les marbres impurs du Lesser Himalaya sont des lithologies très minoritaires et les proportions requises pour expliquer les signatures observées (Figure VI-4) au niveau des sédiments de sortie de chaîne et du Gange sont bien supérieures à la répartition géographique de ces deux lithologies (Pierson-Wickmann et al., 2000). Le manque de contrainte au niveau des différents pôles considérés pourrait expliquer les difficultés à équilibrer le bilan de

l'osmium himalayen. Afin de mieux contraindre les sources himalayennes d'osmium nous avons analysé des sédiments de rivières dans le bassin de la Kali Gandaki, au Népal central.

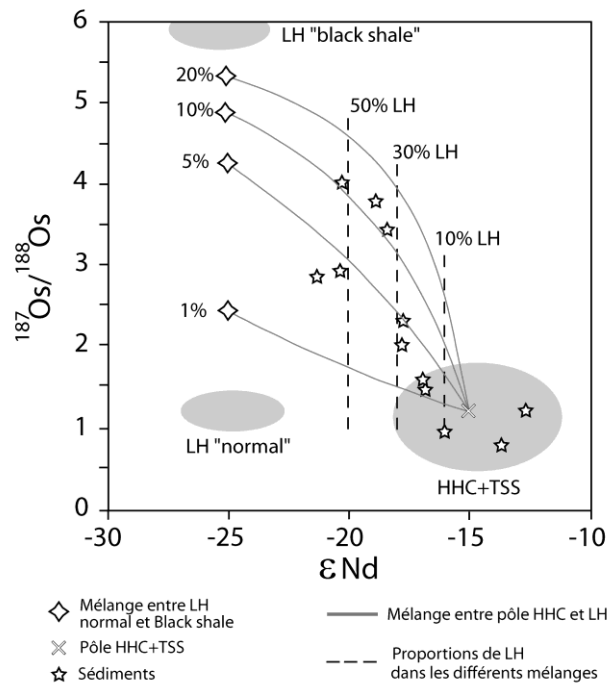


Figure VI-4:
 ϵNd vs. $^{187}Os/^{188}Os$ des sédiments himalayens et du Bangladesh
 (Modifié de Pierson-Wickmann, 2000)

Contrairement au Gange, le Brahmapoutre ne possède pas une signature anormalement radiogénique par rapport à la croûte continentale. En effet une étude sur les sédiments du Brahmapoutre et ses tributaires (Singh et al., 2003) montre des rapports $^{187}Os/^{188}Os$ compris entre 0.3 et 1.6 (à l'exception de la Tista), avec un rapport $^{187}Os/^{188}Os$ moyen ne dépassant pas 1.2 au niveau des sédiments du Brahmapoutre. Le fort contraste observé entre le Gange et le Brahmapoutre est expliqué par une série de facteurs. Premièrement, les sédiments du Brahmapoutre reflètent le mélange entre les apports des séries himalayennes (HHC et LH, estimé entre 90 et 60% de la charge sédimentaire) et des apports de la zone de suture ophiolitique de l'Indus-Yarlung-Tsangpo (10 à 40% des sédiments portés par le Gange). De plus, le faible rapport $^{187}Os/^{188}Os$ des sédiments du Brahmapoutre semble être lié à une contribution plus faible des schistes noirs du LH, ainsi qu'à un apport non radiogénique en provenance de ses affluents de l'est et du sud.

3. Etude du bassin de la Kali Gandaki

3.1. Présentation du bassin de la Kali Gandaki

La Kali Gandaki se situe au Népal central. Elle prend sa source dans les TSS à plus de 6000 m d'altitude. Elle traverse les 3 principales lithologies himalayennes (même si la traversée du HHC est limitée à une dizaine de kilomètres) et possède un large réseau de drainage d'orientation E-W (Figure VI-4). Elle traverse la haute chaîne à un peu moins de 3000 m d'altitude et passe entre l'Annapurna I et le Dhaulagiri, deux sommets de plus de 8000 m. Cette rivière représente un des principaux apports de la Gandak (Narayani) en terme de flux d'eau puisqu'elle représente environ 36% de son débit.

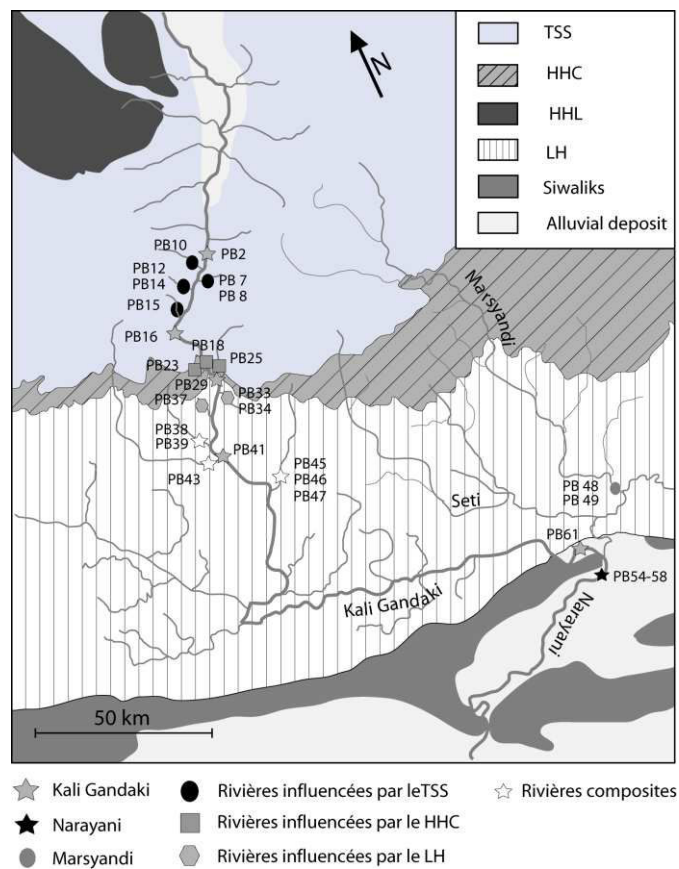


Figure VI-5:
Localisation des échantillons de sédiments du bassin de la Kali Gandaki

3.2. Échantillonnage

Afin de déterminer la concentration et la signature isotopique en osmium de chaque formation himalayenne ainsi que leurs importances respectives au niveau de signature des sédiments du Gange, nous avons analysé les sédiments le long du cours de la Kali Gandaki ainsi que plusieurs de ses tributaires mono ou pluri-lithologiques (Figure VI-4). Tous les échantillons ont été prélevés sur une courte période de temps (juillet 2005). Cette période d'échantillonnage a été choisie car 90 % de la charge sédimentaire délivrée à l'océan par le système Gange-Brahmapoutre est issue de la mousson (Rao, 1975). Une variabilité chimique importante a été obtenue par l'analyse de plusieurs types de sédiments : matière en suspension, sédiments de berge et un profil en profondeur au niveau de la Narayani (Table VI-3). Cette large gamme d'échantillons permet d'étudier les principales sources d'osmium et de rhénium ainsi que et leurs comportements durant le transport et les mélanges des sédiments provenant des différentes formations himalayennes.

3.3. Présentation des résultats

Les données de concentrations en osmium et en rhénium ainsi que les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sont reportés dans la table VI-3, nous dresserons une brève présentation des résultats obtenus dans chacune des formations Himalayennes analysées.

3.3.1. TSS

Les sédiments issus des TSS présentent une large gamme de compositions chimiques, les proportions non négligeables des séries carbonatées influencent amplement la chimie des sédiments du TSS avec des concentrations en calcium comprises entre 7 et 33 %. Les concentrations en osmium et en rhénium de ces sédiments sont variables allant respectivement de 6 à 68 ppt et de 30 à 1800 ppt. Cependant, si l'échantillon avec les concentrations les plus faibles est exclu (PB 15, la Ghatte Kola drainant essentiellement des tills glaciaires riches en carbonates : $\text{CaO} \sim 33\% \text{ wt.}$), la majorité des échantillons analysés ont des concentrations relativement élevées, comprises entre 30 et 70 ppt pour l'osmium et 500 et 1800 ppt pour rhénium. Les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ont des valeurs assez homogènes et légèrement radiogéniques avec une moyenne des 1.48 ± 0.4 et une valeur extrême à 2.2 pour l'échantillon PB10 (Table VI-3). Ces rapports sont significativement plus radiogéniques que les roches et les sédiments précédemment documentés par Pierson-Wickmann et al. (2000), pour la même région et la même formation himalayenne (moyenne $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.95$).

Table VI-3 :
Concentrations en Re et Os et composition isotopique en Os des sédiments du bassin de la Kali Gandaki

Ech	Rivière	Type	Lithologies	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] ppt	[Re] ppt	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	Age modèle (Ga)
Bassin de la Kali Gandaki								
PB 2	Kali (Jomsom)	SL	TSS	0.92	68.1	1453.7	113.5	0.42
PB 7	Thini Kola	SL	TSS	1.47	30.1	500.4	94.1	0.85
PB8	Thini Kola	Bank	TSS	1.63	19.0	420.4	127.3	0.71
PB 10	Pong Kyu Kola (marfa)	Bank	TSS	2.24	66.8	1799.5	165.6	0.62
PB 12	Yankim Kola	SL	TSS	1.50	53.9	639.8	67.5	1.21
PB 14	Yankim Kola	Bank	TSS	1.49	41.3	587.2	80.7	1.01
PB 15	Ghatte Kola	Bank	TSS	1.55	6.0	31.2	29.5	0.70
PB 16	Kali (Kalopani)	SL	TSS	1.05	51.9	1067.1	111.2	0.50
PB 18	Lete Kola	Bank	HHC (FII)	1.29	5.3	10.3	10.7	1.35
PB 23	Rukse Kola	Bank	HHC FII	1.96	16.9	137.3	48.6	1.49
PB 25	Miristi Kola	SL	TSS+ HHC	1.64	9.6	210.0	126.3	0.72
PB 29	Kali (Tatopani)	Bank	TSS+ HHC	1.71	9.0	99.5	64.5	0.82
PB 33	Gharakola	SL	LH	3.88	43.3	645.5	107.0	2.08
PB 34	Gharakola	Bank	LH	4.73	26.9	548.3	157.4	1.45
PB 37	Beg Kola	Bank	LH	3.15	7.6	40.0	35.6	4.16
PB 38	Rahughat Kola	SL	TSS+HHC+LH	3.97	33.7	343.7	73.8	3.06
PB 39	Rahughat Kola	Bank	TSS+HHC+LH	4.66	20.2	267.5	101.6	2.63
PB 41	Kali (Beni)	SL	TSS+HHC+LH	1.56	42.7	822.3	110.1	0.78
PB 43	Myagdi Kola	SL	TSS+HHC+LH	5.17	25.3	423.2	127.5	2.34
PB 45	Modi Kola	Bank	TSS+HHC+LH	3.91	21.8	435.3	355.2	0.64
PB 46	Modi Kola	SL	TSS+HHC+LH	4.44	39.9	681.7	128.8	0.46
PB 47	Modi Kola	Bank	TSS+HHC+LH	4.87	23.5	102.2	34.0	6.69
PB 61	Kali (confl. Narayani)	SL	TSS+HHC+LH	4.75	40.4	568.6	108.7	2.51
Bassin de la Narayani								
PB 49	Marsyandi	SL	TSS+HHC+LH	1.64	24.4	411.4	97.2	0.93
PB 50	Marsyandi	Bank	TSS+HHC+LH	1.41	14.9	323.3	121.9	0.47
PB 54	Narayani	SL (8 m)	TSS+HHC+LH	3.82	23.2	273.7	84.2	1.71
PB 55	Narayani	SL (6 m)	TSS+HHC+LH	3.77	24.8	281.0	80.7	1.05
PB 56	Narayani	SL (4 m)	TSS+HHC+LH	3.36	29.6	365.5	84.7	2.26
PB 57	Narayani	SL (2 m)	TSS+HHC+LH	3.68	31.9	352.1	78.0	1.94
PB 58	Narayani	SL (0 m)	TSS+HHC+LH	3.93	38.4	482.6	90.7	1.85

SL : Matière en suspension

Bank : Sédiment de berge

Cette différence ne semble pas être causée par un biais analytique entre les deux méthodes (Pierson-Wickmann et al., 2000, ont analysé les sédiments par digestion des échantillons en Téflon et non en tube de Carius). En effet, nous avons analysé deux échantillons précédemment documentés par Pierson-Wickmann et al. (2000) et compte-tenu d'une variabilité de 0 à 10% due à une répartition hétérogène de l'osmium dans le sédiment (Pierson-Wickmann et al., 2000), nous obtenons des résultats similaires (Table VI-4).

Table VI-4 :
Comparaison des résultats en osmium obtenus par cette étude et par Pierson-Wickmann et al. (2000).

Echantillons	[Os] ppt	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
LO 97 (Pierson-Wickmann et al.,2000)	51	0,907
LO 97 (cette étude)	53,1	0,87
LO 100 (Pierson-Wickmann et al.,2000)	64	0,959
LO 100 (cette étude)	59,5	0,89

3.3.2. HHC et mélange entre TSS et HHC

Le bassin de la kali Gandaki traverse peu les lithologies du HHC (de l'ordre qu'une dizaine de kilomètres). Ainsi, seulement deux tributaires mono-lithologiques ont été analysés. Les deux échantillons affichent des concentrations relativement faibles : de 5 à 16 ppt pour l'osmium et 10 et 137 ppt pour le rhénium. Les rapports isotopiques affichent une signature $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ comparable à légèrement supérieure à la croûte continentale (Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2000). Les rapports isotopiques du HHC sont en accord avec les valeurs précédemment documentées sur cette formation.

Les sédiments composites (mélange entre la formation des TSS et du HHC) possèdent, de même, des faibles teneurs en osmium et en rhénium (environ 9 ppt pour l'osmium et de 100 à 200 ppt pour le rhénium) et une signature isotopique similaire à celle des sédiments purement HHC ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.64 et 1.71 pour les échantillons PB 25 et PB 29 respectivement).

3.3.3. LH et sédiments composites (TSS+HHS+LH)

Trois échantillons issus de deux tributaires traversant uniquement le Lesser Himalaya ont été analysés. Les trois échantillons possèdent des signatures $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ fortement radiogéniques situées entre 3.15 et 4.73. et des concentrations variables en osmium et en rhénium, respectivement de 7.6 à 43.3 ppt et de 40 à 645 ppt.

De nombreux sédiments intégrant les trois formations ont aussi été analysés. A l'exception de la Kali Gandaki au niveau de la ville de Beni (PB 41), tous les échantillons présentent une signature isotopique fortement radiogénique, comparable à celles rencontrées dans les rivières mono-lithologiques du Lesser Himalaya, les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ s'étendent entre 3.91 et 5.17. Les concentrations en osmium sont comparables aux concentrations de la croûte continentale avec une variation de 20.2 ppt à 40.4 ppt. Les concentrations en rhénium sont très variables avec des concentrations de 100 à 700 ppt.

3.3.4. *Echantillons de la Marsyandi et du profil en profondeur de la Narayani*

La Marsyandi est une rivière drainant les trois formations himalayennes mais possédant une surface de drainage au niveau du HHC beaucoup plus importante que la Kali Gandaki. Les deux échantillons analysés sur cette rivière montrent des rapports isotopiques significativement moins radiogéniques que ceux de la Kali Gandaki. En effet, les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ compris entre 1.41 et 1.64 sont très proches de la signature mesurée dans le HHC. Pierson-Wickmann et al. (2000), quant à eux, donnent un rapport de 2.0 pour une localisation équivalente ce qui montre une influence du Lesser Himalaya.

Le profil en profondeur de la Narayani intègre les sédiments issus des bassins versants transhimalayens comme la Kali Gandaki et la Trisuli, mais aussi d'autres rivières moins importantes (Marsyandi, Seti et Bhuri Gandaki) traversant néanmoins les trois formations himalayennes. Les résultats du profil en profondeur montrent des signatures $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ radiogéniques comprises entre 3.36 et 3.96 et comparables aux résultats obtenus sur la fin de la Kali Gandaki. Les concentrations de 23.2 à 38.4 ppt pour l'osmium et de 273.7 à 482.6 ppt pour le rhénium, montrent une légère diminution avec l'augmentation de la profondeur d'échantillonnage.

3.3.5. *Echantillons d'eaux de rivières*

Quelques échantillons d'eaux de rivières associés aux sédiments et une source chaude de la région de Tatopani ont été analysés par la méthode utilisée pour les eaux souterraines du Bangladesh (voir chapitre 4). Les blancs de chimie reportés avec cette méthode sont significatifs par rapport à la quantité d'osmium présente dans les eaux de rivières (de l'ordre de 5 à 20 % pour les échantillons les plus faiblement concentrés), c'est pourquoi nous reportons dans la Table VI-5 les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ainsi que les concentrations, mesurées et corrigées par le blanc de chimie total. Malgré des fortes incertitudes sur les rapports isotopiques et les concentrations causées par la contribution du blanc, les fortes variations observables entre les différentes formations himalayennes nous permettent d'exploiter ces données. Dans toutes les formations, les échantillons d'eaux de rivières présentent des rapports en accord, à légèrement plus radiogéniques, que les résultats obtenus sur les sédiments. Les résultats légèrement plus radiogéniques notés dans les eaux sont en accord avec la bibliographie puisqu'un lessivage préférentiel du ^{187}Os a été mis précédemment en évidence en comparant les eaux et les sédiments du Gange (Levasseur et al., 1999). L'échantillon d'eau de rivière issu des TSS affiche un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.8 ± 0.3 alors que les sédiments associés possèdent une composition de 1.49 et 1.5. La concentration de 8.9 pg/kg est comparable aux résultats obtenus pour le Gange en période de mousson (concentrations comprises entre 6.2 et 11.7, Levasseur et al., 1999). L'échantillon PB 30 représente le mélange des eaux provenant de la formation des TSS et des HHC. Cette échantillon

affiche un rapport isotopique de 1.7 ± 0.3 et une concentration de 6.6 pg/kg ce qui est légèrement inférieur à la concentration et au rapport documentés pour le bassin mono lithologique des TSS. Les échantillons du LH (PB 35) et du mélange des trois formations (PB 40) montrent un rapport isotopique très radiogénique avec respectivement des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 5.7 ± 1 et 4.5 ± 0.5 . Les concentrations de ces deux échantillons sont significativement plus concentrés avec respectivement 21.5 et 15.5 pg/kg. Les rapports significativement plus radiogéniques associés aux plus fortes concentrations soulignent que la source d'osmium radiogénique présente dans le Lesser Himalaya est sans doute plus facilement altérable chimiquement que les sources des autres formations.

La source chaude (PB 32) de la région de Tatopani fait partie d'un système géothermique installé aux pieds de la série du LH tout au long du MCT. Ces sources chaudes largement étudiées sont super saturées en carbone inorganique et apportent une quantité non négligeable de CO_2 à l'atmosphère (Evans et al., 2008). Elles influencent aussi considérablement la composition isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la Narayani (Evans et al., 2001). Nous pouvons noter que le rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de cette source chaude présente une composition semblable aux résultats obtenus pour la formation du Lesser Himalaya, suggérant l'atération haute température de schistes noirs radiogéniques. A l'inverse du strontium qui présente un enrichissement notable dans les sources chaudes (Evans et al., 2001), l'osmium ne semble pas s'y concentrer significativement. En effet, La concentration de 11.6 pg/kg mesurée par cet échantillon se situe dans l'intervalle défini par les eaux de rivières de cette étude. La différence d'enrichissement entre l'osmium et le strontium pourrait s'expliquer par une réprécipitation de l'osmium dans des phases sulfurées précipitant lors de la remontée et du refroidissement du fluide hydrothermal. Cette hypothèse est supportée par les résultats obtenus par Sharma et al. (2000) montrant que les fluides hydrothermaux altérant les MORBs sont caractérisés par des concentrations en osmium relativement faibles.

Table VI-5 :
Concentrations et compositions isotopiques en Os des eaux de rivières et d'une source chaude du bassin de la Kali Gandaki.

Ech.	Rivière	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}^a$	[Os] pg/kg ^a	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}^b$	[Os] pg/kg ^b
PB 13	Yankim Kola	1.61	10.2	1.8 ± 0.3	8.9 ± 1.1
PB 30	Kali (Tatopani)	1.47	8.0	1.7 ± 0.4	6.6 ± 1.1
PB 32	Source chaude (Tatopani)	4.88	12.9	5.7 ± 1.0	11.6 ± 1.1
PB 35	Gharakola	5.28	22.9	5.8 ± 0.5	21.5 ± 1.1
PB 40	Rahughat Kola	4.06	16.9	4.5 ± 0.5	15.5 ± 1.1

a : rapports et concentrations mesurés

b : rapports et concentrations corrigés du blancs (69 ± 29 fg, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.54 \pm 0.1$)

3.4. Discussion

3.4.1. Systématique de l'osmium dans les sédiments

Au cours de leur transport, les sédiments himalayens sont soumis à un tri minéralogique impliquant une variation non négligeable de la composition chimique de certains éléments. L'osmium et le rhénium n'échappent pas à ce phénomène. En effet, le profil en profondeur de la Narayani montre clairement une diminution des rapports Os/Si et Re/Si en fonction du rapport Al/Si. Ces diminutions sont principalement causées par la dilution du quartz (minéral ne contenant pas d'osmium ni de rhénium) qui est faiblement altérable et a tendance à se retrouver dans les fractions sédimentaires les plus grossières. Les relations Os/Si et Re/Si semblent moins évidentes au niveau des sous-bassins versants et le long de la Kali Gandaki (Figure VI-6), qu'au niveau du profil en profondeur de la Narayani. Les causes d'un effet de tri minéralogique moins marqué peuvent être multiples comme par exemple un tri moins poussé et un faible mélange des différentes sources, causé par une durée de transport plus faible et/ou un flux plus tumultueux des rivières des sous-bassins himalayens. En outre, les sources d'osmium peuvent être multiples (croûte continentale, carbonates, schistes noirs, roches ultrabasiques), pouvant créer une dispersion des points dans un diagramme qui ne tient compte uniquement des sources silicatées. Une deuxième cause est donc liée à un effet de source puisqu'au niveau des sous-bassins, les sédiments intègrent une quantité de sources moins importantes qu'en sortie de chaîne. La formation des TSS semble particulièrement encline aux effets liés aux différentes sources d'osmium. En effet, si certains échantillons semblent s'aligner sur la tendance déterminée par le tri minéralogique, d'autres sortent largement de la corrélation et montrent un enrichissement notable en osmium et en rhénium (Figure VI-6).

Une source non négligeable d'osmium en Himalaya précédemment avancée par Pierson-Wickmann, et al. (2000), sont les black shales du LH (roches riches en matière organique). La figure VI-7 présente les variations des concentrations en Os et en Re en fonction de la teneur en carbone organique des sédiments. Nous observons une forte corrélation avec la matière organique pour les

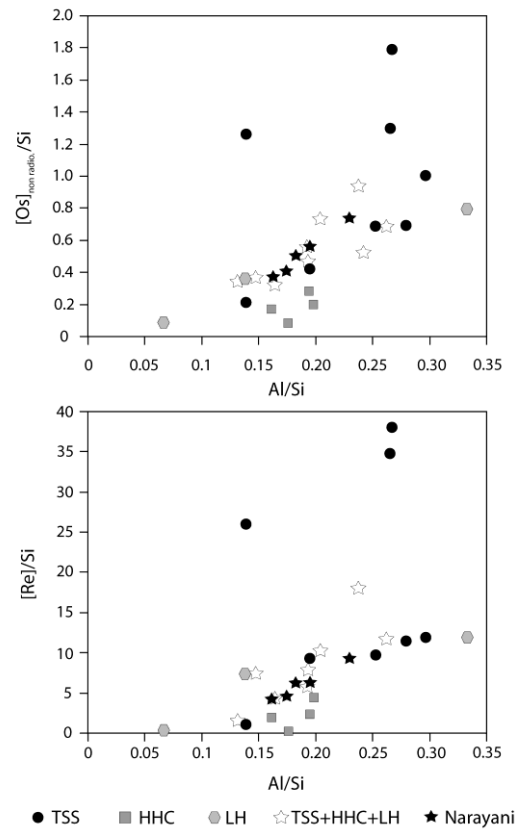


Figure VI-6 :
Variations des rapports Os/Si (Os non radiogénique) et Re/Si en fonction du rapport Al/Si des sédiments du bassin de la Kali Gandaki.

deux éléments considérés. De plus, les échantillons du TSS qui sortaient de la corrélation Os/Si vs. Al/Si sont recentrés sur la tendance Os/Si vs. Corg/Si. Cette observation montre que les anomalies en concentration d'osmium et de rhénium mises en évidence par la figure VI-7, sont probablement dues à une source riche en matière organique associée à une source faiblement silicatée. L'alignement des données provenant de toutes les formations himalayennes pourrait indiquer un mélange entre une source riche en matière organique et en osmium et une source pauvre à la fois en matière organique et en osmium. Ce mélange est bien illustré en comparant les échantillons du TSS et du HHC. En effet, les échantillons issus du TSS présentent des concentrations élevées en osmium ainsi qu'en carbone organique tandis que les sédiments du HHC sont caractérisés par des faibles teneurs dans ces deux éléments. Ces différences sont probablement causées par la présence de schistes noirs dans les TSS riches en carbone organique alors que le HHC est principalement composé de roches cristallines massives pauvres en carbone organique et riches en silice. Le LH est plus difficilement identifiable puisque les sédiments correspondant à cette formation semblent posséder une composition intermédiaire entre le TSS et le HHC. Cette composition intermédiaire reflète fidèlement la lithologie du Lesser Himalaya puisque cette formation possède à la fois des schistes noirs mais est aussi composée de roches détritiques provenant de multiples recyclages de la croûte indienne.

Deux phénomènes semblent donc contrôler la concentration en osmium dans les sédiments himalayens, le premier est lié aux effets du tri minéralogique et de la dilution du quartz lors du transport sédimentaire, le second est associé directement aux sources himalayennes d'osmium, avec probablement un mélange entre des roches riches en matière organique et riches en osmium et des roches pauvres en matière organique et en osmium à l'image de la série cristallines des HHC.

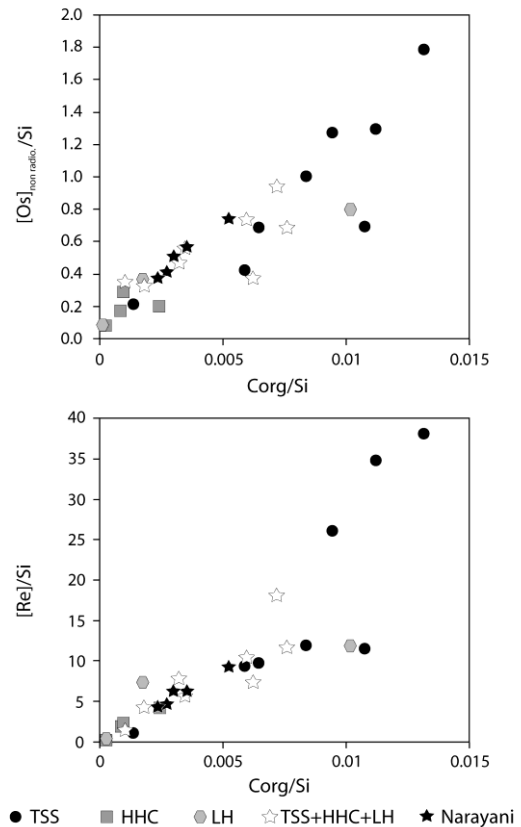


Figure VI-7 :
Variations des rapports Os/Si (Os non radiogénique) et Re/Si en fonction du rapport Corg/Si des sédiments du bassin de la Kali Gandaki.

3.4.2. Composition isotopique des sédiments

3.4.2.1. Estimation de la composition isotopique des formations himalayennes

3.4.2.1.1. Compositions $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées lors de cette étude

Les variations des concentrations en osmium et en rhénium suggèrent des sources différentes dans les diverses formations himalayennes. Ces différentes sources d'osmium contrôlent la composition isotopique moyenne identifiée dans les sédiments des différentes unités (voir, Pierson-Wickmann et al., 2000 et Table VI-3). La contribution des différentes sources est généralement déterminée à travers un diagramme de mélange classique présentant le rapport isotopique en fonction de l'inverse de la concentration (Figure VI-8). Dans un tel diagramme, le mélange de différentes sources ponctuelles est représenté par des droites. Mais ici, à cause du contrôle des concentrations par l'effet du tri minéralogique et de la dilution par le quartz, il s'avère extrêmement difficile de déterminer un

mélange direct entre deux formations. En effet, la dilution du quartz affectent amplement les concentrations mais peu les compositions isotopiques ce qui crée des champs horizontaux plus ou moins variables pour les différentes formations himalayennes (Figure VI-8). Afin d'estimer les diverses contributions des formations himalayennes, il est donc nécessaire de caractériser chacune des formations suivant leurs sources principales et de leur attribuer une composition en osmium typique.

Comme nous l'avons vu précédemment le TSS est caractérisé par une source riche en osmium et en matière organique, probablement liée à la présence de schistes noirs. Les schistes noirs possèdent des rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ élevés (souvent entre 400 et 700, Ravizza et Turekian, 1989) ce qui rend leurs signatures fortement radiogéniques en un temps très court. Néanmoins, la composition isotopique des sédiments des TSS semble n'être que faiblement modifiée puisque cette formation affiche une signature proche de l'estimation de la croûte continentale avec une moyenne de 1.64 ± 0.3 (moyenne des tributaires excluant les données de la Kali Gandaki), impliquant soit des schistes noirs faiblement radiogéniques, soit une faible contribution des schistes noirs par rapport aux apports carbonatés et silicatés. Les concentrations en osmium et en matière organique relativement élevées ainsi que la mesure d'un schiste noir du TSS présentant une signature non radiogénique (Pierson-Wickmann et al., 2000) impliquent une contribution non négligeable des schistes noirs du TSS. Toutefois, cette

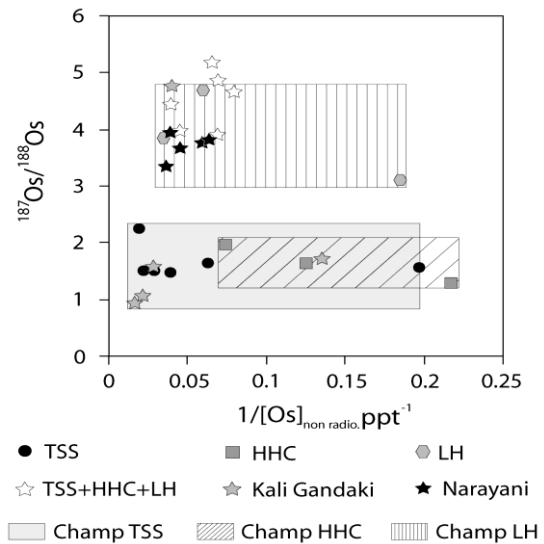


Figure VI-8 :
Diagramme $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. $1/[\text{Os}]_{\text{non radio. ppt}^{-1}}$ montrant les divers champs des principales unités himalayennes, et l'évolution de la composition des sédiments de la Kali – Gandaki.

contribution reste difficilement quantifiable. En effet les rapports $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ des sédiments sont difficilement utilisables pour déterminer la contribution de schistes noirs puisque le rhénium possède une forte mobilité lors de l'altération des roches riches en matières organique (Peucker-Ehrenbrink et Hannigan, 2000). De plus, l'étude des sous-bassins versants implique des variations possibles dans les contributions des roches mères (schistes noirs, carbonates et silicates pour le TSS) pouvant créer des variations importantes de la composition isotopique et des concentrations en osmium. La figure VI-8 présente la variations de la concentration en ^{188}Os en fonction de la concentration en ^{187}Os . Cette figure permet de déterminer si les schistes noirs ont une contribution similaire dans tous les sous-bassins versants (en considérant une composition moyenne identique pour les schistes noirs dans tous les tributaires). On remarque un bon alignement de tous les points du TSS à l'exception de l'échantillon PB 10. Cet alignement définit une droite passant par 0 et possédant une pente de 1.5 (correspondant au rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ moyen des sous-bassins versants du TSS) et nous indique qu'il existe une bonne répartition de la contribution des schistes noirs dans les différentes rivières du TSS analysées. Cette étude montre donc que la source des TSS en aval de la ville de Jomsom possède une signature isotopique relativement homogène caractérisée par une valeur $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 1.5.

L'HHC est sans doute l'unité la plus homogène des trois formations en terme de source. Les apports en osmium proviennent essentiellement de roches silicatées faiblement concentrées en osmium (et en matière organique). Sa composition isotopique de variation probablement faible compense la faible quantité de données à notre disposition. La figure VI-9 montre un bon alignement des données avec une pente de 1.8. Cette valeur sensiblement plus radiogénique que les estimations de la croûte continentale moyenne (Peucker-Ehrenbrink et Jahn, 2001) pourrait être expliquée par un âge moyen d'extraction de la croûte himalayenne plus ancien.

Caractérisé par des sédiments possédant des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ élevés, le Lesser Himalaya est sensiblement affecté par la présence de schistes noirs fortement radiogéniques (Pierson-Wickmann et al., 2000). Les trois échantillons de rivières mono lithologiques présentent un alignement déterminant une pente de ~ 4.1 . Ces valeurs assez homogènes sont tout de même à relativiser car les mesures d'autres rivières du LH réalisées par Pierson-Wickmann et al. (2000), montrent des rapports isotopiques comparables à ceux mesurés dans le HHC. Ces rapports représentent probablement certains sous-bassins silicatés marqués par l'absence de schistes noirs. Enfin, nous pouvons remarquer

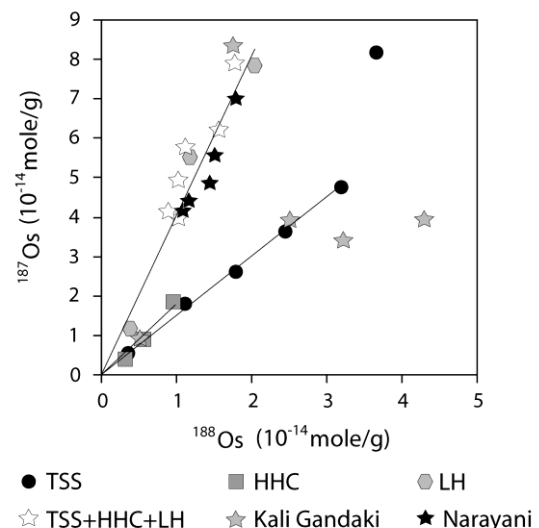


Figure VI-9 :
Quantités de ^{188}Os en fonction des quantités de ^{187}Os des sédiments du bassin de la Kali Gandaki (Les droites de corrélations déterminent les rapports isotopique moyens des principales unités himalayennes).

que les échantillons caractérisés par le mélange des trois formations ont une composition isotopique dominée par le Lesser Himalaya puisque ceux-ci s'alignent sur la droite déterminée par les rivières mono lithologiques de cette formation.

