



HAL
open science

Nouvelles méthodes d'extraction du Molybdène et géochimie d'un grand gisement fossilifère Cambrien, le Lagerstätte de Sirius Passet

Ange Le Boudec

► **To cite this version:**

Ange Le Boudec. Nouvelles méthodes d'extraction du Molybdène et géochimie d'un grand gisement fossilifère Cambrien, le Lagerstätte de Sirius Passet. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2013. Français. NNT : 2013ENSL0805 . tel-00832055

HAL Id: tel-00832055

<https://theses.hal.science/tel-00832055v1>

Submitted on 10 Jun 2013

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.

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'École Normale Supérieure de Lyon – Université de Lyon

Discipline : Sciences de la Terre

Laboratoire de Géologie de Lyon, Terre, Planètes, Environnement
Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Présentée et soutenue publiquement le 26 février 2013
Par M. Ange LE BOUDEC

Nouvelles méthodes d'extraction du Molybdène et géochimie d'un grand gisement fossilifère Cambrien, le Lagerstätte de Sirius Passet

Directeur de thèse : M. Francis ALBAREDE

Après l'avis de : M. Yves BALKANSKI
M. Karim BENZERARA

Devant la commission d'examen formée de :

| | |
|-------------------|------------------------------------|
| <i>Directeur</i> | M. Francis ALBAREDE, ENS Lyon |
| <i>Rapporteur</i> | M. Yves BALKANSKI, LSCE |
| <i>Rapporteur</i> | M. Karim BENZERARA, IMPMC |
| <i>Membre</i> | Mme. Janne BLICHERT-TOFT, ENS Lyon |
| <i>Membre</i> | M. John PEEL, Université d'Uppsala |
| <i>Président</i> | M. Jean VANNIER, Université Lyon I |

Remerciements :

Tout d'abord un grand merci à Francis Albarède pour son encadrement et la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien ce projet de thèse. Grâce à lui j'ai eu l'occasion d'aborder une multitude de sujets aussi intéressants les uns que les autres, de l'ionisation des éléments dans un spectromètre de masse à la conservation des organismes dans un sédiment. Il m'a énormément appris, tant sur la manière dont il fallait raisonner que sur les réflexes à avoir lorsque l'on se met à rédiger un article.

Je remercie les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux de thèse. Merci à Yves Balkanski et Karim Benzerara pour le temps consacré à lire et commenter de ma thèse, merci à Jean Vannier d'avoir présidé ce jury, merci à John Peel pour son regard acéré sur la géologie de Sirius Passet et merci à Janne Blichert-Toft pour avoir jugé mon travail et également pour toute l'aide apportée au fil des années en salle blanche. Merci à tous pour vos remarques et les précieux conseils prodigués lors de ma soutenance.

Pour m'avoir formé aux techniques de laboratoire dès mon arrivée, je remercie Chantal Douchet. Avec le recul, je me dis que ça n'a pas toujours dû être facile.

Pour le maintien technique, leur soutien, leur bonne humeur et leur aide indéniable pour toute la partie expérimentation chimique, je tiens à remercier également Ghylaine Quitté, Aline Lamboux, Anne-Marie Desaulty, Philippe Telouk, Emmanuelle Albalat et Florent Arnaud-Godet.

Pour mon initiation à la spectrométrie RAMAN, je remercie Gilles Montagnac, Hervé Cardon, Bruno Reynard et Elodie Amiguet.

Pour les diverses manipulations effectuées au sein de l'UCBL, je remercie Christophe Lécuyer, François Fourel, François Martineau et Paul Capiez.

Pour leurs éclairages et pour avoir supporté mes multiples questions sur tout et n'importe quoi lors de mes tentatives de caractérisation des échantillons, je tiens à remercier Hervé Bertrand, Sylvain Pichat, Anne-Marie Aucour, Emma Caracas et Bernard Bourdon.

Plus généralement je remercie tous les personnels permanents du LGL-TPE avec qui j'ai pu interagir de près ou de loin.

Parce que quand on travaille le temps passe vite, mais quand on s'amuse le temps passe 10 fois plus vite, merci à tous ceux qui ont rendu cette expérience encore plus inoubliable. Je pense notamment aux thésards du LGL-TPE et d'ailleurs, tous confondus :

Cécile Feuillie, Marie-Laure Pons, Martin Guitreau, Klervia Jaouen, Romain Bouchet-Bert-Manoz, Margaux Meslé, Anaïs Cario, Marine Lasbleis, Hugo Delile, Martina Ulvrova, Abel Guilloux, Bertrand Trey, Baptiste Suchéras-Marx, Christophe Robin, Hanika Rizo, Baptiste Journaux, Thomas Breton, Xue Ying Wang, Valérie Migeon, Alejandra Vargas Calderon...mais aussi à tous leurs conjoints, conjointes, parents et animaux que j'ai pu rencontrer!

Pour ces grands moments de rigolade qui font oublier tous les soucis accumulés sur une année entière, un grand merci aux « amis extérieurs » : Nicolas, Thibault, Sylvain, Simon, Steven, et autres anciens collègues rennais. On ne se voit pas souvent, mais à chaque fois c'est une vraie bouffée d'air frais.

Un énorme merci à ma famille, qui me soutient toujours quoi que je fasse et malgré l'absence parfois prolongée de nouvelles (mais je pense à vous quand même).

Enfin la palme du merci à toi Cécile (ou le merci d'or si tu préfères), sans qui je ne sais pas si j'aurais pu soutenir cette thèse.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 : Introduction | 5 |
| 1. Principes de sédimentologie | 5 |
| 1.1. L'origine des dépôts sédimentaires | 5 |
| 1.1.1. <i>La production particulaire</i> | 5 |
| 1.1.2. <i>Le transport particulaire</i> | 9 |
| 1.1.3. <i>Mécanismes de dépôts et environnements sédimentaires associés</i> | 12 |
| 1.1.4. <i>La diagénèse</i> | 16 |
| 1.2. Caractérisation des roches sédimentaires | 20 |
| 1.3. Stratigraphie : quelques exemples de séquences sédimentaires | 25 |
| 2. L'outil géochimique | 27 |
| 2.1. Les principaux éléments rencontrés et utilisés | 27 |
| 2.1.1. <i>Les éléments majeurs</i> | 28 |
| 2.1.2. <i>Les éléments mineurs / traces</i> | 30 |
| 2.2. L'isotopie | 30 |
| 2.3. Détermination des conditions paléoenvironnementales | 32 |
| 2.3.1. <i>L'impact du climat sur la composition chimique des roches</i> | 32 |
| 2.3.2. <i>Les variations « rédox »</i> | 36 |
| 2.3.2.1. <i>Eh-pH : les diagrammes de Pourbaix</i> | 36 |
| 2.3.2.2. <i>La stratification des états « rédox »</i> | 42 |
| 2.3.3. <i>Les indicateurs « rédox »</i> | 48 |
| 2.3.4. <i>L'enregistrement sédimentaire</i> | 54 |
| Bibliographie | 60 |
| Chapitre 2 : | 65 |
| 1. Systèmes isotopiques étudiés | 65 |
| 2. Conditionnement des échantillons pour analyses | 66 |
| 2.1. Préparation et dissolution des échantillons | 66 |
| 2.1.1. <i>Broyage des échantillons rocheux</i> | 67 |
| 2.1.2. <i>Calcination des échantillons carbonés</i> | 68 |
| 2.1.3. <i>Dissolution de l'échantillon</i> | 69 |
| 2.1.4. <i>Cas particulier : le « leaching » des échantillons</i> | 71 |

| | |
|---|------------|
| 2.2. L'extraction liquide-liquide | 72 |
| 2.2.1. Principe | 72 |
| 2.2.2. Tests d'extraction à l'acétate d'iso-amyle $C_7H_{14}O_2$ | 74 |
| 2.3. Chromatographie ionique : les résines échangeuses d'ions | 79 |
| 2.3.1. Principe | 79 |
| 2.3.2. Protocole général | 83 |
| 2.3.3. Développement d'un protocole de purification du molybdène | 85 |
| 2.3.3.1. Bases de recherche | 86 |
| 2.3.3.2. Mise au point du protocole de purification | 87 |
| 2.3.4. Protocoles de purification du fer, du cuivre et du zinc | 93 |
| 3. La spectrométrie : analyses élémentaires et isotopiques | 95 |
| 3.1. Mesures des concentrations élevées sur ICP-AES | 95 |
| 3.2. Mesures des concentrations faibles sur Q-ICPMS | 96 |
| 3.3. Mesures isotopiques sur MC-ICPMS | 98 |
| 3.3.1. Principes de fonctionnement | 99 |
| 3.3.1.1. Le système d'introduction de l'échantillon | 99 |
| 3.3.1.2. L'interface plasma/analyseur | 101 |
| 3.3.1.3. L'analyseur | 102 |
| 3.3.1.4. Le système de détection des ions | 102 |
| 3.3.2. Protocoles de mesure | 103 |
| 3.3.3. Correction des interférences isobares (ou spectrales) | 105 |
| 3.3.4. Correction de la dérive temporelle et du biais en masse instrumental | 107 |
| 3.3.5. Comparaison des mesures effectuées en SSB et en double-spike | 112 |
| 3.3.5.1. Le fractionnement induit par la résine échangeuse d'ions | 112 |
| 3.3.5.2. Tentatives d'annihilation des composés liés au fractionnement..... | 114 |
| 3.3.5.3. Les mesures en SSB effectuées sur les échantillons de Sirius Passet..... | 116 |
| 3.3.5.4. Discussion | 117 |
| 3.4. EA-IR-MS : analyses isotopiques du soufre et du carbone | 120 |
| Bibliographie | 122 |
| | |
| Chapitre 3 : | 125 |
| 1. Introduction | 125 |
| 2. Description des échantillons analysés | 128 |
| 2.1. Description macroscopique | 128 |
| 2.2. Description microscopique | 129 |
| 3. Géochimie du Lagerstätte de Sirius Passet | 133 |
| Manuscrit "The Cambrian Sirius Passet Lagerstätte as a Marine Eolian Deposit" | |

| | |
|--|------------|
| 4. Observations complémentaires | 182 |
| 4.1. L'isotopie..... | 182 |
| 4.2. La « chloritoïdisation » des spicules d'éponge..... | 187 |
| 4.3. Les évènements de tempête | 188 |
| Bibliographie | 191 |
| Conclusions et perspectives | 195 |
| | |
| Liste des figures | 199 |
| | |
| Liste des tableaux | 201 |

Introduction générale

Hormis les impacts météoritiques, deux types de processus sont responsables du modelage de la surface des planètes : les processus tectoniques et les processus atmosphériques. D'une part, les processus tectoniques, dérivant des mouvements de convections ayant lieu dans le manteau terrestre, façonnent la surface de la planète. D'autre part, les processus atmosphériques modifient les reliefs créés par les premiers par l'intermédiaire de courants chargés en gaz et en fines particules solides ou liquides, générés à l'échelle planétaire. La Terre, de par sa taille et sa position dans le Système Solaire, est une planète où ces processus sont et ont été particulièrement actifs au cours de son histoire. La convection mantellique y est encore très active, favorisant une extrême mobilité des continents à l'échelle géologique et l'atmosphère y est suffisamment développée pour notamment permettre à l'eau de se maintenir à l'état liquide et de circuler pratiquement partout sur la planète. C'est également cette atmosphère qui a très probablement permis à la vie de se développer sur Terre grâce à son rôle protecteur vis-à-vis du rayonnement ultra-violet, ainsi qu'à celui de régulateur de la température terrestre. De manière plus générale, en association avec le rayonnement solaire et les contraintes liées à la topographie, elle exerce un contrôle sur la variabilité géographique du climat sur Terre. La convection mantellique est à l'origine d'un apport continu en roches magmatiques, issues du refroidissement et de la solidification d'un magma, et en roches métamorphiques, recristallisées sous l'action de la pression et/ou de la température (paramètres liés aux contraintes tectoniques imposées). Les processus climatiques sont eux à l'origine de l'érosion des roches affleurant à la surface et influent significativement sur l'activité biologique d'un site, deux facteurs importants engendrant les dépôts sédimentaires. De ce fait, étudier les roches sédimentaires anciennes

peut apporter de précieuses informations quant au paléoclimat, aidant ainsi à reconstruire l'histoire de la Terre au cours des temps géologiques.

L'apparition de l'oxygène sur Terre est un sujet qui intéresse la plupart des scientifiques étudiant l'évolution de la Terre depuis ses débuts il y a environ 4,56 milliards d'années. A l'échelle macroscopique, les périodes d'oxygénation sont caractérisées dans un enregistrement sédimentaire par la présence de grandes quantités d'oxydes, par exemple les formations de fer rubané (BIFs – Banded Iron Formations), ou l'apparition de sédiments bioturbés par des macro-organismes ayant besoin d'oxygène pour vivre. Un autre grand thème associé à l'évolution terrestre et à celle de la teneur en oxygène atmosphérique est l'apparition de la vie ainsi qu'à son évolution à travers les âges. Les témoins les plus éloquents de cette apparition et de ce processus évolutif sont sans nul doute les fossiles inclus dans diverses roches sédimentaires retrouvés çà et là dans le monde, à la grande joie des paléontologues. Cependant, ces critères bien qu'univoques, ne renseignent pas de manière précise sur la quantité d'oxygène présente dans le milieu d'une part, et surtout leur non-visibilité n'indique pas pour autant l'absence d'oxygène et /ou de vie. Les bio-géochimistes se sont alors penchés sur la possibilité de traquer chimiquement la présence de vie et/ou d'oxygène dans les sédiments. En effet, une propriété intéressante des sédiments déposés en milieu aquatique est cette capacité à conserver, au moins en partie, la signature des propriétés chimiques de l'eau dans laquelle ils ont baigné, ainsi que certaines traces de molécules organiques (ADN dégradé, Isorenieratène...) n'ayant pu être le fruit que d'une activité microbienne/biologique.

Parmi les éléments chimiques existant dans l'eau de mer, beaucoup ont été identifiés comme ayant un potentiel intéressant pour déterminer si un milieu était très oxygéné ou non. Le principe est relativement simple : dans une eau oxygénée un élément sera sous une forme oxydée, dans une eau peu ou pas oxygénée il aura tendance à se trouver sous une forme réduite. L'idéal étant lorsque l'une des deux formes est piégée dans le sédiment et l'autre non.

Depuis une dizaine d'année, les progrès techniques effectués dans le domaine de la géochimie isotopique ont permis de faire émerger le molybdène comme un indicateur de choix pour déterminer le degré d'oxygénation d'un milieu, voire la teneur en sulfure d'hydrogène, indicateur d'activité de bactéries sulfato-réductrices. Cependant le protocole permettant d'effectuer des mesures isotopiques sur un échantillon naturel n'est pas toujours simple, d'autant plus lorsque l'élément d'intérêt n'est présent qu'en très faibles quantités dans l'échantillon.

Au cours de ce travail de thèse, je m'applique dans un premier temps à développer un nouveau protocole d'extraction du molybdène d'un échantillon afin d'effectuer des mesures sur MC-ICP-MS. L'objectif affiché ici était de trouver une manière plus simple et plus rapide d'obtenir un échantillon analysable sur le spectromètre de masse. Dans un second temps, j'ai appliqué ce protocole à des échantillons naturels : des mudstones du Lagerstätte de Sirius Passet (Groenland du Nord). Les Lagerstätten ont la particularité d'avoir un nombre incroyable de fossiles extrêmement bien conservés, concentrés sur une petite zone temporelle et géographique. Ils représentent en quelque sorte des OVNI géologiques que personne n'a jusqu'ici réussi à expliquer. Le second objectif de ce travail a donc été de mieux contraindre l'environnement de dépôt de ces roches à partir de l'analyse de la concentration élémentaire de divers éléments, ainsi que de celle des isotopes stables du molybdène, du fer, du cuivre, du zinc, du soufre et du carbone.

Dans le premier chapitre, j'introduirais brièvement la formation des roches de la croûte terrestre pour ensuite m'intéresser plus en détail aux processus physico-chimiques conduisant à la formation d'un sédiment. Au cours de la formation des roches crustales, les roches acquièrent une signature chimique particulière qui se retrouvera au moins partiellement dans les sédiments, il sera alors possible de distinguer ce qui est allogène (transporté) de ce qui est authigène (propre au milieu ou au sédiment) lors d'une étude géochimique. On verra

également que la chimie d'une roche sédimentaire renferme de précieuses informations quant à son environnement de déposition.

Le second chapitre sera consacré aux matériel et méthodes utilisés durant cette thèse. Il traitera principalement des procédés de purification chimique ainsi que des mesures par spectrométrie de masse à partir desquels je me suis employé à développer une nouvelle méthode d'extraction du molybdène. Dans une moindre mesure j'évoquerais quelques autres outils utilisés durant ma thèse.

Le troisième et dernier chapitre s'articulera autour de l'étude du Lagerstätte de Sirius Passet, un gisement fossilifère situé dans la partie Nord du Groenland et dont l'époque de formation est estimée à environ 520 Ma. Cette étude se traduira par une analyse géochimique poussée, accompagnée des diverses observations faites en microscopie optique.

Chapitre 1 : Introduction

Ce travail s'articulant autour de l'étude géochimique des roches sédimentaires, il me semble important de décrire en premier lieu les mécanismes responsables de leur dépôt et de quelle manière une roche peut acquérir une signature chimique différente selon l'environnement du dépôt.

1. Principes de sédimentologie

1.1. L'origine des dépôts sédimentaires

Bien que ne représentant que quelques pourcents de la croûte terrestre, les roches sédimentaires et les sédiments représentent la couche géologique terrestre la plus superficielle qui soit et sont omniprésents sur la planète. Tout sédiment est issu de la désagrégation des roches, de l'activité biologique ou de conditions chimiques particulières en surface. Trois choses sont requises pour qu'un sédiment puisse exister : une production particulière, un agent de transport, des conditions favorables à la décantation.

1.1.1. La production particulière

Il existe plusieurs manières de produire des particules. La première qui vient à l'esprit est l'altération de roches préexistantes, physiquement ou chimiquement.

L'érosion physique consiste à apporter suffisamment d'énergie pour arracher un grain de son substrat. Pour cela, divers processus peuvent entrer en jeu:

- le **ruissellement**, lorsque l'intensité des précipitations dépasse la capacité d'infiltration d'un sol, les eaux forment des filets d'eaux qui se rassemblent et finissent par acquérir une vitesse suffisante (~ 40 cm/s d'après le diagramme d'Hjulström, Fig.1) pour éroder et creuser le sol (Fig.2A), le marquant de plus en plus avec le temps.

- l'**impaction** peut prendre la forme de grains transportés, par le vent ou un courant aquatique, ou des gouttes de pluie percutant la roche avec une énergie cinétique suffisante peuvent la désagréger. Ce dernier phénomène s'intitule Splash (Fig.2B).
- la **thermoclastie** et l'**hydroclastie** : sous l'action de l'eau et/ou de la température, les minéraux présents dans la roche subissent des contractions/dilatations répétitives, désolidarisant les grains entre eux. Les argiles sont les plus affectées par l'absorption et la désorption d'eau, tandis que les roches plus grossières sont plus sensibles au gel et au dégel de l'eau dans les interstices (l'eau gagnant 10% de volume lorsqu'elle gèle).
- une **activité biologique** destructive, comme les racines s'insinuant dans la roche responsables du détachement de blocs rocheux et de la fragilisation du substrat après disparition, ou certains organismes tels les pholades capables de creuser le calcaire.
- des **événements exceptionnellement brutaux**, principalement gravitaires, comme à l'occasion d'un séisme, d'une avalanche ou d'un glissement de terrain. On peut nommer aussi les poussières et cendres volcaniques produites lors des éruptions.

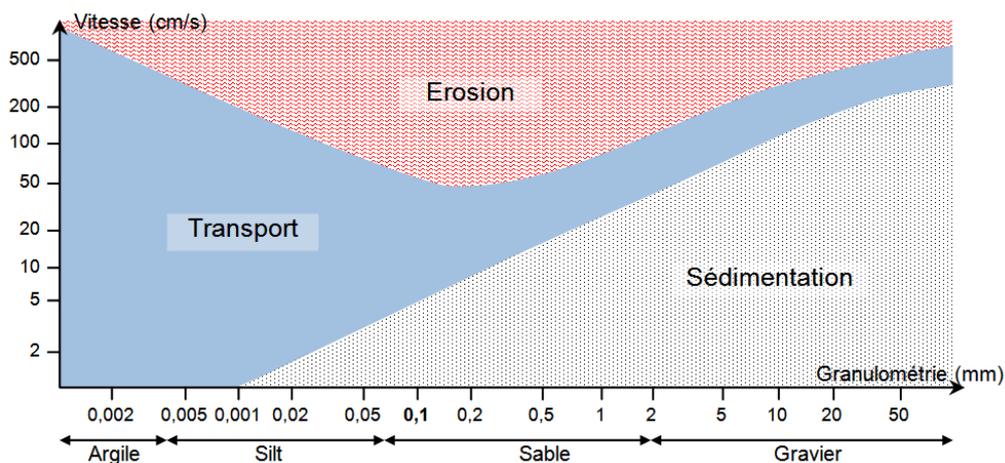
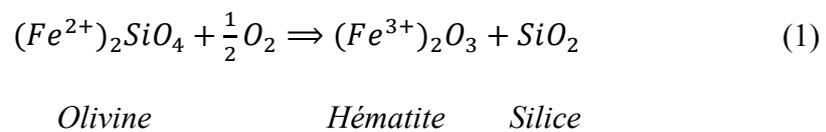


Figure 1 : Diagramme de Hjulström. Ce diagramme permet de relier la vitesse d'un courant aquatique à son action sur des matériaux de granulométrie variée. La vitesse minimale pour commencer à éroder une roche (~40 cm/s) s'applique aux roches dont la taille des grains est d'environ 0,2 mm. Les roches argileuses sont celles qui sont le plus difficilement érodables, malgré une taille de grains très faible. Cela est dû à une plus grande force de cohésion entre les minéraux (phyllosilicates). Modifié d'après Alain Gallien et Pierre-André Bartoli ; Site : <http://svt.ac-dijon.fr>

Une roche peut également être érodée chimiquement. L'érosion chimique des roches est l'un des principaux vecteurs à l'origine des éléments dissous dans l'eau et altère la structure originelle de la roche, facilitant ainsi l'arrachage des grains à leur substrat. Le premier agent d'érosion chimique est l'eau. En effet l'eau est un acide faible, H_2O se dissociant partiellement en ions OH^- et H^+ . Elle exerce donc un pouvoir de dissolution sur les roches (hydrolyse), et ce d'autant plus lorsqu'elle est sans cesse renouvelée (pluies, rivières...). La dissolution et l'altération préférentielle de certains minéraux affaiblissent la structure de la roche, et la rendent à terme plus friable ne laissant intacts que les minéraux les plus résistants. Ce processus est appelé le lessivage.

L'oxygène est également un agent d'érosion important, il oxyde le fer et le manganèse, donnant une couleur rouille aux roches riches en fer (fig.2A). Par exemple l'oxydation de l'olivine s'écrit:



Il peut également oxyder les sulfures en sulfates. Selon les cas, les acides organiques, végétaux ou animaux, ainsi que le dioxyde de carbone peuvent également intervenir dans l'érosion.

Une autre manière de produire des particules est par transformation des éléments dissous en éléments particulaires. Cela peut se passer de deux manières : par précipitation chimique ou par production biologique. Les précipitations chimiques sont à l'origine des dépôts évaporitiques (cristaux de sels minéraux), de la plupart des dépôts calcaires, et plus rarement des dépôts riches en oxydes ou en sulfures. Elles se produisent en présence d'eau, lorsque les éléments dissous subissent une transition physico-chimique. Cela se caractérise par :

- une saturation en sels de l'eau après son évaporation partielle pour les évaporites (Fig.2C)
- une sous-saturation en CO₂ dissous pour les carbonates (cf. partie 1.1.3. ; réaction 2)
- le passage d'un environnement pauvre en oxygène à un milieu oxygéné pour les oxydes
- le passage d'un environnement anoxique pauvre en H₂S à un milieu anoxique plus riche en H₂S (issu principalement de la réduction bactérienne) pour les sulfures

L'activité biologique peut également influencer de manière significative sur un dépôt sédimentaire. Tout organisme mort, s'il n'est pas consommé, sera inéluctablement intégré dans un horizon géologique à des degrés variables de conservation. Parmi les exemples les plus visibles dans le paysage sédimentaire, on peut nommer les récifs coralliens, la majorité des dépôts carbonatés, ainsi que toutes les roches sédimentaires souvent très sombres, car enrichies en matière organiques, telles que les dépôts houillers. L'apport de cette matière ne vient pas majoritairement des plus gros êtres vivants, la plupart du temps il s'agit de restes d'algues, de petits mollusques, de foraminifères, d'éponges, de coraux, de végétaux terrestres...Habituellement seules les parties les plus dures de ces organismes subsistent : coquilles, tests siliceux ou carbonatés, squelettes, lignine, molécules aromatiques en général (très dures à dégrader pour les micro-organismes). De la même manière que pour l'érosion des roches : mieux quelque chose est chimiquement stable et structuré, moins il est altérable.

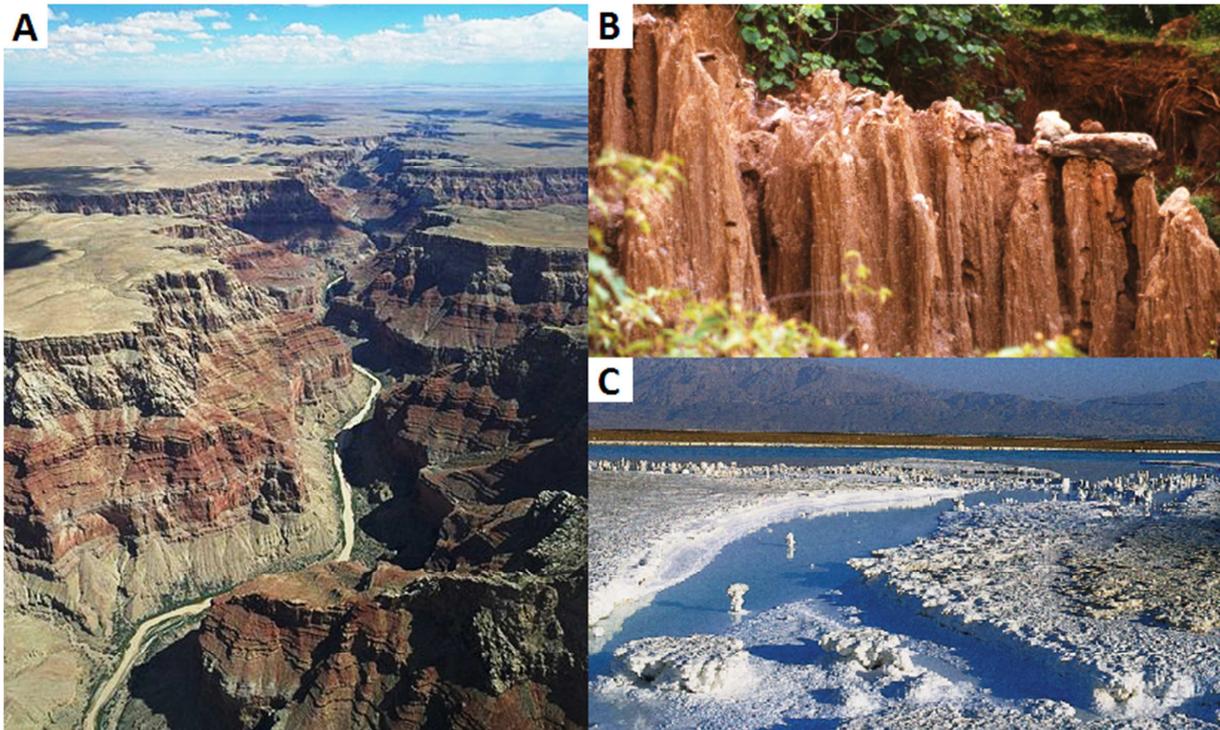


Figure 2 : Photographies illustrant quelques exemples des phénomènes décrits. (A) Le Grand Canyon sculpté par le passage du Colorado. La couleur rouge de la paroi est caractéristique de l'oxydation du fer de la roche (hématite). (B) Un sol limoneux au Kenya, remanié par le « splash » : les blocs rocheux à la surface du sol agissent comme un bouclier, protégeant une partie du sol. (C) Zone évaporitique de la Mer Morte. La concentration des sels est telle qu'ils finissent par précipiter dans les zones les plus sujettes à l'évaporation. Sources : www.wikipedia.org ; www.unt.unice.fr/uoh/degsol ; www.britannica.com

1.1.2. Le transport particulaire

Une fois les particules générées, deux voies leur sont offertes : sédimenter sur place, ou être transportées vers d'autres lieux plus propices à leur dépôt. La précipitation des évaporites est un bon exemple du premier cas, les particules se forment et précipitent sur place, et il en est de même pour toutes celles qui sont issues de processus chimiques ayant lieu dans une colonne d'eau « calme » (marais, lacs, milieux pélagiques...). La majorité des dépôts sédimentaires résulte toutefois d'un transport particulaire. Les agents de ce transport sont les mêmes que ceux de l'érosion : la gravité, l'eau et l'air. D'après le diagramme de Hjulström (Fig.1), on peut voir que l'énergie nécessaire au transport est moins importante que celle nécessaire aux processus érosifs.

La **gravité** est le mécanisme de transport le plus simple, les débris rocheux soumis à une pente suffisamment importante s'accumuleront en bas de cette pente. La taille et la forme plus ou moins anguleuse de ces débris auront une grande influence sur l'angle de pente nécessaire au transport. Par exemple, cet angle est d'environ 30° pour un sable, et 36° pour un gravier anguleux (Carson, 1977; Nichols, 2009). Les mouvements tectoniques (séismes, plissements, surélévation de la croûte...) et la surcharge sédimentaire (apports entraînant une déstabilisation du dépôt) sont les principaux déclencheurs de ce flux sédimentaire. Les dépôts gravitaires se retrouvent donc le plus souvent au pied de chaînes de montagnes ou des talus continentaux, sous forme d'éboulis, mais peuvent également s'étendre au-delà sur plusieurs kilomètres en ce qui concerne les particules les plus fines. Ce processus est responsable des plus gros blocs apportés dans une séquence sédimentaire.

L'**eau** est certainement l'agent le plus important du transport sédimentaire, principalement sous forme liquide mais aussi sous forme solide. A l'état liquide, le transport est assuré par le courant entraînant les particules par roulement, saltation et suspension (Fig.3).

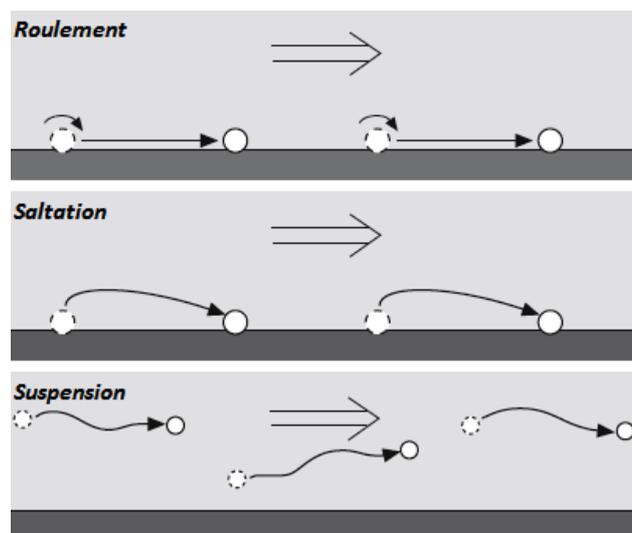


Figure 3 : Schéma des mécanismes de charriage des particules. Le roulement va dépendre en grande partie de la forme du grain ainsi que des obstacles qu'il rencontrera. La saltation est par définition un phénomène assez irrégulier puisqu'il suppose un apport ponctuel d'énergie, mais dépendra aussi des obstacles rencontrés sur le fond. La suspension n'est contrainte par rien d'autre que la vitesse du courant, et pourra donc transporter une particule aussi loin que le courant le permet. Modifié d'après Nichols 2009.

Sur les continents, le transport particulaire se fait donc au sein de nappes de surface et de ruissellements pour les particules les plus légères (par suspension et flottaison), ainsi qu'au sein de cours d'eau (rivières, torrents) pour les particules les plus grossières. Dans l'océan, cela prend la forme de courants sous-marins et littoraux, de marées et de vagues. Les courants peuvent être laminaires ou turbulents. Les premiers se caractérisent par un déplacement unidirectionnel et parallèle des molécules du fluide, qui ne se mélangent donc pas les unes aux autres. Il en résulte un déplacement particulaire homogène et donc un tri des particules selon leur taille et leur densité. Dans un courant turbulent, les molécules bougent dans tous les sens mais se déplacent dans la même direction. Ces courants sont engendrés par les irrégularités majeures du lit de la rivière ou du fond marin (blocs de crue, éboulis...), et permettent le déplacement ponctuel de corps plus gros par glissement, roulement ou saltation (Fig.3). Cette ponctualité est à l'origine de l'hétérogénéité de la taille des grains que l'on peut trouver dans une même unité de dépôt. L'eau liquide peut également agir comme « lubrifiant » dans un dépôt, associée à la gravité cette propriété peut donner lieu à des événements sédimentaires brutaux, tels les glissements de terrain ou les courants de turbidité. Enfin, l'eau est susceptible de transporter des sédiments sous forme de glaciers. Bien que les glaciers semblent immobiles à l'échelle de quelques jours ou semaines, ils se comportent en réalité comme un fluide quand on les observe sur de plus longues périodes. Le processus est le suivant : à la base du glacier, la glace fond sous l'effet de la pression puis gèle à nouveau, intégrant des particules de la surface rocheuse. Cette fonte temporaire est à l'origine de la présence d'un fin film d'eau entre la roche et le glacier, favorisant son écoulement. Les grains intégrés, non-granoclassés, auront à la fois un rôle de frein au glissement et d'abrasion du substrat rocheux, processus à l'origine des stries glaciaires. Les glaciers sont également à l'origine d'un moyen de transport particulier : les icebergs dérivants sur l'océan.

L'**air** est un fluide presque 800 fois moins dense que l'eau ($1,3 \text{ kg/m}^3$ pour l'air contre 1000 kg/m^3 pour l'eau). Cette différence de densité explique pourquoi l'air a besoin d'atteindre une vitesse beaucoup plus élevée que l'eau pour transporter une même taille de grain. La vitesse des vents dépasse difficilement la barre des 55 cm/s , et hors événements de tempêtes la vitesse des vents les plus forts est d'environ 30 cm/s (Nichols, 2009), ce qui correspond au transport de grains de quartz d'environ un demi-millimètre. Un des principaux critères d'un dépôt éolien est donc que la taille de ses grains ne dépassera jamais celle d'un grain de sable. Comme dans l'eau, le transport se fait par roulement, saltation et suspension (Fig.3).

1.1.3. Mécanismes de dépôts et environnements sédimentaires associés

De manière générale, une particule sédimente dès que l'énergie qui la maintient en suspension n'est plus suffisante. Cela se traduit par deux phénomènes : soit l'énergie du transport s'estompe, soit la particule grossit suffisamment pour décanter.

La sédimentation par dissipation d'énergie correspond aux sédiments détritiques, c'est-à-dire composés de particules d'origine terrestre et de débris organiques. Les systèmes fluviaux sont un parfait exemple de ce mécanisme. Ils se divisent naturellement en trois parties (Fig.4) :

- la **zone d'érosion** : les rivières prenant source dans de hauts reliefs où les pentes sont très fortes, les courants y sont forts et cisèlent les montagnes
- la **zone de transfert particulaire** : les pentes sont un peu moins fortes, suffisamment pour permettre le transport mais limitant la capacité érosive
- la **zone de dépôt** : avec en général une première phase de dépôt massif avec la rupture de pente, où le courant est encore relativement fort et où la rivière sculpte le dépôt de

manière relativement rectiligne, formant ou non des réseaux en tresses selon la charge sédimentaire. La pente continuant à s'aplatir ensuite, la rivière sera plus sinueuse, pour enfin aller se jeter dans l'océan.

La première phase de dépôt est plus sujette aux écoulements de masse occasionnels (pluies torrentielles, fonte des glaces), et de gros débris peuvent donc s'y trouver et dévier le cours d'eau au cours du temps conduisant à l'édification de cônes alluviaux. Cette zone comprend des sédiments très peu triés avec occasionnellement de gros blocs entouré de grains plus fins. Lorsque la rivière atteint l'océan ou un lac, la vitesse du courant chute brutalement, déposant une grande partie de sa charge sédimentaire. Si cet apport sédimentaire dépasse la capacité de l'océan à le disperser, un delta se forme. Le système fluvial est un agent important de l'apport en sédiments sur les plateaux continentaux, et par extension aux talus, voire aux plaines abyssales via les courants de turbidités (écoulements gravitaires sous-marins).

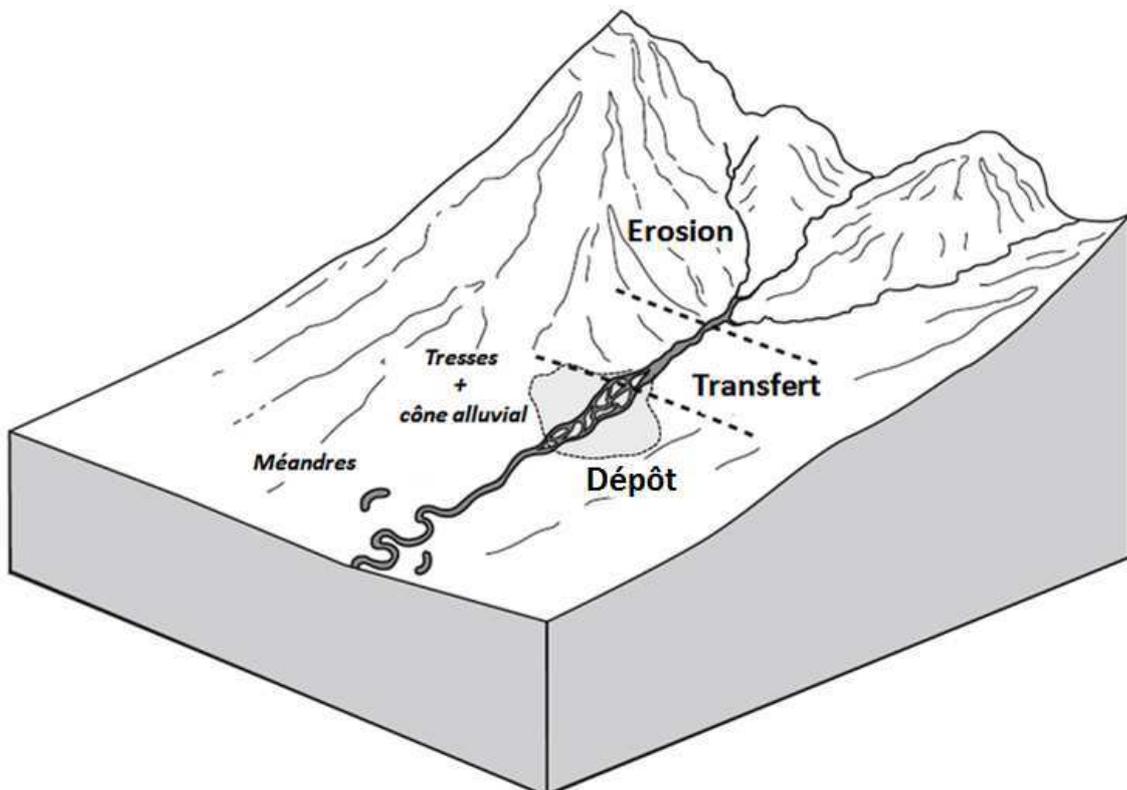


Figure 4 : Bloc diagramme mettant en relation la topographie et la morphologie du système fluvial. Modifié d'après Nichols, 2009.