3.4.2.1.2. *Différences observées entre cette étude et celle de Pierson-Wickmann et al., (2000)*

Comme nous l'avons précédemment démontré nos données présentent une bonne homogénéité au niveau de la composition isotopique de chaque unité litho-stratigraphique himalayenne. Toutefois, cette homogénéité est à relativiser puisqu'en comparant nos données aux précédentes estimations de la bibliographie (Pierson-Wickmann et al., 2000) nous observons des différences notables pour chaque unité. La figure VI-10 présente les différences de compositions isotopiques pour la formation des TSS observées entre nos données et les données de Pierson-Wickmann et al., 2000. Nous remarquons que nos données présentent une moyenne isotopique significativement plus élevée (ces différences de compositions isotopiques entre les deux études sont également retrouvées moins nettement dans le HHC et le LH). Comme noté ci-dessus, cette différence ne reflète pas un biais analytique, puisque les résultats obtenus par les deux études sur les mêmes échantillons sont sensiblement identiques (Table VI-4). Les deux études montrent chacune une bonne corrélation indiquant que les deux bases de données sont correctes. Les différences de rapports isotopiques entre notre étude et l'étude de Pierson -Wickmann et al. peuvent en partie être expliquées par la différence de répartition des échantillons. En effet, Pierson-Wickmann et al. ont majoritairement analysé des échantillons de la Kali Gandaki intégrant la composition des différents tributaires alors que notre étude présente des analyses des sous-bassins versants des TSS (Thini Kola, Pong Kyu Kola, Yankim Kola et Ghatte kola) ainsi que des analyses de sédiments de la Kali Gandaki en amont et en aval de ces tributaires (PB 2 et PB 16 respectivement). Nous pouvons remarquer que ces deux échantillons de la Kali Gandaki présentent des rapports isotopiques (0.91 et 1.05 pour PB2 et PB 16 respectivement) similaires à ceux mesurés par Pierson-Wickmann et al., tandis que les tributaires possèdent une signature plus radiogénique (moyenne des tributaires = 1.5 en excluant l'échantillon le plus radiogénique sortant de la corrélation). Cette constatation pourrait indiquer que les tributaires

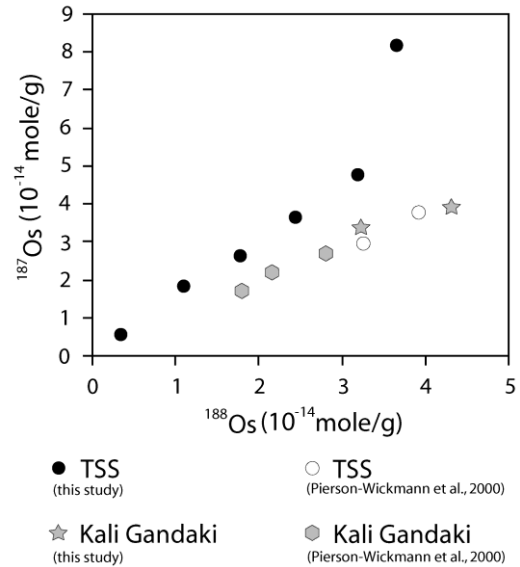


Figure VI-10 :
Différences de signatures isotopiques obtenues entre cette étude et Pierson-Wickmann et al. (2000) au niveau des sédiments du TSS.

analysés lors de cette étude n'influencent que très faiblement la composition isotopique de la Kali Gandaki.

Toutefois, la répartition de l'échantillonnage et une influence faible des tributaires analysés sur la composition de la Kali Gandaki n'expliquent pas la totalité des différences observées entre les deux études. En effet, une même rivière (Thini kola) a été analysée lors des deux études montrant une signature isotopique faiblement radiogénique dans un cas (LO 100, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=0.9757$ cf. Table VI-4) et une signature significativement plus radiogénique dans notre étude (PB 7 et 8 possédant des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ respectif de 1.47 et 1.63, Table VI-3).

Une explication supplémentaire pourrait provenir de la période d'échantillonnage. En effet, les échantillons de l'étude de Pierson-Wickmann et al. ont été prélevés durant la saison sèche alors que les échantillons de cette étude proviennent d'une période de mousson (Figure VI-11). Une différence de rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ entre la période sèche et la mousson pourrait donc nous indiquer soit que l'altération chimique est plus poussée durant la saison sèche et est associée à un lessivage préférentiel du ^{187}Os des roches, soit à une variation de la proportion de schistes noirs érodés entre saison sèche et humide.

3.4.3. Evolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ le long de la Kali Gandaki

L'évolution de rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ le long de la Kali Gandaki est un indicateur de la contribution des différentes formations himalayennes (Table VI-6). Le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ évolue de 0.92 en début de chaîne au niveau des TSS jusqu'à 4.75 avant la confluence de la Kali Gandaki avec la Narayani. Cette évolution jusqu'à des valeurs identiques aux rivières mono-lithologiques du LH souligne la forte influence des apports du Lesser Himalaya. Le rapport de la Kali Gandaki évolue également en fonction des apports des autres formations himalayennes permettant une évaluation des contributions des TSS et du HHC.

La signature isotopique de la Kali Gandaki n'évolue que faiblement lors de la traversée de la partie nord des TSS. En effet, la Kali Gandaki voit une augmentation de son rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de 0.92 au niveau de la ville de Jomsom (PB 2) à une signature isotopique de 1.05 au niveau de la ville de

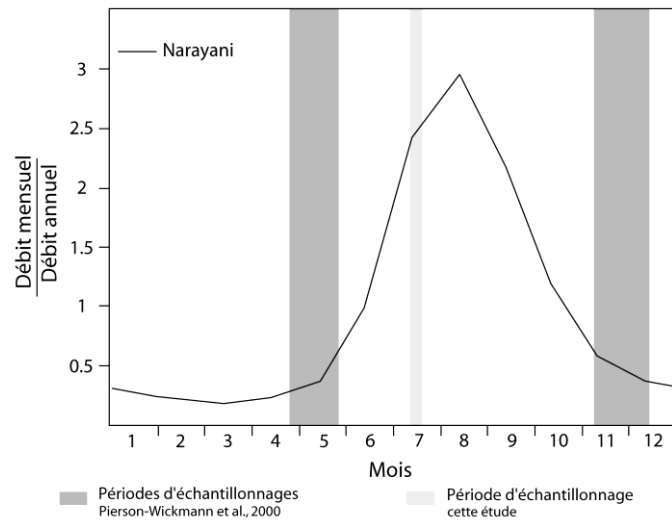


Figure VI-11 :
Différence de périodes d'échantillonnages entre l'étude réalisée par Pierson-Wickmann et al., 2000 et cette étude. Hydrogramme de la Narayani provient de données non publiées de l'Hydrological Survey of Nepal.

Kalopani (PB 16). Cette augmentation est en accord avec la composition moyenne des tributaires analysés dont le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ moyen est de 1.5 mais elle implique une faible influence de ces tributaires.

Table VI-6 :
Concentrations en Os et Re et compositions isotopiques en Os des sédiments de la Kail Gandaki.

Ech	River	Type	Lithologies	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] ppt	[Re] ppt	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	Age modèle (Ga)
PB 2	Kali (Jomsom)	SL	TSS	0,92	68,1	1453,7	113,5	0,42
PB 16	Kali (Kalopani)	SL	TSS	1,05	51,9	1067,1	111,2	0,50
PB 29	Kali (Tatopani)	Bank	TSS+ HHC+LH	1,71	9,0	99,5	64,5	0,82
PB 41	Kali (Beni)	SL	TSS+HHC+LH	1,56	42,7	822,3	110,1	0,78
PB 61	Kali (confl. Narayani)	SL	TSS+HHC+LH	4,75	40,4	568,6	108,7	2,51

SL : Matière en suspension

Bank : sédiment de berge

Une estimation précise de cette contribution sédimentaire est rendu difficile à cause de la faible variation du rapport isotopique et des difficultés d'obtenir une concentration moyenne en Os à cause des effets du tri minéralogique. Cependant, il est possible de postuler que l'augmentation du rapport isotopique de la Kali Gandaki est directement liée aux contributions des schistes noirs plus ou moins radiogéniques. Le schiste noir non radiogénique ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.64$) situé au nord de Jomsom et analysé par Pierson-Wikmann et al. (2000), fait probablement partie de la formation du Jurassique supérieur (Malm) affleurant largement dans la région de Muktinath (Colchen et al., 1986), tandis que les schistes noirs qui alimentent les tributaires, analysés dans le cadre de cette étude sont issus de la formation de la vallée de Thini et d'âge Dévonien. La différence d'origine entre les deux formations de schistes noirs des TSS pourrait donc être à l'origine de la variation du rapport isotopique observée le long du court de la Kali Gandaki, avec au nord une contribution de schistes noirs non radiogéniques (d'âge Jurassique) et plus au sud de schistes noirs légèrement plus radiogéniques (d'âge Dévonien). En considérant une concentration en osmium constante des sédiments provenant des TSS, ainsi qu'un rapport isotopique moyen de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.5$ pour les tributaires situés entre Jomsom et Kalopani, nous estimons que leur décharge sédimentaire doit être légèrement inférieur à 25% de l'apport total des TSS. L'incertitude de cette estimation reste cependant importante en raison des rapports isotopiques relativement similaires et proches des tributaires entre l'amont et l'aval. Par conséquent, une variation du rapport isotopique de 10% du sédiment PB 16 (point aval de la Kali Gandaki) impliquerait une contribution sédimentaire des tributaires situés entre Jomsom et Kalopani comprise entre 6 et 41 %.

Les très faibles concentrations mesurées au niveau des sédiments des HHC ainsi que les faibles teneurs en carbone organique quantifiées dans les roches de cette formation (Aucour et al., 2006) nous indique que cette formation est sans doute caractérisée par des faibles teneurs en osmium. Bien que la décharge sédimentaires soit difficile à estimer, la combinaison de faibles teneurs

d'osmium et d'une répartition limitée (dans le bassin de la Kali Gandaki), pourrait suggérer que cette formation ne participe que faiblement au niveau des apports de osmium de ce sous-bassin. En outre, l'échantillonnage au niveau de la Kali Gandaki ne présentant pas de mélange entre TSS et HHC rend difficile la quantification des apports des tributaires du HHC par les isotopes de l'osmium. Toutefois, une faible variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ est observé entre les villes de Tatopani (PB 29) et Beni (PB 41). Cette faible variation est en désaccord avec les apports de schistes noirs radiogénique du Lesser Himalaya identifiés dans divers rivières alimentant cette partie de la Kali Gandaki (Gharakola, Beg Kola, Rahughat Kola). Ceci pourrait indiquer soit une forte décharge du HHC soit un contrôle de la composition isotopique de la Kali Gandaki par les fortes teneurs rencontrées dans les sédiments du TSS.

L'échantillon PB 61 intègre la totalité du bassin de la Kali Gandaki. Il présente une composition fortement radiogénique de 4.75, caractéristique des rivières mono-lithologiques du Lesser Himalaya. Cette composition souligne la très forte influence des schistes noirs et des marbres impures du LH (Pierson-Wickmann et al., 2000). Toutefois il est difficile de déduire des conclusions plus poussées d'une telle composition au vu du manque de données sur les concentrations moyennes des formations radiogénique ainsi que leurs répartitions.

4. Références

- Ahmad, T., Harris, N., Bickle, M., Chapman, H., Bunbury, J. and Prince, C. (2000). Isotopic constraints on the structural relationships between the Lesser Himalayan Series and the High Himalayan Crystalline Series, Garhwal Himalaya. *Bulletin of the Geological Society of America* **112**, 467-477.
- Aitchison, J. C., Davis, A. M., Badengzhu, B. and Luo, H. (2002). New constraints on the India-Asia collision: the Lower Miocene Gangrinboche conglomerates, Yarlung tsangpo suture zone, SE tibet. *Journal of Asian Earth Sciences* **21**, 251-263.
- Arita, K. (1983). Origin of the inverted metamorphism of the Lower Himalayas Central Nepal. *Tectonophysics* **95**, 43– 60.
- Avouac, J. P (2002). Himalaya - Tibet : Le Choc des continents. *CNRS Editions*. 191 p.
- Beck, R. A., et al., (1995). Stratigraphic evidence for an early collision between northwest India and Asia. *Nature* **373**, 55-58.
- Bobenhausen, J. W. A., Booy, T., Egeler, C. G. and Nijhuiis, H. J. (1969). on the geology of central Central West Nepal - a preliminary note. *22^e Congr. Géol. intern. delhi*, **11** 101-122.
- Bordet, P., Colchen, M., Krummenacher, D., Le Fort, P., Mouterde, R. and Remy, R. (1971). Recherches Géologique dans l'Himalaya du Népal, Région de Thakkola., *Centre National de la Recherche scientifique*.
- Chakrapani, G. J., Gaillardet, J., Dupre, B. and Allegre, C. J. (2002). Osmium isotopic compositions in Ganga river sediments. *Current Science* **83**, 1253-1255.
- Colchen, M., Le Fort, P. and Pêcher, A. (1986). Notice explicative de la carte géologique Annapurna-Manaslu-Ganesh (Himalaya du Népal) au 1:200.000e. *Centre National de la Recherche Scientifique*. pp.136
- Dalai, T. K., Singh, S. K., Trivedi, J. R. and Krishnaswami, S. (2002). Dissolved rhenium in the Yamuna river system and the Ganga in the Himalaya: role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO₂ in the atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 29-43.
- Debon, F., Le Fort, P., Sheppard, S. M. F. and Sonet, J. (1986). The four plutonic elts of the Transhimalaya-Himalaya : a chemical, mineralogical, isotopic chronological synthesis along a Tibet-Nepal section. *Journal of Petrology* **27**, 219-250.
- DeCelles, P. G., Gehrels, G. E., Quade, J., LaReau, B. and Spurlin, M. (2000). Tectonic Implications of U-Pb Zircon Ages of the Himalayan Orogenic Belt in Nepal. *Science* **288**, 497-499.
- Delcaillau, B. (1992). Les siwaliks de l'Himalaya du Népal Oriental. Fonctionnement et évolution d'un piémont. (ed) CNRS

Deniel, C., Vidal, P. and Le Fort, P. (1986). Les leucogranites himalayens et leur region source probable: les gneiss de la 'Dalle du Tibet'. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, Paris, Serie II 303, 57-62.

Deniel, C., Vidal, P., Fernandez, A., Le Fort, P. and Peucat, J. J. (1987). Isotopic study of the Manaslu granite (Himalaya, Nepal): inferences on the age and source of Himalayan leucogranites. *Contributions to Mineralogy & Petrology* **96**, 78-92.

De Sigoyer, J., Chavagnac, V., Blichert-Toft, J., Villa, I., Luais, B., Guillot, S., Cosca, M. and Mascle, G. (2000). Dating the Indian continental subduction and collisional thickening in the northwest Himalaya: multichronology of the Tso Moriri eclogites. *Geology* **28**, 487-490.

Dewey, J. F., Shackleton, R. M., Chang, Chengfa, Sun and Yiyin (1988). The tectonic evolution of the Tibetan Plateau. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **327**, 379–413.

Esser, B. K. and Turekian, K. K. (1993). The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 3093-3104.

Evans, M. J., Derry, L. A., Anderson, S. P. and France-Lanord, C. (2001). Hydrothermal source of radiogenic Sr to Himalayan rivers. *Geology* **29**, 803-806.

Evans, M. J., Derry, L. and France-Lanord, C. (2008). Degassing of metamorphic carbon dioxide from the Nepal Himalaya. *GEOCHEMISTRY GEOPHYSICS GEOSYSTEMS* **9**, doi:10.1029/2007GC001796.

France-Lanord, C. (1987). Chevauchement, métamorphisme et magmatisme en Himalaya du Népal central. Etude isotopique H, C, O., Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine.

France-Lanord, C., Derry, L. and Michard, A. (1993). Evolution of the Himalaya since Miocene time: isotopic and sedimentological evidence from the Bengal Fan. *Himalayan tectonics*, 603-621.

Fuchs, G. and Linner, M. (1995). Geological traverse across the western Himalaya—a contribution to the geology of eastern Ladakh, Lahul, and Chamba. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt* **138**, 665–685.

Galy, A. (1999). Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne, pp. 466. Thèse de l'institut national polytechnique de lorraine.

Gansser, A. (1964). *The Geology of the Himalayas*. Wiley Interscience, New York, pp. 287

Gansser, A. (1983). *Geology of the Bhutan Himalaya*. Birkhäuser Verlag, Boston, pp. 180

Garzanti, E. (1999). Stratigraphy and sedimentary history of the Nepal Tethys Himalaya passive margin. *Journal of Asian Earth Sciences* **17**, 805-827.

Guillot, S., Hodges, K., Le Fort, P. and Pêcher, A. (1994). New constraints on the age of the Manaslu leucogranite: Evidence for episodic tectonic denudation in the central Himalayas. *Geology* **22**, 559-562.

Harris, N., Bickle, M., Chapman, H., Fairchild, I. and Judith Bunbury (1998). The significance of Himalayan rivers for silicate weathering rates: evidence from the Bhote Kosi tributary. *Chemical Geology* **144**, 205-220.

Heim, A. and Gansser, A. (1939). Central Himalaya Geological Observations of Swiss expedition. 240 p.

Hodges, K. V., Parrish, R. R. and Searle, M. P. (1996). Tectonic evolution of the central Annapurna Range, Nepalese Himalayas. *Tectonics* **15**, 1264– 1291.

Hodges, K. V. (2000). Tectonics of the Himalaya and southern Tibet from two perspectives. *Geological Society of America Bulletin* **112**, 324–350.

Jaeger, J.-J., Courtillot, V. and Tapponnier, P. (1989). Palaeontological view of the ages of the Deccan traps, the Cretaceous-Tertiary boundary and India-Asia collision. *Geology* **17**, 316-319.

Klootwijk, C. T., Gee, J. S., Peirce, J. W., Smith, G. M. and McFadden, P. L. (1992). An early India-Asia contact: paleomagnetic constraints from Ninetyeast Ridge, ODP Leg 121. *Geology* **20**, 395-398.

Le Fort, P. (1975a). Himalayas—collided range—present knowledge of continental arc. *American Journal of Science* **A275**, 1–44.

Le Fort, P. (1975b). Les formations cristallophyliennes de la "dalle du Tibet" en Marsyandi. in CNRS (Ed), *Recherche géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Nyi-Shang*. Chap. II, 21-47

Le Fort P. and Pêcher A. (1977). Origin and significance of the lesser Himalaya augen gneisses. In : *Ecologie et Géologie de l'Himalaya, Colloque International CNRS 268*, Sèvres-Paris, 319-329

Le Fort, P. (1981). Manaslu leucogranite: a collision signature of the Himalaya. A model for its genesis and emplacement. *Journal of Geophysical Research* **86**, 10545-10568.

Le Fort, P. (1989). The Himalayan orogenic segment. In: A. M. C. segnör (ed) *Tectonic evolution of the tethyan regions. Proceedings of the Nato ASI meeting*, Istanbul, October 1985.

Levasseur, S., Birck, J.-L. and Allegre, C. J. (1999). The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters* **174**, 7-23.

Liu, G. and Einsele, G. (1994). Sedimentary history of the Tethyan basin in the Tibetan Himalayas. *Geologische Rundschau* **83**, 32-61.

Meigs, A. J., Burbank, D. W. and Beck, R. A. (1995). Middle–Late Miocene (>10 Ma) formation of the Main Boundary thrust in the western Himalaya. *Geology* **23**, 423–426.

Miller, C., Klotzli, U., Frank, W., Thoni, M. and Grasemann, B. (2000). Proterozoic crustal evolution in the NW Himalaya (India) as recorded by circa 1.80 Ga mafic and 1.84 Ga granitic magmatism. *Precambrian Research* **103**, 191-206.

Molnar, P. and Tapponnier, P. (1975). Cenozoic tectonics of Asia - effects of a continental collision. *Science* **189**, 419-426.

Najman, Y. (2006). The detrital record of orogenesis: A review of approaches and techniques used in the Himalayan sedimentary basins. *Earth-Science Reviews* **74**, 1-72.

Parrish, R. R. and Hodges, K. V. (1996). Isotopic constraints on the age and provenance of the Lesser and Greater Himalayan sequences, Nepalese Himalaya. *Bulletin of the Geological Society of America* **108**, 904-911.

Patrait, P. and Achache, J. (1984). India-Eurasia collision chronology has implications for crustal shortening and driving mechanism of plates. *Nature* **311**, 615-621.

Pêcher, A. (1975). The Main Central Thrust of the Nepal Himalaya and the related metaorphism in the Modi-Khola cross-section (Annapurna range). *Himalayan Geology* **5**, 115-132.

Pêcher, A. (1978). Déformation et métamorphisme associés à une zone de cisaillement. Exemple du grand chevauchement central Himalayen (M. C. T.), transversale des Annapurnas et du Manaslu, Népal, Thèse de l'université scientifique et médicale, Grenoble

Pêcher, A. (1989). The metamorphism in the central Himalaya. *Journal of Metamorphic Geology* **7**, 31-41.

Pêcher, A., Bouchez, J.-L. and Le Fort, P. (1991). Miocene textural shearing between Himalaya and tibet. *Geology* **19**, 683-685.

Pegram, W. J., Krishnaswami, S., Ravizza, G. E. and Turekian, K. K. (1992). The record of sea water 187Os/186Os variation through the Cenozoic. *Earth & Planetary Science Letters* **113**, 569-576.

Petterson, M. G., Crawford, M. B. and Windley, B. F. (1993). Petrogenetic implications of neodymium isotope data from the Kohistan Batholith, north Pakistan. *Journal of the Geological Society (London)* **150**, 125- 129.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Hannigan, R. E. (2000). Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology* **28**, 475-478.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Jahn, B. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**, 2001GC000172.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. and France-Lanord, C. (2000). The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales. *Earth and Planetary Science Letters* **176**, 203-218.

Pierson-Wickmann, A.-C. (2000b). Le cycle de l'osmium et du rhénium pendant l'érosion himalayenne, ,pp. 246, Thèse de l'institut National polytechnique de lorraine.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L., France-Lanord, C. and Kudrass, H. R. (2001). Os-Sr-Nd results from sediments in the Bay of Bengal: Implications for sediment transport and the marine Os record. *Paleoceanography* **16**, 435-444.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. and France-Lanord, C. (2002). Impure marbles of the Lesser Himalaya: another source of continental radiogenic osmium. *Earth and Planetary Science Letters* **204**, 203-214.

Powell, C. M. A. and Conaghan, P. J. (1973). Plate tectonics and the Himalayas. *Earth & Planetary Science Letters* **20**, 1-12.

Prince, C. I., Foster, G., Vance, D., Harris, N. and Baker, J. (1999). The thermochronology of the High Himalayan crystallines in the Garhwal Himalaya; prograde history of a polymetamorphic slab. *Terra Nova* **99**, 119–120.

Rao, K.L. (1975). India's Water Wealth, *Orient Longman Limited*, New Delhi, 475 p.

Ravizza, G. and Turekian, K. K. (1989). Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 3257-3262.

Reisberg, L., France-Lanord, C. and Pierson-Wickmann, A.-C. (1997). Os isotopic compositions of leachates and bulk sediments from the Bengal Fan. *Earth and Planetary Science Letters* **150**, 117-127.

Richards, A., Argles, T., Harris, N., Parrish, R., Ahmad, T., Darbyshire, F. and Draganits, E. (2005). Himalayan architecture constrained by isotopic tracers from clastic sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 773-796.

Robinson, D. M., DeCelles, P. G., Patchett, P. J. and Garzzone, C. N. (2001). The kinematic evolution of the Nepalese Himalaya interpreted from Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* **192**, 507-521.

Rowley, D. B. (1998). Minimum age of initiation of collision between India and Asia north of Everest based on the subsidence history of the Zhepure mountain section. *Journal of Geology* **106**, 229-235.

Scharer, U., Copeland, P., Harrison, T. M. and Searle, M. P. (1990). Age, cooling history and origin of post-collisional leucogranite in the Karakoram batholith: a multi-system isotope study. *Journal of Geology* **98**, 233-251.

Searle, M. P., Simpson, R. L., Law, R. D., Parrish, R. R. and Waters, D. J. (2003). The structural geometry, metamorphic and magmatic evolution of the Everest massif, High Himalaya of Nepal–South Tibet. *Journal of the Geological Society, London* **160**, 345-366.

Sharma, M., Wasserburg, G. J., Hofmann, A. W. and Butterfield, D. A. (2000). Osmium isotopes in hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **179**, 139-152.

Simpson, R. L., Parrish, R. R., Searle, M. P. and Waters, D. J. (2000). Two episodes of monazite crystallisation during metamorphism and crustal melting in the Everest region of the Nepalese Himalaya. *Geology* **28**, 403-406.

Singh, S. K., Trivedi, J. R. and Krishnaswami, S. (1999). Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya: Their chronology and role in the 187Os/188Os evolution of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2381-2392.

Singh, S. K., Reisberg, L. and France-Lanord, C. (2003). Re-Os isotope systematics of sediments of the Brahmaputra River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4101-4111.

Tapponnier, P., Peltzer, G., Le Dain, A. Y., Armijo, R. and Cobbold, P. (1982). Propagating extrusion tectonics in Asia: new insights from simple experiments with plasticine. *Geology* **10**, 611-616.

Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: its Composition and Evolution. *Blackwell Scientific Publications*, Oxford, pp. 312

Tewari, V. C. (1993). Precambrian and Lower Cambrian stromatolites of the lesser Himalaya. *Geophytology*. *Geophytology* **23**, 19– 39.

Trivedi, J. R., Gopalan, K. and Valdiya, K. S. (1984). Rb-Sr ages of granitic rocks within the Lesser Himalayan nappes, Kumaun, India. *Journal of Geological Society of India* **25**, 641–654.

Vidal, P., Cocherie, A. and Le Fort, P. (1982). Geochemical investigations of the origin of the Manaslu leucogranite (Himalaya, Nepal). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 2279-2292.

Whittington, A., Foster, G., Harris, N., Vance, D. and Ayres, M. (1999). Lithostratigraphic correlations in the western Himalaya-An isotopic approach. *Geology* **27**, 585-588.

Yeats, R. and Lillie, S. (1991). Contemporary tectonics of the Himalayan frontal fault system: folds, blind thrusts and 1905 Kangra earthquake. *Journal of Structural Geology* **13**. 215– 225

Yin, A. and Harrison, T. M. (2000). Geological evolution of the Himalayan-Tibetan orogen. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **28**, 211-280.

7. Etude du comportement de l'osmium lors du transport sédimentaire : Exemple de la plaine du Gange

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à soumettre à la revue " *Geochimica et Cosmochimica Acta* " sous le titre « Behavior of Osmium isotopes in sediments of the Ganges flood plain and Bengal estuaries: implications for source tracing and for the osmium marine budget. »

Résumé en français

Nous présentons des analyses de concentrations en osmium et en rhénium ainsi que des analyses isotopiques en osmium obtenues sur des sédiments et des matières en suspension de prélevés tout au long de la plaine alluviale du Gange en partant des sources Himalayenne jusqu'aux estuaires. Ces données nous permettent d'évaluer l'effet transport sédimentaire sur cet élément, de même que son utilisation comme traceur de source. De plus nous examinons si le large flux sédimentaire Himalayen représente une source importante d'Os radiogénique à l'océan. Les concentrations en Os et en Re des matières en suspension des fleuves diminuent avec la profondeur d'échantillonnage et présentent une forte corrélation avec les rapports Al/Si reflétant un tri minéralogique. Les diminutions des concentrations observées sont probablement associées avec une augmentation de la proportion du quartz avec la profondeur. Le tri minéralogique a seulement un effet subtil sur le rapport isotopique en Os, souligné par le fait que les sédiments de berge grossiers et fins échantillonnés à la même localité ont presque toujours des rapports isotopiques en Os similaires, malgré des concentrations fortement affectées.

Les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des sédiments du Gange montrent une variation logique le long de son cours, reflétant les décharges sédimentaires successives de plusieurs principaux tributaires Himalayens. Cette variation indique que l'Os pourrait être un outil puissant pour tracer la provenance des sédiments, et pourrait notamment être employé pour estimer des taux d'érosion et de dépôt au sein des bassins Himalayens. En accord avec les précédentes études, les sédiments du Gange possèdent des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ exceptionnellement élevés. Néanmoins, les concentrations en ^{187}Os de ces sédiments ne sont pas plus élevées que celles de la croûte continentale. Ceci suggère que les sédiments du Gange représentent un mélange entre une petite proportion d'une source fortement radiogénique, probablement les schistes noirs du Lesser Himalaya, et une source dominante avec de basses concentrations en Os, probablement les roches cristallines du haut Himalaya. En dépit de leurs compositions radiogéniques, les sédiments du Gange ne représentent donc pas un réservoir anormalement concentré en ^{187}Os .

Les sédiments des estuaires du système Gange-Brahmapoutre n'indiquent aucun enrichissement en Os dans le secteur de mélange de sel/eau doux, mais montrent une diminution significative du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ par rapport aux compositions observées dans les sédiments du Gange. Ceci a pu être expliqué par l'addition d'un peu de détritiques ultramafiques, ou par échange entre de l'Os dissous, dérivé en partie de l'eau de mer, et de l'Os contenu dans la fraction lessivable des sédiments.

1. Introduction	167
<hr/>	
2. Geological setting and sampling strategy	170
<hr/>	
3. Materials and methods	170
<hr/>	
3.1. Major and trace elements	170
3.2. Osmium and Rhenium measurements	171
4. Sample description	172
<hr/>	
5. Results	172
<hr/>	
5.1. Ganges floodplain	172
5.2. Depth profiles:	174
5.3. Tidal rivers	176
6. Discussion	177
<hr/>	
6.1. Depth profiles and mineralogical effects	177
6.1.1. Osmium and rhenium contents	177
6.1.2. Os isotopic compositions	178
6.1.3. Nugget effect	179
6.2. Source tracing in the Ganges flood plain	180
6.2.1. Characterisation of the Os signature in Ganges tributaries	180
6.2.2. Relative sedimentary contributions estimated from osmium isotopes	180
6.3 Does the Ganges provide an abnormal source of ^{187}Os to the ocean ?	185
6.3.1 Origin of the radiogenic signature of the Ganges	185
6.3.2 Potential release of osmium from sediments	187

7. Summary and Conclusion **191**

8. References **193**

Behavior of Osmium isotopes in sediments of the Ganges flood plain and Bengal estuaries: implications for source tracing and for the osmium marine budget.

M. Paul^{*(1)}, L. Reisberg⁽¹⁾, N. Vigier⁽¹⁾, C. France-Lanord⁽¹⁾

(1) Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS 15, rue Notre-Dame des Pauvres

54501 Vandoeuvre Lès Nancy Cedex, France

***Corresponding author. Tel.: +33-38359-4223;**

Fax: +31-38351-1798; E-mail: mpaul@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

We present osmium and rhenium concentrations and Os isotopic results from sediments and suspended matter of the Ganges-Brahmaputra alluvial plain, from the Himalayan sources to the estuaries. These data allow us to evaluate the effects of transport processes and, more broadly, the use of Os as a tracer of provenance, and to examine whether the huge Himalayan sediment flux represents an important source of radiogenic Os to the ocean. Os and Re contents of suspended matter in rivers decrease with depth and are strongly correlated with Al/Si ratios, reflecting mineralogical sorting, most probably increasing quartz dilution with depth. Mineralogical sorting has only a subtle effect on Os isotopic ratio, and coarse and fine grained bank sediments collected at the same locality nearly always have indistinguishable Os isotopic ratios, despite large differences in Os concentration.

Sediment $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios vary logically along the length of the Ganges river, reflecting the effects of sedimentary discharge from several major Himalayan tributaries. This variation reveals that Os could be a powerful tool for tracing sediment provenance, and could notably be used to estimate erosion and deposition rates in Himalayan basins. As previously shown, Ganges sediments have unusually high $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. Nevertheless, ^{187}Os contents of Ganges sediments are not higher than those of typical continental crust. This suggests that Ganges sediments represent a mixture between a small proportion of a highly radiogenic source, probably Lesser Himalayan black shales, and a dominant source with low Os concentrations, probably High Himalaya crystalline rocks. Despite their radiogenic compositions, Ganges sediments do not represent an unusually concentrated reservoir of ^{187}Os .

Sediments from Ganges–Brahmaputra estuaries reveal no enrichment of Os in the salt/fresh water mixing area, but display a significant decrease of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio relative to the Ganges composition. This could be explained either by the addition of a small amount of ultramafic detritus, or by exchange between dissolved Os, derived partly from seawater, and Os in the leachable fraction of sediments.

1. Introduction

The Ganges-Brahmaputra river system delivers the world's largest flux of sediments to the ocean, between 1000 and 1700 million tons per year (Milliman and Meade, 1983). This large flux is mostly derived from the intense mechanical weathering that occurs in the Himalayas. We present here results of an osmium isotopic study of sediments from this river system, concentrating on the Ganges and its tributaries. This study has allowed us to address two complementary questions. 1) Can Os isotopes be used to constrain the distribution of mechanical weathering in the Ganges source region? 2) Does the tremendous sediment load delivered by this river system have a significant effect on the Os isotopic composition of seawater?

Despite the large sedimentary discharge of the Ganges our knowledge of the distribution of sediment influxes to this river from its Himalayan tributaries remains limited. This information is quite important, as it can constrain the rates and distribution of mechanical weathering in the Himalayas. The fact that most of the Ganges sedimentary discharge occurs during the monsoon period complicates direct measurement, leading to highly variable results. Isotopic source tracing provides an alternative means of estimating sedimentary discharge. This possibility is aided by the extensive geochemical database available for Himalayan source rocks, including several isotopic systems ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ϵNd , Pb, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$). Sr isotopes, which are frequently used for source tracing, are seemingly well suited for evaluating sedimentary discharge, because of the unusually wide range of Sr isotopic compositions found in Himalayan source rocks (Galy, 1999 and references therein). However Sr isotopes are strongly affected by mineralogical sorting during transport, complicating estimation of the average Sr isotopic ratio of the sediments of each river. Nd isotopes are less strongly affected than Sr by mineralogical sorting. However, the domination of a single formation, the High Himalayan crystalline series (HHC), in the Ganges sediments (~80% of the sediments are directly derived from this unit, France-Lanord et al., 1993), limits the Nd isotopic variability of Ganges sediments, thus increasing uncertainties on Nd-based estimates of sedimentary discharge. Os isotopes provide an alternative possibility for source tracing. The Os isotopic composition of Ganges sediments is unusually radiogenic (Pegram et al., 1994 ; Pierson-Wickmann et al., 2000 ; Chakrapani et al., 2002), due to the presence of a small proportion of highly radiogenic black shales (<1%) and impure marbles of the lesser Himalaya (Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002) in the source region. The heterogeneous distribution of these unusual lithologies in the tributary basins creates a wide range of Os isotopic compositions, increasing the resolving power of Os isotopes for source tracing. As a consequence, osmium isotopes could strongly constrain sediment sources and thus the locations of most intensive mechanical weathering in the Himalayas. However, as Os has not often been used to trace sedimentary sources, before using Os isotopes to determine the detrital discharge of each Himalayan tributary, we must characterize Os behaviour during sediment transport. This was done by analyzing suspended matter depth profiles and sediments of varying granulometry from the Ganges flood plain, to examine

the effect of mineralogical sorting on Os content and isotopic ratio. This information provides a framework for evaluating the data obtained from analyses of sediments collected in the Ganges and its tributaries.

The other main issue addressed in this study concerns the possible influence of Himalayan derived sediments on the Os isotopic composition of seawater. It is now well established (Pegram et al., 1992; Peucker-Ehrenbrink et al., 1995) that seawater Os has become increasingly radiogenic over the Cenozoic Era. By analogy with Sr isotopes, which have also become more radiogenic over this time period, it has been suggested that Himalayan orogenesis and erosion is responsible for this evolution. The presence of ancient black shales in the Lesser Himalaya unit, shown to be highly radiogenic (Pierson-Wickman et al., 2000; Singh et al., 1999), was taken as an additional argument in favor of this hypothesis (Pegram et al., 1992). It has been demonstrated that Os in Ganges river water, though unusually radiogenic relative to that of most rivers, is present in concentrations too low to substantially influence the marine Os budget (Levasseur et al., 1999). However, the potential influence of Os desorption from Himalayan sediments has not been evaluated. To address this issue, we first explore the origin of the elevated $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios in Ganges sediments, in order to determine whether the Himalayan source region really is an exceptional source of ^{187}Os . We then examine the behaviour of Os in the fresh/salt water mixing zone. Two studies of this subject have produced contradictory results. Results obtained from acidic hydrogen peroxide leaching of sediments of diverse rivers (Pegram et al., 1994) suggest a possible release of Os from sediments into the water column in the salt/fresh water transition. In contrast, a more recent study of the Lena estuary (Levasseur et al., 2000) indicates that about 30 % of the dissolved Os carried by rivers could be trapped during the first stage of river water/seawater mixing. However, the Levasseur et al. study was performed on surface waters of the estuary, which are not favorable conditions for observing a potential release of Os from suspended sediments, since estuaries have stratified waters. In order to quantify the amount of Os that could potentially be released from sediments on entry into the ocean, we have analyzed the leachable fraction of sediments from the Ganges basin. We have also analyzed sediments from tidal rivers of the Ganges estuary to determine whether Os is adsorbed, released or exchanged with seawater Os in the fresh/salt water mixing zone.

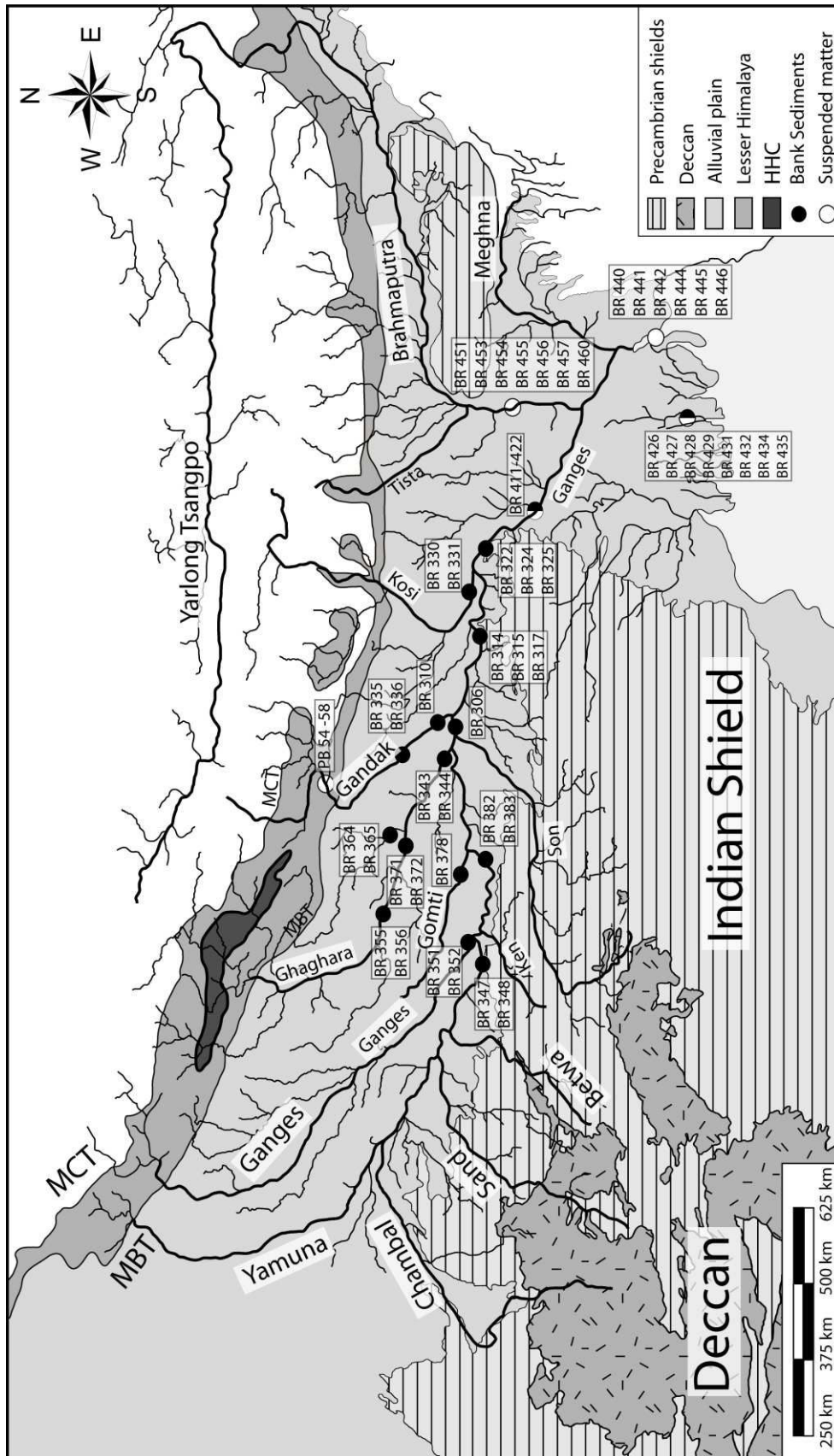


Figure VII-1:

Locations of river sediment samples. MBT is the Main Boundary Thrust, which separates the Ganges alluvial plain from the LH unit. MCT is the Main Central Thrust separating the LH and the HHC units.

2. Geological setting and sampling strategy

The Ganges alluvial plain is essentially composed of Himalayan weathering products. It is bounded to the south by the Indian shield and the Deccan traps and to the north by the Himalayan mountains, which provide most of the sediments to the Ganges catchment. The Himalayas can be divided into three tectonostratigraphic units: TSS (Tethyan Sedimentary series), HHC (High Himalayan Crystalline series) and the LH (Lesser Himalaya). The TSS and the HHC units display almost the same Os isotopic composition as typical upper continental crust (Pierson-Wickmann et al., 2000), while the Lesser Himalaya is characterized by a highly radiogenic signature (Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002).

Most of the wide Ganges alluvial plain is found in India where it is fed by both Himalayan tributaries (Yamuna, Ghaghara, Gandak and Kosi) and southern tributaries (Chambal, Betwa, Ken and son) that drain the Indian shield and the Deccan traps (Figure VII-1). Sediments were sampled in various rivers of the Ganges hydrologic system and along the length of the Ganges river (Fig. VII-1). Two types of bank sediments, sandy and clayey, were collected from most of the sampling locations, in order to investigate the effect of mineralogical sorting on osmium systematics. Four depth sampling profiles of suspended sediments from the Ganges (Harding bridge, BR 4XX and BR 5XX), Brahmaputra (Sirajganj), lower Meghna (Bhola), and Narayani (Narayanghat) rivers were also analyzed. (The Narayani river is the upstream portion of the Gandak.) Finally, 14 additional samples from two rivers under tidal influence were studied in order to document Os behaviour in the salt/fresh water mixing zone. The first is the Pussur river which is a direct distributary of the Ganges river located near the great mangrove forest. The second is the lower Meghna, which is a large estuary forming the discharge zone of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system.

Most bank, bedload and suspended matter were sampled during the monsoon period between May and July 2004. The exceptions are the Narayani and one of Ganges depth profiles (BR 5XX), which were collected during the monsoon of July 2005.

3. Materials and methods

3.1 Major and trace elements

All sediments were crushed in an agate mortar. Major and trace elements were analyzed by ICP-AES (Perkin-Elmer ultima) and ICP-MS (Perkin-Elmer, Elan 5000 and 6000) at the SARM of CRPG (Vandoeuvre-les-Nancy, France).

3.2 Osmium and Rhenium measurements

Os and Re contents were determined by isotope dilution (^{190}Os and ^{185}Re spikes in HCl) by NTIMS and ICP-MS respectively. The Carius tube method (Shirey, and Walker, 1995) was used for sample digestion. For each analysis, 1 to 2 g of sample, powdered in an agate mortar, were weighed and placed in a frozen Carius tube with Re and Os spikes and 9 ml of a mixture of concentrated HCl:HNO₃ (1:2). The tube was sealed and placed in an oven at 230°C for at least 48h. Os was extracted with liquid bromine, following the method described by Birck et al. (1997), then purified by microdistillation (Roy Barman, 1993). After extraction of the Os-bearing liquid bromine, the residual liquid was dried down, then redissolved in 5 ml of 0.4N HNO₃ for Re separation. This was performed by liquid chromatography on AG1X8 resin conditioned in HNO₃. The columns were washed several times with 0.8N HNO₃, then Re was eluted with 8N HNO₃.

Os isotopic measurements were performed at the CRPG by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry (NTIMS) (Creaser et al., 1991, Volkening et al., 1991) on a Finigann MAT262 instrument. After chemical separation, the purified Os was carefully loaded on a platinum filament previously outgassed in air. In order to promote OsO₃⁻ emission a small quantity of activator was added (BaOH with minor NaOH, Birck et al., 1997) after complete evaporation of the sample. Because of the small quantities of osmium present in the sediments the measurements were carried out by peak jumping on an ETP electron multiplier. In order to correct for instrumental mass fractionation, Os isotopic ratios were normalised to a mass240/mass236 ratio of 3.092276 (corresponding to $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3.08271$) using an exponential law. Mass interferences caused by heavy oxygen isotopes were corrected assuming $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.002045$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.0003708$ (Nier, 1950). The potential mass interference on mass 235 caused by a possible rhenium contribution ($^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$) was monitored by measuring mass 233 (corresponding to $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$) throughout the analysis. Since the mass 233 peak, which was usually quite small, is not always composed solely of $^{185}\text{ReO}_3$ (Reisberg. and Meisel, 2002), it was not used to correct for potential isobaric interferences of $^{187}\text{ReO}_3$ on $^{187}\text{OsO}_3$. Instead, the rare measurements with potential isobaric interferences greater than the analytical error were rejected.

During the period of analysis, the mean ratio of our in-house Os standard was $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.17371 \pm 0.00076$ (2σ , $n=52$). Total procedural blanks ($n=8$) were 0.22 ± 0.13 pg of Os. The $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of the blank was difficult to characterize because of the low quantities and the potential ^{187}Re interferences. Generally, blanks with low mass 233 contributions display $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios lower than 0.2, indicating an unradiogenic ratio for our Os blanks. Because our blank isotopic ratio is not well constrained, we did not correct sample $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ for the procedural blank contribution. Nevertheless the Os blank contribution represents less than 3% in the worst case, and is usually less than 1%.

Re concentrations were calculated from $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ measurements on the Elan 6000 ICP-MS of the SARM of CRPG. Re standards have a mean of $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1.7008 \pm 0.011$ (2σ , $n=71$). Standard values varied from day to day but remained fairly constant during a single session. The $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re}$ ratio used for the isotope dilution calculations were thus calculated with the day's average standard ratio normalised to $^{187}\text{Re}/^{185}\text{Re} = 1.6738$. Total Re procedural blanks were 0.5-5 pg. Owing to the blank variability, Re concentrations are not corrected for the blank contribution. Nevertheless the listed errors include a blank concentration error of 5 pg.

4. Sample description

As noted above, two types of bank sediments, sandy and clayey, were collected from most of the sampling locations. Optical (binocular, MEB, laser-granulometry), chemical (ICP-MS, EDX) and bibliographical (Datta, and Subramanian, 1997) characterisation of the sediments was performed. Sandy sediments present a coarse granulometry (generally up to 90 % of grains have a $\text{Ø} > 70\mu\text{m}$), while clayey sediments display a more variable grain size distribution including silts, clays and sands. All sediments are mineralogically (Datta and Subramanian, 1997) and chemically dominated by quartz (SiO_2 ~80% for sandy sediments and generally <65% for clayey sediments). In addition to quartz, coarse sediments are essentially composed of, in decreasing abundance, feldspar, undifferentiated clays, and carbonates (mainly dolomite) while clayey sediments are dominated by a mixture of smectite, kaolinite, illite, and montmorillonite, with minor feldspar and carbonate (Datta and Subramanian, 1997). In most cases the carbonate proportion is less than 5% (Datta, and Subramanian, 1997) but carbonates can be more abundant in sediments of smaller Himalayan catchments. Generally, a gradual decrease of the carbonate fraction is observed from the Himalayan mountains to the estuary.

5. Results

5.1 Ganges floodplain

Os isotopic compositions and Re and Os concentrations of sediments from the Ganges floodplain are reported in Table VII-1. Fine grained sediments (clayey and silty) display a mean Os concentration of 28 ppt and a typical Re content of around 120 ppt (Os and Re concentrations range from 13.1 to 47 ppt and from 22 to 327 ppt respectively). Sandy sediments have significantly lower concentrations with a mean Os content of 8.8 ppt (range of 5.1 to 16.3 ppt) and an average Re concentration of 57 ppt (range of 14 to 360 ppt). The mean $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios of both coarse and fine sediments are around 2.4. The similarity of isotopic signature between sandy and clayey-silty sediments is also evident from comparison of results from the two types of sediments collected at the same location (Table VII-1).

Table VII-1:
Os isotopic compositions and Os, Re contents of bank sediments from the Ganges and its main tributaries.

Sample	Location	Type	Al ₂ O ₃ /SiO ₂ wt/wt	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	[Os] ppt	[Re] ppt	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁸ Os	[Os] _{non radio} ppt
Yamuna basin								
BR 347	Allahabad Ghat	Silty	0.15	0.97	39.3	163.13	22.21	35.3
BR 348	Allahabad Ghat	Sandy	0.08	0.81	13.4	20.63	8.11	12.2
Ghaghara basin								
BR 355	Ayodia	Sandy	0.09	3.05	5.2	23.21	29.45	3.8
BR 356	Ayodia	Clayey	0.26	2.75	34.5	169.46	31.74	25.7
BR 371	Dohrighat	Sandy	0.10	3.00	7.7	359.97	311.38	5.6
BR 372	Dohrighat	Clayey	0.21	2.98	26.7	22.74	5.64	19.4
BR 364	Gorakhpur (Rapti)	Clayey	0.18	1.91	33.5	98.39	17.46	27.1
BR 365	Gorakhpur (Rapti)	Sandy	0.06	2.52	6.4	14.41	14.33	4.8
BR 343	Revelganj	Sandy	0.12	2.82	9.6	38.00	25.87	7.1
BR 344	Revelganj	Clayey	0.23	2.67	32.5	153.31	30.31	24.3
Gomti basin								
BR 378	At the junction of Ganges	Sandy	0.10	2.34	6.0	19.82	20.68	4.6
Narayani-Gandak basin								
BR 335	Barauli	Clayey	0.19	3.69	23.6	326.94	97.58	16.1
BR 336	Barauli	Sandy	0.14	3.21	11.3	60.71	36.36	8.0
BR 310	Hajipur	Sandy	0.13	3.20	10.4	54.28	35.24	7.4
Kosi basin								
PB 65	station hydro RG	S. L. (Silty)	0.25	2.60	24.2	138.30	36.46	18.2
PB 66	station hydro RG	S. L. (Silty)	0.26	2.60	22.7	139.80	39.20	17.2
PB 67	station hydro RG	S. L. (Silty)	0.28	2.41	25.3	128.96	31.88	19.5
PB 68	station hydro RG	S. L. (Silty)	0.27	2.49	23.2	139.54	37.93	17.7
BR 330	Dumarighat	Sandy	0.13	2.71	5.1	16.02	20.30	3.8
BR 331	Dumarighat	Clayey	0.27	3.40	24.7	130.21	36.22	17.3
Ganga basin								
BR 351	Allahabad	Clayey	0.25	2.08	34.6	109.96	19.20	27.5
BR 352	Allahabad	Sandy	0.12	1.81	8.1	25.57	18.54	6.6
BR 382	Varanasi Ghat	Sandy	0.08	1.57	6.7	24.97	21.40	5.6
BR 383	Varanasi Ghat	Clayey	0.25	1.34	37.8	104.62	15.46	32.5
BR 306	Patna Ghat	Sandy	0.09	1.98	6.1	32.87	32.51	4.9
BR 314	Barauni	Clayey	0.24	2.01	47.0	157.52	20.14	37.6
BR 315	Barauni	Sandy	0.11	2.13	8.6	30.62	21.67	6.8
BR 317	Barauni	Sandy	0.15	2.24	16.3	75.55	28.58	12.7
BR 322	Rajmahal	Clayey	0.22	2.50	27.4	112.09	25.80	20.9
BR 324	Rajmahal	Sandy	0.15	2.29	10.6	71.46	41.51	8.3
BR 325	Rajmahal	Clayey	0.27	2.26	35.6	144.25	24.94	27.8
BR 419	Harding bridge	Silty	0.16	2.24	13.1	42.61	19.98	10.3
BR 420	Harding bridge	Silty	0.22	2.52	24.5	118.75	30.61	18.7
BR 421	Harding bridge	Silty	0.18	2.34	17.6	80.20	28.36	13.6
BR 422	Harding bridge	Silty	0.18	2.43	17.1	67.63	24.79	13.1

The isotopic signature displayed by the Ganges and most of its tributaries is significantly more radiogenic than estimates of typical continental crust ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ comprised between 1.3 and 1.6 depending on the age of crustal extraction, Esser and Turekian, 1993 ; Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001). These results are in accord with previous measurements of both sediments and dissolved load which show that the Ganges is one of the most radiogenic rivers of the world (Levasseur et al., 1999, Pierson-Wickmann et al., 2000, Chakrapani et al., 2002). However, our data show that significant isotopic variations can occur between Himalayan tributaries and along the length of the Ganges. Generally rivers which possess significant drainage areas in the Himalayas display radiogenic signatures, as shown by the Ghaghara, Gandak and Kosi sediments which have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios between 1.91 and 3.69. This radiogenic signature is caused largely by the contribution of radiogenic black shales and impure marbles located in the lesser Himalaya (figure VII-1, Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002). On the other hand, despite having a significant Himalayan drainage area ($\sim 9760 \text{ km}^2$, Galy, 1999) the Yamuna river displays Os isotopic signatures ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ between 0.80 and 0.97) in both clayey and sandy sediments that are much less radiogenic than those of the other tributaries and typical continental crust (Esser and Turekian, 1993 ; Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001). Sediments collected along the Ganges main stream also display variable isotopic signatures, with $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ranging from 1.34 to 2.52.

5.2 Depth profiles:

Os and Re contents as well as Os isotopic results obtained for Ganges, Brahmaputra and Narayani depth profiles are reported in Table VII-2. For all profiles the suspended loads have higher Os and Re contents than the associated bed loads. A decrease of Re and Os contents with water depth is systematically observed for all profiles (Figure VII-2 and supplementary online data), excluding sample BR 517 which presents an anomalous total Os content due to its extremely radiogenic isotopic ratio. The Narayani and Ganges depth profiles are characterised by Os contents between 20 and 40 ppt for the suspended load and below 10 ppt for the bed loads (bed loads are available only for the Ganges profiles). The Brahmaputra profile displays the most concentrated samples with an average Os content of ~ 66 ppt for the suspended loads, and also the steepest concentration profile with a decrease of osmium content from 100 ppt for the surface suspended matter to ~ 11 ppt for the bed load. The Os isotopic ratios vary markedly between profiles, reflecting the different influence of each catchment considered. The Narayani samples display the most radiogenic $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ signatures with ratios ranging between 3.68 and 3.93. Ganges profiles show isotopic signatures in accordance with those of nearby bank sediments (Table VII-1) except for the samples BR 418 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.47$) and BR 517 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 16.58$) which have significantly less and much more radiogenic compositions, respectively. The isotopic ratios recorded in the Brahmaputra profile, ranging from 0.44 to 1.22, are in

agreement with the Brahmaputra bank sediments and suspended load samples documented by Singh et al. (2003). The evolution of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with depth in each profile is less pronounced than the Os and Re content variations. The Narayani displays a fairly constant isotopic ratio with depth, while the Ganges (profile collected during the monsoon 2004) and the Brahmaputra display, respectively, mildly decreasing and increasing $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios with depth.

Table VII-2 :
Os isotopic compositions and Os, Re contents of suspended matter from the Narayani, Ganges and Brahmaputra rivers

Sample	Location	Saison	Type	Depth	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os]	[Re]	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$[\text{Os}]_{\text{non radio}}$
				m	wt/wt %		ppt	ppt		ppt
Narayani										
PB 58	Narayanghat	Monsoon 2005	S. L.	0	0.23	3.93	38.4	482.6	90.72	25.6
PB 57	Narayanghat	Monsoon 2005	S. L.	2	0.20	3.68	31.9	352.1	77.98	21.7
PB 56	Narayanghat	Monsoon 2005	S. L.	4	0.18	3.36	29.6	365.5	84.70	27.2
PB 55	Narayanghat	Monsoon 2005	S. L.	6	0.17	3.77	24.8	281.0	80.66	16.8
PB 54	Narayanghat	Monsoon 2005	S. L.	8	0.16	3.82	23.2	273.7	84.22	15.6
Ganges										
Harding										
BR 415	bridge	Monsoon 2004	S. L.	0	0.32	2.48	33.1	123.09	23.47	25.2
Harding										
BR 414	bridge	Monsoon 2004	S. L.	2	0.28	2.41	29.9	106.08	22.17	23.0
Harding										
BR 413	bridge	Monsoon 2004	S. L.	4	0.25	2.11	29.4	102.59	21.20	23.3
Harding										
BR 412	bridge	Monsoon 2004	S. L.	6,5	0.24	1.99	30.0	85.85	17.15	24.1
Harding										
BR 411	bridge	Monsoon 2004	S. L.	9	0.18	2.04	21.0	61.27	13.43	16.8
Harding										
BR 418	bridge	Monsoon 2004	B. L.	10	0.11	1.47	10.5	32.21	17.34	8.9
Harding										
BR 519	bridge	Monsoon 2005	S. L.	0	0.35	1.95	41.3	608.24	87.85	33.3
Harding										
BR 517	bridge	Monsoon 2005	S. L.	9,8	0.24	16.51	69.5	100.89	21.95	22.1
Harding										
BR 520	bridge	Monsoon 2005	B. L.	10	0.14	2.19	12.7	47.80	23.03	10.0
Harding										
BR 516	bridge	Monsoon 2005	B. L.	11	0.11	2.54	6.0	33.20	35.26	4.5
Brahmaputra basin										
BR 457	Sirajganj	Monsoon 2004	S. L.	0	0.30	0.73	100.6	454.64	23.50	93.0
BR 456	Sirajganj	Monsoon 2004	S. L.	3	0.24	0.75	62.3	274.59	22.97	57.5
BR 455	Sirajganj	Monsoon 2004	S. L.	6	0.25	0.76	68.5	311.69	23.74	63.1
BR 454	Sirajganj	Monsoon 2004	S. L.	9	0.19	0.44	71.6	134.43	9.43	68.6
BR 460	Sirajganj	Monsoon 2004	B. L.	10	0.14	1.18	11.4			10.0
BR 451	Sirajganj	Monsoon 2004	B. L.		0.34	0.98	35.7	133.18	19.97	32.1
BR 453	Sirajganj	Monsoon 2004	B. L.		0.18	1.22	16.7	94.94	45.70	14.6

5.3 Tidal rivers

In order to examine the behaviour of osmium in the fresh/salt water mixing area, 14 bank sediments and suspended loads of two rivers under tidal influence (the lower Meghna and the Pussur) were analyzed. The Pussur is located towards the eastern side of the great mangrove forest and represents a major distributary of the Ganges to the sea. The Os concentrations of the sediments from the Pussur river range between 24.3 and 61.1 ppt, while their $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios vary from 0.96 to 2.02. Excluding the two extreme values the isotopic compositions are clustered around a mean $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of $\sim 1.76 \pm 0.2$. This value appears significantly less radiogenic than the mean isotopic signature reported in the Ganges after the influx of its principal tributaries (samples from Rajmahal and Harding Bridge, Tables VII-1 and VII-2).

The lower Meghna corresponds to the main discharge area of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system. The Os contents of the lower Meghna sediments vary from 10 to 57 ppt. Their isotopic ratios range from 0.82 to 1.37, and are thus comprised between those of the Ganges and the Brahmaputra sediments.

Table VII-3 :

Os, Nd and Sr isotopic compositions and Os, Re contents, of samples from the Pussur and Lower Meghna rivers (Tidal influenced).

Sample	Location	Type	depth	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] ppt	[Re] ppt	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	[Os] _{non radio} ppt	εNd	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Lower Meghna											
BR 441	Bhola	S. L.	0	0,33	1,37	57,3	215,38	21,04	49,2	-15,80 (±0,50)	0,74130
BR 444	Bhola	S. L.	2	0,29	0,97	59,1	256,87	23,26	53,1	n.a.	n.a.
BR 442	Bhola	S. L.	4	0,28	1,15	41,0	260,18	34,63	36,1	n.a.	n.a.
BR 440	Bhola	S. L.	6	0,22	1,32	28,9	123,19	23,70	25,0	-15,94	0,73762
BR 445	Bhola	S. L.	10	0,22	1,37	29,3	319,30	61,14	25,1	n.a.	n.a.
BR 446	Bhola	B. L.		0,13	0,82	10,6	33,19	16,48	9,7	-13,69 (±0,50)	0,72412
Pussur											
BR 427		B. L.		0,24	2,02	27,2	103,49	22,84	21,8	n.a.	n.a.
BR 429		Silty		0,23	1,81	30,9	118,50	22,52	25,3	n.a.	n.a.
BR 435		B. L.		0,19	1,76	24,3	98,66	23,78	20,0	n.a.	n.a.
BR 434		B. L.		0,27	1,82	29,7			24,2	n.a.	n.a.
BR 426		B. L.		0,22	1,86	27,4	126,16	27,27	22,2	n.a.	n.a.
BR 428		S. L.		0,29	0,96	61,1	126,79	11,10	54,9	-18,02 (±0,50)	0,76331
BR 431		S. L.	14	0,32	1,54	45,0			37,9	-17,40 (±0,50)	n.a.
BR 432		S. L.	5	0,29	1,78	37,3	124,18	19,50	30,6	-17,81 (±0,50)	0,76761

6. Discussion

6.1 Depth profiles and mineralogical effects

6.1.1 Osmium and rhenium contents

In all of the profiles, the Re and Os concentrations decrease with depth (Fig. VII-2 b and c). This decrease is correlated with an increase in average sediment grain size and a decrease in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio (Fig. VII-2 a and b and Fig. VII-3). Our results from the Ganges flood plain are in qualitative agreement with previous results obtained in the Himalayan catchment, which show negative correlations between Os and Re concentrations and SiO_2 contents (Pierson-Wickmann et al., 2000). Therefore, it appears that the Os and Re contents are controlled by a mineralogical sorting process. The decrease of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio with depth in all profiles indicates a decrease in the proportion of clay minerals relative to more massive phases such as quartz or feldspar (Datta and Subramanian, 1997). The osmium and rhenium appear concentrated in the finer granulometry rather than in the coarse-grained bedload. The bedload is essentially composed of quartz, which is probably an Os and Re free mineral. Because of its low weatherability, quartz forms coarse grains that are difficult to transport and are thus concentrated towards the bottom of the depth profiles.

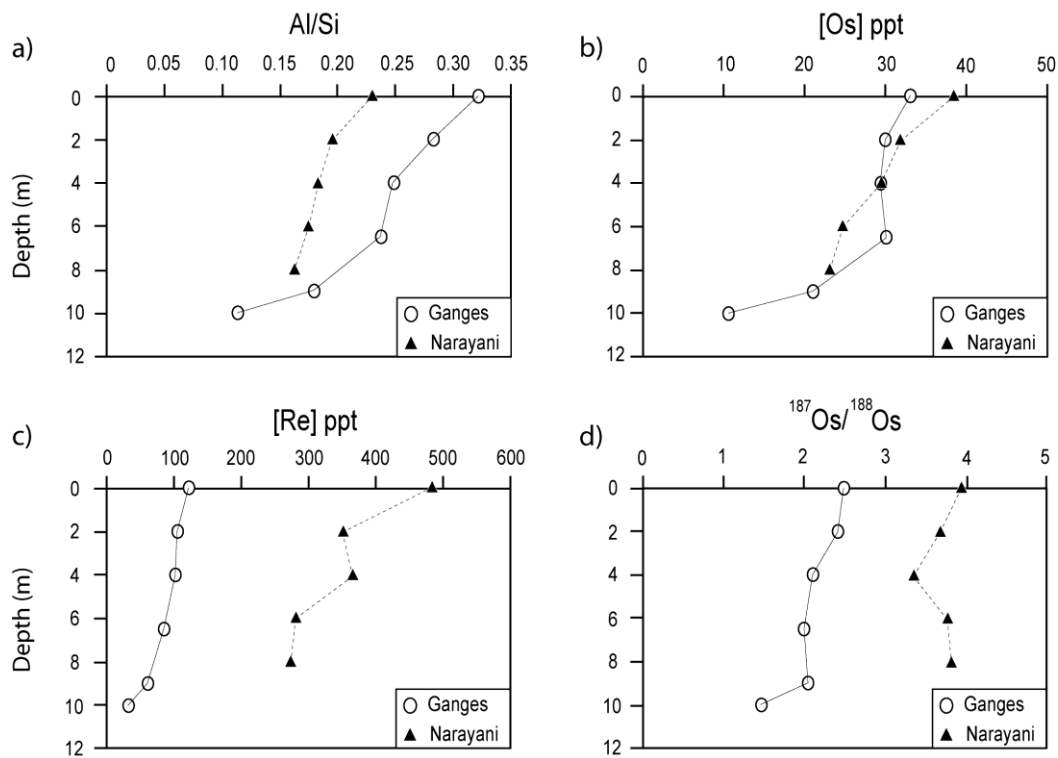


Figure VII-2:

Depths profiles of suspended matter of the Narayani and Ganges rivers.

- Variation of the Al/Si (oxide wt%) ratio with depth.
- b) and c) Os and Re concentrations as a function of sampling depth.
- d) Evolution of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with sampling depth

6.1.2. Os isotopic compositions

The average Os isotopic compositions of the depth profiles differ strongly between the three profile localities, reflecting marked differences between the source rock lithologies of the corresponding basins. Thus, samples from the Brahmaputra and the Ganges display contrasting $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios, averaging 0.75 and 2.21 respectively. These values are in accord with previous osmium isotopic studies of sediments from the Ganges-Brahmaputra flood plain (Pierson-Wickmann et al., 2000; Singh et al., 2003). Pierson-Wickmann et al. (2000), explained the unusual radiogenic signature of the Ganges sediments by contributions of black shales and impure marbles from the Lesser Himalaya unit. Conversely, Singh et al. (2003) attributed the rather unradiogenic Os compositions of Brahmaputra sediments to the contributions of ultrabasic rocks.

This source rock difference may also partially determine how transport processes affect the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio distribution in the depth profiles. The Brahmaputra profile shows an increase of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with water depth, while the Ganges samples display an inverse tendency (for the profile collected during the 2004 monsoon, figure VII-2d). The shape of the Brahmaputra profile could be explained by a larger ultrabasic contribution to the uppermost suspended matter. Ultrabasic rocks are characterized by high osmium contents and low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. They contain no quartz and are more easily altered than most typical continental crust materials. Therefore, during transport the proportion of material derived from ultrabasic rock at the top of the river could be greater than at the bottom, leading to high osmium concentrations and unradiogenic isotopic ratios in the suspended sediments collected at the water surface. This may explain why the Brahmaputra profile has unradiogenic values of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (from 0.73 to 0.76) and high Os contents (from 62.3 to 100.6 ppt) at the top of the profile while the bedloads are characterised by isotopic signatures close to the continental crust estimate ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ between 0.98 and 1.22).

Mineralogical sorting during transport might paradoxically have the opposite effect on the variation with depth of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in sediments from the Ganges profile. The radiogenic component of Ganges sediments is probably due mainly to the contribution of LH black shales. However most Ganges sediments (around 80%, France-Lanord et al., 1993) are derived from the HHC series, which have much less radiogenic compositions and lower Os concentrations (Pierson-Wickmann et al., 2000). During the mechanical weathering of these sources, the black shales should produce essentially fine grained sediments while the HHC formation, composed of massive crystalline rocks, is probably the dominant source of the bedloads. The variations of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio recorded by the 2004 Ganges profile are in agreement with these observations. The top of the profile is characterised by elevated $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios while the bedload is significantly less radiogenic and closer to the HHC signature (Pierson-Wickmann et al., 2000). Thus mineralogical sorting may result in some sorting by source. It should be noted, however, that most of the apparent decrease in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ with depth in the Ganges 2004 profile is caused by the bedload signature (figure VII-2c). The effect of

mineralogical, and thus source sorting, within the water column itself is limited and appears to have only a very small effect on Os isotopic compositions. The decreasing tendency of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with depth in the Ganges 2004 profile is not confirmed in the profile collected during the monsoon of 2005 at the same locality, which displays a bedload signature significantly more radiogenic than that of the suspended sediments. The 2005 profile is quite incomplete, consisting essentially of a surface sample and three samples collected near the bottom of the river, so it is difficult to draw too many conclusions. However, the unusually radiogenic character of sample BR 517 (16.5) indicates that random contributions of exceptional lithologies may increase the variability of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of Ganges flood plain sediments.