Encore plus simplement, les particules mises en suspension par le vent commencent à sédimenter lorsque celui-ci faiblit. De même que pour le système fluvial, les grains les plus gros se déposent en premier, la seule différence étant que le vent est capable de transporter les particules aussi bien directement dans les océans que sur les terres émergées. Il sera notamment le seul agent de transport dans les environnements secs et relativement plats, d'où la formation des déserts de sable.

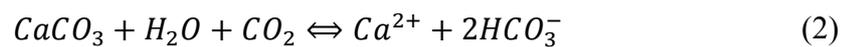
Excepté cette cessation des mécanismes de transport, le second moyen de provoquer la décantation est d'augmenter la taille des particules transportées.

L'agrégation des minéraux entre eux par floculation est l'un des mécanismes les plus efficaces. Par nature, les surfaces des minéraux argileux et des particules organiques sont chargées négativement, les forces électrostatiques les empêchent alors de s'agréger. En milieu salin, les cations (Ca^{2+} , H^+ , Na^+ , Mg^{2+} ...) contrebalancent ces charges, formant une couche secondaire appelée couche de Stern, qui permet aux particules organiques et argileuses de s'agréger entre elles. Ce processus est particulièrement actif au niveau des estuaires où l'eau douce des fleuves rencontre brutalement les eaux salines de l'océan, créant un « bouchon vaseux ».

La taille d'une particule peut également augmenter par formation *in situ*, lorsque les conditions physico-chimiques permettent la précipitation des minéraux. La base de ce mécanisme est la nucléation : les premiers germes cristallins (nuclei) formés vont catalyser à leur surface les réactions chimiques, étendant ainsi leur structure et accroissant leur masse jusqu'à ne plus pouvoir être portés par les forces ambiantes (*e.g.* Aoun et al., 1999). Ce phénomène est présent dans les systèmes sujets à l'évaporation, concentrant les sels minéraux, et dans les systèmes où l'eau n'est que peu mélangée, conduisant à une stratification des

conditions physico-chimique de la colonne d'eau. Nous reviendrons à ce dernier cas dans la section « géochimie » de ce chapitre.

Un dernier paramètre pouvant conditionner la sédimentation est la production primaire. Comme mentionné plus haut, la matière organique est susceptible d'augmenter le flux sédimentaire par floculation, mais elle peut également jouer un grand rôle en tant que débris et constructions résiduels (coraux, tapis algo-microbiens...). En outre la productivité primaire peut influencer sur les conditions physico-chimiques environnementales, notamment la pression en CO_2 , contrôlée en partie par la photosynthèse. Cela favorise ou inhibe la précipitation des carbonates selon la réaction :



La photosynthèse étant un processus qui consomme du CO_2 , la précipitation des carbonates est favorisée dans les milieux non-restreints en nutriments et où la lumière ne manque pas, c'est-à-dire jusqu'à ~200 m en dessous du niveau marin (zone photique).

En conclusion, la topographie, les conditions physico-chimiques, et l'activité biologique exercent une pression majeure sur les dépôts sédimentaires. Parmi les environnements les plus propices, on compte :

- la proximité aux ruptures de pente, favorisant les dépôts gravitaires ou empêchant le transport de se poursuivre (concept de bassin sédimentaire)
- les systèmes fluviaux où les embouchures sont d'importantes zones de dissipation d'énergie et de transition en termes de conditions environnementales
- les zones très sèches où seul le vent peut transporter la majorité des particules, avec une tendance pour les plus grossières à rester sur le continent (déserts de sable), et les plus fines à être transportées dans l'océan

- les zones de forte activité biologique où les organismes peuvent agir directement sur les conditions physico-chimiques ou en tant que constituants même des sédiments

1.1.4. La diagenèse

La dernière étape du processus de sédimentation est la consolidation des sédiments. La diagenèse désigne l'ensemble des processus affectant le sédiment de son dépôt à sa consolidation. Cette consolidation a lieu sous des conditions de basses pressions, jusqu'à environ 5000 m de profondeur, et de températures inférieures à 250°C. Contrairement au métamorphisme (débutant vers 250-300°C), la diagenèse n'altère pas la structure originelle du dépôt. Je vais décrire ici les principaux processus responsables de la diagenèse en milieu aquatique, en partant de ceux qui ont lieu en surface jusqu'à ceux qui ont lieu plus en profondeur, après qu'une masse considérable de sédiments se soit accumulée au-dessus.

La **bioturbation** est un processus relativement simple : sur une certaine période (dépendante de la vitesse de sédimentation), un dépôt sédimentaire est avant tout un sol, dans et sur lequel de nombreux organismes vivent si les conditions de vie le permettent. Des animaux vont y vivre et creuser des terriers, d'autres vont chercher de quoi se nourrir dedans en retournant la surface, et d'autres encore vont s'y cacher. De cette activité découle l'aération du sédiment, un phénomène très connu des agriculteurs qui permet d'augmenter significativement les échanges chimiques avec le milieu extérieur, mais également ceux ayant lieu dans le sédiment. Visuellement cela se traduira par des traces de terriers et d'activité (sillons, empreintes, pelotes fécales...), mais surtout par une perturbation des structures (une lamination imparfaite par exemple).

La **compaction** résulte de l'expulsion des eaux porales et de la réorganisation des grains du sédiment suite à la pression exercée par la charge sédimentaire (Fig.5). Cette réorganisation

associée au processus de cimentation décrit plus haut est à l'origine de la transformation du sédiment en roche sédimentaire par induration du sédiment (lithification).

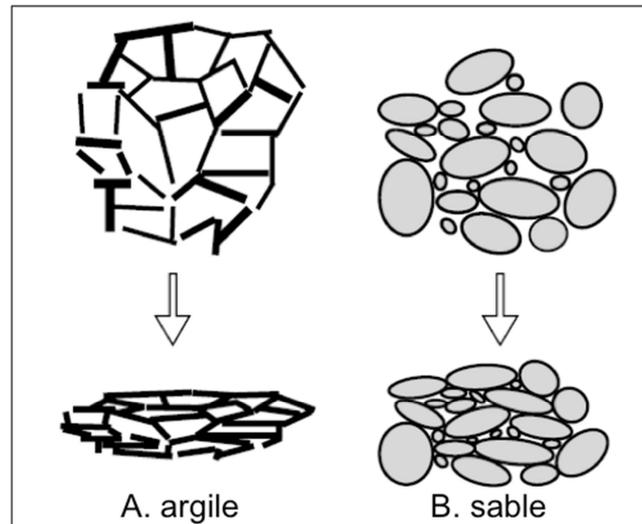


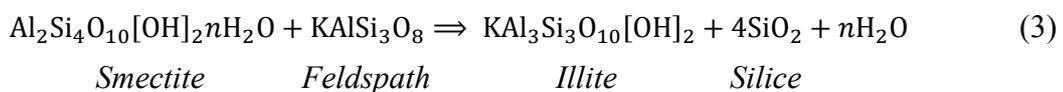
Figure 5 : Schéma du processus de compaction pour une argile (A) et un sable (B). On peut voir ici que plus le matériau est poreux, plus il perdra en volume. D'après Potter et al., 2005.

La **dissolution** et la **précipitation** sont des processus à la fois chimiques et biologiques. En effet, l'activité bactérienne d'un sédiment affecte plus ou moins les propriétés des eaux porales, telles que le pH et la teneur en oxygène. Cela peut entraîner la dissolution de certaines phases minérales stables jusqu'alors, qui vont diffuser dans le sédiment. Dans un but de gain énergétique, l'activité bactérienne agit également directement sur la dissolution par réduction des phases oxydées, notamment les oxydes de fer et de manganèse. Les ions produits diffusent dans le sédiment jusqu'à retrouver localement des conditions favorisant leur précipitation, dans ou en dehors du dépôt. De même, certains ions initialement présents et stables en solution précipiteront dans le sédiment. Ce phénomène est le plus souvent lié au profil d'oxygénation du sédiment, souvent très peu oxygéné à plusieurs centimètres de profondeur comparé à la surface.

Un dernier point que l'on peut soulever, et non des moindres : lors de la compaction du sédiment, des points de pression se créent au contact entre les différents grains. En présence

d'eau cela engendre la dissolution d'une partie de leur matériel minéral, qui aura ensuite tendance à reprécipiter dès que la pression se fera moindre, c'est-à-dire dans les pores du sédiment. C'est ce précipité que l'on appellera le ciment de la roche, à différencier de la matrice composée de petits minéraux détritiques se glissant entre les grains plus gros.

L'augmentation de la pression et de la température engendre des **transformations minéralogiques** sous la forme de recristallisations, ou de déstabilisations minérales. Dans le premier cas, les conditions physiques ne permettent plus au minéral de subsister, il se transforme en un autre minéral tout en gardant la même forme et la même formule chimique. Dans le second, les minéraux sont soit dissous puis remplacés ultérieurement, soit directement transformés. De manière générale, on appelle « minéraux primaires » ceux présents avant la diagenèse, et « minéraux secondaires » ceux qui apparaissent durant la diagenèse. Dans le cadre de la dissolution, la nature du remplacement dépend principalement de la chimie des eaux porales autorisant la précipitation minérale (silicification, pyritisation...). Concernant la transformation par réaction directe, le cas le plus commun est la transformation des argiles en illite et chlorite, et plus particulièrement l'illitisation des smectites et des feldspaths potassiques (Lynch, 1997) :



Ceci n'est pas exhaustif, il existe d'autres réactions menant à cette transformation, et il existe bien d'autres réactions affectant divers minéraux. Ces réactions sont progressives et se produisent sur plusieurs millions d'années.

La **maturation de la matière organique** a lieu dans différentes zones à des profondeurs définies : elle est d'origine biologique dans un premier temps, puis passe par différents stades d'altération thermique lorsque l'enfouissement est suffisant (Fig. 6) (Burley et al., 1985). Les dégradations bactériennes successives de la matière organique donnent lieu à une matière résiduelle très résistante appelée « kérogène », c'est à partir de cette matière que se formeront par pyrolyse les combustibles fossiles (charbons, gaz, pétrole...).

Dans un premier temps, l'impact de la diagenèse est donc très dépendant de la nature granulométrique du sédiment ainsi que de l'environnement associé à son dépôt. La chimie des eaux ainsi que l'intensité de l'activité biologique jouent beaucoup sur l'apport de minéraux authigènes au sédiment. Dans un second temps, les minéraux silicatés pourront être remaniés plus ou moins intensément selon la nature initiale des minéraux, et le sédiment sera induré (Fig.6). Cette induration est très importante car elle permet au dépôt sédimentaire de conserver en grande partie sa structure initiale et de traverser les âges au même titre que n'importe quelle roche ignée.

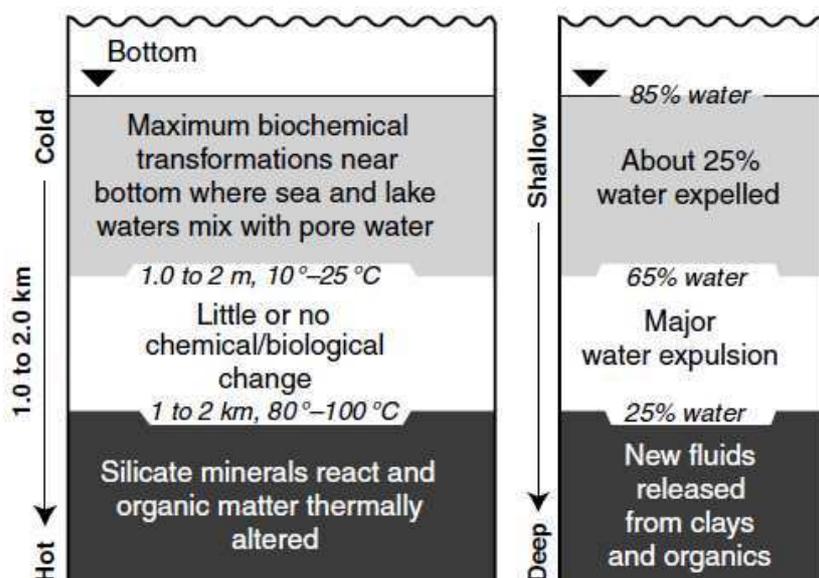


Figure 6 : Schéma récapitulatif illustrant la progression de la diagenèse au fur-et-à-mesure de l'enfouissement. D'après Potter et al., 2005.

1.2. Caractérisation des roches sédimentaires

Comprendre l'environnement de dépôt d'une séquence sédimentaire passe avant toute chose par comprendre les différentes couches composant cette séquence. Les strates sédimentaires peuvent être de forme tabulaire ou lenticulaire, ont une épaisseur supérieure à 1 cm, et se distinguent les unes des autres par des caractéristiques physiques (structure, orientation et taille des grains) et/ou chimiques (minéralogie) distinctes (Boggs, 2009). A chaque strate correspond donc une histoire sédimentaire et diagénétique particulière. Décrypter cette histoire commence en premier lieu par l'observation de la roche composant cette strate. Afin de caractériser une roche sédimentaire, on l'étudie donc en allant des structures les plus grossières (observations macroscopiques) aux détails les plus fins (observations microscopiques). Les observations macroscopiques sont celles que l'on peut faire directement sur le terrain, tandis que les observations au microscope nécessitent de tailler et d'abraser la roche de manière à en obtenir une fine lamelle fixée sur une lame de verre (lame mince). Les roches sédimentaires sont notamment classées selon la taille des grains qu'elles contiennent, ainsi que leur composition minéralogique (Tableau 1).

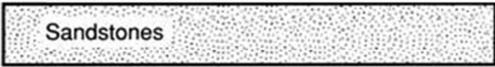
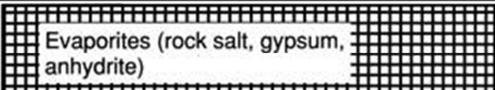
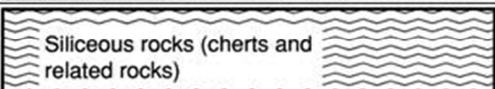
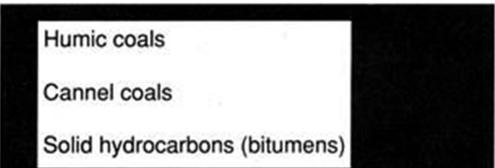
| Composition | | Group name | Particle size | Principal constituents | Main rock types |
|-----------------------------|--|----------------------------|---------------|---|---|
| <~15% Carbonaceous residues | <50% Terrigenous siliciclastic grains | or siliciclastic rocks | >2 mm | Rock fragments |  Conglomerates and breccias |
| | | | 1/16–2 mm | Silicate minerals and rock fragments |  Sandstones |
| | | | <1/16 mm | Silicate minerals |  Shales (mudrocks) |
| | >50% Chemical/biochemical constituents | Chemical/biochemical rocks | Variable | Carbonate minerals, grains; skeletal fragments |  Carbonate rocks (limestones and dolomites) |
| | | | | Evaporite minerals (sulfates, chlorides) |  Evaporites (rock salt, gypsum, anhydrite) |
| | | | | Chalcedony, opal, siliceous skeletal remains |  Siliceous rocks (cherts and related rocks) |
| | | | | Ferruginous minerals |  Ironstones and iron-formations |
| | | | | Phosphate minerals |  Phosphorites |
| | | | | | |
| | >~15% Carbonaceous residues | Carbonaceous rocks | Variable | Siliciclastic or chemical–biochemical constituents: carbonaceous residues |  Oil shales Impure coals |
| Carbonaceous residues | | | |  Humic coals Cannel coals Solid hydrocarbons (bitumens) | |

Tableau 1 : Classification des roches sédimentaires. D’après Boggs, 2009.

D’autres critères doivent être pris en compte, et permettent de préciser l’environnement de dépôt et l’histoire de la roche.

La **structure** est principalement un indicateur des phénomènes physiques ayant affecté le dépôt (courants, gravité, activité biologique...), ou plus tard la roche (plissements, failles...).

La forme globale de la strate (tabulaire, lenticulaire) permet dans un premier temps d’orienter le dépôt dans l’espace. Chaque strate est délimitée par deux plans de stratification qui correspondent à un arrêt de sédimentation, un changement brutal dans la minéralogie ou à une période d’érosion. A l’intérieur de ces strates, il est possible de trouver des lamines (< 1 cm

d'épaisseur), caractérisant une certaine périodicité du dépôt. Les différentes couches peuvent être parallèles ou obliques au plan de dépôt, entrecroisées ou non, continues ou discontinues, ondulantes ou non... De manière générale, la présence de structures planaires témoignent d'un environnement calme (lacs, milieux pélagiques), les plans obliques d'un apport sédimentaire « latéral » constant (rivières, talus... ; Fig.7A), les structures ondulantes ou entre-croisées de l'influence constante d'un courant (marées, oscillation de la surface de l'eau... ; Fig.7B et Fig.8), et les structures chaotiques non laminées de coulées de débris ou d'éléments en vrac (turbidites, éboulis). Une lamination absente ou imparfaite, événements catastrophiques mis-à-part, indique le plus souvent que des organismes ont perturbé le dépôt (bioturbation).