In contrast with the Brahmaputra and the Ganges 2004 profiles, the Narayani profile does not display a systematic variation of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio with depth. This apparent homogeneity is accentuated by the absence of a bedload sample in the Narayani profile. The lack of isotopic variation is caused by the location of the Narayani river (at the end of the Himalayan chain, Fig. VII-1) and its turbulent flow style, which limits the mineralogical sorting effect. This is seen in the Al/Si variation with depth, which is much smaller for the Narayani than for the Ganges river (Fig. VII-2a).

6.1.3. Nugget effect

While Os concentrations generally decrease with depth in all of the profiles, this decrease is not always smooth. Excursions towards higher non-radiogenic Os contents are generally accompanied by low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios relative to those of the neighboring samples (e.g. PB 56, BR 454, Table VII-2) but samples with unexpectedly high total osmium contents, coupled with highly radiogenic isotopic signatures are also found (e.g. BR 517, Table VII-2). Unlike the Os contents of most profile samples, the anomalous concentrations do not reflect changes in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio (Fig. VII-3) and thus are unlikely to be related to variations in major phase proportions. Instead, it seems likely that they reflect the presence of nuggets of osmium rich phases. The slightly high Os contents and low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of samples PB 56 and BR 454 could be explained by the presence of less than 1% of peridotite debris, since this lithology typically has Os concentrations of about 3 ppb and very unradiogenic

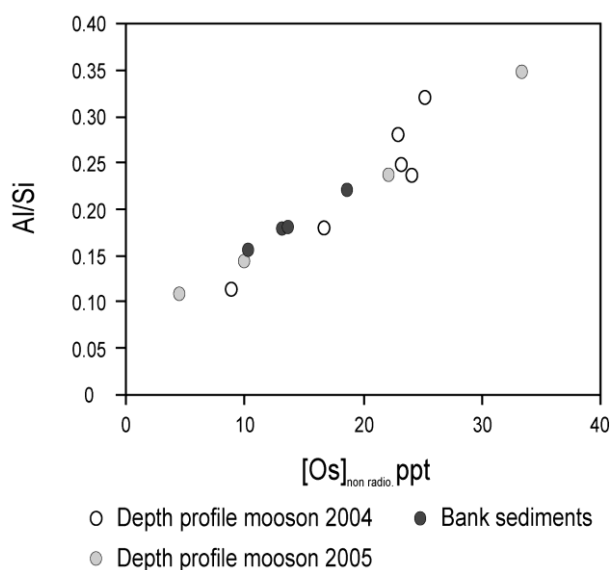


Figure VII-3:

Non-radiogenic Os contents vs. Al/Si ratio (wt % of oxides) for Ganges bank sediments and suspended matter

compositions. Grains of iridosmine, a mantle-derived phase containing Os as a major element, have been reported from the Brahmaputra catchment (Mallet, 1882). As previously noted (Pierson-Wickmann et al., 2000; Singh et al., 2003), the presence of a single tiny grain (<5 µm in diameter) of this material could greatly increase the Os content and decrease the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of a sediment sample. The anomaly displays by the sample BR 517 appears uncommon presenting an isotopic ratio of 16.51. This high radiogenic signature was not documented to date in Ganges sediments. The link between the high radiogenic isotopic signature of the Ganges sediments and the black shales contribution could suggest that nuggets of concentrated and radiogenic black shales could be transported in Ganges sediments.

6.2 Source tracing in the Ganges flood plain

6.2.1 Characterisation of the Os signature in Ganges tributaries

Because of the very wide range of Os compositions found in crustal rocks, Os isotopes potentially offer a powerful means of tracing the varying contributions of different sedimentary sources to the particulate matter carried to the ocean by rivers. The Ganges river offers an excellent opportunity to test this possibility, because of the exceptionally large variation of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ in its source regions. Generally, Himalayan tributaries are characterized by radiogenic isotopic ratios. However, some significant differences exist between the individual tributaries, reflecting the differential contributions from unradiogenic (TSS and HHC) and radiogenic (black shales and impure marbles from the LH) Himalayan lithologies (Pierson-Wickmann et al., 2000). Therefore, in order to quantify the sedimentary contribution of each tributary, it is first necessary to estimate the average Os signature of each river that contributes to the sedimentary discharge of the Ganges. As shown by the depth profile results, though strongly affecting Os concentrations, sedimentary sorting has only a limited effect on $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios. This result is supported by the equivalent isotopic signatures of sandy and clayey bank sediments collected at the same locality (Table VII-1). Therefore the mean $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the particulate loads of the Ganges and its tributaries can be evaluated by analyzing sediment samples, without excessive concern that these have been biased by sorting effects.. The Gandak river appears to be the most radiogenic tributary of the study with a mean $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio of 3.58 ± 0.28 (n=8, 1σ , including the results of the Narayani profile). This strongly radiogenic signature is probably caused by the large proportion of the LH unit, and near absence of the HHC, in its drainage basin, notably in the Kali Gandaki catchment. The upper Ganges, Ghaghara and Kosi sediments display average $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of 1.94, 2.83 and 2.70 respectively, which are notably less radiogenic than that of the Gandak, but still elevated relative to typical crustal values. In contrast, the Yamuna sediments display an unradiogenic signature, with an average $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of 0.89 before the confluence with the Ganges. This unradiogenic signature was previously documented by Chakrapani et al. 2002 at a similar location. These authors found a ratio of

2.48 for Yamuna sediments sampled at the outlet of the Himalayan chain, suggesting that the much less radiogenic composition sampled near the confluence reflects an important contribution from Deccan Trapp sediments carried by the southern Yamuna tributaries (Chambal, Sand, Betwa, Fig. 1).

To calculate their contribution to the Ganges detrital flux, we need to know not only the isotopic ratios but also the Os concentrations of each tributary. When the sediment data are plotted in a mixing diagram ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. $1/[\text{Os}]_{\text{unradio.}}$, Figure VII-4), the isotopic ratio of each tributary appears fairly constant, but the Os concentrations vary widely, because of dilution by quartz and other Os-poor phases.

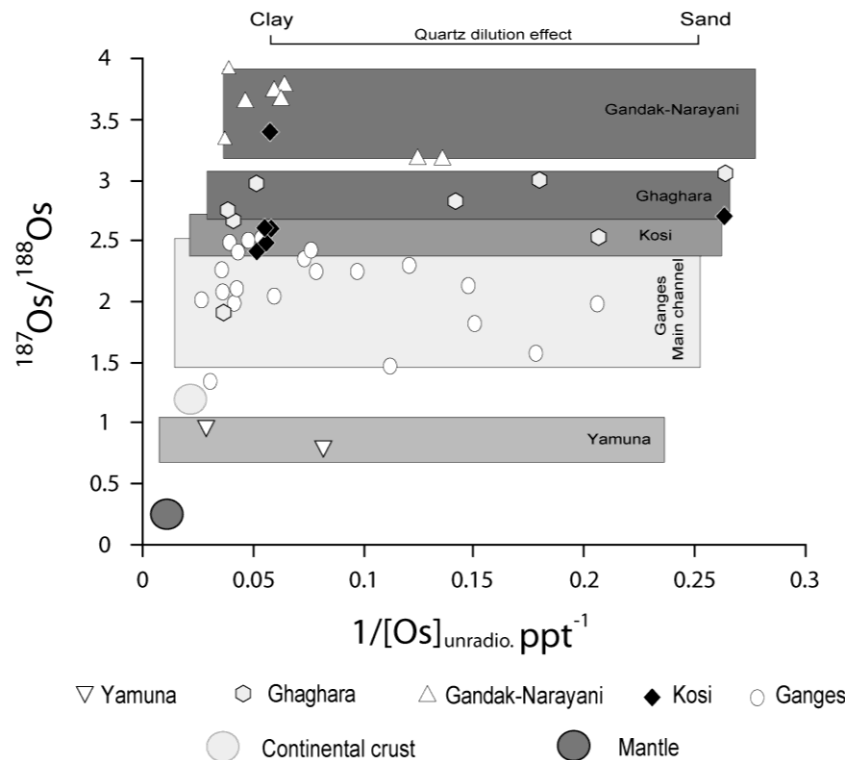


Figure VII-4:

$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio as a function of the inverse of osmium concentration (non radiogenic). Variably tinted gray rectangles define the fields of variation observed for each river.

Therefore, while the isotopic signature of each tributary is relatively easy to estimate, the large effect of mineralogical sorting during transport complicates estimation of the average Os concentration. We can get around this problem by considering the relationship between Os concentration and the Al_2O_3/SiO_2 ratio (Fig. VII-5). The Ganges, Ghaghara and the Gandak rivers plot along a single, fairly well-defined trend in this diagram. In contrast, the Yamuna and Kosi rivers appear to define trends that are respectively more and less concentrated in osmium. Assuming that all tributaries have sediment Al_2O_3/SiO_2 ratios we can calculate a correction factor (k) for the Os concentration of each river relative to the Ganges ($k = 2.45$ and 0.44 for the Yamuna and Kosi respectively).

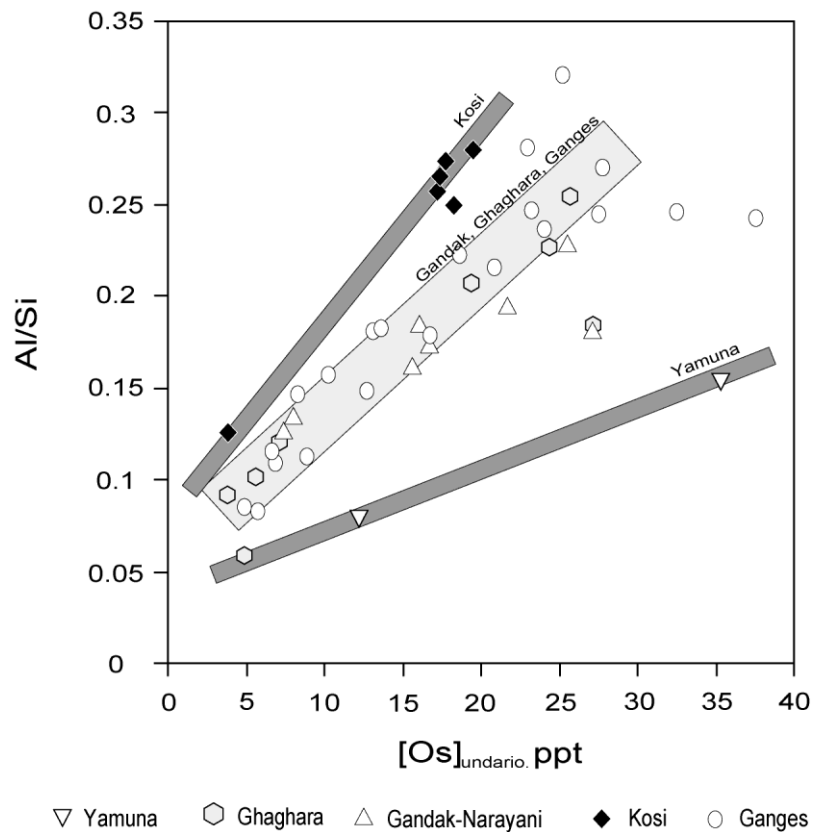


Figure VII-5:
Correlations between Al/Si ratio and Os content (non radiogenic) for rivers of the Ganges flood plain.

6.2.2 Relative sedimentary contributions estimated from osmium isotopes

The geographic distribution (Fig. VII-1) of our samples and the characterisation of the mean osmium composition of each main tributary allows us to estimate the relative importance of the detrital contribution of each river flowing into the Ganges. Figure VII-6 presents the variation of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ along the length of the Ganges relative to the main tributaries. The increase in the isotopic ratio along the Ganges flow line reflects increasing Himalayan inputs. Travelling downstream, the osmium isotopic signature of Ganges sediments responds in a logical fashion to changes in the composition of the sediments input by the tributaries. Therefore, osmium isotopes appear to faithfully reflect changes in source rock lithology.

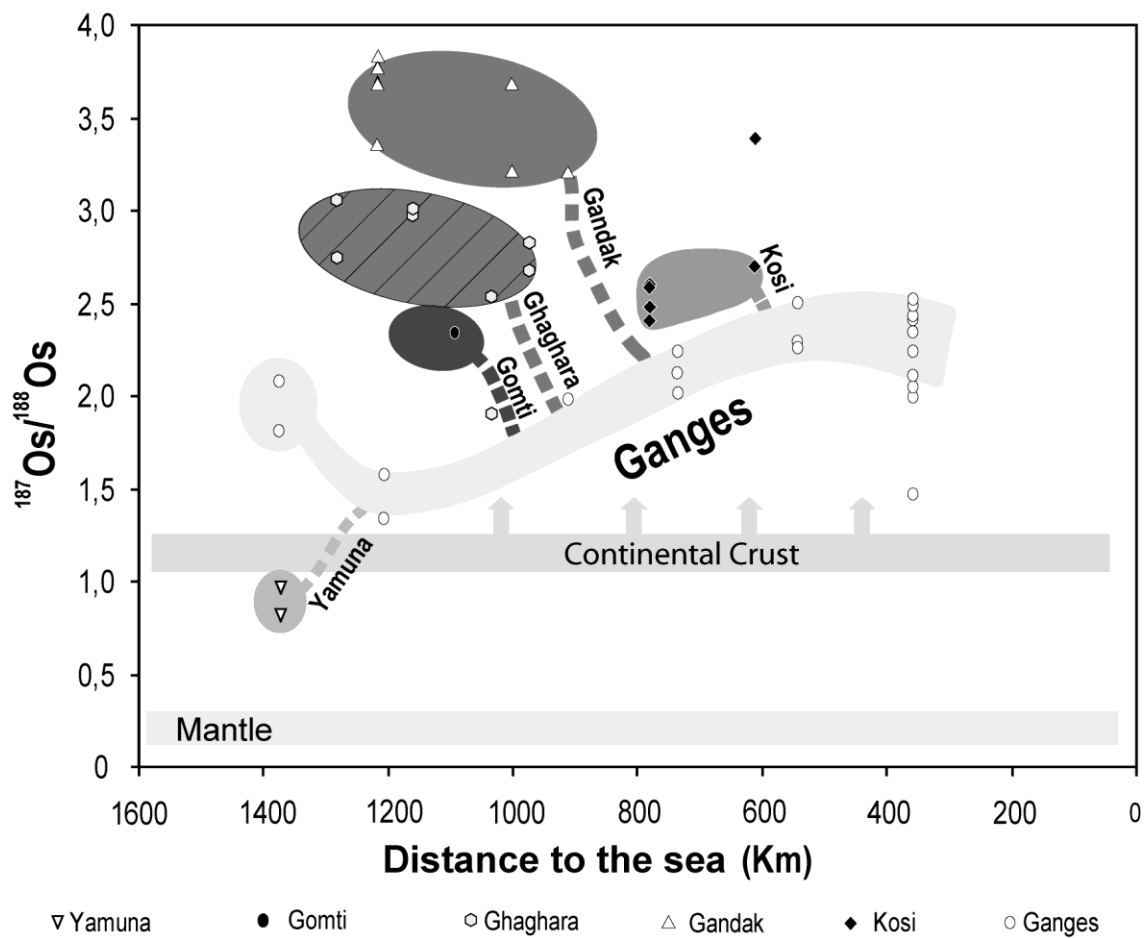


Figure VII-6: Variation of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio along the length of the Ganges as a function of distance to the sea. Gray zones represent variations of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio observed in Ganges and tributary sediments. Dotted zones indicate confluences between the Ganges and its tributaries.

We can use our data to estimate the relative contribution of each tributary to the sediment load of the Ganges. Starting at the confluence of the upper Ganges and the Yamuna, and moving downstream, we use the isotopic compositions of the Ganges river before and after each confluence to determine the proportion of sediments delivered by each tributary. We calculate results for two cases, one assuming equal Os concentrations in the Ganges and the tributaries, and the other using the weighting factors (k) discussed above. The calculation implicitly assumes that there is no preferential loss of ^{187}Os from the sediments during transport, unlike what has been suggested for *in situ* weathering of black shales (Peucker-Ehrenbrink and Hannigan, 2000). This assumption seems justified, as a first approximation, because of the agreement between the Os isotopic compositions of sediments (Pierson-Wickmann et al., 2000) and water samples (Levasseur et al., 1999) collected at the same locality. Our results (Table VII-4) suggest that the Kosi river provides the largest proportion of the sediments present in the Ganges at the most downstream sampling point (between 27 and 46 % depending whether the Os concentration correction factor is taken into account). Note that this proportion may be higher than the proportion of detrital matter delivered to the Ganges by the Kosi, as some of the material provided by rivers further upstream may be deposited in the floodplain before arriving at the Kosi confluence. Thus our limited knowledge about floodplain deposition, potential ^{187}Os loss during transport, and the Os concentrations of the tributaries adds substantial uncertainties that are currently difficult to constrain. Nevertheless, the large isotopic variation of osmium sources and the logical downstream trend displayed by the Ganges isotopic composition underscores the potential power of Os isotopes for tracing the sources of sediments to the Ganges, and by analogy, other major rivers.

Table VII-4 :
Proportion of sedimentary contribution from each of the main tributaries of the Ganges estimated from Os isotopic variations.

River	k	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Total contribution (%) ^a	Total contribution (%) ^b	Himalayan drainage area km ²
Upper Ganges	1	1.94	22	22	21699
Yamuna	2.45	0.89	19	8	9760
Ghaghara	1	2.83	25	19	57578
Gandak	1	3.64	6	5	31753
Kosi	0.44	2.70	27	46	51440

^a assuming equal Os concentrations in all rivers

^b using the k factor (see text) to correct for the different Os concentrations of the rivers

6.3 Does the Ganges provide an abnormal source of ^{187}Os to the ocean ?

6.3.1 Origin of the radiogenic signature of the Ganges

In 1992, Pegram et al. (1992) presented the first record of marine Os isotopic variations over the past 60 Ma. Their results showed that seawater osmium compositions, like those of strontium, have become increasingly radiogenic over the Cenozoic. As the increase in marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ over this time period is generally attributed to Himalayan orogenesis and erosion, it seemed reasonable to suggest the same process to explain the increase in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Furthermore, Pegram et al. (1992) noted the presence of black shales in the Himalayas, and proposed that weathering of these rocks might provide a particularly important source of radiogenic Os to the oceans. The radiogenic nature of Himalayan black shales, and of Ganges sediments in general, was confirmed by Pierson-Wickmann et al. (2000) and Singh et al. (1999). On the other hand, Levasseur et al. (1999) found that Ganges river water, though quite radiogenic, has very low Os concentrations. They thus concluded that Himalayan erosion has little influence on the Os marine budget. However, this issue remains unresolved, as it is possible that mechanisms other than direct river water outflow, such as subsurface flow or sediment desorption, could transfer Himalayan derived Os to the ocean.

To evaluate the possibility that Himalayan weathering could provide an exceptional source of radiogenic Os to the ocean, it is first necessary to determine whether the Himalayan source region is unusually rich in ^{187}Os . To do this, we have plotted the quantities of ^{187}Os present in sediments from the Brahmaputra, the Ganges and its major tributaries as a function of their $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios (Fig. VII-7). No correlation is observed. This lack of correlation is partly due to mineralogical sorting during transport but also indicates that variations in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ are not primarily caused by variations in ^{187}Os contents. This point is underscored by comparing the ^{187}Os contents of the Brahmaputra and Ganges sediments. Although the two rivers have strongly different isotopic signatures, the mean concentration of ^{187}Os carried by Brahmaputra sediment is quite similar to that carried by Ganges sediment. In other words, the data suggest that the high $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of Ganges sediments reflect a low mean non-radiogenic Os concentration rather than a high mean ^{187}Os content. All of the analyzed rivers display mean sediment ^{187}Os concentrations comparable to or lower than continental crust estimates. Thus, despite its radiogenic isotopic signature, the Ganges source region, considered globally, is not an exceptional source of ^{187}Os .

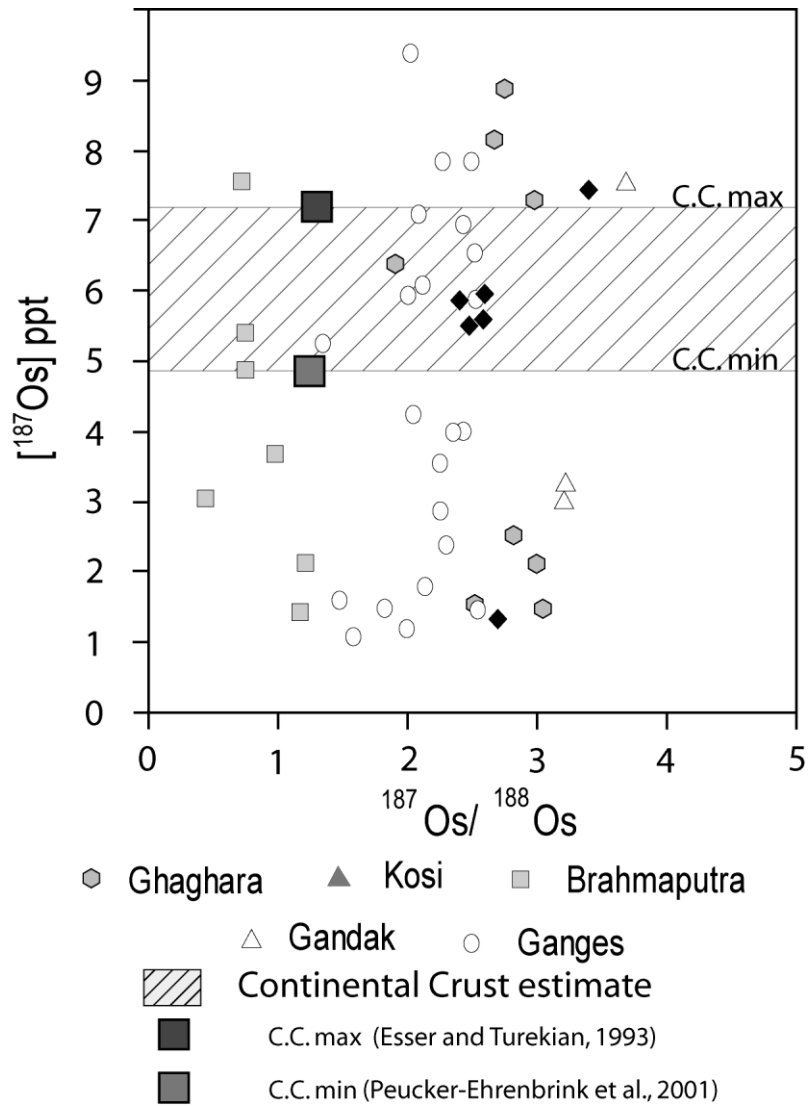


Figure VII-7:
 Relationship between ^{187}Os contents and Os isotopic ratios for sediments of the Ganges-Brahmaputra flood plain. The striped area corresponds to the mean ^{187}Os contents of the continental crust according to Esser and Turekian, 1993 and Peucker-Ehrenbrink et al., 2001.

The high isotopic ratio displayed by Ganges sediments could result from a minor contribution of highly radiogenic sources added to a dominant sediment component derived from units with unusually low Os concentrations. The systematically low Os content of Ganges sediments relative to that of typical continental crust (fig. VII-5), is in accord with this hypothesis. In the Himalayan context, our results imply that while the ^{187}Os is largely derived from rare radiogenic black shales and impure marbles (Pierson-Wickmann et al., 2000, 2002) most of the non-radiogenic Os is derived from another source characterized by low Os concentrations. France-Lanord et al. (1993) estimated that around 80% of Ganges sediments are derived from mechanical weathering of HHC units. Because of the disproportionate control of this unit on the sedimentary load, the HHC must have a large influence on the osmium composition recorded in the Ganges sediments. The HHC is composed primarily of massive crystalline lithologies (mainly gneiss and augen gneiss) with low osmium contents. (Pierson-Wickmann et al. (2000), report Os concentrations between 2 and 23 ppt for gneiss and orthogneiss of the FI formation). Thus a dominant HHC contribution can explain the low Os contents of Ganges sediments.

Therefore the osmium composition displayed by Ganges sediments can be explained by the mixture of three main sources. The first was previously identified by Pierson-Wickmann et al., (2000, 2002) and is composed of highly radiogenic osmium derived from the mechanical weathering of black shales and impure marbles from the Lesser Himalaya. The amount of Os derived from this source is probably quite limited due to the small distribution of these lithologies in the Himalaya. However, as noted above, the highly radiogenic nature of these rocks is probably responsible for the unusual isotopic signature displayed by Ganges sediments. The second source is characterized by a low osmium content and an isotopic ratio probably close to the continental crust estimate. This source dominates the Ganges sediments (France-Lanord et al., 1993), and is derived from the mechanical weathering of the HHC unit. The third source is derived from the Deccan traps and is characterized by high Os contents and an unradiogenic signature, in accordance with our results from the Yamuna river.

6.3.2 Potential release of osmium from sediments

Leachates of clayey and silty sediments from the Ghaghara and Ganges rivers display isotopic signatures significantly more radiogenic than the bulk analyses (Table VII-5). These results are in agreement with previous leaching experiments (Pegram et al., 1994). The radiogenic signatures of Ganges sediments are mostly derived from black shales of the Lesser Himalaya. Therefore, the fact that leached fractions have more radiogenic signatures than bulk sediments could indicate that osmium derived from chemical weathering of black shales is preferentially concentrated in the exchangeable fraction. This behaviour could be explained by the fact that during the chemical weathering of black

shales, the precipitation of amorphous iron oxides can occur on the surface of sediments and scavenge the osmium derived from black shales. Such phases, very rich in Os, have been observed on altered black shales (Pierson-Wickmann et al., 2002). Amorphous iron oxides can be observed optically on coarse sediments (notably on quartz), moreover during leaching the solutions develop a slight yellow tint, indicating the dissolution of amorphous iron oxide (some well crystallized magnetites are also present in Ganges and Brahmaputra sediments but these are only weakly attacked by the leaching solution). Despite being significantly more radiogenic than the bulk sediments, the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the leachates are still lower than those of the black shales. This indicates that osmium from other origins is also scavenged and/or that some equilibration with the dissolved load occurs during sedimentary transport. Assuming that the Os released during leaching indeed represents the exchangeable fraction, the osmium that could be liberated to the ocean represents at most 10 to 20 % of the total osmium carried by the sediments (table VII-5).

Table VII-5:
Comparison of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios and Os concentrations of acidic peroxide –leachable fractions of Ganges and Ghaghara sediments with the Os compositions obtained by the analyses of bulk sediments by the Carius tube method.

Sample	Bulk		exchangeable		
	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] ppt	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	[Os] ppt ^a	%
BR314	2,01	47	3,5	4,37	9
BR344	2,67	32,48	3,43	5,56	17
BR356	2,75	34,54	3,41	6,46	19
BR421	2,34	17,58	3,15	2,31	13

^a Leachable Os per gram of dry bulk sediment.

The behaviour of exchangeable osmium in the salt/fresh water mixing area can be investigated by comparing Ganges and tidal river sediments (figure VII-8 a-b). While the Ganges and nearly all of the tidal river sediments plot on the same trend in the plot of Os content vs. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio, which differs from the Brahmaputra trend, the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the Pussur and Lower Meghna river sediments are significantly lower than those of the Ganges. While the osmium isotopic signature of the Lower Meghna could be easily explained by a mixture between Ganges and Brahmaputra sediments (a significant contribution of Brahmaputra sediments is confirmed by Sr and Nd isotopes, tables 3), the difference observed between the Ganges and Pussur sediments remains more problematic since the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and ϵNd (table VII-3) signatures of Pussur sediments agree closely with those of the Ganges (Give range of typical Ganges values). Two possibilities can be envisioned. One is a simple mixture of a very small amount of material rich in unradiogenic Os, such as peridotite, with typical Ganges sediments. This could strongly modify the Os isotopic signature while having very little effect on the Sr and Nd compositions. For example, the addition of only 1% of ultramafic debris ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$

~0.13) containing 3200 ppt Os to typical Ganges sediments (~ 20 ppt Os, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ~2.3) would lower the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio to 0.96, equal to that of sample BR428. Much smaller contributions would be required for the other samples.

A second possible explanation of the low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the Pussur sediments might be interaction with the dissolved load, which can be considered as a mixture between seawater and Ganges river water. Several types of interaction are possible. Os might be simply absorbed by sediments in the tidal zone, as suggested by the results of Levasseur et al., 2000, which document a loss of 30 % of dissolved osmium in the Lena estuary. To test this possibility, we have plotted the amount of seawater Os that would have to be added to typical Ganges sediments to explain the observed Os isotopic compositions of the Pussur sediments (fig. VII-8b). While the isotopic composition of the Pussur is not known, use of a seawater composition produces minimum estimates of the amount of adsorbed Os required. Between 10 and 30 ppt of seawater Os would be needed to explain the the Pussur sediment compositions. This seems unrealistic, as it would imply a strong enrichment in osmium contents relative to those of Ganges sediments, which is not observed (fig. VII-8a). Alternatively, we consider the possibility that the Pussur sediments have lost the fraction of their Os that is both exchangeable and radiogenic, documented by the leaching studies. In the most extreme case (Table 5), ~20 % of the osmium is exchangeable, with an isotopic composition of 3.5. Total loss of this Os from typical Ganges sediments ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ =2.3 and Os content = 20 ppt) would lead to an Os concentration of 16 ppt and a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ composition of 2. This also does not seem to be an acceptable scenario, since it would imply a decrease of osmium content that is not observed, and because it does not sufficiently decrease the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. It also seems chemically unrealistic, as there is no obvious mechanism to explain the dissolution of iron oxides implied by this hypothesis. Finally, we could consider that the Os in the leachable sediment fraction is not lost but rather exchanged with dissolved Os in the tidal zone. This behaviour could produce a significant decrease of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio without affecting the Os concentrations. Nevertheless, while this seems an acceptable mechanism for most of the Pussur samples, it cannot explain the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio (0.96) of sample BR 428, which is lower than the seawater value. The Os composition of at least this sample is better explained by the addition of peridotite detritus as discussed above.

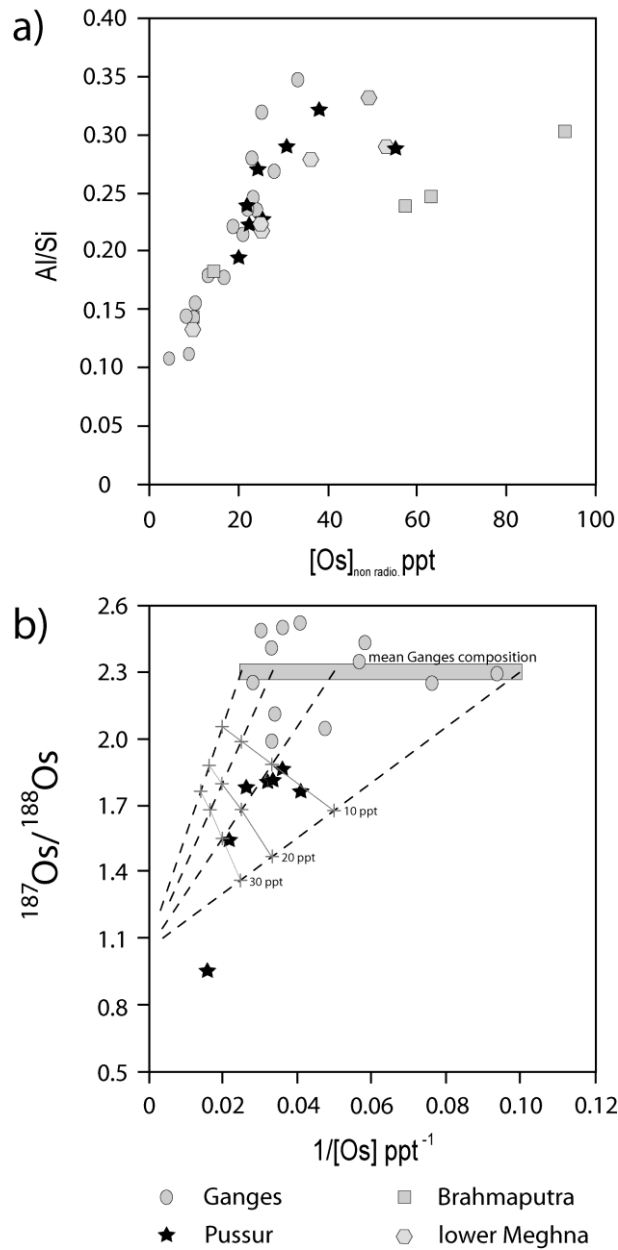


Figure VII-8:

- a) Al/Si ratio vs. Os content correlations of Ganges and Brahmaputra sediments compared with tidal river samples.
- b) Os isotope mixing diagram comparing the isotopic signatures of the Ganges and Pussur sediments. Dashed lines correspond to addition of seawater Os to Ganges samples which have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ of ~ 2.3 and Os contents of 10, 20, 30 and 40 ppt. Gray lines indicate an addition of 10, 20 and 30 ppt of marine Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.05$, Os content 10 pg/kg).

7. Summary and Conclusion

This study of sediments in the Ganges-Brahmaputra flood plain has allowed us to evaluate the utility of Os isotopic composition as a source tracer, and to examine whether Himalayan sediments might provide an important source of radiogenic Os to the ocean. By analyzing depth profiles of suspended matter in rivers of the Ganges-Brahmaputra flood plain, we document the behaviour of osmium and rhenium during sedimentary transport. Results from depth profiles of the Narayani, Ganges and Brahmaputra rivers show that both osmium and rhenium contents are dramatically affected by mineralogical sorting, notably by the quartz dilution effect. The effect of mineralogical sorting on Os isotopic ratios is much more subtle but a systematic link with sediment provenance could be suspected. Thus, in the Ganges profile, coarse sediments derived primarily from the High Himalayan Complex have somewhat less radiogenic compositions than finer grained sediments. However, the slight isotopic variations displayed in depth profiles are not observed in bank sediments collected along the length of the Ganges. Coarse and fine-grained sediments collected from the same locality nearly always display the same $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios. This greatly facilitates the use of Os isotopes for source tracing. Os isotopic variations of Ganges sediments vary logically downstream, consistent with the successive contributions of its southern and Himalayan tributaries. Thus despite the fact that osmium is an ultra-trace element, it appears to be an excellent tracer of sedimentary provenance. An extended Os isotopic study of Ganges flood plain sediments could therefore provide important information about the specific locations and rates of Himalayan weathering and/or about sediment deposition in the plain.

Despite its highly radiogenic composition, it emerges that the Ganges sediments are not more concentrated in ^{187}Os than typical continental crust. This paradox could be explained by the conjunction of two factors. The first is the presence of a small amount of sediment derived from radiogenic black shales of the Lesser Himalaya complex. However, this factor alone cannot explain the Ganges Os composition. Another determining factor is that the sedimentary discharge of the Ganges is dominated by the HHC unit. This unit is composed primarily of Os-poor crystalline rocks, which serve to strongly dilute the Os derived from the LH black shales and other sources. As a result, the non-radiogenic Os contents of the Ganges sediments are low. In consequence, despite their high $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios, Ganges sediments do not represent an exceptional source of ^{187}Os to the ocean.