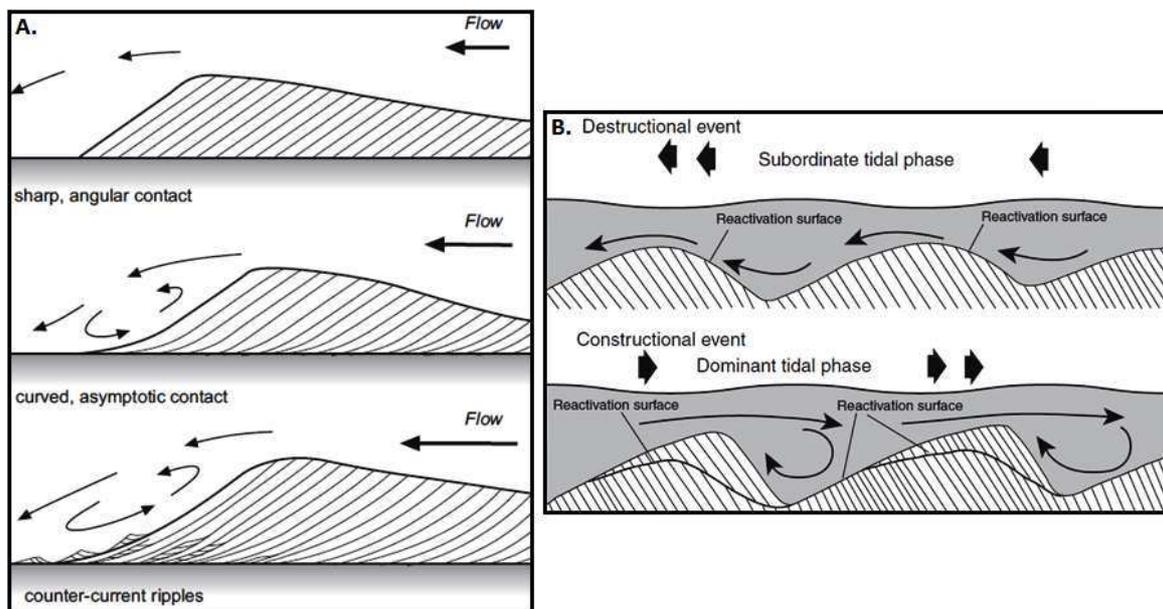


Figure 7 : Schémas des processus de création d'une stratification entrecroisée. (A) Une première stratification est d'abord mise en place, puis sous l'impact d'une cellule de courant, la ride est modifiée, ce qui permet à une seconde stratification de se superposer à la première. (B) Stratifications créées sous l'influence des marées. L'orientation des lamines fait que dans un sens le courant érodera les rides, créant ainsi une nouvelle surface de dépôt, et que dans l'autre sens d'autres particules se déposeront. D'après Nichols, 2009 et Boggs, 2009.

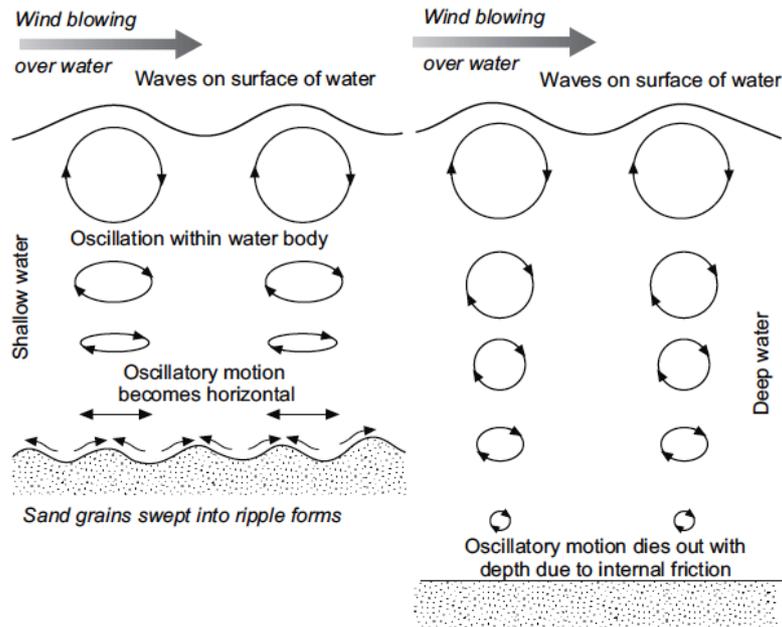


Figure 8 : *L'action du vent sur la formation de rides de courant. Si la profondeur est trop importante, l'influence du vent sur les sédiments sera nulle. Cela explique pourquoi la plupart des dépôts pélagiques sont planaires alors que plus on se rapproche des côtes, plus les rides de courant sont présentes dans le sédiment. D'après Nichols, 2009.*

La **couleur** peut renseigner sur une ou plusieurs composantes majeures du sédiment :

- les tons jaune-orange-rouge sont caractéristiques de la présence d'oxydes de fer
- les variations de gris à noir reflètent généralement les teneurs en matière organique
- le blanc montre la présence de concrétions organiques (algues, coquilles...) sous forme de carbonates, phosphates ou silice. C'est également une couleur caractéristique d'un sol lessivé (aluminosilicates)
- le vert s'apparente le plus souvent à la présence de fer réduit (Fe^{2+}) (amphiboles, chlorites, chloritoïdes...)

Les **grains** sont de précieux indicateurs quant au transport qu'ils ont subi, plusieurs de leurs caractéristiques sont exploitables :

- *la taille*: comme nous l'avons montré précédemment elle dépendra directement de l'énergie déployée entre leur source et leur point de chute. L'énergie ayant tendance à se dissiper avec le temps, plus une particule est petite plus elle voyagera loin. Cette

propriété est très intéressante lorsque l'on étudie les systèmes marins, la plupart de l'apport sédimentaire étant issu du continent, plus on ira vers le large, plus les dépôts auront tendance à être fins. Ce processus est à l'origine du tri vertical progressif de la taille des grains (granoclassement) observé dans certaines roches.

- *la maturité* : elle concerne surtout les grains de sable et permet de se faire une idée du temps de transport, et donc indirectement de la distance à la source. En effet, au cours du transport, les grains sont de plus en plus abrasés, et à force de dépôts et de remobilisations, ils sont de plus en plus triés selon leur taille. Plus les grains ont été transportés, moins ils sont anguleux et plus la distribution de leur taille est homogène.
- *l'orientation* : selon les cas elle peut être indicatrice du sens d'un paléo-courant (galets d'une rivière), d'une compaction sédimentaire ou d'un remaniement tectonique (diagenèse).

La **matrice** et le **ciment** d'une roche correspond au matériel entre les grains détritiques les plus gros. Il est important de distinguer les deux. Une matrice comprend les minéraux détritiques les plus petits apportés avec les débris plus gros au moment du dépôt, tandis qu'un ciment est composé de minéraux cristallisés après le dépôt du sédiment et est donc un indicateur de la chimie des eaux porales diagénétiques.

La **minéralogie**, si elle peut être devinée en majeure partie lors des observations macroscopiques, est déterminée de manière rigoureuse par microscopie. Chaque minéral diffère de par sa composition chimique et sa forme cristalline, ce qui se traduira en microscopie par des différences de teintes, de forme, de relief, des plans de clivage, et une réaction différente des rayons lumineux passants au travers (biréfringence). La microscopie permet d'identifier les grains les plus petits, d'évaluer l'abondance relative entre les différents

minéraux, et d'établir leurs rapports mutuels (réactions, dissolution, précipitation). Etablir correctement la minéralogie d'une roche permet par la suite de mieux évaluer l'origine ainsi que les processus diagénétiques qu'elle a pu subir.

1.3. Stratigraphie : quelques exemples de séquences sédimentaires

L'environnement géologique est en mouvement permanent, la nature des couches sédimentaires change sans cesse à un même endroit au cours des temps géologiques. L'enchaînement des différentes strates permet principalement de reconnaître dans quel genre d'environnement le dépôt a eu lieu et ainsi que de reconstruire l'évolution de cet environnement de dépôt.

Les séquences les plus connues sont celles impliquant une variation du niveau marin. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, il existe une certaine logique de dépôt des sédiments en milieu marin avec l'éloignement du continent : les sédiments les plus sableux sont à proximité de la côte, tandis que les plus boueux sont situés plus au large. Au cours des transgressions et régressions marines (envahissement/retrait de la mer du continent), les limites entre les différents faciès sédimentaires fluctuent, laissant une empreinte caractéristique à l'échelle du log sédimentaire (Fig.9). Concrètement, sur un point donné à la surface, lors d'une stagnation ou régression marine, le faciès sédimentaire évoluera vers quelque chose de plus en plus grossier/sableux (continental). A l'inverse, lors d'une transgression marine, le faciès évoluera vers quelque chose de plus en plus fin/boueux (offshore).

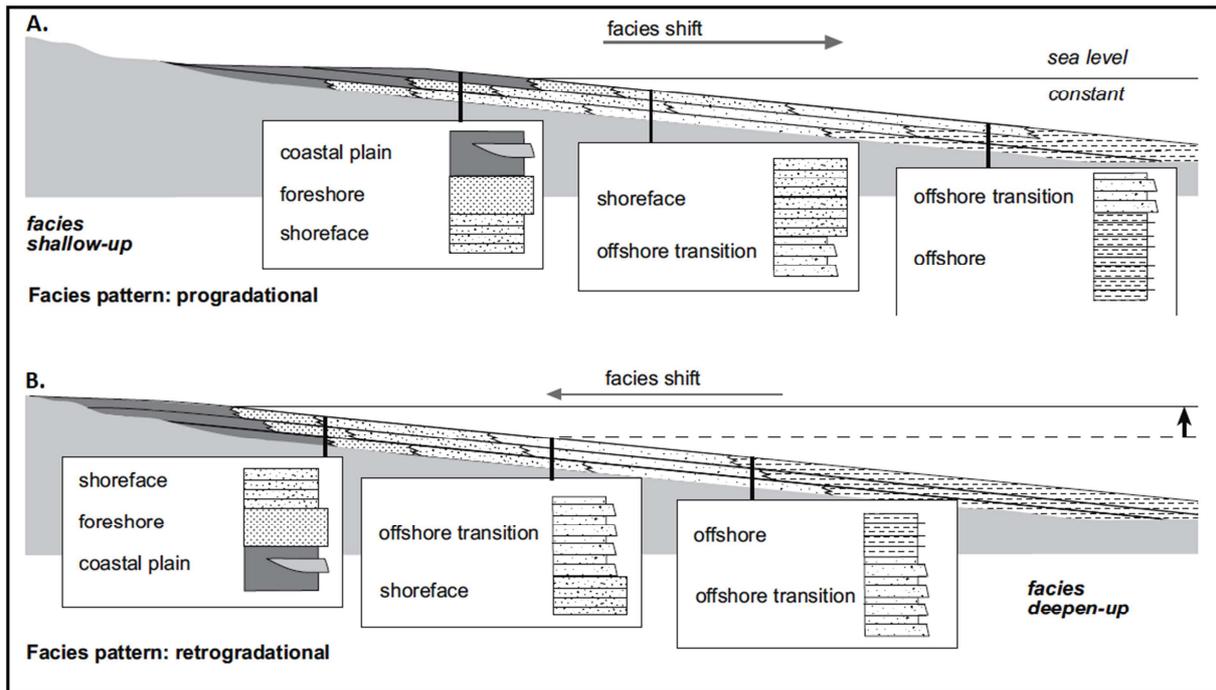


Figure 9 : Représentation schématique de l'effet du niveau marin sur une séquence sédimentaire. (A) Le niveau de la mer est constant, les sédiments s'accumulent latéralement ce qui a pour effet de décaler petit à petit la limite des différents faciès en direction de la mer, il s'agit d'une progradation. (B) La mer envahit le continent, les séquences sédimentaires suivent, il s'agit d'une rétrogradation. On remarque que dans chacun des cas, l'endroit où l'on fait le log aura son importance pour pouvoir différencier chacune des séquences. Modifié d'après Nichols, 2009.

Un autre exemple de séquence bien connu est celle issue d'un courant de turbidité, appelée aussi « séquence de Bouma », portant le nom du premier géologue à les avoir décrites (Bouma, 1962). Il s'agit d'une séquence grossièrement granoclassée, avec à la base les éléments grossiers (graviers, fragments d'argile d'une séquence précédente) et au sommet les particules fines. L'origine de cette décantation est le ralentissement du courant au fil de la coulée, les éléments les plus denses décantent en premier, puis suivent toutes les particules fines mises en suspension suite à cet événement. On y compte jusqu'à cinq unités distinctes, cependant le sommet de la séquence est régulièrement érodée par des événements postérieurs (le plus souvent d'autres courants), et les unités les plus grossières disparaissent au fur-et-à-mesure de la distance parcourue par le courant (Stow, 1994), il est donc rare de retrouver ces cinq unités dans une même séquence.

2. L'outil géochimique

L'étude du comportement chimique des éléments sur Terre et dans l'univers a donné naissance à cette discipline si vaste qu'est la géochimie. Caractériser les échanges élémentaires entre différents réservoirs permet d'identifier nombre de processus géologiques ou biologiques, et ce à différentes échelles, ce qui fait de la géochimie l'un des plus puissants outils d'étude de notre monde. Nous allons voir ici comment appliquer cet outil aux systèmes sédimentaires, et plus particulièrement aux dépôts silicoclastiques.

2.1. Les principaux éléments rencontrés et utilisés

Fondamentalement, la formation d'une planète est conditionnée par l'accrétion d'un matériel homogène (poussières et grains du disque d'accrétion solaire), puis par la différenciation d'un noyau, d'un manteau et d'une croûte suite aux affinités existantes entre divers éléments. On distingue alors plusieurs familles d'éléments, notamment :

- Les éléments **sidérophiles** (Fe, Mn, Co, Ni, Mo, Au...) : ce sont ceux que l'on retrouve préférentiellement dans le noyau, du fait de leur plus grande affinité avec le fer à l'état liquide. En conséquence, certains d'entre eux se font remarquablement rares à la surface, tels l'or et le platine considérés comme des métaux précieux.
- Les éléments **lithophiles** (Si, Al, Mg, Ti, K, Na, Ca, Ba...) : ce sont ceux que l'on retrouve préférentiellement dans la partie silicatée (manteau et croûtes).
- Les éléments **chalcophiles** (S, Cu, Zn...) : on les retrouve fréquemment associés au soufre. Les phases soufrées étant plus denses que les phases silicatées, ces éléments seront également peu présents à la surface.
- Les éléments **atmosphériques** (C, N, H, gaz rares) : ce sont ceux que l'on retrouve le plus souvent dans les phases fluides (eau, gaz). Même si l'on retrouve régulièrement le

carbone sous forme solide, son origine est avant tout atmosphérique (précipitation des carbonates, assimilation organique).

Jusqu'à présent, nous avons vu qu'une roche sédimentaire dérive avant tout d'une roche ignée, dérivant elle-même de la différenciation au sein de la structure de la Terre. Pour cette raison, certains éléments ressortiront plus que d'autres lors des études sédimentaires. Je vais décrire ici le potentiel d'utilisation des principaux éléments que l'on rencontrera lors d'analyses géochimiques.

2.1.1. Les éléments majeurs

On différencie ici les éléments selon leur abondance dans la roche, calculée en poids d'oxydes. Pour qu'un élément soit considéré comme « majeur » dans une roche, son oxyde doit compter pour au moins 1% du poids total de la roche. En conséquence, ces éléments sont issus des principaux minéraux constituant la roche. Les roches ignées se décomposent en deux grandes catégories : les roches acides et les roches basiques. Les roches acides sont les principaux constituants de la croûte continentale, et se caractérisent par une teneur en SiO_2 supérieure à 65% en poids. Ces roches sont donc très riches en minéraux silicatés, notamment en feldspaths alcalins, plagioclases et micas. Les roches basiques constituent le plancher océanique, elles sont pauvres en SiO_2 avec une teneur comprise entre 45 à 52% en poids, et sont généralement riches en minéraux ferro-magnésiens (olivine, pyroxène). Les principaux minéraux détritiques que l'on retrouvera dans les milieux marins sont détaillés ci-dessous (d'après Goldberg et al., 1986):

- Quartz SiO_2
- Plagioclase $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$
- Minéraux argileux :
 - Illite $\text{K}_x\text{Al}_2(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
 - Chlorite $(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

| | |
|--------------|---|
| Kaolinite | $Al_2Si_2O_5(OH)_5$ |
| Smectite | $M_{x-y}(R_{2-y}^{3+}R_y^{2+})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ |
| • Amphiboles | $Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$ |
| • Pyroxène | $(Mg, Fe)_2Si_2O_6$ |
| • Olivine | $(Mg, Fe)_2SiO_4$ |

avec dans le cas de la smectite: M , un ion métallique non-interchangeable (le plus souvent K) ; et R , un ion métallique interchangeable (en général Al, Fe ou Mg).

Il apparaît ici que parmi les éléments majeurs d'un sédiment sont Si, Al, Na, K, Fe, Mg et Ca, ce qui est cohérent compte tenu de la composition moyenne de la croûte terrestre (Tableau 2).

| Oxydes | Abondances (% pds) |
|---------------|--------------------|
| SiO_2 | 60,6 |
| TiO_2 | 0,72 |
| Al_2O_3 | 15,9 |
| FeO_{Total} | 6,71 |
| MnO | 0,10 |
| MgO | 4,66 |
| CaO | 6,41 |
| Na_2O | 3,07 |
| K_2O | 1,81 |
| P_2O_5 | 0,13 |

Tableau 2. Abondance moyenne des éléments majeurs de la croûte terrestre (Rudnick and Gao, 2003)

Les débris d'origine continentale (acides) se distinguent par de fortes teneurs en Si, K, et voire Na, tandis que les boues d'origine marine auront tendance à être caractérisées par de fortes teneurs en Fe et Mg. Il est donc possible en se basant sur les corrélations entre divers éléments de déterminer l'origine ou les proportions de différentes composantes d'un sédiment. Il conviendra cependant de tenir compte des apports non silicoclastiques (hydroxydes de fer, les

ciments et débris carbonatés ou siliceux...) qui peuvent potentiellement fausser les corrélations.

2.1.2. Les éléments mineurs/traces

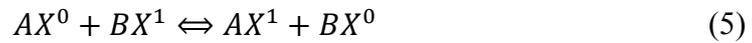
Lorsque le poids des oxydes est compris entre 0,1 et 1% de celui de la roche, l'élément est considéré comme mineur. Ces éléments se substituent aux éléments majeurs dans les minéraux principaux, ou forment parfois des phases minérales accessoires (zircons, apatite, titanite, rutile...), présentes en trop petites quantités pour permettre de caractériser la roche. Les éléments mineurs les plus courants sont Mn, P, Ti et C.

Les éléments traces comprennent tous les autres éléments dont le poids en oxydes est inférieur à 0,1% de celui de la roche. L'intérêt des éléments traces réside justement dans le fait qu'ils sont peu présents à la surface de la Terre et qu'ils se montrent globalement très sensibles aux processus de différenciation chimique, ce qui favorise des concentrations très variées au sein du milieu naturel. Les éléments traces les plus utilisés en géochimie sont les terres rares, les métaux de transition et quelques autres métaux lourds comme l'uranium ou le plomb.

2.2. L'isotopie

Au cours des dernières décennies, l'outil isotopique s'est révélé être un puissant traceur des processus géologiques. Deux types d'isotopes sont étudiés : les isotopes radiogéniques et les isotopes stables. Les isotopes radiogéniques sont le produit de la désintégration d'isotopes radioactifs, et sont utilisés en tant que traceurs chimiques, mais surtout en tant que géochronomètre en utilisant la loi de désintégration radioactive. Les isotopes stables, lorsqu'ils ne sont pas aussi produits par désintégration radioactive, peuvent s'avérer d'excellents témoins des échanges chimiques passés. En effet, les isotopes d'un même élément ont cette particularité de réagir chimiquement de la même manière, mais de ne

pas se distribuer uniformément dans les différentes phases, on parle alors de fractionnement isotopique. Pour une réaction symbolisée par



où A et B sont deux ligands ou espèces chimiques différentes ; et X l'isotope d'intérêt, deux processus sont responsables du fractionnement, chimique comme isotopique :

- le **fractionnement à l'équilibre** se produit lors d'échanges entre molécules contenant l'élément en question et qui restent en contact les unes avec les autres. On parle d'équilibre lorsque l'ensemble du système est au minimum d'énergie libre.
- le **fractionnement cinétique** se produit lorsque l'efficacité de conversion est contrôlée par la vitesse de réaction de chacune des espèces et lorsque la réaction n'est pas poussée à son terme (effet de réservoir ou enlèvement des produits de la réaction). Une illustration est la transformation du carbone ou du soufre par assimilation biologique.