Finally, combining our results from leachates of Ganges and Ghagara sediments and from bulk analyses of sediments from tidal rivers (Pussur and Lower Meghna), we find that the low $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the tidal sediments, relative to those of the Ganges, cannot result simply from desorption of the radiogenic, exchangeable Os fraction. They also cannot result from extensive (~30%) scavenging of river Os at the river/ocean interface, as suggested by a previous study of the Lena estuary (Levasseur et al., 2000). We show that addition of dissolved osmium is not recorded in sediments of

the Ganges-Brahmaputra estuaries and this mechanism cannot explain the decrease of the isotopic ratio observed between the Ganges and the Pussur sediments. Instead, two hypothesis can be proposed. One is the purely detritic mixture of Ganges sediments with a very small proportion of unradiogenic, Os-rich material, such as ultramafic debris. In this case, our data provide no evidence for Os loss or gain at the river/ocean interface, suggesting that Os carried by sediments would have no effect on the seawater budget. The other possible explanation is exchange between dissolved Os and the leachable Os fraction of sediments at the saltwater/seawater transition. This latter mechanism could constitute both a source and a sink of seawater osmium and could significantly influence the osmium marine budget. More work is needed to distinguish between these possibilities. However, our results demonstrate that a systematic 30 % decrease of the osmium river flux to the ocean due to potential scavenging of osmium in estuaries is probably not justified.

8. References

- Birck, J. L., Roy Barman, M. & Capmas, F., 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*, 21(1), 19-27.
- Chakrapani, G. J., Gaillardet, J., Dupre, B. & Allegre, C. J., 2002. Osmium isotopic compositions in Ganga river sediments. *Current Science*, 83(10), 1253-1255.
- Creaser, R. A., Papanastassiou, D. A. & Wasserburg, G. J., 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(1), 397-401.
- Datta, D. K. and Subramanian, V., 1997. Texture and mineralogy of sediments from the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in the Bengal Basin, Bangladesh and their environmental implications. *Environmental Geology*, 30(3), 181-188.
- Esser, B. K. and Turekian, K. K., 1993. The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(13), 3093-3104.
- France-Lanord, C., Derry, L. & Michard, A., 1993. Evolution of the Himalaya since Miocene time: isotopic and sedimentological evidence from the Bengal Fan. *Himalayan tectonics*, 603-621.
- Galy, A., 1999. Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne, pp. 466, Nancy, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Mallet F. R., 1882. On iridosmine from the Nao-dihing River, Upper Assam, and on platinum from Chutia Nagpur. *Rec. Geol. Survey India* 15, 53-55.
- Meisel, T., Walker, R. J. & Morgan, J. W., 1996. The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature*, 383(6600), 517-520.
- Milliman, J.D. and Meade, R.H., 1983. World-wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology*, 91, 1-21.
- Nier, A. O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review*, 77, 789-793.
- Levasseur, S., Birck, J.-L. & Allegre, C. J., 1999. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters*, 174(1-2), 7-23.
- Levasseur, S., Rachold, V., Birck, J.-L. & Allegre, C. J., 2000. Osmium behavior in estuaries: the Lena River example. *Earth and Planetary Science Letters*, 177(3-4), 227-235.
- Pegram, W. J., Krishnaswami, S., Ravizza, G. E. & Turekian, K. K., 1992. The record of sea water $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ variation through the Cenozoic. *Earth & Planetary Science Letters*, 113(4), 569-576.
- Pegram, W. J., Esser, B. K., Krishnaswami, S. & Turekian, K. K., 1994. The isotopic composition of leachable osmium from river sediments. *Earth & Planetary Science Letters*, 128(3-4), 591-599.

Peucker-Ehrenbrink, B., Ravizza, G. & Hofmann, A. W., 1995. The marine $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ record of the past 80 million years. *Earth and Planetary Science Letters*, 130(1-4), 155-167.

Peucker-Ehrenbrink, B. and Jahn, B., 2001. Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2, 2001GC000172.

Peucker-Ehrenbrink, B. & Hannigan, R. E., 2000. Effects of black shale weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology*, 28(5), 475-478.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. & France-Lanord, C., 2000. The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales. *Earth and Planetary Science Letters*, 176(2), 203-218.

Pierson-Wickmann, A.-C., Reisberg, L. & France-Lanord, C., 2002. Impure marbles of the Lesser Himalaya: another source of continental radiogenic osmium. *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1-2), 203-214.

Ravizza, G.E. and J.C. Zachos, *Records of Cenozoic Ocean Chemistry*. in *Treatise on Geochemistry*, 2003: p. 551-581.

Reisberg, L. and Meisel, T., 2002. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques. *Geostandards Newsletter*, 26(3), 249-267.

Roy Barman, M., 1993. Mesure du rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ dans le manteau, Paris VII.

Singh, S. K., Trivedi, J. R. & Krishnaswami, S., 1999. Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya: Their chronology and role in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ evolution of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(16), 2381-2392.

Singh, S. K., Reisberg, L. and France-Lanord, C., 2003. Re-Os isotope systematics of sediments of the Brahmaputra River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21), 4101-4111.

Shirey, S. B. and Walker, R. J., 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, 67(13), 2136-2141.

Volkening, J., Walczyk, T. and G. Heumann, K., 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 105(2), 147-159.

8. L'osmium dissous des eaux souterraines de la plaine du Bengale

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article à soumettre à la revue "*Geochimica et Cosmochimica Acta*" sous le titre « Dissolved osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget»

Résumé en français

Nous reportons les concentrations et les signatures isotopiques mesurées au niveau de 40 échantillons d'eaux souterraines, provenant de la plaine du Bengale. Les eaux souterraines affichent des concentrations en osmium comprises entre 16.9 et 194.5 pg/kg. Comparativement aux données existantes sur les eaux de rivières et l'eau de mer, ces concentrations sont très élevées (de l'ordre de cinq à dix fois supérieures en moyenne). Les rapports isotopiques $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ montrent également de larges variations. Toutefois, une comparaison entre des aquifères respectivement dominées par des apports sédimentaires du Ganges et du Brahmapoutre, nous a permis de mettre en évidence que les rapports isotopiques affichés par les eaux sont associés aux signatures des sédiments constituant les aquifères.

Bien que des liens étroits entre l'osmium et les oxydes de fer soient souvent évoqués, nous n'observons pas de corrélation entre les concentrations en osmium et les concentrations en éléments sensibles aux changements de conditions redox, comme l'arsenic, le fer ou le manganèse. Cette absence de corrélation suggère que les phénomènes de précipitation/dissolution d'oxy-hydroxyde de fer et de manganèse, responsables des fortes concentrations en arsenic dans les eaux souterraines du Bengale, ne constituent pas un facteur déterminant dans le contrôle des concentrations en osmium. A contrario, l'osmium présente une corrélation avec certains éléments solubles comme le strontium, le manganèse et le calcium. Ceci suggère que les larges gammes de concentrations en osmium observées dans les aquifères du Bengale sont liées aux variations des interactions solide-solution.

Grâce à la combinaison d'une large base de données de teneurs en strontium, au niveau des eaux souterraines du Bengale, et de la co-variation observée entre les concentrations en osmium et en strontium, nous pouvons estimer une composition moyenne en osmium d'environ 70 pg/kg. En considérant les apports d'eaux souterraines à l'océan provenant de la plaine du Bengale (estimés par modélisation hydrogéologique), cette concentration apparaît trop basse pour constituer un apport significatif d'osmium radiogénique, pouvant expliquer l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin observée sur les 15 derniers millions d'années.

Toutefois, en considérant l'hypothèse selon laquelle les concentrations en osmium documentées dans les eaux souterraines de la plaine du Bengale sont typiques des aquifères mondiaux, il apparaît que le flux globale d'osmium en provenance des eaux souterraines pourrait atteindre 167 kg d'osmium par an. Ce flux est important puisqu'il représenterait le deuxième apport d'osmium dissous à l'océan après le flux des rivières. En effet, la prise en considération d'un tel flux d'osmium dans le budget actuel de l'osmium océanique impliquerait une diminution du temps de résidence de l'osmium dans l'océan de l'ordre de 30%.

1. Introduction	203
<hr/>	
2. Geologic setting	205
<hr/>	
2.1. Geographic and geomorphologic setting	205
2.2. Aquifer structure	207
2.3. Hydrogeology : The groundwater flux debate	207
3. Materials and methods	209
<hr/>	
3.1. Sample collection and sampling procedure	209
3.1.1. Sample distribution	209
3.1.2. Sampling procedure	209
3.2. Analytical methods	210
3.2.1 Physical parameters and major and trace elements	210
3.2.2. Isotopic measurement	210
4. Results	211
<hr/>	
4.1. Physical proprieties	211
4.2. Major and trace elements	211
4.3. Os and Sr isotopic results	216
5. Discussion	217
<hr/>	
5.1 Sources and Factors controlling groundwater chemistry	217
5.1.1. Rainwater influence	217
5.1.2. Solid-solution interaction and sedimentary sources	217
5.1.3. Iron oxide dissolution	218
5.2. Sources and behavior of osmium in Bengal groundwater	220
5.2.1. Significance of the Os isotopic signature	220
5.2.2. Control of Os content	221

5.3. Effect of Bengal osmium groundwater flux on the marine Os composition 223

5.4 Implications for the Os residence time in the ocean 225

6. Summary and Conclusions 227

7. References 229

Dissolved osmium in Bengal plain groundwater: Implications for the marine Os budget

M. Paul^{*(1)}, L. Reisberg⁽¹⁾, N. Vigier⁽¹⁾, Y. Zheng⁽²⁾, K. Matin Ahmed⁽³⁾, L.Charlet⁽⁴⁾

(1) CRPG-CNRS, UPR 2300, Vandoeuvre Lès Nancy France

(2) LDEO & Queens College, NY, USA

(3) Department of Geology, University of Dhaka, Dhaka 1000, Bangladesh

(4) LGIT-OSUG, UMR 5025, Univ. Grenoble, France

***Corresponding author. Tel.: +33-38359-4223;**

Fax: +31-38351-1798; E-mail: mpaul@crpg.cnrs-nancy.fr

PAUL Maxence

CRPG-CNRS

15 rue Notre-Dame des Pauvres 54501 Vandoeuvre Lès Nancy Cedex, France

Abstract

We report osmium concentrations and isotopic compositions of 40 groundwater samples from the Bengal plain. Groundwaters have high Os concentrations (16.9 to 191.5 pg/kg), about 5 to 10 times higher than those of most rivers or seawater. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ varies widely (from 0.96 to 2.79) and seems to be strongly linked to the isotopic signatures of the sediments constituting local aquifers. No correlation is observed between Os contents and those of iron or arsenic, suggesting that precipitation/dissolution of iron and manganese (oxi)-hydroxides is not the main factor controlling Os concentrations in Bengal groundwaters. In contrast, Os is correlated with soluble elements such as Sr, Mg, and Ca, suggesting that varying extents of solid-solution interaction explain the measured Os concentrations.

The covariation between Os and Sr allows us to estimate the mean Os content of Bengal groundwater (~ 70 pg/kg). This concentration is too low to allow Bengal groundwater to significantly influence the marine Os isotopic composition, assuming likely groundwater flux rates in the region. However, if Bengal groundwater Os concentrations are typical, the global Os groundwater flux would be expected to be around 167 kg/year, making it the second input of Os to the ocean after the river flux. Including this flux in the current Os marine budget would decrease the calculated residence time of Os in the ocean by about 33%.

1. Introduction

In recent years, osmium isotopes have been increasingly used to study processes occurring at the Earth's surface, and in particular, changes in erosion and weathering. This interest has been largely spurred by the determination of the marine Os isotope record over the Cenozoic (Pegram et al., 1992, Ravizza, 1993, Peucker-Ehrenbrink et al., 1995), which shows an increase of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio over this time period roughly similar to that observed in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ marine record (Pegram et al. 1992, Peucker-Ehrenbrink et al., 1995). This results from the fact that both records, despite some differences, reflect the interplay of radiogenic (essentially from continental crust weathering) and unradiogenic (oceanic crust weathering and, in the case of Os, cosmic dust dissolution) sources. A particularly interesting feature of the Os isotopic system is that the radiogenic component may be disproportionately derived from weathering of organic rich material (Ravizza and Esser, 1993). This association of Os with organic carbon could make the Os isotopic system a powerful complement to Sr isotopes for understanding past variations of CO_2 . The Os unradiogenic contributions (cosmic dust dissolution and oceanic crust weathering, Shirey and Walker 1998) vary slowly with time and have probably not changed much over the considered time scale (Peucker-Ehrenbrink 1996, Larson, 1991). Thus, as is also the case for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, the increase of the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marine isotopic ratio is most probably caused by an increase of the radiogenic inputs. The change in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio over the past 40 Ma can be explained by the addition of radiogenic Sr provided by Himalayan uplift and erosion (Galy et al., 1997). However, the analysis of Himalayan weathering products (Levasseur et al., 1999, Pierson-Wickmann, 2000, Pegram et al., 1994, Sharma, et al., 1999, Singh et al., 1999) suggests that Himalayan orogenesis can directly explain only a small fraction of the increase of the Os marine ratio over the last 15 Myr. Thus despite the overall similarity between the Sr and Os marine records, the specific cause of the increased input of radiogenic Os to the oceans remains unknown.

A second poorly understood aspect of the Os marine budget concerns the residence time of Os (τ_{Os}) in the ocean. The analysis of the Os content and isotopic composition of river waters and seawater (Sharma and Wasserburg, 1997, Sharma et al., 1997, Levasseur et al. 1998, Levasseur et al., 1999) allows an Os residence time of ~ 35 to 50 kyr to be calculated from mass balance. However, rapid variations in $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio linked to glacial-interglacial variations, recorded by hydrogenous sediments of different oceans (Oxburgh, 1998; Williams and Turekian, 2004, Dalai et al., 2005, Oxburgh et al., 2007), indicate a much lower Os marine residence time of ~ 3 to 4 Kyr (Oxburgh, 2001). This disagreement underscores our current ignorance of the Os marine budget.

These problematics are probably linked and could indicate that an important input of radiogenic Os to the ocean is not yet taken into account. One potentially large input could be Os carried by groundwater. The unusually radiogenic nature of Himalayan erosional products (Levasseur et al., 1999, Pierson-Wickmann et al., 2000) suggests that Bengal groundwaters should also be quite

radiogenic and could thus have a disproportionately large influence on the marine $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio. Also, several authors have suggested the existence of a large subterranean chemical flux to the ocean in this region (Moore, 1997, Basu et al., 2001, Dowling et al., 2003), though this suggestion is vigorously debated (e.g., Havey et al., 2002). For these reasons, the Bengal plain is an ideal area to examine the possible influence of groundwater flux on the Os marine budget.

Another reason to investigate Os in Bengal Basin groundwaters is because of their pollution in arsenic. At least 28 million people in Bangladesh daily consume water containing more than 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ of As (the current Bangladesh drinking water standard) and around 50 million consume water containing more than 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Yu et al., 2003, DPHE, 1999, 2000), the drinking water As limit recommended by the World Health organization (WHO, 1993). The As contamination is not confined to Bangladesh. Similar contamination has been identified in Nepal (Neku and Tandukar, 2003) and in India along the length of the Ganges river system (Ahamed et al., 2006, Chakraborti et al., 2003, Nickson et al., 2000), underscoring the potential role of sediments derived from Himalayan weathering. Despite the scope and wide geographical distribution of the As contamination, its origin is still not well understood. The geochemical behaviors of As and Os are similar in several respects. Both are chalcophile elements, although they are not concentrated in the same specific sulfide phases. Both are highly sensitive to redox processes, being concentrated in Fe and Mn oxyhydroxides under oxidizing conditions and in organic matter under reducing conditions. Arsenic is a mono-isotopic element and thus cannot be used as a source tracer. Osmium, on the other hand, displays wide ranging isotopic compositions, due to the radioactive decay of ^{187}Re to form ^{187}Os and the variation of the Re/Os ratio in different source rocks (Shirey and Walker, 1998). Furthermore, the range of Os isotopic compositions found in Himalayan erosional products is unusually large (Pierson-Wickmann et al., 2000). Thus, Os isotopes could potentially provide information about the origin of the As pollution in the region, either by isotopically constraining the source of the sediments hosting the groundwaters most polluted in As, or through a relationship between Os and As concentrations that could be linked to geochemical behavior.

For all of these reasons, we undertook an Os isotopic study of groundwaters from the Bengal Basin. Waters were collected at various depths from throughout the Basin, from sediments deposited by all three of the regions main rivers, the Ganges, the Brahmaputra and the Meghna. Groundwaters with widely ranging arsenic and iron contents were included. This provided a representative sampling that allowed determination of the main features of the Os distribution in Bengal groundwaters.

2. Geologic setting

2.1. Geographic and geomorphologic setting

The Bengal plain is a wide sedimentary basin formed following the uplift of the world's largest orogenic system, the Himalaya. This wide alluvial plain runs through India and Bangladesh and is bordered to the north by the Himalayan range and to the south by the Precambrian Indian shield (Figure VIII-1a). The sediments of the Bengal plain were carried by the Ganges-Brahmaputra-Meghna (GBM) river system and constitute one of the world's largest delta complexes (covering about 200 000 km², 140 000 km² onshore and ~60 000km² offshore Udin and Lundberg,1998). This river system provides the world's largest sedimentary discharge, 1000 tons per years (Hay, 1998, Islam et al., 1998), of which a large part is channelled directly to the deep ocean by the submarine canyon called the "swatch of no ground". Bangladesh represents a large part of the Bengal Basin and is composed mainly of alluvial and deltaic floodplains (Figure VIII-1b). To the east, the Bengal floodplain is bounded by the Chittagong Hill Tracts and to the northeast by the Shillong plateau (Figure VIII-1b). The Bangladesh floodplain is characterized by an extremely flat topography, and most of the elevation does not exceed 10 m above sea-level. However, small uplifted Pleistocene alluvial terraces, the Barind and Madhupur (Morgan and McIntire 1959, Figure VIII-1b), interrupt the regional surface gradient in the west and center of Bangladesh respectively. The alluvial lowlands can be subdivided into four major geomorphic areas (Figure VIII-1b). The northern part is dominated by the Brahmaputra floodplain (continental depositional environment and fluvial sediments BGS-DPHE, 2001), bordered to the northeast the Sylhet trough. The eastern part of the delta includes a small area of uplifted floodplain (Tipper surface) elevated by neotectonic activity. The western part is composed of the Ganges active and inactive deltas, while southern Bangladesh is composed of the tidal delta which holds the largest mangrove forest in the world. The western part of the Bengal delta is older than the eastern side and is characterized by a sedimentary wedge of Mesozoic (Lagrath formation see Fig. VIII-1b) to recent age (active GBM delta). A north-south division has also been proposed (BGS-DPHE, 2001), based on the observation that the area south of the current Ganges river was deposited within an estuarine environment whereas within the Brahmaputra floodplain sedimentary environment was mostly continental (BGS-DPHE, 2001, Ahmed, 2004).

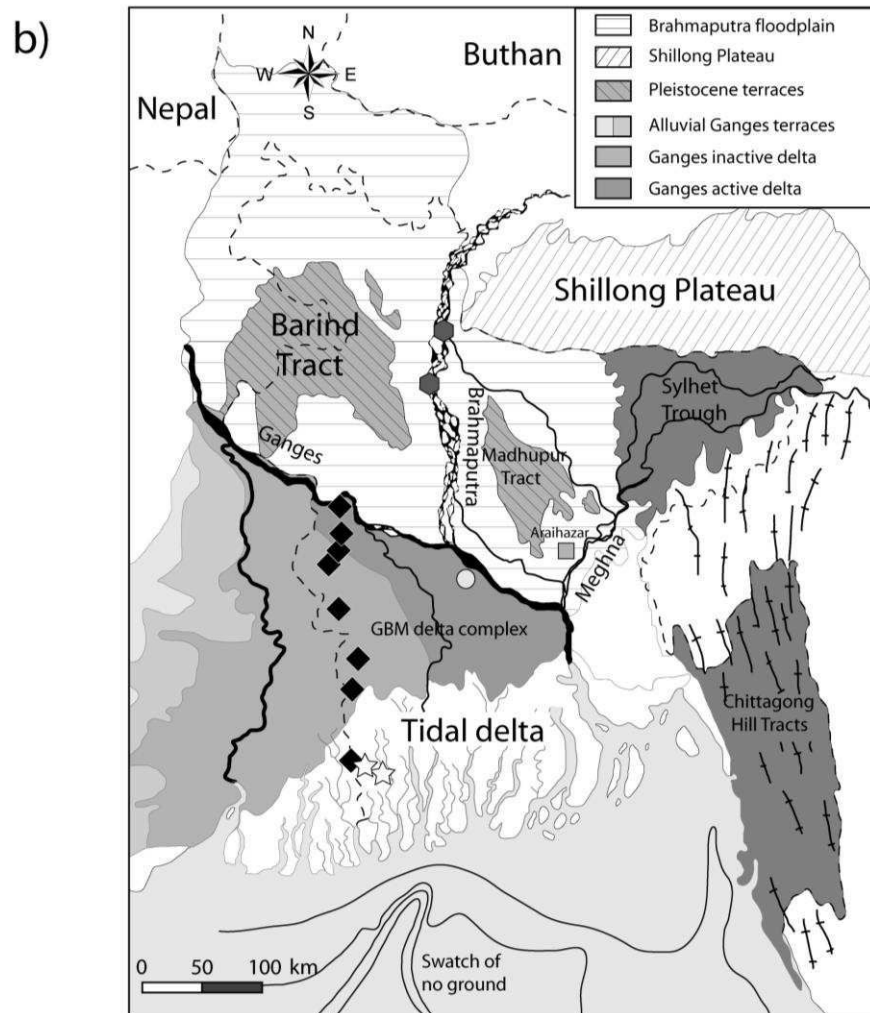
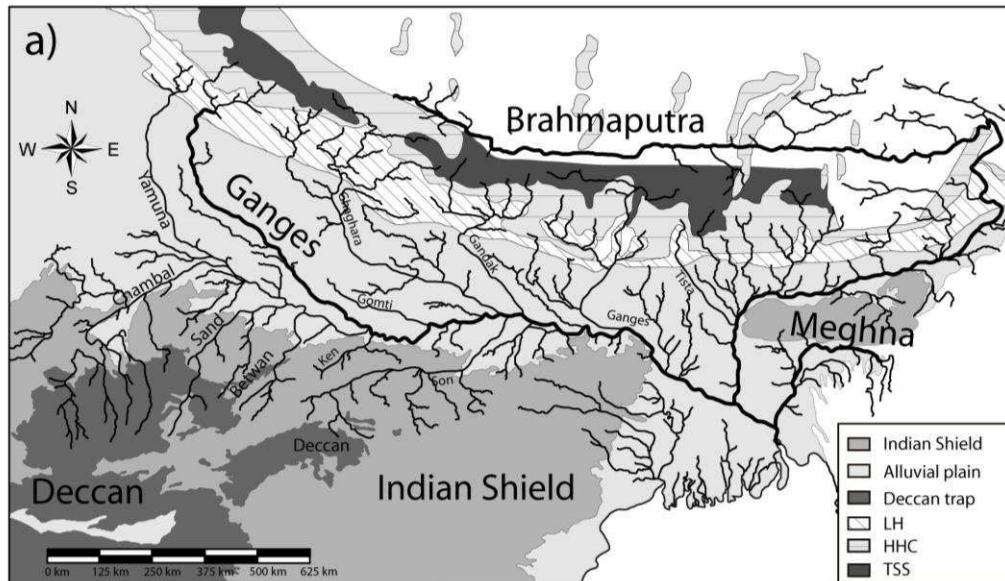


Figure VIII-1:

a) Simplified geological map of the Himalayas and the Ganges alluvial plain

b) Geological map of Bangladesh and locations of groundwater samples.

Black diamonds indicate analyzed groundwaters located in the Ganges active and inactive delta outside of the region of Brahmaputra influence; White circles indicate groundwater samples exposed to both Ganges and Brahmaputra influence; Gray hexagons and squares represent groundwaters sampled in the Brahmaputra and Meghna flood plains respectively; White stars represent seawater influenced groundwater.

2.2. Aquifer structure

The aquifer distribution of the Bengal basin is poorly known due to the rapid sedimentary changes typical of deltaic systems, and the resulting difficulties of correlating the sparse available borehole logs. Nevertheless, a two layer aquifer model for the Bengal plain is generally accepted (UNDP, 1982, MPO, 1987, Barker and Herbert, 1989). This model is mostly based on the ages of sediment deposits (Uddin and Abdullah, 2003). The shallow aquifer is characterized by Late Pleistocene-Holocene ages while the deep aquifer is of Pliocene –Pleistocene age. The two layer aquifer model was assumed because of the presence of multiple impermeable layers of silts and clays between these structures. However, the thickness and lateral continuity of these low permeability units may vary and is not always well defined (e.g. core from the Faridpur region shows no evidence of a low-permeability unit separating the shallow and deep aquifer).

The shallow aquifer is characterized by a great thickness of Late Pleistocene-Holocene clastic sediments that can reach ~150 m in places. The development of the Bengal Basin during the Quaternary was mostly controlled by a large discharge of sediments and glacial-eustatic sea level changes (Goodbred and Kuehl, 2000). The large sedimentary discharge led to the infilling of rivers incised during glacial periods. The last 5 000 years have seen the migration of the Ganges-Brahmaputra convergence towards the east (Goodbred and Kuehl, 2000). The importance of paleo-hydrological conditions has been underscored by studies of the arsenic contamination, which is exclusively encountered in Holocene deposits (Acharyya et al., 1999). These studies have shown the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation on aquifer distribution and groundwater chemical proprieties (Acharyya et al. , 2000, Ravenscroft et al., 2001 Acharyya, 2005). Quaternary sedimentary sequences typically comprise multiple fining-upwards successions of sand, silt and clay with occasional layers of gravel at the base . Pliocene –Pleistocene aquifers occur at depths below 150 m and are usually free of arsenic. Most of the Pliocene –Pleistocene aquifer is derived from the Dupi tila formation, composed of grey to yellowish brown medium to coarse sand.

2.3. Hydrogeology : The groundwater flux debate

Aquifers are recharged from precipitation directly or through flooding with surface waters during the monsoon period. Natural discharge occurs by evapotranspiration or via flow into the rivers and by submarine flow (SDG, Submarine Discharge of Groundwater) to the ocean. Over the last 30 years, the development of groundwater pumping for industrial and domestic demands (4.6×10^9 m³/yr) and irrigation (5.1×10^{10} m³/yr) has created another important path of discharge for Bengal plain groundwater (Michael and Voss, submitted). Despite the extensive depletion of groundwater by irrigation pumping, the groundwater budget seems to be in steady state on an annual time scale.

Indeed, according to the water level monitoring performed by the Bangladesh Water Development Board (BWDB) for the period of 1998-2003 at hundreds of locations throughout the delta, the water level decreases during the dry season but the aquifer is refilled to its maximum every year by the monsoon period (see Hasan et al., 2007 for examples of Water-level elevation hydrographs).

Several authors (Basu et al., 2001, Dowling et al., 2003) have suggested that Bengal groundwater provides a significant chemical flux to the ocean, on the basis of large SDG estimates calculated from geochemical tracers (Moore, 1997, Basu et al., 2001,). Basu et al., 2001 based their estimates on tritium-helium ages and assumed that a large proportion of the groundwater is delivered to the ocean, neglecting the influence of groundwater pumping (Harvey et al., 2002). Harvey et al., 2002 indicate that a flux of the magnitude suggested by Basu et al. would create dramatic artesian conditions, which underscores the strong contrast between geochemical and physical estimates of groundwater fluxes. A first order approximation of the expected groundwater flux, ignoring pumping, can be obtained from Darcy's Law (eq. VIII-1):

Equation VIII-1 :

$$Q = KA \frac{\Delta h}{L}$$

For the cross section considered (A, m^2), the Darcy's law determine the groundwater flux (Q in m^3/s). The $(\Delta h/L)$ ratio represent the hydraulic gradient which is lead to the variation piezometric level (Δh) over the distance considered (L). K is the hydraulic conductivity of the sediments.

The Bengal plain has an extremely low hydraulic gradient ($\Delta h/L$) caused by the flat topography of the delta (1 m per 15 km over 350 km of length , Michael and Voss, submitted, except for the Pleistocene foot hills). Assuming reasonable values for the hydraulic conductivity, Darcy's Law would imply limited groundwater migration and thus a low groundwater flux to the ocean. A more sophisticated groundwater model of the Bengal plain (Michael and Voss, submitted) based on physical parameters suggests a groundwater flux to the ocean ranging from 2×10^8 to $9 \times 10^9 m^3/yr$, which is several orders of magnitude lower than the Basu et al. estimate ($2 \times 10^{11} m^3/yr$). The difference between these estimates results partly from the recharge value. On the basis of tritium-helium dating, Basu et al. (2001) found high recharge rates (30-60 cm/yr) which they assumed to represent the natural hydrologic system. However, much of this recharge is in fact driven by pumping. Modelling results suggest that without pumping recharge rates may be as low as 7 cm/yr (Michael and Voss, submitted). An even more important explanation of the discrepancy between the flux estimates is the difference in hydrogeologic conceptual models. Basu et al., 2001 assume that a large fraction of the recharged water flows continuously underground towards the ocean. However, this is unlikely, given the discontinuous nature of the Bengal aquifer system. Using a more realistic aquifer model, and taking into account

pumping conditions, Michael and Voss, submitted found a groundwater flux to the ocean of 3×10^8 m³/yr. As the model on which this estimate is based reconciles physical and geochemical observations, this flux will be used for the discussion of our data.

3. Materials and methods

3.1. Sample collection and sampling procedure

3.1.1. Sample distribution

Groundwater sampling was carried out in January 2006. The inactive GBM (mostly under the sedimentary influence of the Ganges), Brahmaputra and Meghna flood plains, as well as the active GMB delta (influenced by a mixture of Ganges and Brahmaputra sediments) were sampled in order to obtain a representative collection of the different groundwater chemical and isotopic compositions of the Bengal delta (Figure VIII-1b). Several groundwaters from the tidal delta were also sampled during this period in order to determine the influence of the salt-fresh water mixture on the behavior and the isotopic composition of osmium.

Samples were taken from depths ranging from 6 to 74 meters (supplementary online data table VIII-1s) which corresponds to the shallow aquifers of the Bengal delta (Ahmed et al., 2004). We chose to sample the shallow Holocene aquifers because this part of the aquifer is the most influenced by the arsenic contamination (BGS-DPHE, 2001).

3.1.2. Sampling procedure

Groundwaters were collected in HPDE bottles previously cleaned with moderately diluted nitric acid. For anionic species water samples were filtered on paper (0.2µm) without acidification. For cationic species ultra pure concentrated HNO₃ was added after the filtration to obtain a pH~2 in order to prevent precipitation of iron and manganese oxide. All filtrations and the determination of physical parameters were performed in the field. The highly reducing nature (table 1s, BGS-DPHE, 2001) associated with the high concentration in dissolved iron and manganese encountered in some groundwaters (table VIII-1, BGS-DPHE, 2001) could cause some rapid precipitation of oxides on the filter during the filtration. In order to reduce this effect, we limited the contact of groundwater with air by sampling and filtering with a syringe. Water was sampled in the groundwater inflow with the syringe and precautions were taken to prevent any aspiration of air. The few bubbles which were potentially present in the syringe were systematically and rapidly removed before filtration. While this procedure did not totally prevent precipitation on the acetate filter, it significantly reduced this problem. Nevertheless, in order to evaluate the efficiency of our procedure, unfiltered groundwater was also sampled and analyzed to allow comparison of the results for redox sensitive elements.

3.2. Analytical methods

3.2.1 Physical parameters and major and trace elements

Physical parameters (pH, Eh, conductivity) were determined in the field with a multi parameter probe. An Horiba U-20 was used for samples GW001 to GW029, while in the second part of our field measurements we used a Cyberscan EC-con100 and Hanna HI 9025 for the physical parameters. TDS for samples GW032 to GW062 was estimated by the linear relationship between TDS and Σ cations obtained on samples GW001 to GW0029. Alkalinity and dissolved oxygen were titrated in the field using aquamerck test kits.

Major elements were analyzed by ICP-AES (Perkin-Elmer ultima), and trace elements by ICP-MS (Perkin-Elmer, Elan 5000 and 6000) except for arsenic (due to the mass interference of Cl) which was analyzed by graphite furnace atomic absorption (GFAA). All major and trace elements were analyzed at the SARM of CRPG-CNRS, in Vandoeuvre-les-Nancy, France.

3.2.2. Isotopic measurement

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic measurements were performed by TIMS on a Finnigan Mat262 at CRPG after concentration of 1 μg of strontium by evaporation and a standard chemical separation by ionic chromatography using Sr-SpecTM resin. Standard 100 ng $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71024 \pm 0,00001$ n = 8. Total procedural blanks were less than 300 pg corresponding to the mean procedural blank at the CRPG for strontium measurement.

For osmium measurements we used the HPA-S method of Paul et al., submitted, summarized briefly here, for determining both $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios and Os concentrations. About 50 mL of each groundwater sample were mixed with a ^{190}Os spike to allow Os concentration determination by isotopic dilution. Next, 0.5 mL of H_2O_2 30%, as well as 0.5 mL of H_2SO_4 , were added and the mixture was placed in a precleaned quartz vessel and heated at 250°C and 120-130 bars during 10 hours in a high pressure asher (Anton PaarTM HPA-S). This permitted complete Os oxidation and thus assured spike-sample equilibration. After Os oxidation, a more conventional procedure was used for the Os extraction (two steps of extraction with liquid bromine Birck et al., 1997, ~10h for each extraction, at 125°C on a hot plate) and purification (micro-distillation Roy- Barman, 1993).

For Os isotopic measurements samples were loaded with a small quantity of activator (BaOH with minor NaOH, Birck et al. 1997) on Pt filaments previously outgassed in air and analyzed by Thermal Ionization Mass Spectrometry (NTIMS) (Creaser et al., 1991; Volkening et al., 1991) on a Finigann MAT262 instrument operating in negative mode and equipped with an ETP electron multiplier. Measured ratios were corrected for instrumental mass fractionation by normalizing to $\text{mass}240/\text{mass}236 = 3.092276$ (equivalent to $^{192}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 3.08271$), and for the different oxygen

isotopic contributions to OsO_3^- assuming $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.002045$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O} = 0.0003708$ (Nier, 1937). Mass 233, corresponding to $^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3$, was measured throughout each run, and allowing estimation of the possible interference of $^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3$ on $^{187}\text{Os}^{16}\text{O}_3$. No corrections were made for these potential interferences, because the mass 233 peak was usually insignificant and is not always composed solely of $^{185}\text{ReO}_3$ (Reisberg and Meisel, 2002). The few samples that did show evidence of potential significant $^{187}\text{ReO}_3$ interferences were rejected. Typical in-run precisions (2σ -n) on the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio were 0.26 %. During the period of analysis, the mean ratio of our in-house Os standard, with loads varying from 1 to 10 pg (corresponding to 50 ml of groundwater with concentrations from 20 to 200 pg/L) was $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.17346 \pm 0.00051$ (2σ , n=39). The total blank obtained during the period of analysis was $69 \text{ fg} \pm 29$ (1σ , n= 16) with $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0.54 \pm 0.1$ (1σ).

4. Results

4.1. Physical properties

Physical parameters are presented in Table 1s. For convenience, the samples in the tables have been grouped by location (Ganges Brahmaputra, Meghna, Coastal). Overall, all groundwaters have a pH close to 7 (range from 6 to 7.34). Redox conditions are usually anoxic with Eh close to or slightly less than zero and dissolved O_2 close to 0 mmol/L.

TDS is highly variable, ranging from 0.14 to 1 g/L, and exceeding 8 g/L in some samples from the seawater influenced area. TDS values in the Meghna influenced area (mean TDS $\sim 0.4 \text{ g/L} \pm 0.25$, 1σ) are lower and more variable than those from the regions influenced by the Ganges and Brahmaputra (TDS $\sim 0.61 \pm 0.14$, 1σ ; 0.69 ± 0.25 , 1σ respectively).

4.2. Major and trace elements

Groundwater major and trace element compositions (Table VIII-1) are mostly dominated by calcium and sodium. Excluding the Meghna and seawater influenced groundwater, Ca^{2+} represents between 40 and 70% of the total cation charge (Figure VIII-2). Groundwaters of the Meghna area have variable chemistry, influenced by both Ca and Na sources (Figure VIII-2, Figure VIII-3). Seawater influenced groundwaters are mostly dominated by Na which represents between 60 and 75% of the total cation charge (Figure VIII-2).

Table VIII-1 :

Major and trace element concentrations and Os and Sr isotopic compositions of Bengal Plain groundwaters

Samples	[Na]	[Ca]	[Mg]	[K]	[P]	[Fe]	[Mn]	[As]	[Ba]	[Eu]	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os (± 2σ)	[Os] (± 2σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	[Sr]
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg		pg/kg		μg/kg
Brahmaputra														
GW001	5,70	154,68	35,47	6,94	0,18	0,34	3,35	1,0	144,2	0,026	1,32 ± 0,04	44,3 ± 1,1	0,719534	548,62
GW002	6,46	231,02	57,94	8,40	0,18	3,04	4,39	1,9	219,9	0,038	1,25 ± 0,02	133,7 ± 1,7	0,719070	810,24
GW003	5,64	211,13	49,69	7,82	0,15	0,92	1,99	34,0	177,2	0,040	1,26 ± 0,01	154,3 ± 1,5	0,719115	698,90
GW004	4,61	194,27	47,51	7,82	0,14	0,87	2,05	1,0	177,4	0,041	1,33 ± 0,02	83,2 ± 1,1	0,719467	605,34
GW005	4,70	130,36	26,99	6,24	0,16	0,33	2,10	< d.l.	93,7	0,022	1,25 ± 0,04	51,1 ± 1,3	0,719508	440,05
GW006	8,00	92,63	19,60	6,83	0,16	0,07	0,80	< d.l.	71,8	0,014	1,50 ± 0,04	60,8 ± 1,1	0,728352	261,64
GW007	4,71	70,24	16,45	4,65	0,14	0,26	1,38	< d.l.	54,1	0,011	1,48 ± 0,05	39,3 ± 1,1	0,730496	187,10
Meghna (Araihazar)														
GW008 C5	35,38	18,52	9,03	1,32	0,16	0,54	0,68	< d.l.	17,9	0,004	0,96 ± 0,07	20,2 ± 1,1	0,718016	138,71
GW009 C1	93,13	12,11	5,62	3,86	0,60	20,84	1,56	9,4	116,2	0,024	1,07 ± 0,09	16,9 ± 1,2	0,721121	42,86
GW010 C2	127,81	1,60	0,50	1,67	3,11	3,07	0,21	22,0	19,6	0,005	1,13 ± 0,7	24,4 ± 1,1	0,719382	6,07
GW011 C3	90,09	9,34	2,96	5,77	2,91	16,37	0,89	48,0	118,2	0,024	n.a	n.a	0,720322	35,25
GW012 C4	25,61	28,45	9,15	9,55	0,73	23,32	2,30	76,0	175,7	0,036	n.a	n.a	0,720669	115,86
GW013 E5	44,16	51,56	20,36	2,21	0,29	4,68	0,25	1,1	58,3	0,011	n.a	n.a	0,716011	359,62
GW014 E1	11,98	35,96	18,59	2,62	0,31	0,89	0,73	45,0	62,2	0,012	n.a	n.a	0,721310	87,60
GW015 E2	13,12	37,75	19,56	2,92	0,84	12,45	1,92	97,0	84,5	0,019	n.a	n.a	0,721097	109,70
GW016 E3	14,57	53,45	19,33	4,42	0,75	16,07	2,16	198,0	144,2	0,029	n.a	n.a	0,720799	173,02
GW017 E4	43,04	58,40	20,47	3,50	0,68	18,77	0,99	205,0	126,7	0,026	1,14 ± 0,03	53,2 ± 1,1	0,719659	317,51
GW018 B6	52,34	32,27	14,26	2,26	0,45	4,40	0,22	17,0	56,9	0,009	n.a	n.a	0,717523	226,25
GW019 B5	23,04	53,42	49,60	6,40	1,14	7,06	0,05	25,0	62,8	0,014	n.a	n.a	0,715083	429,89
GW020 B7	73,47	109,97	52,34	8,10	1,32	11,54	0,78	27,0	200,4	0,043	n.a	n.a	0,722782	345,26
GW021 B3	23,75	88,57	24,09	4,71	1,59	10,96	0,84	390,0	107,3	0,024	n.a	n.a	0,722001	354,02
GW022 B4	34,72	111,29	32,52	6,38	1,39	14,14	0,26	223,0	196,1	0,038	n.a	n.a	0,720036	489,83

Table VIII-1 :

Major and trace element concentrations and Os and Sr isotopic compositions of Bengal Plain groundwaters

Samples	[Na]	[Ca]	[Mg]	[K]	[P]	[Fe]	[Mn]	[As]	[Ba]	[Eu]	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os (± 2σ)	[Os] (± 2σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	[Sr]
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg		pg/kg		μg/kg
Meghna (Araihazar)														
GW023 B8	83,95	95,80	33,91	5,62	1,98	11,44	1,42	210,0	152,2	0,033	n.a	n.a	0,722453	404,75
GW024 F6	15,49	73,01	18,27	3,99	0,91	10,83	2,12	247,0	110,8	0,025	1,11 ± 0,03	67,1 ± 1,1	0,721268	270,00
GW025 F1	6,29	15,86	9,41	2,17	< d.l.	0,06	0,17	< d.l.	35,1	0,007	1,04 ± 0,05	30,7 ± 1,0	0,722185	50,93
GW026 F2	5,54	23,28	13,41	2,91	0,18	1,97	2,27	37,0	42,9	0,009	1,05 ± 0,05	34,6 ± 1,1	0,721948	84,13
GW027 F3	5,31	27,76	14,15	2,43	0,24	0,90	1,87	61,0	36,3	0,008	1,09 ± 0,09	18,2 ± 1,1	0,721847	132,54
GW028 F4	8,74	44,26	16,77	2,89	0,52	0,37	2,56	197,0	< d.l.	0,007	n.a	n.a	0,721546	167,58
GW029 F (HP)	280,10	11,90	7,22	1,24	0,24	0,32	0,48	0,0	< d.l.	0,004	n.a	n.a	0,715701	99,24
Ganges														
GW032	13,13	141,65	35,41	4,29	0,34	1,93	1,06	85,0	147,0	0,034	2,47 ± 0,05	87,6 ± 1,3	0,723446	551,86
GW033	22,44	131,41	23,86	4,98	0,17	0,85	0,89	5,6	129,2	0,035	2,38 ± 0,05	81,3 ± 1,2	0,722254	416,83
GW034	23,22	142,58	44,56	4,42	0,37	5,42	1,48	547,0	209,2	0,050	n.a	n.a	0,722520	654,94
GW035	27,71	165,44	54,14	8,94	0,68	12,98	0,37	751,0	326,5	0,058	2,53 ± 0,03	191,5 ± 1,6	0,726940	792,37
GW036	27,05	161,47	36,91	3,00	0,14	0,21	1,79	3,0	80,6	0,016	2,27 ± 0,03	131,3 ± 1,2	0,725394	312,99
GW037	35,75	83,46	27,26	1,42	0,60	6,97	1,35	412,0	200,3	0,036	1,92 ± 0,09	35,1 ± 1,2	0,724920	347,39
GW038	10,38	100,84	18,87	4,77	0,55	0,11	0,84	44,0	94,5	0,021	2,48 ± 0,08	46,6 ± 1,1	0,723817	242,67
GW039	16,05	94,63	19,56	4,38	0,51	0,20	0,51	63,0	129,1	0,030	2,50 ± 0,09	45,3 ± 1,1	0,723615	239,05
Gw040	9,77	91,48	28,67	3,35	1,10	8,88	0,43	154,0	142,5	0,031	n.a	n.a	0,725232	295,29
GW041	24,28	125,83	39,06	4,94	0,20	2,22	0,65	73,0	143,4	0,037	2,32 ± 0,04	99,1 ± 1,2	0,725089	493,11
GW042	19,65	101,82	24,35	4,23	0,31	3,53	0,28	633,0	121,0	0,029	2,40 ± 0,07	56,1 ± 1,2	0,725329	361,99
GW043	16,84	108,30	27,55	3,44	1,31	10,75	0,83	403,0	168,4	0,047	2,45 ± 0,08	67,7 ± 1,5	0,724658	449,51
GW044	19,50	112,98	76,62	4,97	< d.l.	0,12	0,60	1,4	137,8	0,035	2,51 ± 0,04	104,7 ± 1,3	0,725320	430,76
GW045	28,00	129,28	27,87	3,94	0,69	2,55	1,00	163,0	134,9	0,036	2,37 ± 0,07	52,7 ± 1,1	0,725118	311,37

Table VIII-1 :

Major and trace element concentrations and Os and Sr isotopic compositions of Bengal Plain groundwaters

Samples	[Na]	[Ca]	[Mg]	[K]	[P]	[Fe]	[Mn]	[As]	[Ba]	[Eu]	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os (± 2σ)	[Os] (± 2σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	[Sr]
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	μg/kg	μg/kg	μg/kg		pg/kg		μg/kg
Ganges														
GW046	5,90	88,29	16,85	2,83	0,75	3,30	0,55	83,0	85,1	0,021	n.a	n.a	0,723889	181,39
GW047	13,34	99,70	26,29	3,03	0,96	4,31	0,75	30,0	106,4	0,031	2,37 ± 0,11	34,9 ± 1,1	0,724792	273,00
GW048	43,09	125,70	37,35	5,42	1,34	5,65	0,05	447,0	375,2	0,091	2,79 ± 0,10	43,5 ± 1,2	0,723445	625,30
GW049	44,87	115,47	33,73	6,38	1,59	7,05	0,05	420,0	446,5	0,108	2,71 ± 0,13	46,7 ± 1,5	0,723541	601,21
GW050	44,23	124,45	35,37	6,35	1,29	6,18	0,04	463,0	458,2	0,108	2,68 ± 0,18	42,8 ± 2,0	0,723634	641,85
Coastal														
GW051	1875,89	172,76	203,05	37,73	1,96	4,92	0,06	44,0	n.a	n.a	2,73 ± 0,11	61,8 ± 1,8	0,713706	1586,76
GW052	2065,13	93,28	260,53	58,62	1,59	3,64	0,02	2,2	n.a	n.a	2,57 ± 0,9	55,3 ± 1,4	0,711172	1899,71
GW053	1075,13	289,88	160,96	17,72	2,34	20,46	0,11	763,0	792,4	0,174	2,73 ± 0,05	120,4 ± 1,5	0,721220	1837,49
Ganges+Brahmaputra														
GW054	29,49	124,93	29,20	4,03	1,54	6,42	0,84	578,0	165,5	0,048	n.a	n.a	0,722147	459,54
GW055	30,79	124,63	27,53	4,42	1,27	5,95	1,34	446,0	217,1	0,050	2,26 ± 0,07	79,3 ± 1,9	0,722714	456,43
GW056	28,20	84,63	15,99	4,24	1,86	4,74	0,54	415,0	139,7	0,040	2,25 ± 0,07	57,6 ± 1,3	0,723375	320,13
GW057	27,98	95,29	19,30	3,89	1,83		0,82	431,0	156,0	0,041	n.a	n.a	0,723512	336,57
GW058	21,91	111,18	23,61	4,41	1,62	5,42	1,42	799,0	167,0	0,041	2,23 ± 0,11	66,2 ± 2,3	0,723216	398,42
GW059	34,10	70,37	20,00	3,71	2,00	5,15	0,38	247,0	120,0	0,032	2,17 ± 0,07	62,3 ± 1,5	0,720431	287,84
GW060	38,19	74,30	18,90	4,02	2,12	5,52	0,39	397,0	116,2	0,030	1,97 ± 0,06	54,2 ± 1,1	0,721675	269,28
GW061	34,03	114,68	30,65	4,89	1,22	11,08	1,28	407,0	192,7	0,044	2,24 ± 0,09	68,4 ± 1,9	0,722292	439,35
GW062	38,62	98,05	28,23	4,40	1,32	8,46	0,46	360,0	148,7	0,036	n.a	n.a	0,719850	397,44

Iron and manganese contents are both high and extremely variable in Bangladesh groundwater. Our samples have Fe and Mn concentrations ranging from 64 to > 2 300 $\mu\text{g/L}$ and 22 to > 4 000 $\mu\text{g/L}$ respectively. Arsenic contents are also extremely variable, ranging from <1 $\mu\text{g/L}$ to 800 $\mu\text{g/L}$; more than 50% of our groundwaters have arsenic concentrations greater than the health limit of local institutions (50 $\mu\text{g/L}$) and more than 65% are higher than the new limit defined by UNESCO (10 $\mu\text{g/L}$). The geographic distribution of arsenic is extremely sporadic. However the high arsenic concentrations are encountered principally in the Meghna and Ganges areas, while the Brahmaputra influenced zone is unusually free of arsenic. This distribution is consistent with those determined by more extensive studies of arsenic concentrations in Bangladesh groundwaters (DPHE, 1999, 2000).

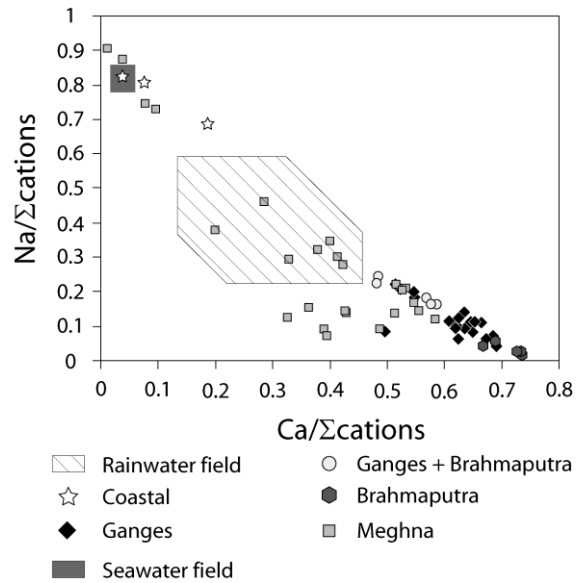


Figure VIII-2 :
Na/Σcations ratio against Ca/Σcations for groundwaters of each site. Striped area corresponds to the rain water composition analyzed in diverse locations of Bangladesh and India (Dhaka, Mahastan, Bhola, see Galy, 1999). Large dark gray square indicates the seawater field.

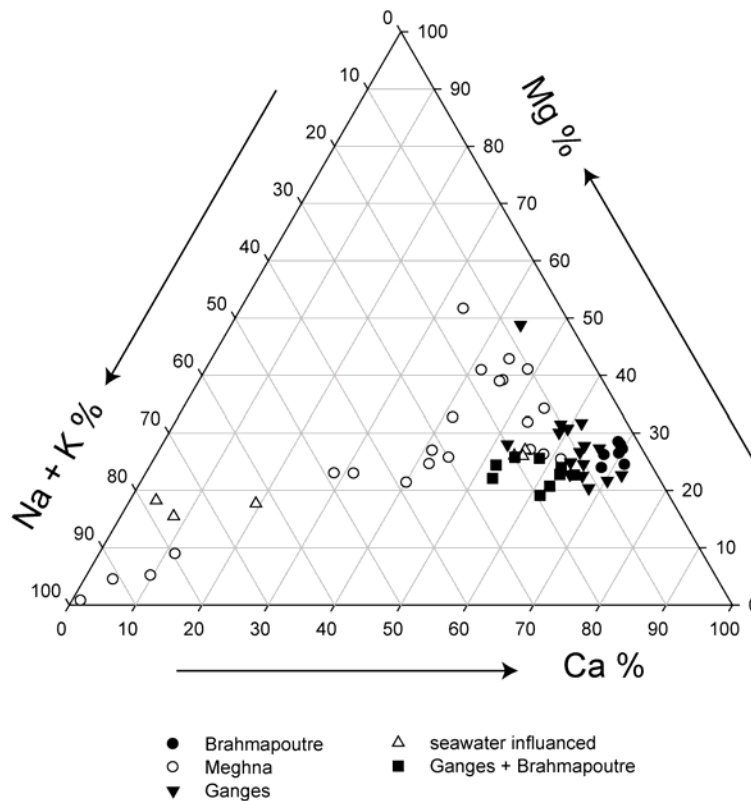


Figure VIII-3 :
Triangular diagram plot representing the relative abundances of major cations of Bengal groundwaters.

4.3. Os and Sr isotopic results

Os and Sr concentrations in Bengal groundwaters are about an order of magnitude higher than those typically found in river water (Table VIII-1). Groundwaters from the Brahmaputra and Meghna floodplains (Figure VIII-1b) have Os isotopic compositions ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ between 0.96 and 1.50) similar to those of typical continental crust, which correspond to the current isotopic fields observed in sediments of both rivers (Pierson-Wickmann et al., 2000, Singh et al., 2003). More radiogenic signatures ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ from 1.92 to 2.79) are generally associated with the inactive delta and the Ganges influences, and are consistent with the high ratios measured in Ganges sediments (Pierson-Wickmann et al., 2000). The samples from the Ganges-Brahmaputra convergence zone have a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio from 1.97 to 2.26 which is in accordance with a mixture those observed in the Brahmaputra and Ganges zone. The most radiogenic signatures are encountered in the tidal delta (Figures VIII-1b and VIII-4), which is surprising considering that the seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio is much less radiogenic (~ 1.06).

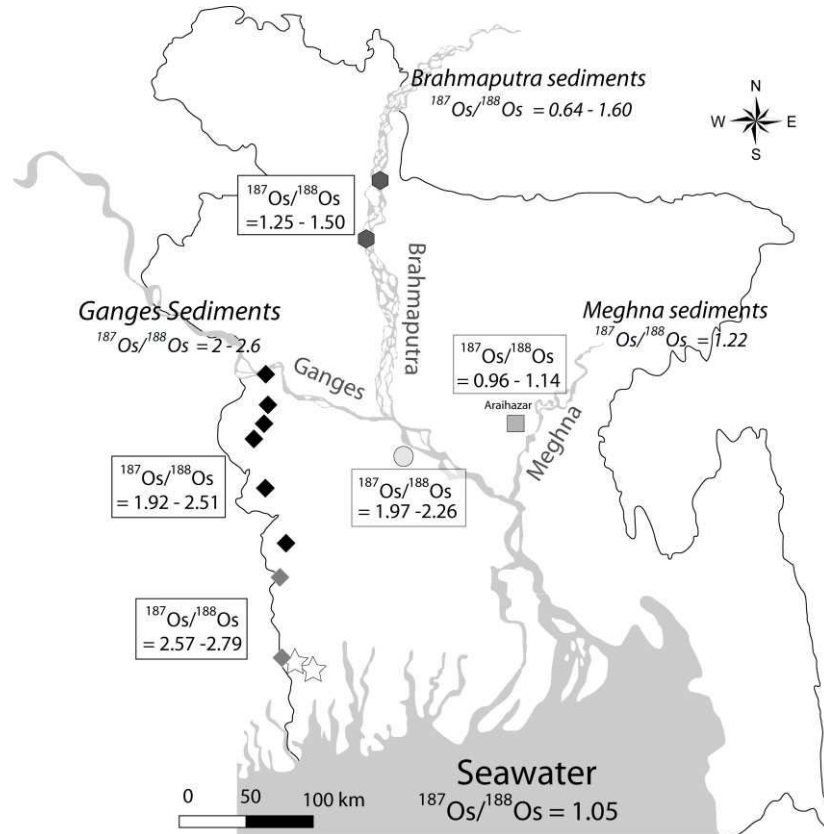


Figure VIII-4 :
Geographic variation of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of Bengal groundwaters compared with the current compositions of river sediments. Ganges and Brahmaputra isotopic compositions are from Pierson-Wickmann et al., 2000 and Singh et al. 2003. Seawater composition is from Levasseur et al., 1998.

5. Discussion

5.1 Sources and Factors controlling groundwater chemistry

5.1.1. Rainwater influence

Before specifically addressing the distribution and behavior of osmium in our samples, it is necessary to examine the primary chemical characteristics of Bengal groundwater, and the factors that explain these characteristics. Rainwater, added mostly during the monsoon period, represents the principal source of the groundwater recharge. Therefore rainwater is the logical starting point for considering the groundwater composition. Rainwater is dominated by oceanic vapor and its composition resembles that of strongly diluted seawater (Appelo et Postma, 2002), though some Bengal plain monsoonal rainwaters (Galy, 1999 and references therein) are also influenced by dissolved continental carbonate atmospheric aerosols (Figure VIII-2). On the basis of strontium isotopic measurements McArthur et al., 2001 concluded that Bengal groundwater is a mixture between rainwater and radiogenic detrital carbonates. Some of our groundwater samples are highly diluted (e.g. some Araihasar samples see Table VIII-1), and have a mean composition close to the seawater endmember. However, even in these cases, neither major element compositions (Figure VIII-2) nor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratios (Figure VIII-5), show a strong influence of rainwater on groundwater compositions. Therefore, we conclude that while rain provides the source of the water, it has little effect on the dissolved composition of the groundwater samples.

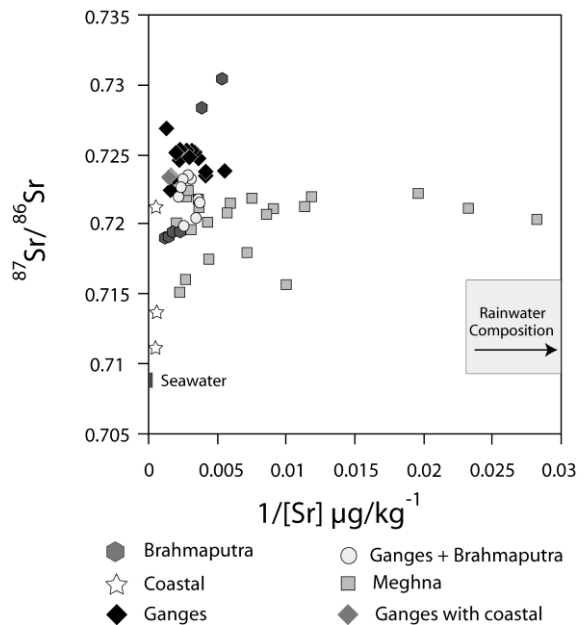


Figure VIII-5 :
Strontium concentrations and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of groundwaters of the Bengal Basin
The rain field includes only the range of rainwater isotopic values from Galy, 1999. Sr contents of rainwater appear extremely diluted (between 0.5 and 5 ppm).

5.1.2. Solid-solution interaction and sedimentary sources

Several processes may affect groundwater chemistry. Natural evaporation must occur, but this probably has only a small effect on concentrations; as documented for some elements such as boron (Ravenscroft and McArthur, 2004). Reactions occurring in soil could be important, such as evapotranspiration, which concentrates solutes, or interaction with vegetation, which may retain some elements in the biomass. Nevertheless, the main process responsible for controlling groundwater

composition is probably *in situ* weathering of aquifer sediments, as stressed by (McArthur et al., 2001).

Figure VIII-2 shows a strong correlation between $\text{Ca}/\Sigma\text{cations}$ and $\text{Na}/\Sigma\text{cations}$. The normalization by $\Sigma\text{cations}$ allows us to exclude the concentration variation caused by different times of solid-solution exposure and/or evaporation. Therefore, this normalization facilitates discrimination between the different sources influencing the groundwater composition. The correlation observed (Figure VIII-2) indicates that the Bengal plain groundwaters have two main sources. One is dominated by calcium, and thus probably reflects the dissolution of carbonates (probably with various proportions of calcite and dolomite Figure VIII-3). Our strontium isotope results (Table VIII-1) are in agreement with those of previous groundwater studies, (Basu et al., 2001, McArthur et al., 2001) and are coherent with the Himalayan carbonate signature (Quade et al., 1997, Galy et al., 1999). The high $\text{Ca}/\Sigma\text{cations}$ endmember is thus mainly dominated by the chemical weathering of Himalayan carbonates. The other source, evident essentially in the coastal and the Meghna groundwaters, is enriched in sodium (Na). The Meghna area was probably influenced by seawater during the marine transgression at 5 kyr. (Goodbred and Kuehl, 2000). Therefore, a direct mixture between groundwater and seawater (or residual seawater materials) can explain most of the observed compositions.

5.1.3. Iron oxide dissolution

Despite the fact that our groundwater are mostly under reducing condition (Figure VIII-6a), another potential factor that could influence the groundwater composition is the precipitation/dissolution of iron oxide/hydroxide. Indeed, some authors have suggested that the dissolution of iron and manganese (hydro)-oxide, and the resulting liberation of adsorbed elements, explains the unusual concentrations of some siderophile elements, notably arsenic (BGS-DPHE, 2001), and certain soluble and moderately soluble elements such as Sr, Ba or U (Dowling et al. 2003, Charette and Sholkovitz, 2006). Despite the fact that the majority of Bengal groundwater are under reducing condition (Figure VIII-6a) the role of the precipitation/dissolution of iron and manganese (oxy)-hydroxide on arsenic is well documented. The critical influence of the natural reactive barrier formed by Fe and Mn precipitate on groundwater chemistry is now well documented in the salinity transition zone (STZ, see Charette and Sholkovitz, 2006, and references therein), however, it is still not well defined for the Bengal inland. Moreover, a direct link between iron and manganese contents and the concentrations of liberated elements is difficult to establish because solid solution interaction, in addition to iron and manganese (hydro) oxide dissolution, will affect these elements. Among the Meghna samples a fairly good correlation exists between Ba and Fe+Mn (Figure VIII-6b), while no correlation is observed between Sr and Fe+Mn. This could indicate that Ba contents in the Araihasar

area are partially controlled by iron and manganese (hydro) oxide dissolution, while Sr is more strongly influenced by other factors.

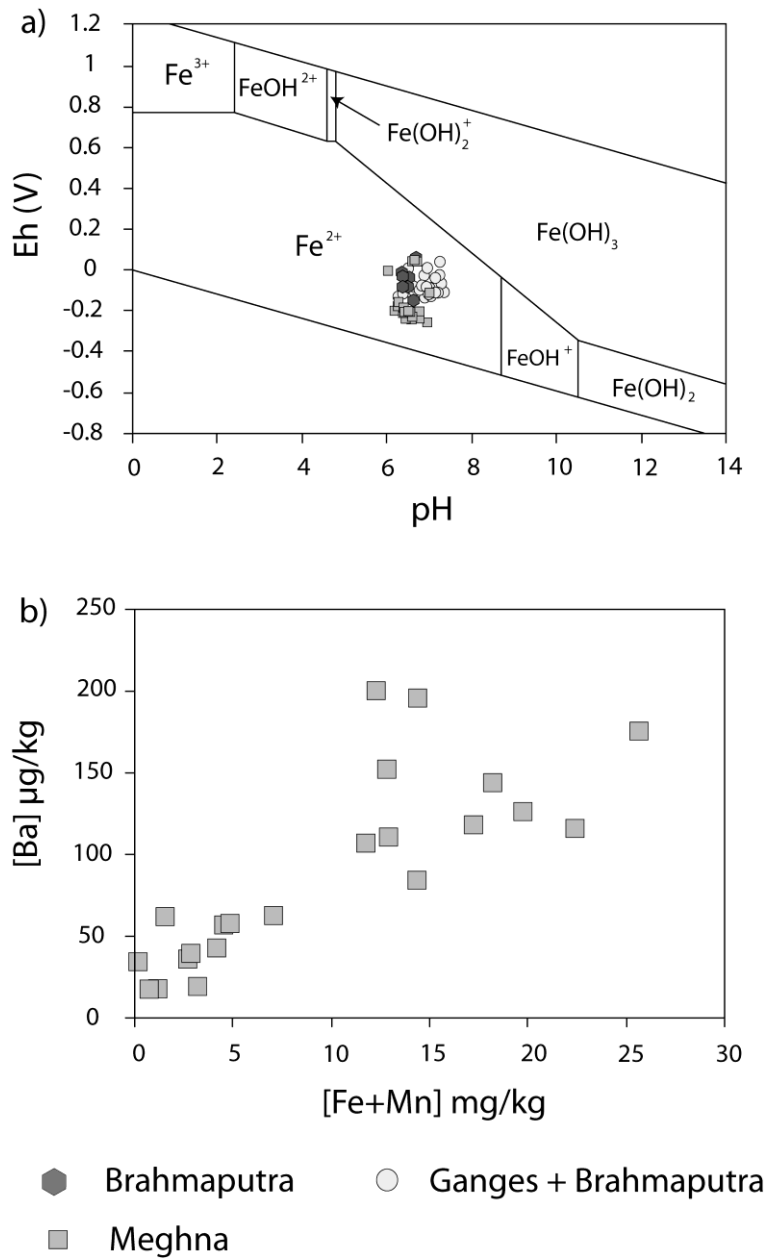


Figure VIII-6 :

- a) Eh-pH stability diagram for iron oxides showing the Eh and pH of ground-water samples from the Bengal plain. This diagram assumes that $Fe(OH)_3$ is the stable phase for the Fe(III) precipitate.
- b) Correlation displayed by groundwater of the Meghna flood plain between dissolved barium and the sum of dissolved iron and manganese.

5.2. Sources and behavior of osmium in Bengal groundwater

5.2.1. Significance of the Os isotopic signature

Bengal groundwaters display a large variation in Os isotopic ratio, roughly similar to the range observed in sediments delivered by the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system. In the plot of $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs. $1/[\text{Os}]$ (Figure VIII-7), it is clear that several sources of osmium are present at the delta scale. However, no mixing trends can be identified. Instead, distinct, well-defined Os isotopic signatures are observed in the different geographic regions of the Bengal deltaic system (Figure VIII-4). For each area, the groundwater Os isotopic signature is in agreement with those of present-day sediments from the river that most strongly influenced that particular locality (Figure VIII-1b and Figure VIII-4). For example, Ganges river sediments currently have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios between 2 and 2.6, while the corresponding groundwater signatures vary from 1.92 to 2.53. Groundwaters of the Ganges-Brahmaputra convergence zone have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of about 2.2. While this value lies between those of sediments from both rivers, it is closer to those of the Ganges. This is consistent with paleodelta reconstruction models that show that most of the sediments in this region were derived from the Ganges (Uddin and Lundberg, 1998).

In the Araihaazar region (Figure VIII-1b), a large variation in major element chemistry, resulting from mixing between two clearly identified sources (Fig. VIII-2), was observed. The Os isotopic ratios, on the other hand, are nearly constant and seem to be essentially unaffected by this mixing process. This lack of variation could be explained by the relative similarity between the Os isotopic signatures of Meghna sediments (close to continental crust estimates, Esser and Turekian, 1993, Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001) and that of seawater ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}=1.05$, Levasseur et al., 1998) or by a minor influence of seawater residues on the Osmium composition.

Coastal groundwaters and the three Ganges groundwater samples located close to the coastal area have Os isotopic ratios ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2.7$) slightly more radiogenic than those of the other samples ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2 - 2.5$) collected in the zone influenced by the Ganges. At first glance, this is surprising because the tidal delta would be expected to reflect a mixture between seawater (Sharma et

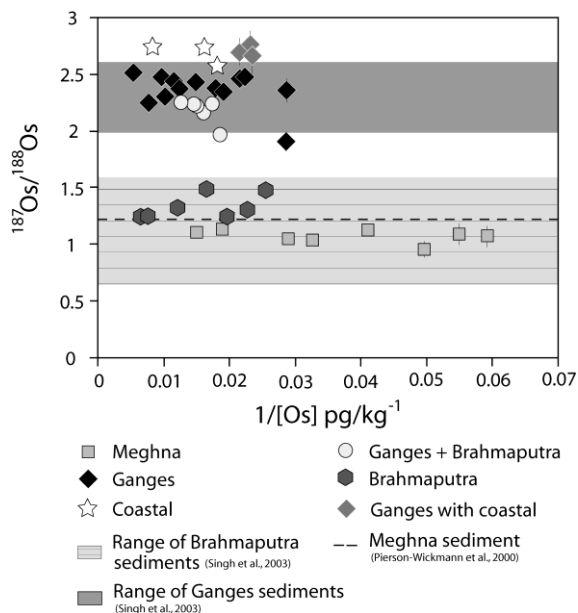


Figure VIII-7 :
 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ vs $1/\text{Os}$ diagram for groundwater samples of the Bengal plain. Light gray and dark gray areas respectively represent the fields of Brahmputra and Ganges sediments (Pierson-Wickmann et al., 2000; Singh et al., 2003). Dotted line represents the isotopic composition found in a Meghna sediment (Pierson-Wickmann et al., 2000).

al., 1997, Levasseur et al., 1998, Woodhouse et al., 1999) and groundwater that interacted with Ganges sediments. The lack of apparent seawater influence can be explained by mass balance. In a direct mixture between mean Ganges groundwater (70 pg/kg, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2.3$) and seawater (~ 10 pg/kg $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 1.05$, Levasseur et al. 1998) at least 60% of seawater would be needed to decrease the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio below 2. Based on their salinity and major element compositions, our coastal samples (GW051-53) include between 10 and 25 % of seawater, which is not enough to significantly affect their Os isotopic compositions. Instead, their Os signature most probably reflects that of the coastal sediments. Coastal groundwater samples have Os isotopic compositions equivalent to those of the Ganges groundwater collected close to the coastal area (grey diamond in figures VIII-5, VIII-6, VIII-7). Thus the associated sediments of both of these areas should have an Os isotopic composition slightly more radiogenic ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2.7$) than those of the rest of the Ganges inactive delta ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} \sim 2.38$). These results underscore the existence of isotopically heterogeneous sources for Himalayan sediments (Pierson-Wickmann et al., 2000) and show that the relative importance of these source regions has varied with time. Moreover, tidal sediments apparently have much less influence on the groundwater Os composition than those deposited by the Ganges, perhaps as a result of rapid delta progradation.