Le fractionnement s'explique par la différence de masse des isotopes : la fréquence de vibration des isotopes lourds est plus basse et donc la liaison plus forte que pour les isotopes légers. Ils occupent donc préférentiellement les phases les plus stables, par exemple le liquide par rapport à la vapeur, l'état oxydé par rapport à l'état réduit. Les isotopes légers étant les moins stables et vibrant plus vite auront tendance à être plus abondants dans les composés transitoires de réaction : les isotopes légers auront donc tendance à être favorisés dans les réactions partielles ou incomplètes comme celles qui dominent la biologie.

Mesurer le fractionnement isotopique passe par la comparaison de deux rapports isotopiques définis par l'expression:

$$R = \frac{\text{teneur de l'isotope rare}}{\text{teneur de l'isotope abondant}} \quad (6)$$

De manière à uniformiser les valeurs de mesure dans le monde scientifique, on compare le rapport R de l'échantillon à celui d'un standard international. On établit l'écart en utilisant la notation δ ou ε selon l'amplitude du fractionnement ($\varepsilon = 10\delta$):

$$\delta(\text{‰}) = \frac{R_{\text{échantillon}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \quad (7.1)$$

soit

$$\delta(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (7.2)$$

Ainsi, différentes phases rocheuses composées d'un même élément possèdent une signature isotopique caractéristique, liée aux processus qui les ont engendrées. Il est alors possible d'affiner des interprétations issues de l'étude des concentrations élémentaires au point de différencier quels sont les différents apports à l'origine d'une concentration mesurée. Dans le cadre d'études sédimentaires, le but recherché étant le plus souvent de caractériser les processus inhérents à la formation de la roche, les isotopes stables sont privilégiés.

2.3. Détermination des conditions paléoenvironnementales

2.3.1. L'impact du climat sur la composition chimique des roches

Le climat joue un grand rôle tant sur l'altération des roches que sur le transport particulaire. Si le vent ne se contente que d'une altération physique des roches, l'eau et la température ont un grand impact quant à l'altération chimique des roches. Plus les pluies sont abondantes et la température est élevée, plus le degré et la vitesse d'altération sont élevés, appauvrissant chimiquement la roche. Ce trait de l'altération chimique est très visible lorsque l'on compare la production particulaire des déserts froids à celle des zones tropicales. Sous les climats froids et tempérés on observe une forte production d'illite-smectite ; sous un climat tropical, plus humide, ces minéraux sont désagrégés au profit de la kaolinite (*e.g.* Yuretich et

al., 1999; Deepthy and Balakrishnan, 2005) ; sous un climat équatorial, très chaud et très humide, les argiles ne sont plus formées, laissant place aux oxydes (*e.g.* Thomas et al., 1999).

Suite à l'étude de différents profils de sol, Goldich (1938) établit l'ordre de résistance à l'altération des minéraux (Fig.10).

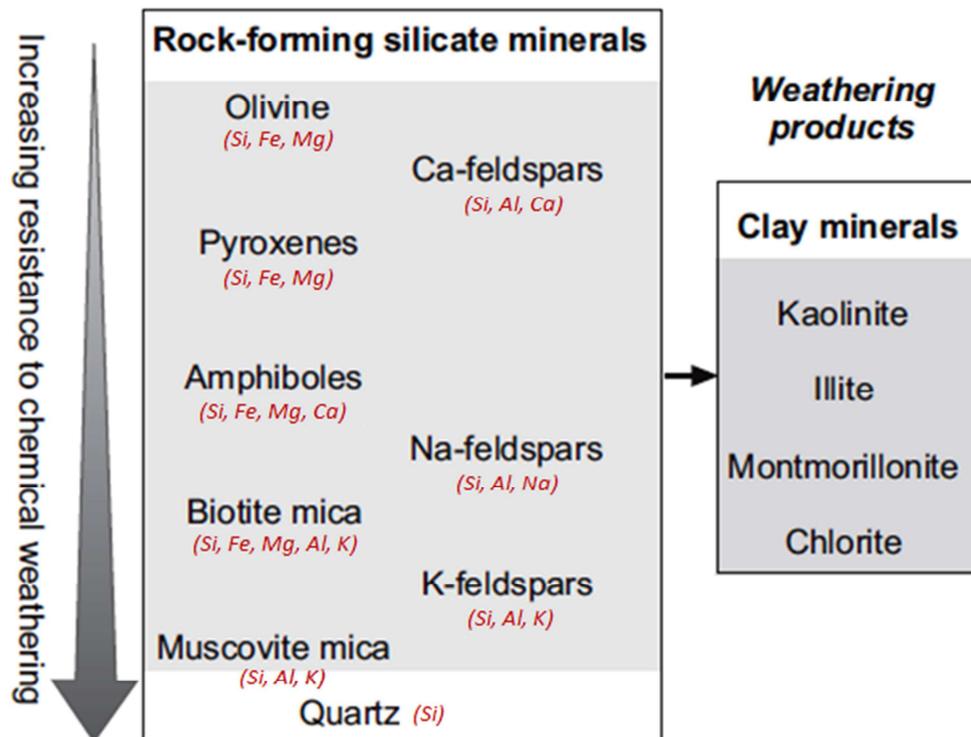


Figure 10 : Séquence de résistance des minéraux à l'altération avec les éléments majeurs associés. Modifié d'après Nichols 2009.

Cette séquence correspond en fait à l'ordre de formation des minéraux dans le manteau (séquence de Bowen), plus un minéral a été formé dans des conditions différentes de la surface, moins il sera stable lors de son émergence. Il en résulte un enrichissement en quartz et potassium au fur-et-à-mesure du lessivage de la roche. On pourrait penser que le fer ou l'aluminium partent avec l'eau aussi, mais tout n'est pas perdu lors de l'altération, et une partie est reprécipitée ou intégrée aux argiles (*e.g.* Bain, 1976; Deepthy and Balakrishnan, 2005). Finalement pour mieux comprendre quels éléments sont lessivés en premier, il faut se référer au diagramme de Goldschmidt (Fig. 11) où l'on peut voir que selon sa charge et son rayon ionique (densité de charge), un élément sera plus ou moins retenu dans la roche. En fin

de compte, parmi les éléments majeurs on commencera par perdre Mg et Ca, puis Na et K, resteront alors les éléments résiduels Si et Al. Concernant le fer, ses oxydes restent très stables lorsqu'ils sont à l'air et à pH basique, et peuvent aller jusqu'à constituer les cuirasses latéritiques observées dans les sols tropicaux. Cependant la légère acidité des pluies, et potentiellement des eaux porales, est susceptible d'en lessiver une partie ne laissant derrière qu'un horizon altéré très siliceux et alumineux (*e.g.* Thomas et al., 1999).

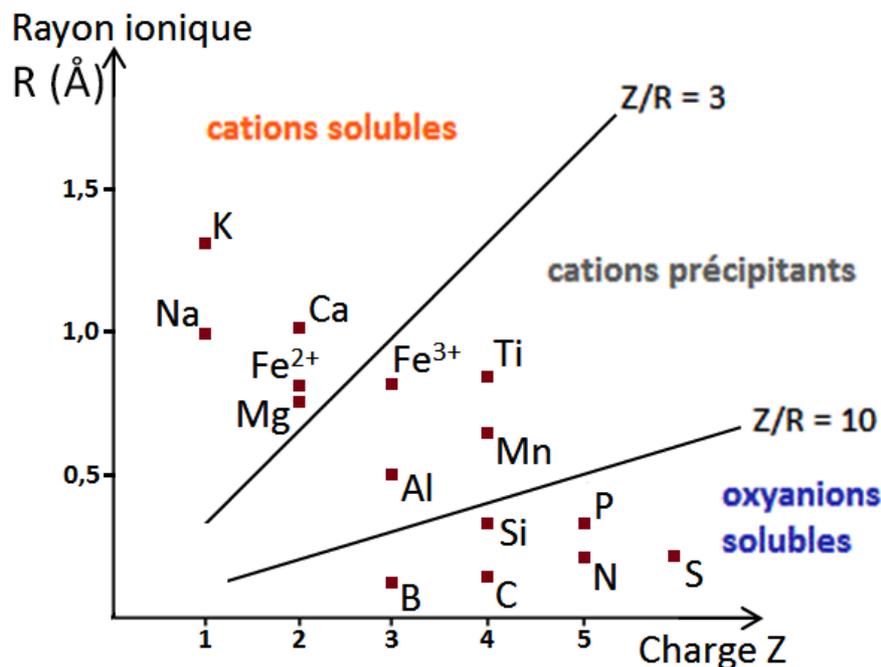


Figure 11 : Diagramme de Goldschmidt. Les cations solubles sont ceux avec la plus faible densité de charge, ils ne réagissent pas avec l'eau et restent dispersés. Les cations précipitants forment des hydroxydes insolubles en s'unissant à l' OH^- de l'eau. Les oxyanions solubles ont de fortes densités de charge, ils dissocient les H^+ de l'eau pour s'associer avec les O^{2-} (formation d'ions sulfates, carbonates....).

Du fait de ces propriétés, l'aluminium omniprésent dans les roches et le titane sont très souvent utilisés comme éléments de normalisation (Loughnan, 1969; Bohn et al., 1979; Murray and Leinen, 1993) afin de voir si une roche est enrichie ou non en un élément particulier :

$$C_n = \frac{C_E}{M_{norm}} \quad (8)$$

avec C_n la concentration normalisée ; C_E la concentration de l'élément d'intérêt ; et M_{norm} la concentration en Ti ou Al.

A partir du moment où un élément se montre enrichi relativement à une valeur de base (fixée selon un standard ou un autre échantillon similaire), cela veut dire qu'au moins une fraction n'est pas associée aux débris silicoclastiques (Al et Ti), et donc associée aux processus diagénétiques (sous forme d'oxydes, de sulfures, par adsorption...). Mais il est nécessaire de ne pas systématiquement s'y fier : sous certaines conditions l'activité biologique est capable d'enrichir significativement un sédiment en aluminium (Murray and Leinen, 1996; Wei et al., 2003), et le titane bien qu'il soit résistant sous sa forme hydroxyde peut potentiellement migrer dans un sol, et même être en partie lessivé (Walker et al., 1969; Cornu et al., 1999). En outre, le titane étant présent sous la forme de minéraux accessoires (Spears and Kanarissotiriou, 1976), sa concentration peut varier d'une source à une autre, il est alors indispensable de s'assurer que l'origine des apports ne varie pas suffisamment pour perturber le signal.

Le quartz étant un minéral capable de résister à plusieurs cycles d'érosion (Rankama and Sahama, 1950), il est également possible d'utiliser la nature exclusivement siliceuse du quartz afin d'en déterminer l'importance des apports dans une séquence sédimentaire. Le rapport utilisé alors est Si/Al, utile notamment lors d'analyses de sédiments pélagiques afin d'évaluer l'apport en quartz éolien parmi les argiles.

Ces considérations sont importantes en géochimie, d'autant plus que la nature chimique de l'apport sédimentaire dans l'océan correspond à celle des roches altérées en surface, potentiellement très différentes des roches d'origine (Nesbitt and Young, 1996; Nesbitt et al., 1996). Il en résulte que toute étude géochimique d'un sédiment pourra fournir des informations relatives au climat lors du dépôt, ainsi qu'à la quantité de matériel diagénétique venu s'ajouter au matériel aluminosilicatés.

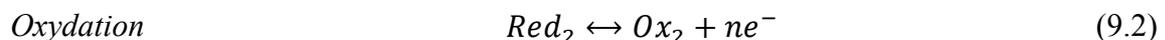
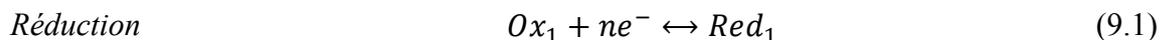
2.3.2. Les variations « rédox »

Parce qu'elle est très dépendante des conditions chimiques et physiques, la nature du matériel diagénetique est très révélatrice de l'environnement dans lequel un sédiment a évolué. Les mécanismes de précipitation et de dissolution des minéraux en milieu aqueux sont régis principalement par le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et le potentiel hydrogène (pH), eux-mêmes influencés par d'autres processus, en particulier par l'activité biologique.

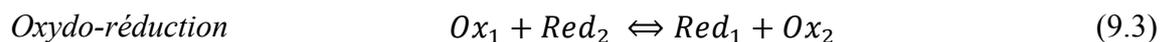
2.3.2.1. Eh-pH : les diagrammes de Pourbaix

Dans une solution aqueuse, les changements d'état d'un élément sont gouvernés par les réactions d'oxydo-réduction d'une part, et les réactions acido-basiques d'autre part. Les premières concernent les échanges d'électrons (e^-) et les secondes les échanges de protons (H^+), échanges que l'on pourra quantifier avec l'Eh et le pH respectivement.

Le **potentiel d'oxydo-réduction**. L'oxydation d'un élément se traduit par la perte d'un ou plusieurs de ses électrons, à l'inverse d'une réduction où l'élément gagnera un ou plusieurs électrons. L'électron n'est pas une espèce chimique à proprement parler, il agit par transferts entre différents atomes que l'on peut décrire à partir de demi-équations:



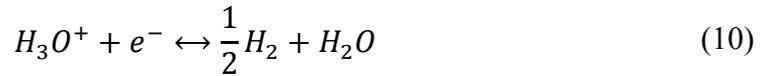
En combinant les réactions 10.1 et 10.2 on obtient la réaction d'oxydo-réduction suivante:



avec n le nombre d'électrons, Ox et Red respectivement l'état oxydé et l'état réduit des composants 1 et 2.

Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 forment ce que l'on appelle des couples oxydant/réducteur. A chaque couple est associé un potentiel standard d'oxydo-réduction (E_0) exprimée en Volts ; le

couple H^+/H_2 (eau pure) est utilisé comme référence, son potentiel standard d'oxydo-réduction E_0 est fixé à 0 :



Plus l' E_0 d'un couple est élevé, plus son oxydant est fort et son réducteur faible, à l'inverse plus l' E_0 est faible, plus son oxydant est faible et son réducteur fort.

Les propriétés réductrices ou oxydantes globales d'un milieu sont exprimées en utilisant le potentiel électron pe (Fig.12) calculé :

$$pe = -\log(e^-) \quad (11)$$

avec (e) l'activité des électrons.

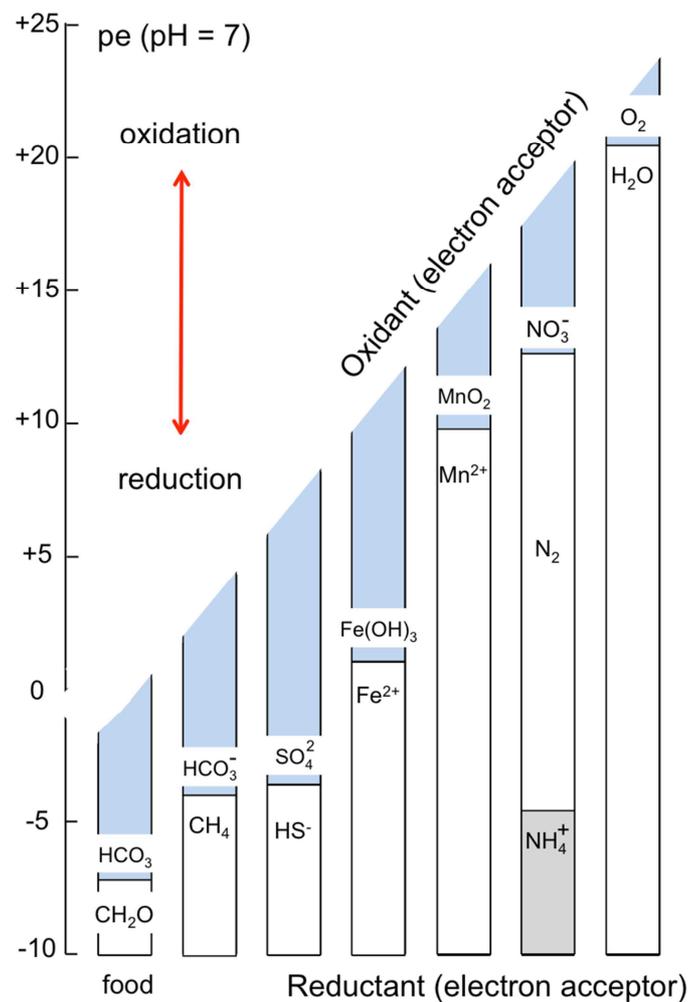


Figure 12 : Spéciations dominantes de différents couples rédox en fonction du potentiel électronique d'un milieu. Modifié d'après Albarède (2003).

Lors des mesures expérimentales, ce potentiel est déduit du potentiel d'oxydo-réduction (en Volts) selon la relation thermodynamique simplifiée (d'après la relation de Nernst, pour une température de 25°C):

$$Eh = 0,059 \times pe \quad (12)$$

La relation 13 indique que le Eh d'une réaction spontanée est positif :

$$\Delta G = -n \times F \times Eh \quad (13)$$

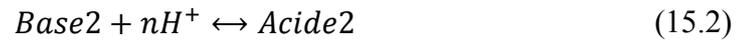
avec ΔG la variation de l'enthalpie libre (joules) ; n le nombre d'électrons échangés ; F la constante de Faraday (96500 coulombs).

Toutefois, dans un milieu naturel les différents couples ne sont pas en équilibre, et quand on mesure l'Eh (en Volts) d'un milieu, on mesure sa capacité à gagner (milieu oxydant, Eh positif) ou à donner (milieu réducteur, Eh négatif) des électrons lors du contact avec une nouvelle espèce chimique. Ce déséquilibre est notamment provoqué par l'activité bactérienne et le fait que les réactions abiotiques d'oxydo-réduction sont généralement lentes par rapport aux réactions biotiques car celles-ci sont généralement catalysées par des enzymes spécifiques. Concrètement, la différence entre la somme des espèces réductrices et la somme des espèces oxydantes définit si un milieu est réducteur ou oxydant. Parmi les espèces réductrices on comptera notamment la matière organique, inhibant par exemple l'oxydation du Fe(II) (*e.g.* Pedrot et al., 2011).

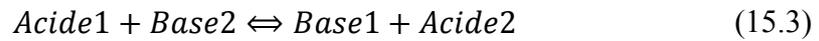
Le **potentiel Hydrogène**. Ce potentiel mesure l'activité en protons [H^+] d'un milieu et est défini par :

$$pH = -\log[H^+] \quad (14)$$

Ce paramètre joue sur la spéciation des éléments via les réactions dites acido-basiques. Comme pour les réactions d'oxydo-réduction, ces réactions se décomposent en deux demi-équations :



Equation-
bilan



Un acide est donc une molécule capable de libérer un ou plusieurs protons H^+ , et une base est une molécule ou un ion capable de capter un ou plusieurs protons (au sens de Brønsted). A chaque demi-équation correspond un couple acide/base associé à un pKa :

$$Ka = \frac{[Base]_{eq} \times [H^+]_{eq}^n}{[Acide]_{eq}} \quad (16.1)$$

$$pKa = -\log(Ka) \quad (16.2)$$

avec Ka la constante d'acidité calculée à partir de la concentration des réactifs à l'équilibre.

Il est alors possible de lier pH et pKa à partir des deux réactions précédentes :

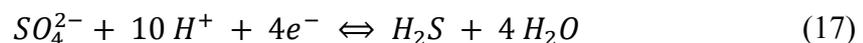
$$pKa = -\log\left(\frac{[Base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}\right) - \log[H^+] \quad (16.3)$$

d'où

$$pH = pKa + \log\left(\frac{[Base]_{eq}}{[Acide]_{eq}}\right) \quad (16.4)$$

Ainsi lorsque $pH > pKa$, l'espèce basique prédomine, et lorsque $pH < pKa$, l'espèce acide prédomine.