5.2.2. Control of Os content

The Os contents of Bengal groundwaters are enriched by a factor of 5 to 10 compared to those of water from the Ganges or other major rivers (Levasseur et al., 1999). No correlations between $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ and the inverse of Os content are observed in Figure VIII-7. Furthermore, water samples associated with different sediment sources, as shown by their markedly contrasting isotopic compositions, have similar Os concentrations. This suggests that sediment provenance does not play a major role in controlling the Os content of the associated groundwaters. Instead, Os groundwater abundances are controlled primarily by the processes occurring during subsurface flow.

Osmium is known to be strongly adsorbed by iron and manganese (oxi)-hydroxides (give refs.). As these phases are stable under oxidizing conditions, redox changes could induce their precipitation or dissolution, thus scavenging or releasing Os to groundwater, as suggested above for Ba in the Meghna area. The dissolution-precipitation of iron and manganese (hydro) oxide in groundwaters has been previously evoked to explain the variations of Os and Re in a weathering profile (Wimpenny et al., 2007). However, no direct evidence of Os content variations in waters related to oxic-suboxic subsurface conditions has been documented to date. Plotting the groundwater Os content versus abundances of redox sensitive elements such as arsenic or iron plus manganese (Figure VIII-8) allows us to investigate whether Os concentrations are directly linked to redox conditions. Despite very large variations of iron and arsenic concentrations, the Os contents correlate

neither with the iron and manganese sum nor with arsenic. It has been suggested that the strong pollution in arsenic in many Bengal groundwaters can be explained by redox changes, either through oxidative dissolution of arsenopyrite induced by groundwater pumping (Das et al., 1996), or through reductive dissolution of iron hydroxides rich in sorbed arsenic (Swartz et al., 2004, Nickson et al., 1998, 2000, McArthur et al., 2001). The lack of correlation between Os and As abundances suggests that neither of these processes is the main factor controlling Os concentrations. There is also no relationship between $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratios and As concentrations, indicating that sediment provenance has very little effect on the level of As pollution.

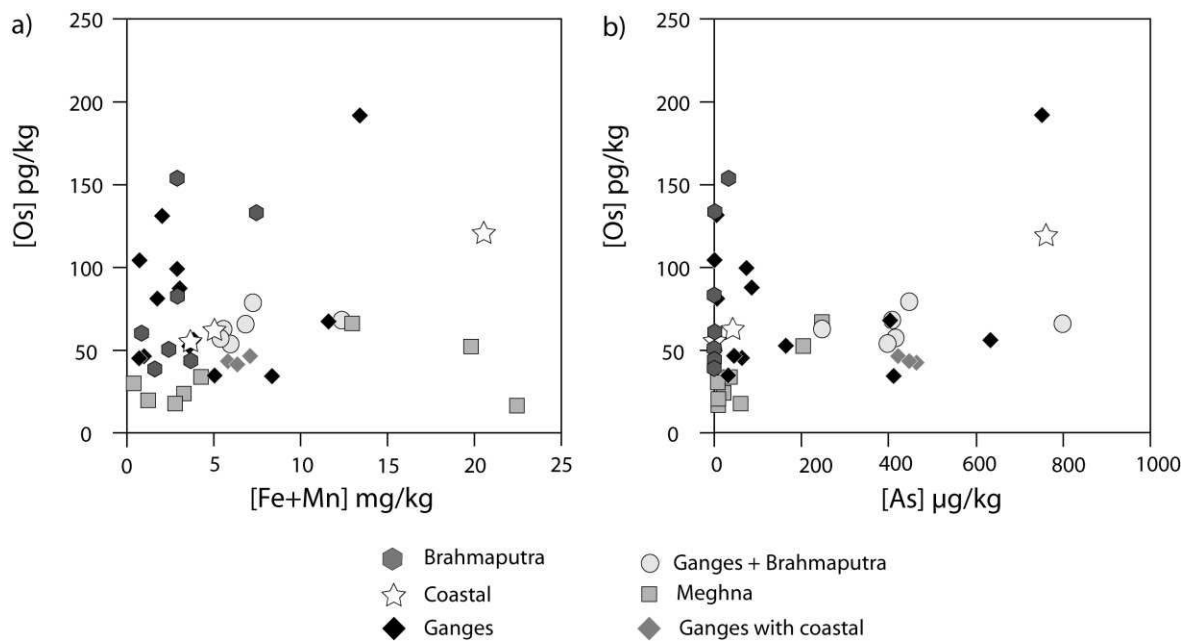


Figure VIII-8 :

Relationship between Os contents from Bengal groundwaters and dissolved a) iron and b) arsenic.

In contrast to the lack of correlation with redox sensitive elements, a strong relationship exists between Os concentrations and those of Sr and other soluble elements (Ca, Mg and Eu). This could indicate that the Os enrichment in groundwater is mostly the result of more extensive interaction between minerals and solution than in rivers. The observed range in Os concentrations in Bengal groundwaters thus probably reflects varying degrees of solid-solution interaction during subsurface flow. The strong correlation between Os and Sr, Ca and Mg contents is surprising, as these latter elements are controlled by carbonates, a lithology that is not expected to contain much Os. Indeed, on the basis of a leaching study of a sediment sample from the Narayani river, Pierson-Wickmann et al., 2002 estimated an Os concentration comprised between 7 and 8 ppt for Himalayan-derived carbonates, which is consistent with the Os concentrations found in modern carbonate samples (Levasseur et al. 1999). This concentration is considerably lower than the Os content of the corresponding bulk sediment (20 ppt) and the average continental crust (between 30 and 50 ppt Esser and Turekian, 1993

Peucker-Ehrenbrink and Jahn, 2001). Assuming that all Ca from groundwater is derived from carbonate weathering, comparison of the Os/Ca ratios in Himalayan carbonates with those of Bengal groundwaters allows a rough estimate to be made of the carbonate weathering contribution to Os in groundwater. Os/Ca varies from 2.86×10^{-10} to 1.52×10^{-8} among our water samples. In the carbonates, variation of the Ca/(Ca+Mg) ratio between 0.6 and 1.0, and in Os concentration from 1 to 15, would create a range of Os/Ca ratios from 1×10^{-12} to 1.5×10^{-11} . These considerations suggest that only 0 to 20 % of the Os in our samples is derived from carbonate weathering. This observation suggests that carbonate dissolution plays only a limited role in controlling the observed variation of Os contents in Bengal groundwater.

Comparison of the strontium and osmium isotopic ratios in our samples provides further evidence for the relatively low contribution of carbonate dissolution to the Os budget. The sources of Himalayan carbonate fractions display a similar pattern of isotopic distribution for strontium and osmium. Carbonates from the northernmost Himalaya (Tethyan Sedimentary Series) are characterized by unradiogenic strontium and osmium ratios, while carbonates from the Lesser Himalaya have highly radiogenic signatures (Pierson-Wikmann et al., 2000). We found mean groundwater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of 0.724 ± 0.0024 (2σ) and 0.722 ± 0.01 (2σ) for the Ganges and Brahmaputra areas respectively. Both ratios are significantly less radiogenic than the mean value of corresponding sediments, 0.756 and 0.734 (for Ganges and Brahmaputra Galy, 1999). This underscores the strong influence of the carbonate fraction, which is significantly less radiogenic than the bulk sediments (Galy, 1999), on the groundwater Sr isotopic compositions. In contrast to Sr, the osmium isotopic ratios of groundwater are in the ranges of those of the corresponding sediments. This provides an additional indication that the osmium isotopic signature is not dominated by a carbonate contribution.

Thus, despite the observed correlation between Os and Sr, carbonate dissolution does not appear to be the main factor controlling Os in groundwater. Instead, this correlation might indicate increasing degrees of solid-solution interaction, which would include, but not be limited to, carbonate dissolution.

5.3. Effect of Bengal osmium groundwater flux on the marine Os composition

The correlation between Os and Sr (Figure VIII-9), as well as the extended groundwater database collected during numerous campaigns in Bangladesh (see BGS DPHE, 2001), allow us to make a rough estimate of the mean Os concentration in Bangladesh's groundwater. At an average Sr content of ~ 390 $\mu\text{g}/\text{kg}$, based on ~ 3500 measurements by the British Geological Survey, the correlation indicates an average Os concentration of about 71 pg/kg . Using this Os content and a mean $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of 2, we can estimate the contribution of radiogenic Os from Bengal groundwater and compare it with previous published values for river Os. Assuming the groundwater flux estimated by (Michael and Voss, submitted) and our estimate of the mean Os content, we found a Bengal

groundwater contribution of $\sim 10^{-1}$ mol of Os per year. Despite its high Os concentration, the Bengal groundwater contribution appears to be several orders of magnitude lower than the Ganges contribution (~ 30 mol/yr, Levasseur et al. 1999). Though there is still considerable uncertainty in estimates of the Bengal groundwater flux, this uncertainty is unlikely to be large enough to change this conclusion. Thus the contribution of Os from Bengal groundwater appears to be far too low to contribute significantly to the increase of the seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isotopic ratio observed during the last 15 Myears.

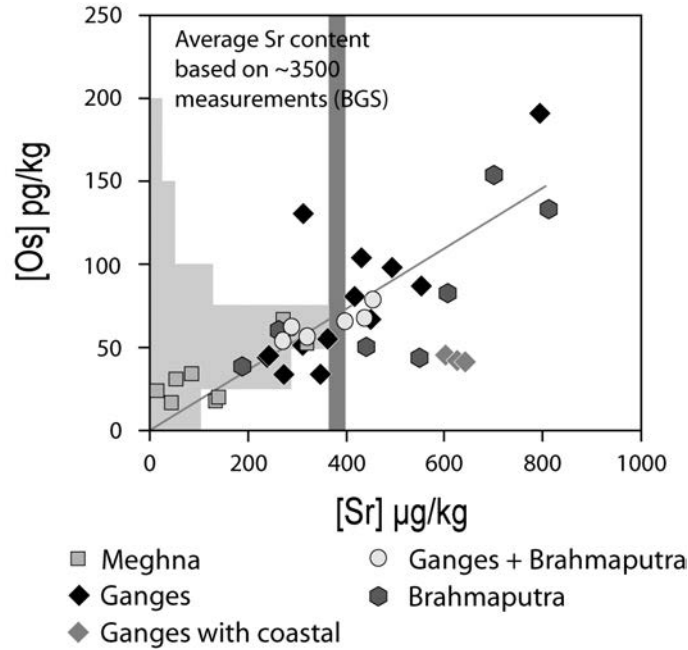


Figure VIII-9 :

Dissolved osmium as a function of strontium concentration in Bengal plain groundwaters. Thin line indicates the correlation between these elements. Gray histogram represents the distribution of Os concentrations in these groundwaters. Dark gray line indicates the mean strontium content of Bengal groundwater obtained from the large database of BGS-DPHE, (1999)

5.4 Implications for the Os residence time in the ocean

As discussed earlier, the marine residence time of Os (τ_{Os}) remains poorly constrained. Assuming that the Os budget of the oceans is in steady state, we can estimate τ_{Os} by dividing the total quantity of Os in the ocean by the sum of the known input fluxes:

Equation VIII-2:
$$\tau_{Os} = \frac{Q_{Os,ocean}}{\sum_i J_i[Os]_i}$$

where $Q_{Os,ocean}$ is the total quantity of Os present in the oceans ($\sim 1.47 \times 10^7$ kg), and $J_i[Os]_i$ represents each input flux.

Outflows of osmium are currently not well defined, but by the steady-state assumption they should be equal to the input fluxes. Levasseur et al., 1999 used this mass balance equation, and their estimates of the total Os river flux (295 kg/g) and Os input from non-radiogenic sources (126 kg/yr; sum of cosmic dust dissolution and seafloor weathering), to estimate a τ_{Os} of ~ 35 kyr. As emphasized by Oxburgh, 2001, this relatively long Os residence time is inconsistent with the very rapid changes in the marine Os isotopic composition recorded by hydrogenous sediments deposited during glacial-interglacial cycling (Oxburgh, 1998, Dalai et al., 2005, Williams and Turekian, 2005, Oxburgh et al., 2007).

This apparent contradiction might be partially resolved if previous estimates of τ_{Os} based on mass balance did not include all of the important fluxes of Os to the ocean. One potentially important flux that has been generally overlooked is the groundwater contribution. As shown above, the mean Os content of Bengal groundwaters is about 70 pg/kg. This value is about 5 to 10 times higher than the Os concentrations previously published for river water (Sharma et al. 1997, Levasseur et al., 1999, 2000, Gannoun et al. 2006) and seawater (Sharma et al., 1997, Levasseur et al., 1998, Woodhouse et al., 1999, Martin et al., 2000, 2001 and Sharma et al., 2007). If we assume that the Bengal groundwater Os content is typical of those of other aquifers, and that the global groundwater flux is approximately 5-10% of the river influx (Chandury and Clauer, 1986, Berner and Berner; 1987, Zektser and Loaiciga 1993, Zekster 2000, Shiklomanov, 1999), the Os carried by groundwater might be expected to significantly influence the Os marine budget and the Os residence time of the ocean.

Assuming that there is no osmium loss at the salt-fresh water interface for groundwater and river water (this hypothesis is supported for groundwater by our coastal samples, which show no evidence for osmium loss despite a seawater contribution of $\sim 10-20\%$), we can use equation VIII-3 to estimate the influence of the groundwater contribution on τ_{Os} .

Equation VIII-3:
$$\tau_{Os} = \frac{Q_{Os,ocean}}{J_{CD} \times [Os]_{CD} \times J_{OC} \times [Os]_{OC} \times J_{RIVER} \times [Os]_{RIVER} \times J_{GW} \times [Os]_{GW}}$$

To separate the effect of the groundwater discharge on τ_{Os} we hold the other Os fluxes (cosmic dust dissolution, ocean crust weathering and river input), as well as the groundwater discharge rate (J_{GW}), constant. We can then estimate the variation of τ_{Os} as a function of the Os content of groundwater (Figure VIII-10). Without any Os input from groundwater (corresponding to an Os_{GW} content = 0), τ_{Os} is estimated to be about 35 000 yrs, the value determined by Levasseur et al. Assuming a global Os concentration in groundwater similar to that found in the Bengal Basin, ~70 pg/kg (red dashed line), the groundwater flow represents an Os contribution of 180 kg of Os per year to the ocean.

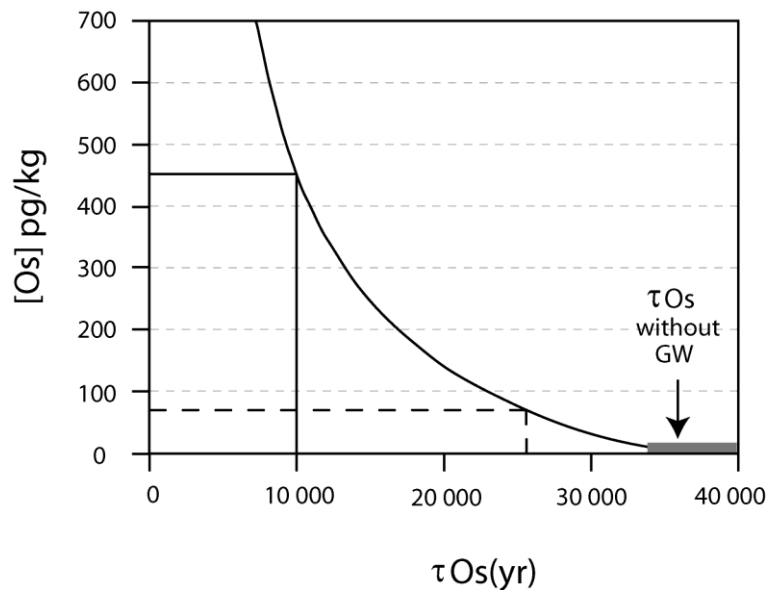


Figure VIII-10 :
Osmium residence time in the ocean as a function of the average groundwater osmium content. The groundwater water flux and the Os fluxes to the ocean from other sources are held constant.

This value, second only to the global river Os flux, is greater than the total non-radiogenic Os input resulting from seafloor alteration and cosmic dust dissolution. A groundwater contribution of this magnitude would reduce the Os residence time in the ocean from 35000 yrs to ~25000 yrs, and partially reconcile τ_{Os} estimates by mass balance (Levasseur et al., 1999) and $^{187}Os/^{188}Os$ glacial-interglacial variations (Oxburgh, 1998; Oxburgh et al., 2007) in marine hydrogenous sediments. Furthermore, as global groundwater is likely to have a radiogenic Os composition similar to that of global river water, an increase in the groundwater flow would likely increase the $^{187}Os/^{188}Os$ ratio of the ocean, and perhaps contribute to the change in the marine Os isotopic ratio over the Cenozoic. On the other hand, the groundwater flux alone cannot plausibly decrease τ_{Os} to the very low values (<10000yrs) suggested by the rapid glacial-interglacial Os isotopic variations. Indeed, from Figure VIII-10 it is apparent that a decrease of the Os residence time to 10000 yrs would imply an average Os groundwater content of ~450 pg/kg, which appears highly improbable considering the values

determined in the Bengal plain groundwater samples. This implies either that there are other important Os inputs to the ocean that have not yet been recognized, or that the very rapid Os isotopic variations recorded in homogeneous marine sediments reflect local effects rather than changes in the whole ocean Os isotopic composition.

6. Summary and Conclusions

Based on the determination of osmium concentrations and isotopic compositions in 40 representative samples from the Bengal plain, we have developed a broad overview of Os behavior in groundwaters, and have evaluated the effect of the groundwater contribution on the marine Os budget. Bengal groundwaters have high Os concentrations relative to those previously measured for river waters and seawater (Sharma and Wasserburg, 1997, Sharma et al., 1997, Levasseur et al. 1998, Levasseur et al., 1999). A wide range of Os isotopic compositions was observed, but within each geographic region the isotopic signature was quite uniform. A strong correspondence exists between the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratios of the groundwaters of a given area, and those of sediments carried by the river that most strongly influenced that particular area. For example, Ganges sediments have $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ranging from 2 to 2.6, while waters obtained from wells in the Ganges paleodelta have ratios from 1.92 to 2.51. Coastal groundwaters have even more radiogenic compositions. Since seawater has a $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio of ~ 1.05 , this suggests that seawater interaction had almost no effect on the Os isotopic composition of these samples. Instead the spatial variability in isotopic composition reflects a similar variability in sediment provenance. Despite the variety of sources suggested by the wide range of isotopic compositions, Os concentrations correlate with those of soluble elements such as Sr, Ca, and Mg. These elements are derived mostly from dissolution of carbonate phases in the sediments. However, Os contents in carbonates are far too low to explain the observed Os/Ca ratios of the groundwaters by this mechanism. This suggests that Os content is not dominated by calcite dissolution, but instead reflects the strong degree of solid/solution interaction that occurs in groundwater. Surprisingly, Os contents appear to have essentially no relationship with the precipitation/dissolution of iron and manganese (oxi)-hydroxide. Thus despite the fact that Os is considered to be a highly redox sensitive element, we see no evidence for a direct relationship between changing redox conditions and Os concentrations. Furthermore, neither Os concentrations nor Os isotopic ratios correlate with arsenic concentrations.

Although Bengal groundwaters have high Os concentrations, the Os groundwater flux from this region appears to be too low to contribute substantially to the increase in radiogenic marine Os during the Cenozoic era, and more specifically over the last 15 Myrs. However, this conclusion depends strongly on the low groundwater flux estimated for the Bengal plain, which is subject to debate. On the other hand, the global flux of groundwater to the ocean may have an important effect

on the Os marine budget. Assuming that the mean Os content of the Bengal groundwaters is typical of other aquifers, the load of Os carried by groundwater can be estimated to be ~167 kg/yr, thus making subterranean water flow the second source of osmium to the ocean after the river flux. This additional osmium could significantly decrease the residence time of Os in the ocean. Including the groundwater flux would decrease the Os marine residence time from 35-40 kyrs (Levasseur et al. 1999) to approximately ~25 kyrs. While quite significant, this decrease cannot fully reconcile the estimated residence time of Os obtained by oceanic mass balance with the rapid $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ variations that occur during glacial-interglacial variations.

7. References

- Acharyya, S.K., et al., 1999. Arsenic poisoning in the Ganges delta. *Nature*. 401(6753): p. 545.
- Acharyya, S.K., et al., 2000. Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation. *Environmental Geology*. 39(10): p. 1127-1137.
- Acharyya, S.K., 2005. Arsenic Levels in Groundwater from Quaternary Alluvium in the Ganga Plain and the Bengal Basin, Indian Subcontinent: Insights into Influence of Stratigraphy. *Gondwana Research*. 8(1): p. 55-66.
- Aggarwal, P.K., A.R. Basu, and R.J. Poreda, 2000. Isotope hydrology of groundwater in Bangladesh: implications for characterization and mitigation of arsenic in groundwater. International Atomic Energy Agency, BGD/8/016: p. 23.
- Ahamed, S., et al., 2006. Arsenic groundwater contamination and its health effects in the state of Uttar Pradesh (UP) in upper and middle Ganga plain, India: A severe danger. *Science of The Total Environment*. 370(2-3): p. 310-322.
- Ahmed, K.M., et al., 2004. Arsenic enrichment in groundwater of the alluvial aquifers in Bangladesh: an overview. *Applied Geochemistry*. 19(2): p. 181-200.
- Appelo, C.A.J. and D. Postma, 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, Second Edition. 2005: Taylor & Francis Group. 649.
- Barker, J.A., Herbert, R., 1989. The pilot study into optimum well design: IDA 4000 Deep Tubewell II Project. Vol. 4: Well and aquifer modeling: Part 2. A simple theory for approximating well losses. British Geological Survey Technical Report WD/89/12. 70p
- Basu, A.R., et al., 2001. Large Groundwater Strontium Flux to the Oceans from the Bengal Basin and the Marine Strontium Isotope Record. *Science*. 293(5534): p. 1470-1473.
- Berner E.K. and Berner R.A., 1987. *The Global Water Cycle*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ. 1987.
- Birck, J.L., M. Roy Barman, and F. Capmas, 1997. Re-Os isotopic measurements at the femtomole level in natural samples. *Geostandards Newsletter*. 21(1): p. 19-27.
- BGS and DPHE, 2001. Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh, vol. 2. Final Report, BGS Technical Report WC/00/19.
- Chakraborti, D., et al., 2003. Arsenic Groundwater Contamination in Middle Ganga Plain, Bihar, India: A Future Danger? *Environmental Health Perspectives*. 111(9): p. 1194-1201.
- Chandury, S. and Clauer N., 1986. Fluctuations of isotopic composition of strontium in seawater during the Phanerozoic. *Eon. Chem. Geology*. 59: 293-303.

Charette, M.A. and E.R. Sholkovitz, 2006. Trace element cycling in a subterranean estuary: Part 2. Geochemistry of the pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70(4): p. 811-826.

Creaser, R.A., D.A. Papanastassiou, and G.J. Wasserburg, 1991. Negative thermal ion mass spectrometry of osmium, rhenium and iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(1): p. 397-401.

Dalai, T.K., et al., 2005. Variations in seawater osmium isotope composition since the last glacial maximum: A case study from the Japan Sea. *Chemical Geology*. 220(3-4): p. 303-314.

Das, D., et al., 1996. Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India. *Environmental Geochemistry and Health*. 18: p. 5-15.

Dowling, C.B., R.J. Poreda, and A.R. Basu, 2003. The groundwater geochemistry of the Bengal Basin: Weathering, chemsorption, and trace metal flux to the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(12): p. 2117-2136.

Department of Public Health Engineering (DPHE), 1999. Main report and volumes S1–S5, report on Phase I, Groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh, Dhaka, Bangladesh.

Department of Public Health Engineering (DPHE), 2000. Report on Phase I (supplementary data), groundwater studies for arsenic contamination in Bangladesh, Dhaka, Bangladesh.

Esser, B.K. and K.K. Turekian, 1993. The osmium isotopic composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57(13): p. 3093-3104.

Galy, A. 1999. Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne. Thèse Université de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy. p. 466.

Galy, A., C. France-Lanord, and L.A. Derry, 1999. The strontium isotopic budget of Himalayan rivers in Nepal and Bangladesh. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(13-14): p. 1905-1925.

Gannoun, A., et al., 2006. The influence of weathering process on riverine osmium isotopes in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters*. 243(3-4): p. 732-748.

Goodbred, S.L. and S.A. Kuehl, 2000. The significance of large sediment supply, active tectonism, and eustasy on margin sequence development: Late Quaternary stratigraphy and evolution of the Ganges-Brahmaputra delta. *Sedimentary Geology*. 133(3-4): p. 227-248.

Hasan, M., et al., 2007. Arsenic in shallow groundwater of Bangladesh: investigations from three different physiographic settings. *Hydrogeology Journal*. 15(8): p. 1507-1522.

Hay, W.W., 1998. Detrital sediment fluxes from continents to oceans. *Chemical Geology*. 145(3-4): p. 287-323.

Harvey, C.F., et al., 2002. Groundwater Flow in the Ganges Delta. *Science*. 296(5573): p. 1563a.

Islam M. R., Begum S.F., Yamaguchi Y., Ogawa K., 1999. The Ganges and Brahmaputra rivers in Bangladesh: basin denudation and sedimentation. *Hydrological Processes*. 13(17): p. 2907-2923.

Larson, R.L., 1991. Latest pulse of Earth: Evidence for a mid-Cretaceous superplume. *Geology*. 19(6): p. 547-550.

Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allègre, 1998. Direct measurement of femtomoles of osmium and the 187Os/186Os ratio in seawater. *Science*. 282(5387): p. 272-274.

Levasseur, S., J.-L. Birck, and C.J. Allegre, 1999. The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth and Planetary Science Letters*. 174(1-2): p. 7-23.

Levasseur, S., Birck, J.-L. and Allegre, C. J. 1999. Osmium isotopic composition of corals: evidences for multiple sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1335-1343.

Levasseur, S., et al., 2000. Osmium behavior in estuaries: the Lena River example. *Earth and Planetary Science Letters*. 177(3-4): p. 227-235.

Martin, C.E., et al., 2000. Sources and sinks of unradiogenic osmium runoff from Papua New Guinea. *Earth and Planetary Science Letters*. 183(1-2): p. 261-274.

Martin, C.E., et al., 2001. Osmium isotope geochemistry of a tropical estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 65(19): p. 3193-3200.

McArthur, J.M., et al., 2001. Arsenic in groundwater: Testing pollution mechanisms for sedimentary aquifers in Bangladesh. *WATER RESOURCES RESEARCH*. 37(1): p. 109-117.

Michael H. A and Voss C. I., Controls on groundwater flow in the Bengal Delta of India and Bangladesh: hydrogeologic foundations and regional modelling analysis, submitted

Morgan J.P. and McIntire W.C., 1959. Quaternary geology of the Bengal basin, East Pakistan and India. *Bull Geol Soc Am* 70: 319–342

Moore, W.S., 1997. High fluxes of radium and barium from the mouth of the Ganges-Brahmaputra River during low river discharge suggest a large groundwater source. *Earth and Planetary Science Letters*. 150(1-2): p. 141-150.

MPO, 1987. Technical Report No. 5, the Groundwater Resource and its availability for development, Ministry of Irrigation, Water Development and flood Control, Dhaka

Neku, A. and N. Tandukar, 2003. An overview of arsenic contamination in groundwater of Nepal and its removal at household level. *J. Phys. IV France*. 107: p. 941.

Nickson, R., et al., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*. 395(6700): p. 338.

Nickson, R.T., et al., 2000. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry*. 15(4): p. 403-413.

Nier, A.O., 1937. The Isotopic Constitution of Osmium. *Physical Review*. 52(8): p. 885 LP - 885

Oxburgh, R., 1998. Variations in the osmium isotope composition of sea water over the past 200,000 years. *Earth and Planetary Science Letters*. 159(3-4): p. 183-191.

Oxburgh, R., 2001. Residence time of osmium in oceans. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2(6): p. 2001GC000104.

Oxburgh, R., et al., 2007. Climate-correlated variations in seawater $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ over the past 200,000 yr: Evidence from the Cariaco Basin, Venezuela. *Earth and Planetary Science Letters*. 263(3-4): p. 246-258.

Paul, M., L. Reisberg, N. Vigier, submitted. A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. *Chemical Geology*.

Pegram, W.J., et al., 1992. The record of sea water $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ variation through the Cenozoic. *Earth & Planetary Science Letters* 113(4): p. 569-576.

Pegram, W.J., et al., 1994. The isotopic composition of leachable osmium from river sediments. *Earth & Planetary Science Letters*. 128(3-4): p. 591-599.

Peucker-Ehrenbrink, B., G. Ravizza, and A.W. Hofmann, 1995. The marine $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ record of the past 80 million years. *Earth and Planetary Science Letters*. 130(1-4): p. 155-167.

Peucker-Ehrenbrink, B., 1996. Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(17): p. 3187-3196.

Peucker-Ehrenbrink, B. and G. Ravizza, 2000. The marine osmium isotope record. *Terra Nova*. 12(5): p. 205-219.

Peucker-Ehrenbrink, B. and B. Jahn, 2001. Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochemistry Geophysics Geosystems*. 2: p. 2001GC000172.

Pierson-Wickmann, A.-C., L. Reisberg, and C. France-Lanord, 2000. The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales. *Earth and Planetary Science Letters*. 176(2): p. 203-218.

Pierson-Wickmann, A.-C., L. Reisberg, and C. France-Lanord, 2002. Impure marbles of the Lesser Himalaya: another source of continental radiogenic osmium. *Earth and Planetary Science Letters*. 204(1-2): p. 203-214.

Quade, J., et al., 1997. The Late Neogene $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Record of Lowland Himalayan Rivers. *Science*. 276(5320): p. 1828-1831.

Ravenscroft, P., J.M. McArthur, and B.A. Hoque, 2001. Geochemical and palaeohydrological controls on pollution of groundwater by arsenic. *Arsenic Exposure and Health Effects IV Elsevier, Oxford*. pp. 53-77.

Ravenscroft, P. and J.M. McArthur, 2004. Mechanism of regional enrichment of groundwater by boron: the examples of Bangladesh and Michigan, USA. *Applied Geochemistry*. 19(9): p. 1413-1430.

Ravizza, G., 1993. Variations of the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates. *Earth & Planetary Science Letters*. 118(1-4): p. 335-348.

Ravizza, G. and B.K. Esser, 1993. A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter. *Chemical Geology*. 107(3-4): p. 255-258.

Reisberg, L. and T. Meisel, 2002. The Re-Os isotopic system: A review of analytical techniques. *Geostandards Newsletter*. 26(3): p. 249-267.

Roy Barman, M., 1993. Mesure du rapport $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ dans les basaltes et les péridotites: Contribution à la systématique $^{187}\text{Re}-^{187}\text{Os}$ dans le manteau. Thèse Université Paris VII. p. 268.

Shiklomanov I.A., 1999. World Water Resources: Modern Assessment and Outlook for the 21st Century. In: International Hydrological Program. UNESCO, Paris International Hydrological Program. 1999, UNESCO, Paris.

Sharma, M., D.A. Papanastassiou, and G.J. Wasserburg, 1997. The concentration and isotopic composition of osmium in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61(16): p. 3287-3299.

Sharma, M. and G.J. Wasserburg, 1997. Osmium in the rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61(24): p. 5411-5416

Sharma, M., et al., 1999. Himalayan uplift and osmium isotopes in oceans and rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(23-24): p. 4005-4012.

Sharma, M., et al., 2007. The transport of Osmium and Strontium isotopes through a tropical estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71(20): p. 4856-4867.

Shirey, S.B. and R.J. Walker, 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 26: p. 423-500.

Singh, S.K., J.R. Trivedi, and S. Krishnaswami, 1999. Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya: Their chronology and role in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ evolution of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63(16): p. 2381-2392.

Singh, S.K., L. Reisberg, and C. France-Lanord, 2003. Re-Os isotope systematics of sediments of the Brahmaputra River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(21): p. 4101-4111.

Swartz, C.H., et al., 2004. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68(22): p. 4539-4557.

Turekian, K.K. and W.J. Pegram, 1997. Osmium isotope record in a Cenozoic deep-sea core: its relation to global tectonic and climate, in tectonic Uplift and climate change. In: Ruddiman, W., Editor, 1997. *Tectonic Uplift and Climate Change*, Plenum Press, pp. 383-397.

Uddin, A. and N. Lundberg, 1998. Cenozoic history of the Himalayan-Bengal system; sand composition in the Bengal Basin, Bangladesh. *GSA Bulletin*, 1998. 110(4): p. 497-511.

Uddin, M.N., Abdullah, S.K.M., 2003. Quaternary geology and aquifer systems in the Ganges-Brahmaputra-Meghna delta complex, Bangladesh. *Proceedings of GEOSAS-IV*, Geological Survey of India, 400-416.

UNDP, 1982. Groundwater Survey, The hydrogeological Condition of Bangladesh. UNDP Technical Report DP/UN/BGD-74-009/1.

Volkening, J., T. Walczyk, and K. G. Heumann, 1991. Osmium isotope ratio determinations by negative thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 105(2): p. 147-159.

Williams, G.A. and K.K. Turekian, 2004. The glacial-interglacial variation of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara Basin. *Earth and Planetary Science Letters*. 228(3-4): p. 379-389.

Wimpenny, J., et al., 2007. Rhenium and osmium isotope and elemental behaviour accompanying laterite formation in the Deccan region of India. *Earth and Planetary Science Letters*. 261(1-2): p. 239-258.

WHO, 1993, *Guidelines for Drinking-Water*. , World Health Organization, Geneva.

Woodhouse, O.B., et al., 1999. Osmium in seawater: vertical profiles of concentration and isotopic composition in the eastern Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. 173(3): p. 223-233.

Yu, W. H., C. M. Harvey, and C. F. Harvey, 2003. Arsenic in groundwater in Bangladesh: A geostatistical and epidemiological framework for evaluating health effects and potential remedies, *Water Resour. Res.*, 39(6), 1146.

Zektser I.S. and Loaiciga H.A., 1993. Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: past, present and future. *Jour. Hydrol.* 144: 405–427.