Lorsque l'échange de protons est couplé à un échange d'électrons, le potentiel redox auquel se produit une réaction dépend du pH. C'est le cas de la précipitation des hydroxydes de fer ou de l'équilibre entre les différentes espèces de soufre et de molybdène ; par exemple :



En conclusion, l'Eh agit conjointement avec le pH sur la spéciation des éléments chimiques d'un milieu. Cette action simultanée est à l'origine des domaines de stabilités des

différentes espèces chimiques inscrits dans les diagrammes de Pourbaix (Fig.13 et Fig. 14), et de l'intérêt porté quant à la quantification relative des différentes phases dans un sédiment.

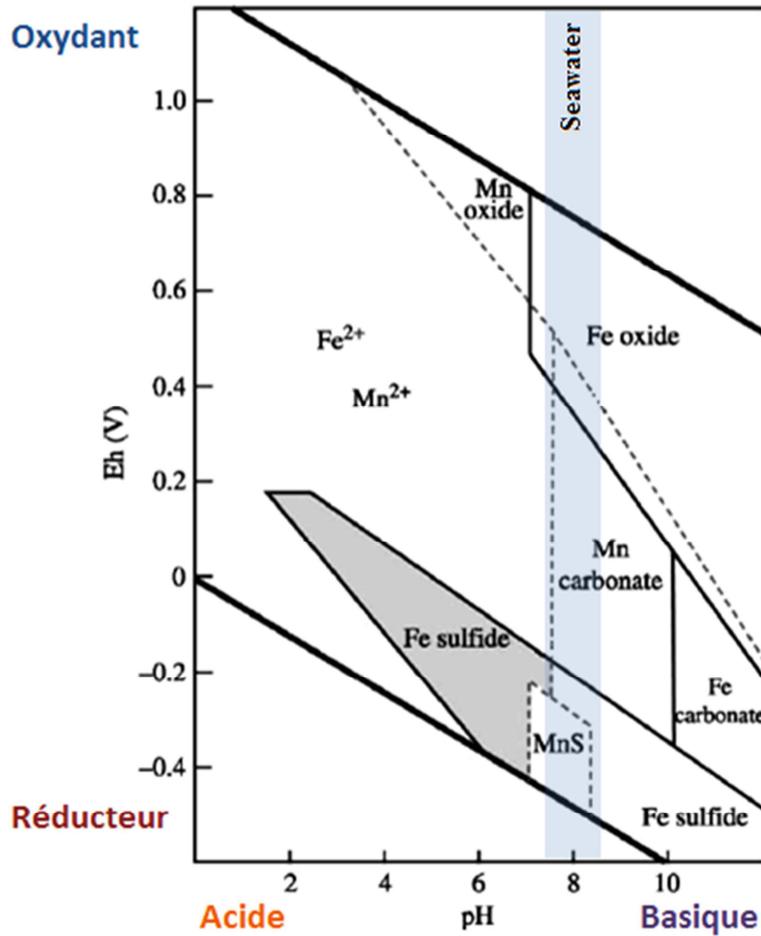


Figure 13 : Diagramme de Pourbaix du fer et du manganèse, sulfures et carbonates inclus. On remarque ici le domaine de stabilité restreint des sulfures de manganèse, et l'absence de carbonates lorsque le pH est inférieur à 7,8. Les formes dissoutes Fe^{2+} et Mn^{2+} sont majoritairement présentes dans les milieux relativement acides et réducteurs. En bleu le pH moyen de l'eau de mer. On peut voir que cette gamme de pH couvre la majorité des espèces possiblement formées. Modifié d'après Maynard, 2003.

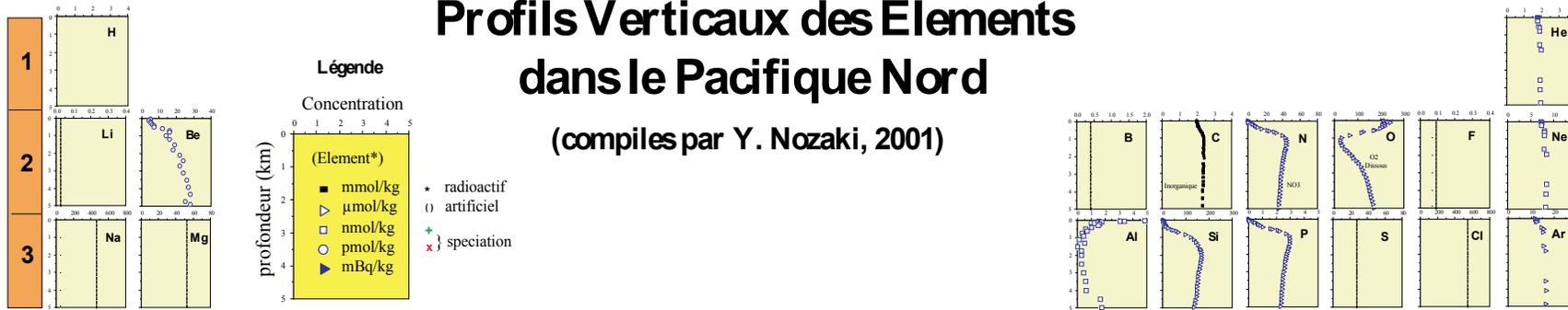
2.3.2.2. La stratification des états « rédox »

De multiples études de colonnes d'eau dans divers bassins et océans montrent qu'il existe une certaine zonation chimique des éléments dissous (Figs. 15 et 16 ; *e.g.* Nozaki, 1997; Neretin et al., 2001; Jost et al., 2008). De façon générale, on observe une couche oxygénée en surface et une couche anoxique (sans oxygène) plus en profondeur, le plus souvent séparées par une couche néphéloïde située juste au-dessus de la zone de minimum d'oxygène (*e.g.* Morrison et al., 1999; Nyffeler et al., 2001). Une couche néphéloïde est une zone de fortes concentrations particulières (eaux turbides) de plusieurs mètres à plusieurs centaines de mètres d'épaisseur, engendrée par des courants latéraux turbulents maintenant en suspension les particules les plus fines (matières organiques, argiles...). Ces courants inhibent le mélange entre les eaux superficielles et les eaux plus profondes, d'où le développement d'une stratification physico-chimique parfois abrupte.

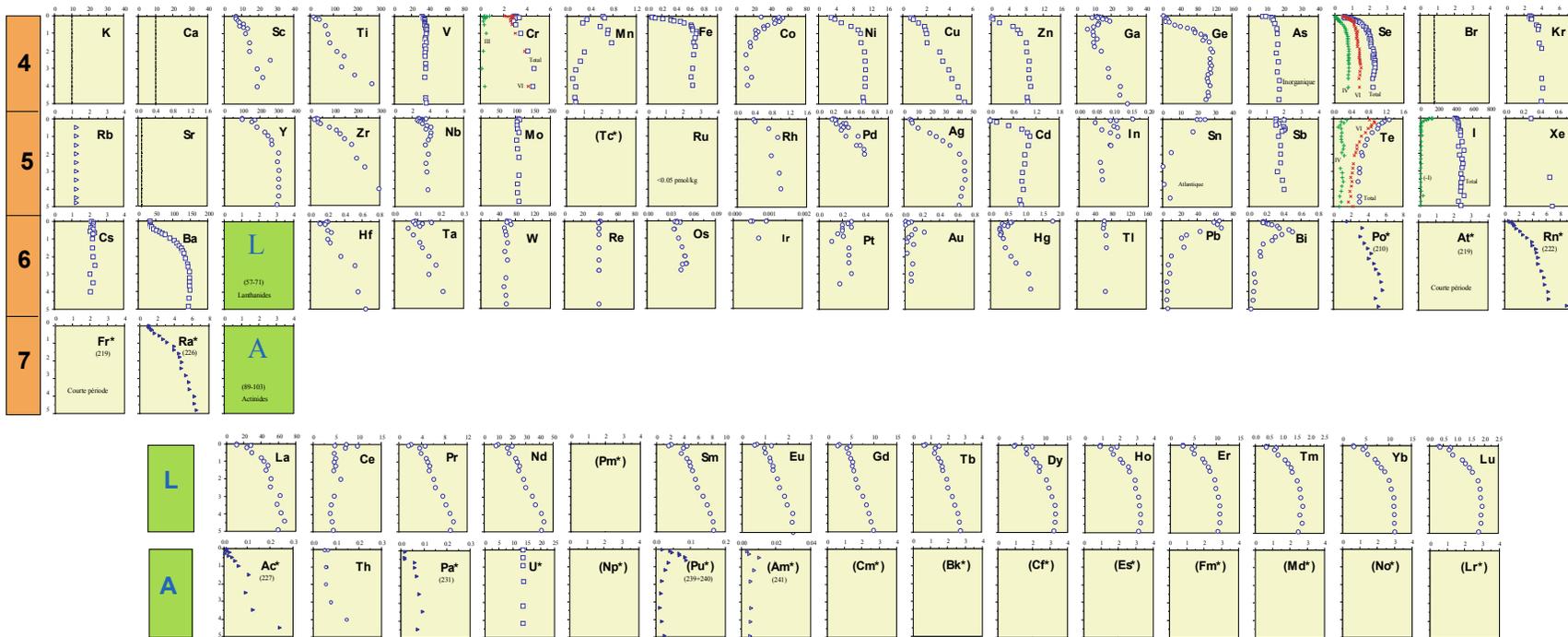
Figure 15 : Profils verticaux de distribution des éléments dans le Pacifique Nord. Les profils montrent globalement trois types de distribution. 1) Les concentrations sont homogènes dans toute la colonne d'eau, les éléments se montrent extrêmement peu réactifs. On retrouve parmi eux **Mo** et **S**, peu réactifs en milieu oxygéné sous leur forme molybdate et sulfate. 2) Les concentrations sont faibles en surface, puis augmentent avec la profondeur, jusqu'à éventuellement se stabiliser. Ces profils sont typiquement liés à l'utilisation des éléments en tant que nutriment par les organismes à proximité de la surface. On le voit notamment via la consommation d'oxygène qui perdure jusqu'à la zone d'oxygénation minimale vers 1000 m, puis s'estompe au-delà de ce seuil faute d'organismes consommateurs. Parmi les nutriments on compte notamment **N**, **P**, **Fe**, **Ni**, **Cu** et **Zn**. 3) Les concentrations sont importantes en surface puis tendent à diminuer avec la profondeur. Ce phénomène est lié à un apport important en surface (éolien le plus souvent), puis à un retrait progressif via les particules sédimentaires, éventuellement lié à une diminution de la pression en oxygène. Ces éléments sont hautement réactifs et peu présents à l'état dissous dans l'océan. On compte parmi eux **Al**, **Co**, **Mn** et **Pb**. →

Profils Verticaux des Elements dans le Pacifique Nord

(compiles par Y. Nozaki, 2001)



1A 2A 3A 4A 5A 6A 7A 8 1B 2B 3B 4B 5B 6B 7B 0



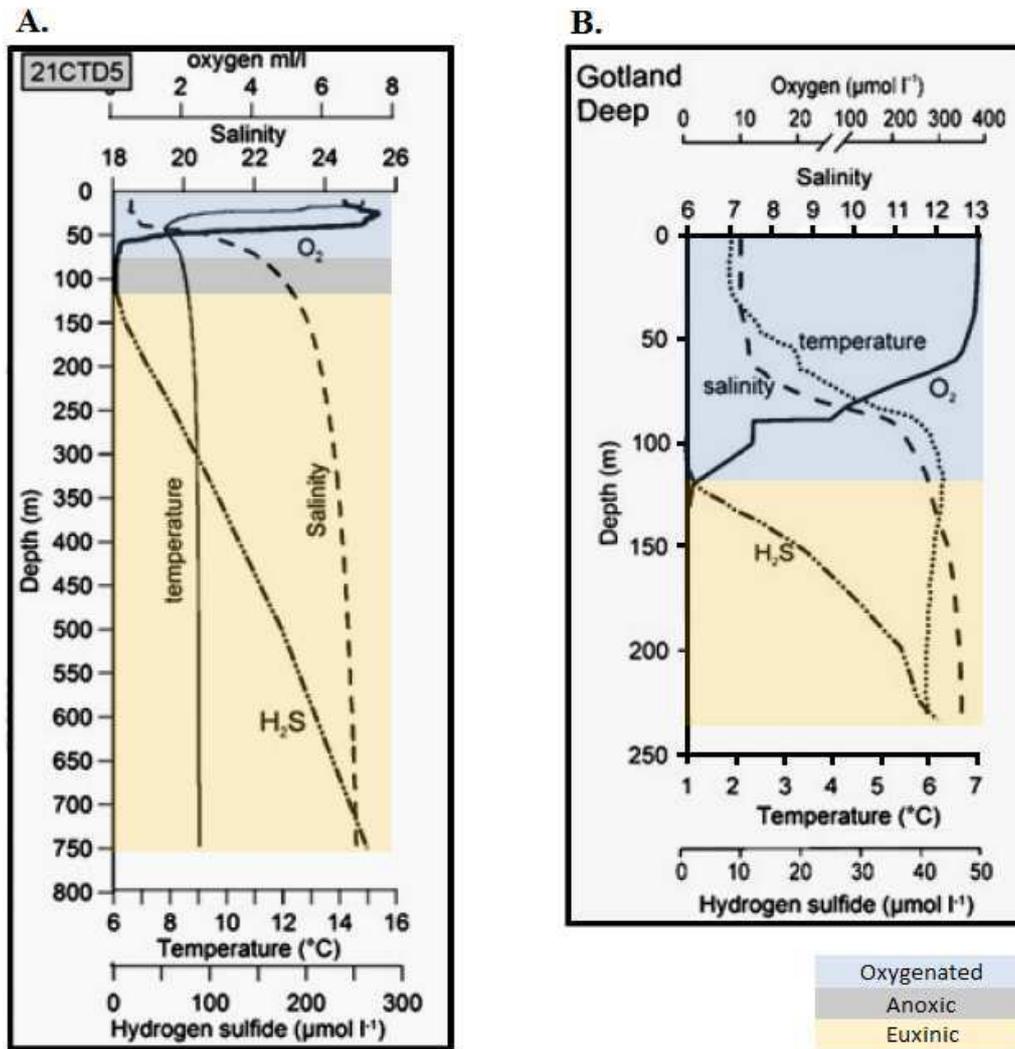


Figure 16 : Profils verticaux de différents paramètres hydrographiques (A) dans la Mer Noire et (B) dans la Mer Baltique (1 mL/L \sim 44 $\mu\text{mol/L}$). (A) Vers 50 m de profondeur, l'oxygène dissous chute brutalement accompagné d'une augmentation de la salinité. Vers 125 m de profondeur, l' H_2S fait son apparition puis augmente progressivement. La zone anoxique est constituée en grande partie d'une couche néphéloïde. (B) La décroissance en oxygène est plus étalée, et s'accompagne également d'une augmentation de la salinité. L' H_2S apparaît immédiatement après la disparition de l'oxygène vers 125 m de profondeur. Modifié d'après Nagler et al., 2011.

En définitive, quatre termes sont utilisés pour décrire les principaux états rédox : **oxique**, **suboxique**, **anoxique** et **euxinique** (Tableau 3). Les variations rédox locales ou régionales sont enregistrées dans la phase « mobile » (c'est-à-dire diagénétique) d'un sédiment, mais le plus souvent la plupart des phases (oxydes, sulfures...) sont présentes dans un même sédiment. Il convient donc de quantifier relativement ces phases les unes par rapport aux autres afin de caractériser les différents milieux de dépôt.

| <i>Etats rédox</i> | Oxique | Suboxique | Anoxique | Euxinique |
|---|-----------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|
| <i>H₂S dissous présent</i> | Non | Non | Non | Oui |
| <i>Concentration en O₂ dans les eaux de fond (ml O₂/L H₂O)</i> | [O ₂] > 2 | 2 > [O ₂] > 0,2 | [O ₂] < 0,2 | [O ₂] = 0 |

Tableau 3. Classification des différents états rédox des environnements de dépôt (d'après Tyson and Pearson, 1991).

Etudier les conditions rédox des différents environnements marins s'apparente à identifier les agents oxydants présents dans les sédiments, et à relier leur présence aux divers processus inhérents à la formation sédimentaire. L'activité biologique des milieux marins est régie par plusieurs couples redox qui impliquent un accepteur d'électrons qui peut être:

- l'**oxygène** apporté via des échanges gazeux rapides entre l'atmosphère et l'océan, ainsi que via l'activité biologique en surface (photosynthèse oxygénée) et à l'interface eau-sédiment dans la zone bioturbée.
- d'autres **oxydants**, typiquement le sulfate, le nitrate, Fe³⁺ ou Mn⁴⁺ respirés par les organismes situés plus en profondeur ou dans les niveaux anoxiques des sédiments.

Ainsi l'oxygène est apporté par les eaux superficielles et son apport dans les eaux plus profondes dépend directement des conditions de mélange des eaux et de l'intensité de l'activité biologique qui s'y déroule. Déterminer l'état d'oxygénation d'un milieu informe donc potentiellement sur (i) la teneur en oxygène de l'atmosphère, (ii) la circulation des eaux à l'échelle d'un bassin ou d'un océan, (ventilation) et (iii) l'intensité de l'activité biologique réductrice.

Si de nos jours la pression de l'oxygène atmosphérique est élevée, réduisant fortement l'abondance du fer et du manganèse dissous par la formation d'hydroxydes insolubles, ainsi que celle du sulfure qui n'est pas la forme stable du soufre, ce ne fut pas toujours le cas. Originellement, la teneur en oxygène de l'atmosphère terrestre était quasi-nulle jusqu'à

l'arrivée d'un événement d'oxgénation majeur (GOE pour Great Oxidation Event) il y a au moins 2,45 Ga (*e.g.* Bekker et al., 2004; Holland, 2006; Anbar et al., 2007; Kendall et al., 2010) sous l'impulsion présumée de l'activité des cyanobactéries (*e.g.* House et al., 2000; Li et al., 2004). Durant cette période, on estime que la pression partielle en oxygène a pu atteindre entre 0,1 et 5% de la pression actuelle (PAL : Present Atmospheric Level), renforçant l'érosion des roches continentales et apportant certains éléments (molybdène, uranium, rhénium) jusqu'alors peu présents dans l'océan. Cette pression a ensuite suivi différentes phases d'évolution jusqu'à atteindre la teneur atmosphérique que l'on connaît (Fig.17).

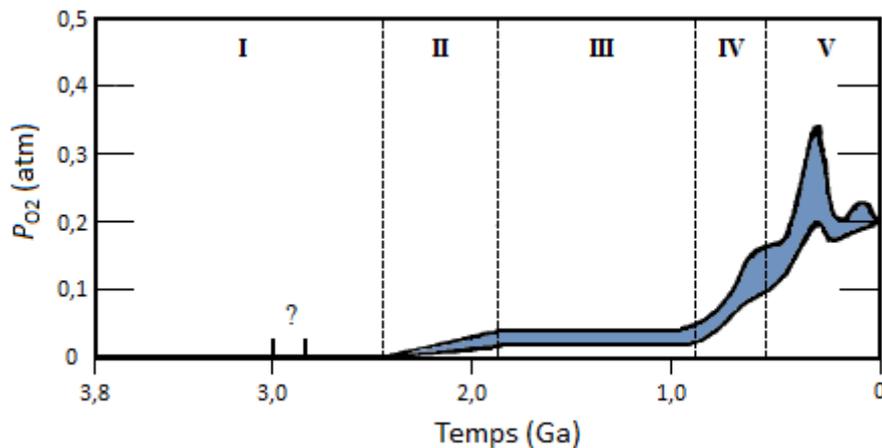
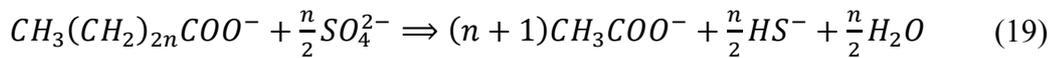
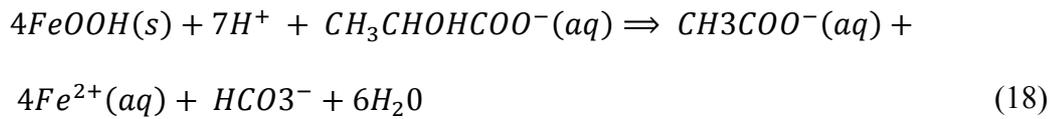


Figure 17 : Estimation de la pression en oxygène dans l'atmosphère depuis 3,8 milliards d'années. Au cours du 1^{er} épisode, la concentration en oxygène est extrêmement faible, avec peut-être un bref moment d'oxygénation entre 3,0 et 2,8 Ga. Le 2nd épisode caractérise l'enrichissement en oxygène durant le GOE. S'ensuit une période de stagnation, puis une croissance enclenchée vers 0,85 Ga jusqu'à la teneur en oxygène actuelle, tout en passant par un maximum d'oxygénation durant le Carbonifère. Modifié d'après Holland, 2006.

L'oxygène des eaux de surface est intimement lié avec celui de l'atmosphère. Par conséquent, de telles variations atmosphériques se reflètent inévitablement dans les dépôts sédimentaires au cours des temps géologiques, tant sur l'activité biologique que sur la nature chimique des dépôts. Par ailleurs, si la partie superficielle de l'océan s'oxygène facilement, les eaux des fonds océaniques sont beaucoup plus difficilement oxydables, et il semble que la majorité de ces eaux soit restée anoxique jusqu'à il y a au moins 550 Ma (Arnold et al., 2004; Lehmann et al., 2007).

Une anoxie se maintient tant que l'oxygène apporté n'excède pas sa consommation. Cette consommation est principalement régie par l'utilisation des composés oxydés en tant qu'accepteurs d'électrons lors de la respiration bactérienne. On peut prendre comme exemple la bactérie *Shewanella putrefaciens* qui utilise les hydroxydes de fer en l'absence d'oxydants plus forts lors de son processus de respiration (Eq. 18), ou la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans* qui utilise les ions sulfates (Eq. 19).



En 1979, Froelich et al. ont mis en évidence une utilisation séquentielle de ces composés oxydés, correspondant en fait à une décroissance du gain final en énergie suite à la réduction (Fig.18). Tour à tour sont donc réduits l'oxygène, les nitrates, les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, les sulfates, et enfin la matière organique. C'est un phénomène très présent sur les premiers décimètres d'un profil sédimentaire, où la porosité et la perméabilité restreignent les échanges avec la colonne d'eau, limitant les apports en oxygène. Ainsi, sous l'influence d'une forte activité organique, un sédiment peut s'appauvrir en oxydes mais également s'enrichir en sulfures via la réduction des sulfates, majoritairement sous forme de pyrite (*e.g.* Berner, 1980). Si la colonne d'eau n'est pas suffisamment aérée en surface du sédiment (c'est-à-dire mélangée), les eaux de fond elles-mêmes deviennent alors anoxiques.

Par ailleurs, cela montre à quel point les conditions rédox peuvent être très dépendantes des flux de carbone organique, et par extension de la productivité organique de la colonne d'eau.

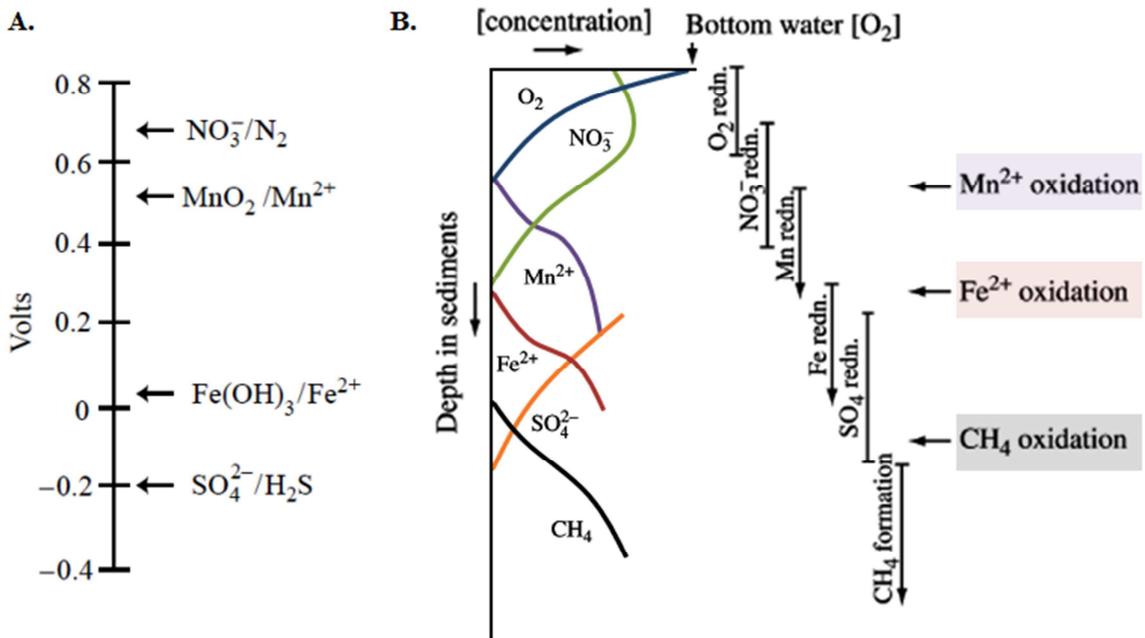


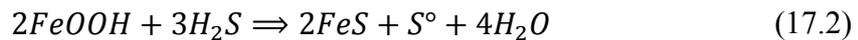
Figure 18 : Séquence d'oxydo-réduction. (A) Potentiels d'oxydo-réduction des quatre principaux couples oxydant/réducteur, hors oxygène, concernés par la respiration bactérienne. Plus un oxydant est fort, mieux il est réduit, et plus une bactérie gagne d'énergie à l'issue de son processus métabolique. (B) Profil schématique des concentrations élémentaires dans les eaux porales d'un sédiment suite à l'utilisation séquentielle des divers oxydants par les bactéries. Une partie des éléments Mn^{2+} , Fe^{2+} et CH_4 ont la possibilité de se réoxyder par diffusion vers la surface. Modifié d'après Maynard, 2003.

2.3.3. Les indicateurs « rédox »

Plusieurs études ont été menées sur des sédiments actuels et anciens afin d'en retirer des indicateurs fiables de l'état rédox des eaux en contact avec un dépôt sédimentaire (e.g. Raiswell et al., 1988; Hatch and Leventhal, 1992; Jones and Manning, 1994; Lyons and Severmann, 2006; Tribovillard et al., 2006). Ces indicateurs sont toujours basés sur la comparaison de plusieurs éléments entre eux, suivre uniquement les variations d'un seul élément ne mène jamais à quelque chose de fiable. Une référence, qu'elle soit externe ou interne à une série d'échantillons, est toujours nécessaire. Parmi les éléments les plus intéressants, on compte notamment les métaux traces dont la réactivité avec leur environnement peut s'avérer décuplée lorsqu'ils passent d'un état rédox à un autre. Ces variations sont d'autant plus notables que les débris alumino-silicatés sont généralement peu concentrés en de tels éléments (à l'exception du fer). Beaucoup d'indicateurs ont été proposés,

avec plus ou moins de succès (*e.g.* Jones and Manning, 1994), je ne m'attarderais donc ici que sur les plus fiables, principalement ceux qui sont utilisés dans le chapitre 3.

Fer : Fe/Al, Fe_{REACTIF}/Fe_T et DOP. Bien qu'omniprésent dans la croûte terrestre, la concentration du fer dans l'océan est très basse (~ 0,2 nM, Johnson et al., 1997). Le fer se présente dans l'océan sous les formes Fe²⁺ et Fe³⁺, complexé ou non à des ligands organiques ou inorganiques. L'utilisation du fer en tant qu'indicateur paléoenvironnemental a commencé avec le degré de pyritisation (DOP), utilisé par Berner (1970) afin d'étudier les effets de la limitation du fer sur la formation de la pyrite (FeS₂). La pyrite se forme en présence de fer, suite à la production bactérienne d'H₂S dans les milieux anoxiques suivant les réactions :



En partant donc de l'hypothèse que plus un oxyde de fer reste exposé longtemps à des concentrations relativement élevées en H₂S, plus il y a de chances qu'il se transforme en pyrite, le DOP renseigne sur la proportion de fer « pyritisé » par rapport au fer « pyritisable ». Cet indicateur a ensuite été calibré par Raiswell et al. (1988) afin de l'utiliser de manière plus large et plus fiable aux sédiments anciens. Le DOP est calculé de la manière suivante :

$$DOP = \frac{Fe_{PYRITE}}{Fe_{REACTIF}} \quad (18)$$

Le fer réactif étant défini comme toutes les phases du fer autres que les phases aluminosilicatées, donc plus susceptibles à un changement d'état (oxydes, sulfures...). Au cours des années, la calibration du DOP s'est affinée, on considère notamment qu'un DOP > 0,8 est caractéristique d'un milieu euxinique (Fig. 19A). Il s'agit actuellement de l'indicateur le plus fiable quant à l'identification des milieux riches en H₂S (Raiswell et al., 1988; Raiswell and Canfield, 1998; Lyons and Severmann, 2006). Par la suite, Raiswell et Canfield (1998) ont

mis en évidence que les enrichissements significatifs en fer réactif n'avaient lieu que dans les sédiments euxiniques, et donc que les milieux oxygénés ont globalement les plus faibles taux en fer réactif par rapport au fer total Fe_T . Il ressort de cette étude que lorsque $Fe_{REACTIF}/Fe_T > 0,4$, le milieu est considéré comme anoxique (Fig. 19B).

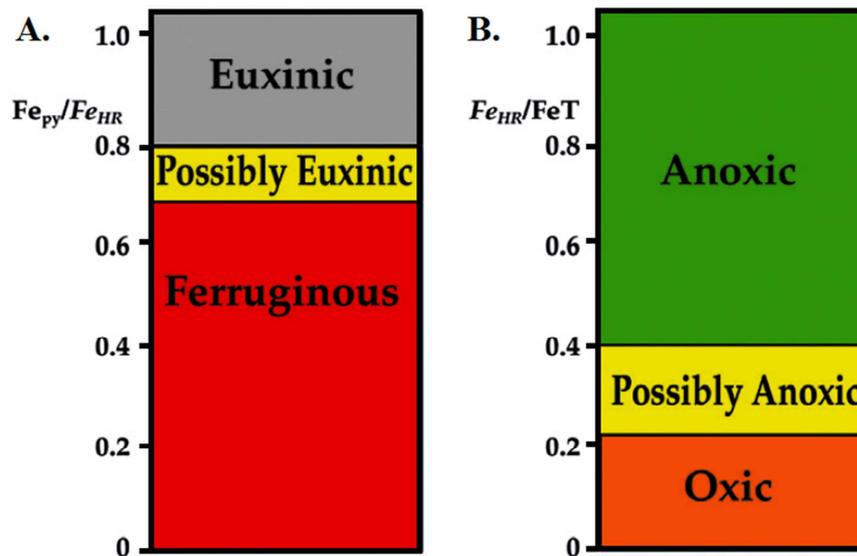


Figure 19 : Blocs de valeurs des rapports (A) $Fe_{PYRITE}/Fe_{REACTIF}$ et (B) $Fe_{REACTIF}/Fe_T$ (Fe_{HR} : Highly Reactive Iron). Le premier informe sur la présence d' H_2S en grande quantité ou non, sous réserve que le fer soit présent dans le système. Un milieu peut être riche en H_2S , mais sans fer, aucune précipitation de pyrite n'est possible. Le second fait le distinguo entre un milieu oxygéné ou non. On voit que dans chacun des cas, il existe une zone de flou, dérivant de la variabilité naturelle des milieux de dépôts (source, vitesse de sédimentation...). D'après Raiswell and Canfield, 2012.

Enfin, en se basant sur l'enrichissement d'une phase non alumino-silicatée (diagénétique) par rapport à une phase alumino-silicatée (détritique), Fe_T/Al est également considéré comme un indicateur de l'enrichissement en fer d'un sédiment (Lyons et al., 2003). Contrairement au fer réactif, la concentration en fer total d'une roche présente l'avantage de ne pas être affectée par les processus d'enfouissement ou de métamorphisme, tout le fer reste dans la roche. Cependant, au-delà du paramètre rédox, il est apparu que ce rapport peut être largement contrôlé par la vitesse de sédimentation, et donc indirectement par la distance qui sépare la source et le sédiment (Lyons and Severmann, 2006).

V/(V+Ni). Ce rapport est basé sur la différence de comportement existant, en présence d'H₂S, entre le vanadium et le nickel vis-à-vis de la matière organique. Dans un environnement marin oxygéné, **V** se présente sous la forme d'ions vanadates HVO_4^{2-} ou $H_2VO_4^-$ (V^{5+}), relativement conservatifs (réagissant peu avec son environnement), et **Ni** sous la forme d'un carbonate soluble $NiCO_3$, ou d'ions Ni^{2+} et $NiCl^+$. Pour chacun des deux éléments, ces formes sont libres ou liées aux oxydes et aux matières organiques. Lorsque les conditions deviennent plus réductrices, les ions vanadates sont réduits (V^{4+}), et forment les ions VO^{2-} et $VO(OH)_3^-$ ainsi que des hydroxydes insolubles de type $VO(OH)_2$. Ces formes sont plus facilement capturées par les sédiments via des liaisons organo-minérales. Quand les conditions deviennent très réductrices, c'est-à-dire quand il y a production d'H₂S, le vanadium est réduit à nouveau (V^{3+}) et précipite, associé à la matière organique ou sous forme V_2O_3 ou $V_2(OH)_3$ (Tribovillard et al., 2006 et références incluses). Dans ces conditions, la complexation du nickel avec la matière organique est inhibée par la présence d'H₂S, il n'est plus en compétition avec le vanadium, ce qui explique un enrichissement relatif du vanadium par rapport au nickel (e.g. Barwise, 1990). Cet indicateur a été calibré avec le DOP par Hatch et Leventhal (1992). De cette calibration, on retient communément une valeur du rapport $V/(V+Ni) > 0,84$ pour un milieu euxinique, et une valeur $> 0,54$ pour un milieu anoxique. Deux choses sont à noter pour cet indicateur : (i) il est dépendant de l'apport, voire du type (avec plus ou moins de composés soufrés), de matière organique dans le sédiment et (ii) il ne prend pas en compte l'apport silicoclastique. De manière générale, c'est un indicateur de la présence en H₂S, il est ainsi souvent relié avec le DOP.

Uranium. Dans l'océan, l'uranium est présent en solution sous la forme conservative $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (U^{6+}). Il est très stable en solution et ne s'adsorbe que très peu sur les particules. Son enrichissement dans les sédiments se fait par adsorption ou précipitation lorsqu'il est

réduit (U^{4+}) en UO_2 , U_3O_7 ou U_3O_8 (Tribovillard et al, 2006 et références incluses), et est d'autant plus grand en présence de matière organique (*e.g.* Algeo and Maynard, 2004). Pour en mesurer l'enrichissement, l'uranium est normalisé à un élément de la croûte continentale (Th, Al, Ti...) ou à une composition moyenne d'une roche-type (*e.g.* Post Archean Australian Shale ; Taylor and McLennan, 1985).

Molybdène. Le molybdène est un élément très peu présent dans la croûte continentale (1 à 2 ppm ; Taylor and McLennan, 1985), pourtant il est le métal de transition le plus abondant dans l'océan (~100 nM ; Collier, 1985). Il se trouve dans l'océan principalement sous la forme molybdate MoO_4^{2-} , et se comporte de manière relativement conservative, ainsi son temps de résidence dans l'océan approche actuellement les 0,8 Ma (Emerson and Huested, 1991). En milieu oxygéné, une fraction du molybdène est piégé par les oxydes ferromangnésiens, avec une préférence pour le **Mn**, par adsorption ou coprécipitation (Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003; Barling and Anbar, 2004; Wasylenki et al., 2008; Goldberg et al., 2009; Goldberg et al., 2012). En milieu réduit, dès que la concentration en H_2S dépasse 10 μM , tous les ions molybdate sont convertis en ions thiomolybdates $MoS_{4-x}O_x^{2-}$ (Helz et al., 1996) extrêmement réactif avec la matière organique ou les sulfures environnants. Ce processus est tellement efficace que même si les fonds euxiniques ne représentent actuellement que 5% au plus des fonds océaniques totaux, ils sont responsables de 50 à 65% du retrait du molybdène dans l'océan (Scott et al., 2008; Dahl et al., 2010; Kendall et al., 2011). Comme pour l'uranium, il est donc possible d'utiliser l'enrichissement en molybdène pour caractériser différentes conditions d'oxygénation, soit en normalisant à un autre élément lithogénique, soit en comparant avec une roche standard. D'après l'étude de sédiments actuels, Scott et Lyons (2012) définissent que lorsque les concentrations en molybdène sont comprises entre 1 et 25 ppm, le milieu était oxygéné, et que lorsqu'elles dépassaient 100 ppm

il était euxinique. Entre les deux, le milieu est considéré comme ayant des paramètres physico-chimiques (Eh, pH, concentrations...) variables au cours du dépôt.

Cependant, l'intérêt du molybdène en tant qu'indicateur rédox n'est pas tant dans l'étude de ses concentrations que dans celle de ses signatures isotopiques. En effet, on trouve dans la nature une large gamme de variation des signatures isotopiques $\delta^{98}\text{Mo}$ allant de $\sim -1,1\text{‰}$ à $\sim +2,9\text{‰}$ (Fig.20, Lyons et al., 2009; Nagler et al., 2011).