Zektser I.S., 2000. *Groundwater and the Environment: Applications for the Global Community*. Lewis Publishers, Boca Raton. 175 p.

Table VIII-S1 :
Locations of groundwater samples and their chemicophysical properties.

Samples	Depth m	Date	Lat. ° N	long. ° E	pH	cond. µs/cm	TDS g/kg	O ₂ mg/kg	Temp. °C	ORP mV	HCO ₃ ⁻ mg/kg
Brahmaputra											
GW001 ⁽¹⁾	17	21/01/2006	25,28453	89,67032	6,35	108	0,7	1,13	25,8	-17	n.a
GW002 ⁽¹⁾	17	21/01/2006	25,28355	89,67197	6,38	161	1	1,51	25,9	-37	1220
GW003 ⁽¹⁾	12	21/01/2006	25,28298	89,67152	6,39	146	0,9	1,9	25,9	-88	1055
GW004 ⁽¹⁾	12	21/01/2006	25,28143	89,67132	6,48	137	0,9	1,16	25,5	-83	982,1
GW005 ⁽¹⁾	17	21/01/2006	25,28135	89,67230	6,63	87,3	0,56	1,11	26,2	-154	597,8
GW006 ⁽¹⁾	n.m	22/01/2006	24,92090	89,59675	6,69	6,91	0,44	0,5	26,9	55	298,9
GW007 ⁽¹⁾	n.m	22/01/2006	24,92180	89,59658	6,51	51,1	0,33	0,3	26,7	-42	305
Meghna (Araihazar)											
GW008 C5 ⁽¹⁾	56	24/01/2006	23,78955	90,61113	6	35,6	0,23	0,74	25,6	-3	146,4
GW009 C1 ⁽¹⁾	6	24/01/2006	23,78955	90,61113	6,25	66,6	0,43	0,35	26,2	-174	323,3
GW010 C2 ⁽¹⁾	9	24/01/2006	23,78955	90,61113	6,92	67,5	0,43	0,09	26,3	-253	347,7
GW011 C3 ⁽¹⁾	12	24/01/2006	23,78955	90,61113	6,42	57,6	0,37	0,06	25,9	-234	329,4
GW012 C4 ⁽¹⁾	15	24/01/2006	23,78955	90,61113	6,17	48,5	0,32	0,04	25,5	-197	250,1
GW013 E5 ⁽¹⁾	53	24/01/2006	23,78999	90,61588	6,28	67	0,43	0,15	26,2	-155	408,7
GW014 E1 ⁽¹⁾	6	24/01/2006	23,78999	90,61588	6,99	37,7	0,24	0,08	26,5	-105	244
GW015 E2 ⁽¹⁾	9	24/01/2006	23,78999	90,61588	6,36	45	0,29	0,02	26,4	-207	298,9
GW016 E3 ⁽¹⁾	12	24/01/2006	23,78999	90,61588	6,55	54,1	0,35	0,05	26,2	-240	372,1
GW017 E4 ⁽¹⁾	15	24/01/2006	23,78999	90,61588	6,4	73,1	0,46	4,12	26,1	-203	396,5
GW018 B6 ⁽¹⁾	29	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,75	52,2	0,33	0,08	25,6	-233	341,6
GW019 B5 ⁽¹⁾	41	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,75	80,9	0,52	1,31	25,1	-202	469,7
GW020 B7 ⁽¹⁾	9	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,38	140	0,9	0,43	25,5	-180	628,3
GW021 B3 ⁽¹⁾	15	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,57	77,5	0,5	0,17	25,4	-224	463,6
GW022 B4 ⁽¹⁾	53	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,53	113	0,7	0,52	25,3	-202	555,1
GW023 B8 ⁽¹⁾	12	24/01/2006	23,78036	90,63856	6,48	125	0,8	0,58	25,4	-198	542,9
GW024 F6 ⁽¹⁾	25	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,68	21,2	0,14	6,96	26	43	433,1
GW025 F1 ⁽¹⁾	8	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,64	21,3	0,14	7,55	26,6	42	85,4
GW026 F2 ⁽¹⁾	13	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,62	21,3	0,14	7,4	26,2	44	152,5
GW027 F3 ⁽¹⁾	17	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,61	21,2	0,14	7,14	26	45	170,8
GW028 F4 ⁽¹⁾	74	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,59	21,2	0,14	6,93	26,1	47	244
GW029 FHP ⁽¹⁾	n.m	25/01/2006	23,77364	90,60453	6,59	21,1	0,14	6,68	25,3	48	n.a
Ganges											
GW032 ⁽²⁾	37	28/01/2006	24,08137	88,99465	6,81	79	0,66	0,4	25,7	-81	750,3
GW033 ⁽²⁾	21	28/01/2006	24,08075	88,99458	7,13	67,9	0,62	<0,1	25,1	-44	671
GW034 ⁽²⁾	37	28/01/2006	24,08123	88,99460	n.a	85,6	0,74	<0,1	25,9	-88	811,3
GW035 ⁽²⁾	28	28/01/2006	24,09625	88,92165	7,03	94,7	0,90	<0,1*	25,7	-130	884,5

(1) physical parameter analyzed by orbia U20

(2) physical parameter analyzed by Cyberscan EC-con100, Hanna HI 9025, (TDS was estimated)

Table VIII-S1 :
Locations of groundwater samples and their chemico-physical properties

Samples	Depth	Date	Lat.	long.	pH	cond.	TDS	O₂	Temp.	ORP	HCO₃⁻
	m		° N	° E		µs/cm	g/kg	mg/kg	°C	mV	mg/kg
Ganges											
GW036 ⁽²⁾	58	28/01/2006	24,09582	88,92187	6,5	76,6	0,77	<0,1	25,5	3	799,1
GW037 ⁽²⁾	34	28/01/2006	23,90293	88,92955	6,38	56,2	0,52	0,1	25,4	-120	549
GW038 ⁽²⁾	32	30/01/2006	23,69275	88,83370	6,95	48	0,45	1,2	25,7	5	433,1
GW039 ⁽²⁾	23	30/01/2006	23,69185	88,83345	7,23	48,4	0,45	0,8	25,4	-32	390,4
GW040 ⁽²⁾	20	30/01/2006	23,68285	88,78292	6,88	48,6	0,48	<0,1	25,7	-140	494,1
GW041 ⁽²⁾	20	30/01/2006	23,68697	88,78860	6,87	62,4	0,66	2,3	25,8	-31	561,2
GW042 ⁽²⁾	46	31/01/2006	23,38823	88,90908	6,92	48	0,51	0,1	25,8	-88	524,6
GW043 ⁽²⁾	30	31/01/2006	23,38822	88,90973	6,26	49,4	0,56	<0,1	25,7	-135	555,1
GW044 ⁽²⁾	21	31/01/2006	23,38942	88,90545	7,24	59,4	0,72	0,8	26	34	652,7
GW045 ⁽²⁾	32	31/01/2006	23,05155	89,05307	6,62	51,8	0,64	0,6	25,7	-85	591,7
GW046 ⁽²⁾	26	31/01/2006	23,05133	89,05323	6,63	36,3	0,39	0,6	25,4	-105	390,4
GW047 ⁽²⁾	23	31/01/2006	23,05227	89,05388	7,2	40,8	0,49	<0,1	25,3	-116	481,9
GW048 ⁽²⁾	37	01/02/2006	22,83633	89,00633	7,34	50,5	0,73	0,5	25,4	-114	768,6
GW049 ⁽²⁾	32	01/02/2006	22,83680	89,00710	6,98	49,6	0,69	<0,1	26	-123	744,2
GW050 ⁽²⁾	49	01/02/2006	22,33663	89,00748	7,13	46	0,72	0,2	26,1	-117	768,6
Coastal											
GW051 ⁽²⁾	n.m	01/02/2006	22,30543	89,10822	7,28	362	7,67	<0,1	26,1	-71	1665
GW052 ⁽²⁾	14	02/02/2006	22,26025	89,22598	7	363	8,30	<0,1	26,2	-91	1531
GW053 ⁽²⁾	26	02/02/2006	22,26750	89,21685	6,76	127,7	5,23	<0,1	26,4	-101	976
Ganges + Brahmaputra											
GW054 ⁽²⁾	26	07/02/2006	23,58750	89,86517	6,48	27,8	0,65	<0,1	25,9	N/A	646,6
GW055 ⁽²⁾	18	07/02/2006	23,58743	89,86527	6,7	10,6	0,65	<0,1	25,9	N/A	646,6
GW056 ⁽²⁾	23	07/02/2006	23,58677	89,86523	7,06	24,2	0,46	0,5	25,5	N/A	427
GW057 ⁽²⁾	23	07/02/2006	23,58702	89,86528	7,05	9,82	0,51	<0,1	26	N/A	494,1
GW058 ⁽²⁾	27	07/02/2006	23,58603	89,86488	7,05	22,7	0,56	<0,1	25,6	N/A	549
GW059 ⁽²⁾	44	07/02/2006	23,58715	89,86632	7,03	9,72	0,45	0,2	25,9	N/A	451,4
GW060 ⁽²⁾	41	07/02/2006	23,58817	89,86698	6,74	10,6	0,47	<0,1	25,4	N/A	451,4
GW061 ⁽²⁾	26	07/02/2006	23,58865	89,86862	6,9	20,7	0,66	<0,1	25,2	N/A	646,6
GW062 ⁽²⁾	n.m	07/02/2006	23,58853	89,86903	7,02	20	0,60	0	N/A	N/A	597,8

(1) physical parameter analyzed by orbia U20

(2) physical parameter analyzed by Cyberscan EC-con100, Hanna HI 9025, (TDS was estimated)

9. Conclusion Générale :

L'objectif original de cette étude était d'analyser les compositions isotopiques en osmium des eaux souterraines du bassin du Bengale, pour évaluer l'effet éventuel du flux souterrain sur le bilan global d'osmium de l'eau de mer. Il s'est rapidement avéré que le développement analytique serait plus difficile que prévu. Pour cette raison, tout en continuant les travaux de développement, nous avons commencé en parallèle l'étude des systématiques Re-Os des sédiments du bassin du Ganges et de ses tributaires himalayens. Pendant ses travaux, nous avons pu adresser les questions soulevées par les études antérieures de cette région, notamment les travaux de thèse d'Anne-Catherine Pierson-Wickmann.

Les études réalisés sur les sédiments Himalayens et de la plaine du Gange, ont permis de dégager les divers éléments contrôlant la composition isotopique des sédiments du système Gange-Brahmapoutre. Tout d'abord, les relations observées entre les concentrations en osmium et les quantités de carbone organique confirment le rôle important des schistes noirs provenant à la fois des TSS (non radiogénique) et du LH (radiogénique) malgré leurs faibles répartitions géographique. Toutefois la composition fortement radiogénique affichée par les sédiments du Gange ne semble pas complètement associée aux rapports isotopiques des schistes noirs et des marbres impures du Lesser Himalaya. En effet l'évaluation des divers contributions déterminant la composition isotopique des sédiments du Gange, montre que le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ élevé est principalement associé à des faibles teneurs en osmium faiblement radiogénique probablement liées au apports de la série des HHC. Ce constat est souligné par le fait que les quantités moyennes en ^{187}Os des sédiments du Gange sont comparables à celles mesurées dans la croûte continentale ou dans les sédiments du Brahmapoutre (malgré des rapports isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ significativement plus radiogénique pour les sédiments du Gange). Ainsi les sédiments apportés par le Ganges ne constituent pas une source exceptionnelle de ^{187}Os à l'océan.

L'étude des profils en profondeur de matières en suspensions prélevées dans divers rivières de la plaine du Gange a permis de dégager une systématique des isotopes de l'osmium durant le transport sédimentaire. Il apparaît que les concentrations en rhénium et en osmium sont fortement influencées par l'effet de tri minéralogique notamment par la dilution du quartz (minéral rencontré majoritairement dans la charge de fond et les sédiments les plus grossiers). Bien que des variations ont été notées, l'effet du tri minéralogique sur les rapports isotopiques apparait beaucoup plus contrasté. Deux tendance peuvent être dégagées respectivement sur les profils du Ganges et du Brahmapoutre. En dehors des effets pépites le profil du Brahmapoutre montre une légère augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ en fonction de la profondeur. Cette variation peut s'expliquer par le fait que les sédiments du Brahmapoutre montrent une influence de roches ultrabasiqes (plus facilement altérables que les

roches de la croûte continentale et caractérisées par des rapports isotopiques faibles) ayant tendance à se retrouver dans le matériel sédimentaire fin. Pour les profils en profondeur du Gange une systématique inverse est observée avec une diminution du rapport en fonction de la profondeur. Bien qu'il ait confirmé, cette tendance pourrait impliquer une légère différence au niveau des proportions des sources himalayennes entre les matières en suspension et la charge de fond. Les schistes noirs du Lesser Himalaya radiogénique et plus facilement altérable se retrouveraient plus facilement dans les sédiments fins. À l'inverse, les sédiments dérivés de l'érosion mécanique des roches massives du HHC possédant des rapports isotopiques plus faibles pourraient être préférentiellement transportés dans la charge de fond. Toutefois, ces variations semblent mineures et aucune systématique n'a été retrouvée dans les sédiments de berge.

En dehors de la systématique de l'osmium durant le transport sédimentaire, l'étude réalisée au niveau de la plaine du Gange a permis de démontrer le potentiel des isotopes de l'osmium pour estimer les flux de sédiments délivrés au Gange par les tributaires Himalayens. Si une étude plus approfondie semble nécessaire, les forts contrastes isotopiques ainsi que les variations logiques du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ observées tout au long du Gange démontrent que l'osmium pourrait apporter des informations précieuses sur les taux d'érosion mécanique et/ou de sédimentation des rivières Himalayennes.

L'étude des sédiments des rivières influencées par l'eau de mer, a montré que le comportement au niveau de la zone d'influence eau douce /eau de mer était plus complexe que des simples mécanismes d'adsorption/désorption. Les résultats en contradiction avec l'étude des estuaires de la Lena (Levasseur et al. 2000) montre qu'une généralisation du comportement de l'osmium dans les estuaires est difficile. Des études supplémentaires combinant des mesures sur les sédiments et l'osmium dissous pourraient apporter plus de précision sur le comportement de l'osmium dans les estuaires.

La partie la plus novatrice de cette étude s'est concentrée sur le développement d'une nouvelle méthode afin d'analyser l'osmium dissous dans des échantillons présentant des matrices différentes (eaux souterraines, eau de mer, source chaudes, eau de rivières). Les premiers tests réalisés au CRPG se sont portés sur la méthode développée par Levasseur et al., 1998, présentant des blancs de chimie faible et une bonne reproductibilité. Malgré de nombreuses tentatives cette méthode s'est révélée difficilement adaptable pour l'analyse des eaux souterraines. En outre, durant une période de développement supérieur à deux années, les blancs de chimie obtenus par cette méthode se sont révélés médiocres et fortement dépendants des réactifs utilisés (notamment du chrome). De plus des difficultés à obtenir un bon équilibre entre le traceur isotopique et l'échantillon ont été suspectées dans le cas de l'utilisation d'un spike conservé en HCl. Afin de résoudre les problèmes d'équilibres entre les eaux souterraines et le spike, une méthode utilisant un four haute pression (permettant de d'obtenir des hautes températures) a été développée. Cette méthode propose de nombreux avantages. Tout d'abord des blancs acceptables (pour l'analyse d'eaux souterraines) ont été obtenus facilement

grâce à la possibilité de remplacer le Cr^{VI} par du peroxyde d'hydrogène. Le second avantage est la capacité d'analyser des échantillons possédant des matrices différentes. Ainsi, avec une meilleure sélection des réactifs utilisés (afin de diminuer les blancs de chimie actuels), une analyse précise des eaux de surfaces et de mer serait possible. Toutefois, le coût du four haute pression pourrait constituer un frein à la démocratisation de cette méthode malgré sa bonne capacité à obtenir des analyses corrects sans un développement analytique lourd.

Le développement analytique réalisé pour analyser l'osmium dissous, a permis de documenter pour la première fois les concentrations et les compositions isotopiques en osmium dans les eaux souterraines. Les mesures des eaux souterraines de la plaine du Bengale montrent des rapports isotopiques similaires aux sédiments du Gange et de Brahmapoutre, ainsi qu'un enrichissement significatif en osmium comparativement aux eaux de surface et à l'eau de mer. Si la composition isotopique des eaux souterraines semble être logiquement liée avec celle des sédiments constituant l'aquifère ; les facteurs déterminant les concentrations en osmium semblent moins en accord avec le son comportement général. En effet malgré un comportement sidérophile les concentrations en osmium semblent n'être que très faiblement liées aux précipitations/dissolutions des oxydes de fer. De plus les corrélations observées entre les teneurs en osmium et les concentrations en strontium, magnésium et calcium pourraient suggérer un contrôle par les carbonates, mais les faibles quantités d'osmium mesurées dans les carbonates contredisent cette hypothèse.

Malgré le fait que les processus contrôlant les concentrations en osmium soit encore mal compris, les résultats obtenus au niveau des eaux souterraines du Bengale démontrent que l'érosion himalayenne ne peut pas fournir actuellement une quantité suffisante de ^{187}Os à l'océan pour expliquer l'augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marin observé durant les 15 derniers millions d'années. De plus si les concentrations en osmium des eaux souterraines de la plaine du Bengale sont typiques, nos résultats montrent qu'un réajustement du bilan océanique de l'osmium est nécessaire. En effet un apport supplémentaire de 168 kg d'osmium radiogénique par an impliquerait un déséquilibre dans le bilan de masse océanique actuel déjà largement dominé par les apports radiogénique (~80%). Ce résultat souligne probablement la nécessité de mieux estimer les apports provenant de l'altération du plancher océanique. Des apports plus important en osmium provenant des eaux souterraines et de l'altération du plancher océanique pourraient réconcilier en partie les estimations du temps de résidence de l'osmium dans les océans et l'enregistrement de variations glaciaires-interglaciaires.

10. Annexes

Annexe 1 :
Analyses en éléments majeurs des sédiments Himalayens

Echantillons	Rivière	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.
		% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.
PB 2	Kali Gandaki	38,19	10,20	3,45	0,03	1,33	22,44	0,82	1,87	0,46	0,08	20,69
PB 7	Thini Kola	43,63	12,18	4,15	0,04	1,92	17,02	0,43	2,98	0,59	0,08	17,33
PB8	Thini Kola	45,06	8,78	3,27	0,03	1,86	19,68	0,46	2,29	0,51	0,08	18,42
PB 10	Pong Kyu Kola	51,71	13,71	5,88	0,05	1,45	11,42	0,59	2,83	0,74	0,11	12,15
PB 12	Yankim Kola	53,75	15,93	5,90	0,05	2,03	7,64	0,55	3,70	0,75	0,12	10,10
PB 14	Yankim Kola	60,43	15,25	5,94	0,04	1,57	5,35	0,52	3,36	0,92	0,12	7,34
PB 15	Ghatte Kola	28,48	3,96	2,19	0,04	2,08	33,31	0,49	1,11	0,23	0,06	28,79
PB 18	Lete Kola	61,91	10,89	2,64	0,06	1,69	11,65	2,23	3,25	0,29	0,12	5,93
PB 23	Rukse Kola	58,76	11,43	3,35	0,04	2,43	11,60	1,79	3,11	0,50	0,08	7,90
PB 25	Miristi Kola	47,57	9,42	3,17	0,05	2,02	17,65	1,57	2,68	0,48	0,10	14,97
PB 29	Kali Gandaki	51,89	8,36	2,75	0,06	1,62	18,14	1,57	2,24	0,34	0,10	13,59
PB 33	Gharakola	54,44	18,12	9,81	0,09	4,66	1,74	1,25	3,46	1,06	0,15	5,65
PB 34	Gharakola	74,10	10,25	5,61	0,09	2,33	2,16	1,38	1,71	0,72	0,14	2,51
PB 37	Beg Kola	83,90	5,59	4,06	0,13	1,25	1,03	1,13	0,64	1,03	0,10	1,30
PB 38	Rahughat Kola	60,24	11,59	5,49	0,07	3,23	7,81	1,67	2,52	0,72	0,14	7,03
PB 39	Rahughat Kola	62,59	10,28	4,73	0,08	2,19	9,60	1,72	1,98	0,69	0,15	6,33
PB 41	Kali Gandaki	45,65	10,85	4,35	0,05	1,99	17,42	1,06	2,45	0,53	0,10	15,85
PB 43	Myagdi Kola	53,88	10,42	3,79	0,06	3,43	12,31	1,53	2,75	0,48	0,14	11,84
PB 45	Modi Kola	59,28	8,72	3,67	0,10	2,12	13,08	1,63	1,50	0,48	0,23	9,49
PB 46	Modi Kola	58,47	15,32	5,33	0,06	3,26	4,58	2,00	3,97	0,67	0,17	6,59
PB 47	Modi Kola	67,99	8,94	3,96	0,07	2,10	7,23	1,49	1,91	0,50	0,14	5,94
PB 61	Kali Gandaki	55,18	11,26	4,29	0,06	3,38	10,27	1,38	3,03	0,52	0,13	10,74
PB 49	Marsyandi	57,86	11,65	3,71	0,05	1,71	10,98	1,71	2,80	0,54	0,12	9,64
PB 50	Marsyandi	62,13	11,01	3,50	0,06	1,58	9,59	1,90	2,56	0,55	0,14	7,29
PB 82	Trisuli	59,10	18,30	7,30	0,09	2,56	1,68	1,91	4,78	0,90	0,15	3,77
PB 79	Karnali	59,03	10,57	3,94	0,06	3,46	8,69	1,15	2,75	0,51	0,12	10,51
PB 80	Karnali	77,77	6,50	2,57	0,05	1,42	4,56	0,92	1,56	0,45	0,10	4,58
PB 54	Narayani	62,71	10,20	3,63	0,06	2,31	8,83	1,45	2,61	0,45	0,11	8,19
PB 55	Narayani	60,63	10,57	3,65	0,06	2,39	9,44	1,49	2,74	0,47	0,11	8,79
PB 56	Narayani	58,60	10,69	3,74	0,06	2,45	10,09	1,47	2,78	0,49	0,12	9,43
PB 57	Narayani	56,40	11,01	3,97	0,06	2,72	10,79	1,46	2,88	0,51	0,12	10,34
PB 58	Narayani	51,99	11,94	4,41	0,06	3,10	11,56	1,37	3,16	0,54	0,13	11,95

Annexe 2 :
Analyses en éléments majeurs des sédiments de la plaine du Gange

Echantillons	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	Pf
	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.
Yamuna											
BR 347	63,99	9,92	4,07	0,08	1,58	6,20	1,06	1,95	0,68	0,17	8,86
BR 348	81,30	6,56	2,01	0,04	0,62	2,83	1,14	1,61	0,33	0,07	2,28
Ghaghara											
BR 355	77,39	7,12	2,19	0,06	1,38	3,72	1,20	1,73	0,29	0,09	3,61
BR 356	56,05	14,29	5,46	0,08	3,54	5,31	0,92	3,42	0,63	0,14	9,09
BR 371	75,31	7,66	2,58	0,05	1,62	4,04	1,17	1,86	0,40	0,11	4,24
BR 372	60,23	12,52	4,95	0,07	3,32	5,32	1,02	2,98	0,61	0,14	8,34
BR 364	65,32	12,08	4,71	0,08	1,94	3,79	0,78	2,94	0,62	0,13	6,93
BR 365	83,35	4,93	1,79	0,03	0,66	2,53	0,60	1,24	0,34	0,06	2,87
BR 343	72,53	8,76	3,24	0,05	1,95	3,94	1,13	2,18	0,44	0,09	4,73
BR 344	58,24	13,27	5,21	0,08	3,28	5,42	0,94	3,17	0,64	0,14	8,80
Gomti											
BR 378	80,78	7,842	1,701	0,035	0,667	1,897	1,297	2,006	0,234	0,083	2,057
Gandak											
BR 335	60,62	11,24	4,01	0,06	2,32	7,56	1,39	2,79	0,54	0,14	8,18
BR 336	69,23	9,37	3,00	0,05	1,64	6,12	1,48	2,20	0,40	0,11	5,55
BR 310	67,02	8,53	3,02	0,06	1,82	7,78	1,38	1,95	0,45	0,14	6,64
Kosi											
PB 65	63,76	15,97	5,71	0,07	2,65	1,96	1,66	3,93	0,74	0,16	4,01
PB 66	63,31	16,35	5,77	0,07	2,70	1,85	1,65	4,04	0,73	0,16	4,16
PB 67	61,06	17,14	6,20	0,07	2,94	1,84	1,60	4,28	0,77	0,16	4,57
PB 68	61,27	16,84	5,96	0,07	2,96	1,97	1,59	4,22	0,74	0,16	4,61
BR 330	79,32	10,02	2,19	0,05	0,64	0,87	1,71	2,48	0,23	0,07	0,90
BR 331	61,28	16,30	5,96	0,08	2,46	2,29	1,31	3,96	0,74	0,16	4,93
Gange											
BR 351	60,72	14,89	5,96	0,09	3,38	2,75	1,16	3,39	0,70	0,14	6,38
BR 352	78,33	9,04	2,62	0,04	1,25	1,44	1,57	2,19	0,37	0,08	2,02
BR 382	82,69	6,92	2,08	0,05	0,69	1,75	1,26	1,42	0,32	0,09	1,36
BR 383	58,04	14,30	6,43	0,11	2,82	4,11	0,88	2,60	0,83	0,15	8,34
BR 306	80,01	6,85	2,42	0,06	1,04	2,85	1,11	1,48	0,52	0,11	2,47
BR 314	56,55	13,74	5,43	0,09	2,87	6,29	1,07	3,19	0,69	0,15	8,85
BR 315	74,44	8,18	2,59	0,05	1,38	4,45	1,33	1,99	0,38	0,09	4,23
BR 317	67,58	10,08	3,66	0,06	1,95	5,20	1,33	2,29	0,62	0,13	5,99
BR 322	62,07	13,45	5,13	0,09	2,21	4,30	1,09	2,87	0,66	0,15	7,01
BR 324	69,37	10,19	3,64	0,06	1,75	4,33	1,38	2,27	0,60	0,14	4,96
BR 325	57,17	15,48	6,29	0,10	2,63	4,24	0,98	3,19	0,80	0,14	7,92
BR 415	57,76	18,57	6,61	0,08	2,39	1,79	1,03	3,77	0,75	0,16	7,19
BR 414	60,42	17,04	6,31	0,08	2,34	2,36	1,13	3,52	0,76	0,15	6,51
BR 413	63,07	15,64	5,75	0,07	2,20	2,73	1,19	3,28	0,72	0,15	6,07

Annexe 2 :
Analyses en éléments majeurs des sédiments de la plaine du Gange

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Pf
	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.	% w.t.
Gange											
BR 412	63,44	15,06	5,55	0,07	2,07	2,67	1,22	3,20	0,70	0,14	6,13
BR 411	68,36	12,27	4,20	0,06	1,71	2,77	1,37	2,82	0,58	0,12	4,66
BR 418	75,40	8,58	5,19	0,19	1,47	4,15	1,18	1,26	0,91	0,27	2,15
BR 419	68,61	10,84	3,82	0,06	1,84	4,53	1,46	2,46	0,67	0,14	5,12
BR 420	62,59	13,99	5,33	0,08	2,44	4,50	1,27	3,16	0,73	0,13	6,44
BR 421	66,12	12,11	4,49	0,06	2,06	4,33	1,38	2,74	0,69	0,13	5,52
BR 422	66,63	12,10	4,56	0,06	2,09	4,24	1,38	2,79	0,66	0,12	5,45
BR 516	79,12	8,68	1,99	0,03	0,89	2,27	1,60	2,27	0,27	0,06	2,38
BR 519	52,42	18,31	8,06	0,11	2,82	3,21	0,73	3,21	0,84	0,15	10,13
BR 518	58,39	15,35	6,39	0,09	2,51	4,09	1,04	2,95	0,78	0,14	8,49
BR 517	60,76	14,48	5,92	0,08	2,37	4,15	1,12	2,84	0,75	0,14	8,06
BR 520	70,12	10,16	3,77	0,07	1,68	4,46	1,42	2,18	0,76	0,16	4,94
Lower Meghna											
BR 441	56,57	18,71	7,35	0,11	2,81	1,49	1,30	3,55	0,78	0,19	6,76
BR 444	60,14	17,38	6,59	0,09	2,64	1,77	1,49	3,30	0,75	0,19	5,53
BR 442	60,84	16,93	6,46	0,10	2,67	1,85	1,53	3,26	0,75	0,18	5,44
BR 440	64,94	14,50	5,58	0,09	2,42	2,47	1,67	2,90	0,72	0,16	4,04
BR 445	64,23	13,96	5,70	0,09	2,46	2,59	1,66	2,88	0,73	0,16	4,87
BR 446	76,02	10,13	4,58	0,11	1,34	2,80	1,80	1,91	0,78	0,15	0,74
Pussur											
BR 427	62,33	14,90	5,97	0,10	2,55	2,63	1,29	3,10	0,80	0,15	6,23
BR 429	62,48	14,23	5,89	0,11	2,52	2,96	1,34	3,04	0,75	0,14	6,47
BR 435	66,07	12,87	5,13	0,09	2,21	2,96	1,46	2,77	0,72	0,14	5,50
BR 434	59,75	16,20	6,55	0,11	2,75	2,29	1,22	3,37	0,83	0,14	6,73
BR 426	63,66	14,19	5,71	0,10	2,48	2,87	1,42	2,98	0,75	0,15	6,08
BR 428	59,00	17,06	6,68	0,12	2,83	1,71	1,24	3,52	0,80	0,16	7,32
BR 431	56,06	18,08	6,98	0,10	2,82	1,53	1,09	3,62	0,77	0,16	8,45
BR 432	58,41	16,97	6,45	0,10	2,66	1,85	1,16	3,45	0,73	0,15	7,51
Brahmapoutre											
BR 454	69,36	13,14	4,87	0,08	2,16	2,08	1,93	2,74	0,59	0,14	2,49
BR 455	62,26	15,40	6,41	0,10	3,27	2,24	1,83	2,96	0,71	0,17	4,53
BR 456	62,91	15,07	6,26	0,10	3,17	2,33	1,88	2,88	0,70	0,18	4,10
BR 457	57,18	17,30	7,45	0,13	4,14	2,31	1,84	3,10	0,72	0,19	5,62
BR 451	39,16	13,22	28,70	1,03	2,48	6,89	0,59	0,49	6,73	0,63	-1,00
BR 453	70,58	12,88	5,16	0,08	2,10	2,29	1,91	2,62	0,70	0,16	2,13
BR 460	72,61	10,44	6,14	0,15	1,62	3,56	1,78	1,66	1,20	0,24	0,62

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Bernard BOURDON, Professeur, Inst. Isotopengeologie/Mineral, Zürich, Suisse

Monsieur François CHABAUX, Professeur, Centre de Géochimie de la Surface-EOST, Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PAUL Maxence

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude des isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines du Bangladesh et les
sédiments himalayens : implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget
océanique de l'osmium"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

Fait à Vandoeuvre, le 25 juin 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

Etude des isotopes de l'osmium dans les eaux souterraines du Bangladesh et les sédiments himalayens : Implications et rôle de l'érosion himalayenne sur le budget océanique de l'osmium.

A travers l'exemple himalayen, nous étudions les mécanismes influençant la composition en osmium des sédiments durant l'érosion, le transport sédimentaire et le dépôt dans les zones estuariennes. Au niveau du bassin himalayen de la Kali Gandaki, les relations observées entre les concentrations en osmium et les quantités de carbone organique confirment le rôle important des schistes noirs appartenant aux TSS (non radiogéniques) et au LH (radiogénique) malgré leurs faibles répartitions géographiques. Cependant, la composition fortement radiogénique mesurée dans les sédiments du Gange n'est pas couplée à un enrichissement en ^{187}Os dont la quantité moyenne est comparable à celle mesurée dans la croûte continentale. La signature isotopique du Gange résulterait d'un appauvrissement en Os non-radiogénique, témoignant d'une forte dilution par des sédiments dérivés de l'érosion des roches cristallines du HHC. Nous montrons à travers l'étude de sédiments estuariens que le comportement de l'osmium en contact avec l'eau de mer est complexe et des échanges sont possibles à l'interface.

Le développement analytique réalisé en parallèle des études sur les sédiments a permis de documenter pour la première fois la composition en osmium des eaux souterraines. L'étude des aquifères de la plaine du Bengale montre que les eaux souterraines possèdent des concentrations en osmium significativement plus élevées que les eaux de rivière ou l'eau de mer. Si ce résultat est généralisable aux aquifères mondiaux, un flux global de l'ordre de 170 kg d'osmium par an pourrait être apporté à l'océan. Cet apport est significatif et impliquerait la réévaluation du bilan océanique mondial et une diminution significative du temps de résidence de l'osmium dans les océans. Ce résultat n'est pas anodin puisqu'il pourrait en partie réconcilier le temps de résidence estimé par bilan de masse océanique et les variations glaciaires-interglaciaires observées par le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ dans de nombreux enregistrements marins.

Isotopes de l'osmium, Himalaya, eaux souterraines, temps de résidence, traçage de source, sédiments

Osmium isotopes in Bangladesh groundwater and Himalayan sediments: implications for the role of Himalayan weathering in the Os marine budget

Using the Himalayan example, this study documents the systematics controlling the osmium composition of sediments during weathering processes, sedimentary transport and sediment deposition in tidal areas. The relationships observed between osmium concentrations and organic carbon contents in sediments of the Himalayan Kali Gandaki catchment underscore the role of black shales from the TSS (mostly unradiogenic) and LH (highly radiogenic) Himalayan units, despite their limited geographic distribution. However, the highly radiogenic composition displayed by Ganges sediments is not coupled to an enrichment in ^{187}Os in these sediments, which on average are comparable to that of typical continental crust. Instead, the Ganges radiogenic signature results from an impoverishment in non-radiogenic osmium, reflecting a strong dilution by erosion products of crystalline rocks of the HHC unit. Moreover, based on the study of rivers in the tidal zone, we document the complex behavior of osmium at the salt/fresh water transition, potentially involving exchange between sediments and dissolved osmium.

Analytical development performed concurrently with the sediment studies allowed the first measurements of groundwater osmium compositions. Groundwaters of Bengal plain aquifers have osmium contents significantly higher than those previously documented for river water or seawater. If this result can be generalized to other aquifers a global osmium groundwater flux to the ocean of about 170 kg per year could be expected. This contribution is significant and would require a reevaluation of both the osmium marine budget and the residence time of osmium in the ocean. This result could partially reconcile the diverging marine Os residence times estimated from mass balance and from glacial-interglacial variations in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ marine record.

Osmium isotopes, Himalaya, groundwater, residence time, source tracing, sediments