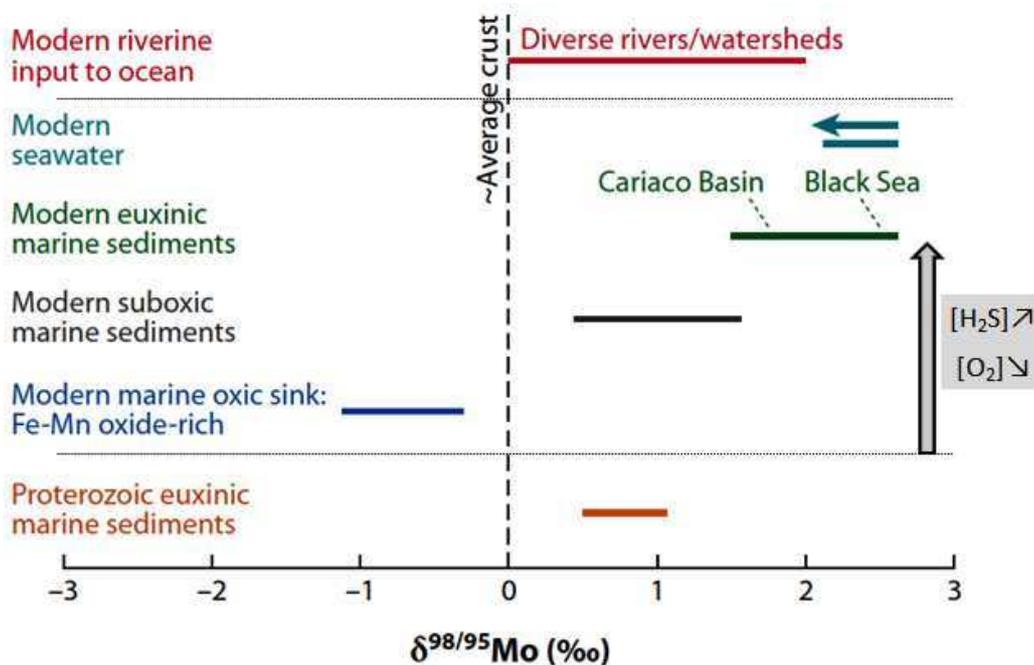


Figure 20 : Domaines de variations isotopiques du molybdène selon différents environnements naturels. En dehors de l'évolution rédox des signatures, on voit que les signatures des rivières couvrent une large gamme, cela est dû aux différentes lithologies traversées (roches sédimentaires, dissolution préférentielle). Les signatures des environnements euxiniques Protérozoïques (-2,5 Ga à -0,54 Ga) sont bien plus légères, elles caractérisent une eau de mer beaucoup plus légère qu'aujourd'hui. Modifié d'après Lyons et al., 2009.

On retrouve parmi ces signatures celle de l'eau de mer ($\delta^{98}\text{Mo} \sim +2,4\text{‰}$), unique car le temps de résidence du molybdène dans l'océan est largement plus grand que le temps de mélange de l'océan global (~ 1000 ans), les signatures isotopiques sont donc très homogènes quel que soit le point de prélèvement dans l'océan (Nakagawa et al., 2012). L'intérêt majeur de l'étude isotopique du molybdène réside dans le fait que la plupart des signatures sédimentaires sont égales ou inférieures à celle de l'eau de mer, et que leurs valeurs semblent décroître avec

l'accroissement de l'oxygénation du milieu (Barling et al., 2001). Concrètement, le molybdène adsorbé sur les particules tend à être plus léger, ainsi le molybdène adsorbé sur les oxydes peut être jusqu'à 3‰ ($\delta^{98}\text{Mo}$) moins lourd par rapport à l'eau de mer (Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003; Barling and Anbar, 2004; Wasylenki et al., 2008; Goldberg et al., 2012). Théoriquement, la formation de thiomolybdates devrait conduire à des fractionnements encore plus importants par rapport à l'eau de mer (Tossell, 2005), mais comme il a été souligné plus haut, cette conversion en thiomolybdates s'accompagne d'une réactivité sans pareil comparé à l'adsorption du molybdate sur les oxydes. En conséquence, en présence de suffisamment d' H_2S , tout le molybdène dissous est piégé et le sédiment acquiert la signature isotopique de l'eau de mer (Lyons et al., 2003; Algeo and Lyons, 2006).

Pour conclure, de nombreux autres indicateurs existent, le plus souvent basés sur un rapport entre une composante « labile » et une composante « figée » dans le sédiment. La plupart des composantes labiles sont les métaux traces, généralement très sensibles à l'activité biologique ou aux particules organiques, comme le nickel, le cuivre ou le zinc. Il faut garder à l'esprit que les enrichissements en métaux traces se font principalement par adsorption, et que la matière organique joue un grand rôle dans ce domaine. Ainsi il sera fréquemment observé des corrélations entre ces métaux et la teneur en carbone organique (non-altéré) d'une roche (*e.g.* Duan et al., 2010). En outre, chaque indicateur a un fonctionnement un peu différent, il n'est pas toujours aisé de les faire s'accorder entre eux, aussi est-il nécessaire de toujours en utiliser plusieurs lorsque l'on effectue ce genre d'étude.

2.3.4. L'enregistrement sédimentaire

Au cours de la diagenèse, de multiples échanges chimiques ont lieu dans les premiers décimètres du sédiment (*e.g.* Zheng et al., 2000; Malinovskii et al., 2007; Goldberg et al., 2012), aussi est-il important de bien appréhender l'origine de la signature chimique finale

d'une roche sédimentaire. Considérons un sédiment avec un profil d'oxydo-réduction stable, c'est-à-dire un profil où la consommation et l'apport en oxydants ne varient pas au cours du temps. Les différents mécanismes d'oxydo-réduction se mettent en place à des profondeurs définies par rapport à l'interface eau-sédiment. Lors de l'enfouissement sédimentaire, les couches les plus anciennes s'éloignent de l'interface, ainsi les oxydes de **Fe** et **Mn** se retrouveront au moins partiellement réduits au cours de la diagenèse, diffusant des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} dans les eaux porales. Or, ces oxydes font partie des phases majeures piégeant les métaux traces (Mo, Ni, Co...) en milieu oxydé, ainsi ces éléments sont également remobilisés dans le sédiment lors de la réduction des oxydes (*e.g.* Dahl et al., 2010; Goldberg et al., 2012; Scott and Lyons, 2012). Une fois en solution, ces éléments peuvent diffuser hors du sédiment, ou reprécipiter au sein du sédiment (Fig.21). Canfield et al. (1993) ont estimé qu'un atome de manganèse pouvait être recyclé une centaine de fois avant de sortir d'un système sédimentaire, épuisant la matière organique au fur-et-à-mesure de la consommation bactérienne, et inhibant au final l'activité bactérienne sulfato-réductrice. Ce cycle ferromanganésien joue donc un rôle essentiel concernant la rétention des métaux traces. En conséquence, les éléments gardés dans une roche sont ceux ayant résisté à ce cycle et ne correspondent pas nécessairement à la composition originelle du dépôt. En d'autres termes, tant que l'eau circule suffisamment dans un système sédimentaire, rien n'est figé, jusqu'à ce que le système se stabilise ou se ferme aux échanges (par enfouissement ou obturation des pores).

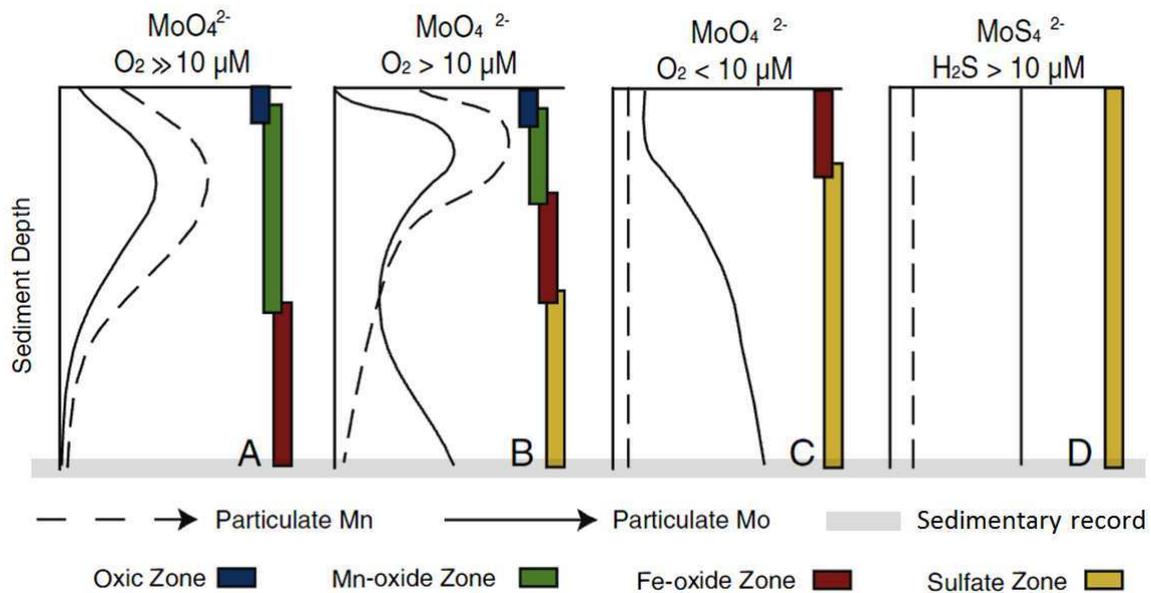


Figure 21 : Schéma idéalisé des cycles du Mo et du Mn dans un sédiment sous l'influence de diverses conditions rédox. (A) Milieu très oxygéné, absence de sulfato-réduction. Le Mo étant très sensible aux oxydes de Mn, les deux éléments sont particulièrement bien corrélés. Tout le Mo remobilisé est soit refixé sur les oxydes de Mn, soit il se diffuse dans la colonne d'eau. (B) Le même profil que A, mais avec une zone de réduction des sulfates. Une partie du Mo est convertie localement en thiomolybdates et précipite tandis que le Mn reste dissous. (C) Milieu anoxygène/suboxygène. Le Mo est progressivement piégé par diffusion de l'eau de mer. (D) Milieu euxinique. Tout le Mo entrant dans le sédiment est piégé et reste fixé. Modifié d'après Scott and Lyons, 2012.

Cela nous amène alors à considérer deux autres paramètres importants quant aux enrichissements/appauvrissements des sédiments : la **perméabilité** et la **vitesse de sédimentation**. Chacun d'eux influe sur la densité de l'échange entre le sédiment et la colonne d'eau. Une faible perméabilité limitera les échanges eau de mer-sédiment, et par extension les apports en oxydants. Dans ces conditions, il est possible de développer des conditions anoxygènes à proximité de l'interface eau-sédiment même si la colonne d'eau est relativement oxygénée. Un agent important affectant la perméabilité est la bioturbation, favorisant un maximum les échanges même dans les sédiments qui y sont habituellement défavorables. La vitesse de sédimentation joue du fait qu'elle est en concurrence directe avec la cinétique des réactions chimiques, pouvant varier de quelques jours à quelques millions d'années. Si la sédimentation est lente, les réactions les plus lentes ont le temps d'avoir lieu, enrichissant (ou appauvrissant) significativement le sédiment. Si elle est très rapide, le

sédiment est plus vite isolé de la colonne d'eau, seules les réactions les plus rapides ont le temps de se faire. Ce phénomène a été mis en évidence par Lyons et Kashgarian (2005) et Lyons et Severmann (2006) à partir de l'étude d'un bassin euxinique actuel : la Mer Noire. Ils se sont aperçus, en regardant les rapports Fe_T/Al et Mo/Al des sédiments au centre du bassin (faible apport détritique) et en marge du bassin (apport détritique plus important), que le centre du bassin était presque 2 fois plus enrichi en **Fe**, et 30 à 40 fois plus enrichi en **Mo**. En outre, les rapports de la marge euxinique ne diffèrent quasiment pas de ceux du plateau plus oxygéné. Le DOP se montre également presque 2 fois inférieur sur la marge qu'au centre du bassin (Fig.22)

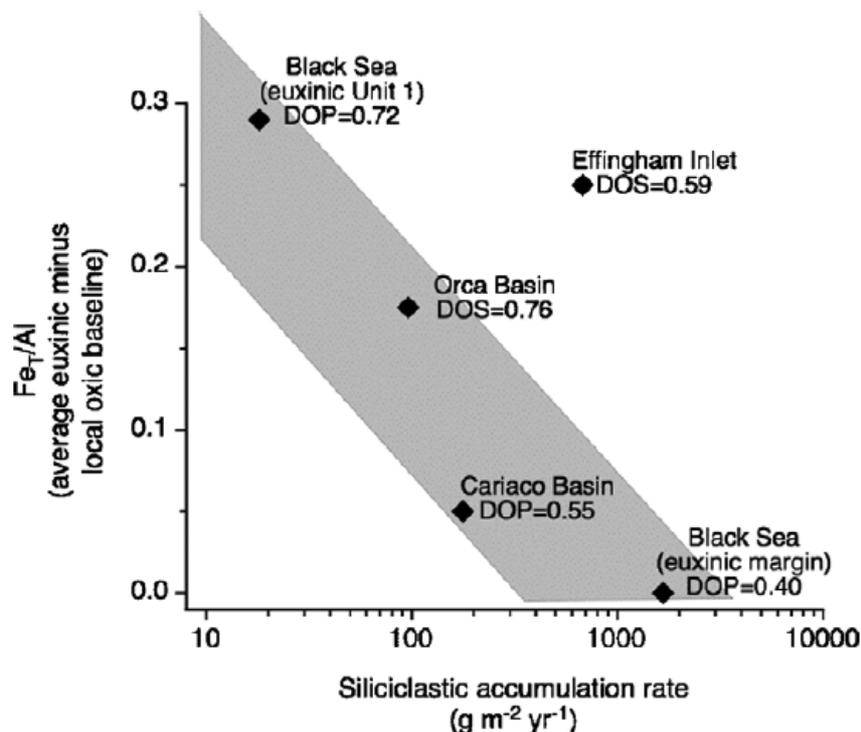


Figure 22 : Graphique montrant la relation inverse qui existe entre Fe_T/Al et la vitesse de sédimentation dans plusieurs bassins euxiniques. Avec **DOS** le degré de sulfuration (identique au DOP, mais tient compte de toutes les espèces soufrées) et $Fe_T/Al = Fe_T/Al(\text{euxinique}) - Fe_T/Al(\text{oxique})$. D'après Lyons and Severmann, 2006.

Il est donc capital de ne pas systématiquement interpréter les faibles valeurs d'indicateurs du type « [élément labile (Mo, U...)] / [élément détritique (Al, Ti, Th...)] », et même de DOP, comme témoignant d'un milieu oxygéné.

Pour finir, dans le cadre de travaux sur les sédiments anciens, il ne faut pas oublier que les concentrations en éléments (Mo, sulfates...) marins ont évolué au cours des temps géologiques, d'une part selon l'activité des processus érosifs, et d'autre part selon la proportion de fonds anoxiques et oxiques présents (*e.g.* Goldberg et al., 2007; Archer and Vance, 2008; Scott et al., 2008; Gaines et al., 2012). Il y a plusieurs centaines de millions d'années, les concentrations étaient souvent plus basses (Fig. 23, Anbar, 2008), il en résulte donc des enrichissements moins significatifs (*e.g.* Wen et al., 2009). Ce dernier point montre combien il est dangereux de se fier aveuglément aux valeurs-seuils déterminées pour certains rapports. Par exemple, Scott and Lyons (2012) soulignent bien que les valeurs-seuils des concentrations en molybdène ne s'appliquent qu'aux sédiments les plus récents et que des conditions euxiniques ont déjà été attribuées à un sédiment précambrien (<542 Ma) n'ayant pas plus de 25 ppm de Mo (*e.g.* Scott et al., 2008; Li et al., 2012). De manière globale, il est bien plus important de se fier aux variations chimiques au sein d'une même colonne sédimentaire plutôt qu'aux valeurs absolues obtenues via les différents rapports.

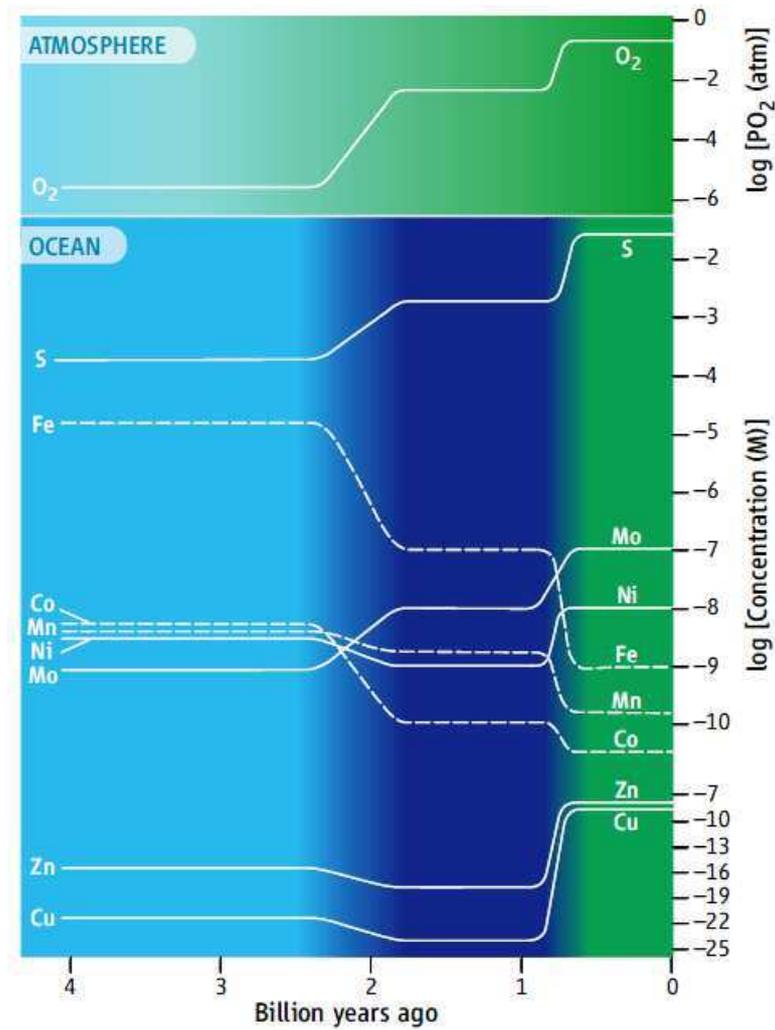


Figure 23 : Variations des abondances élémentaires au cours du temps. On observe une transition d'un océan anoxique pauvre en soufre (bleu ciel) vers un océan anoxique riche en H₂S (bleu foncé), puis vers un océan complètement oxygéné (vert). Les traits pointillés représentent les éléments dont la concentration décroît au cours du temps. D'après Anbar, 2008.

Bibliographie

- Albarède, F. (2003). *Geochemistry : an introduction*, Cambridge University Press.
- Algeo, T. J. and T. W. Lyons (2006). "Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions." *Paleoceanography* **21**(1).
- Algeo, T. J. and J. B. Maynard (2004). "Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems." *Chemical Geology* **206**(3-4): 289-318.
- Anbar, A. D. (2008). "OCEANS Elements and Evolution." *Science* **322**(5907): 1481-1483.
- Anbar, A. D., Y. Duan, T. W. Lyons, G. L. Arnold, B. Kendall, R. A. Creaser, A. J. Kaufman, G. W. Gordon, C. Scott, J. Garvin and R. Buick (2007). "A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event?" *Science* **317**(5846): 1903-1906.
- Aoun, M., E. Plasari, R. David and J. Villiermaux (1999). "A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation." *Chemical Engineering Science* **54**(9): 1161-1180.
- Archer, C. and D. Vance (2008). "The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans." *Nature Geoscience* **1**(9): 597-600.
- Arnold, G. L., A. D. Anbar, J. Barling and T. W. Lyons (2004). "Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-proterozoic oceans." *Science* **304**(5667): 87-90.
- Bain, D. C. (1976). "Titanium-Rich Soil Clay." *Journal of Soil Science* **27**(1): 68-&.
- Barling, J. and A. D. Anbar (2004). "Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides." *Earth and Planetary Science Letters* **217**(3-4): 315-329.
- Barling, J., G. L. Arnold and A. D. Anbar (2001). "Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum." *Earth and Planetary Science Letters* **193**(3-4): 447-457.
- Barwise, A. J. G. (1990). "Role of Nickel and Vanadium in Petroleum Classification." *Energy & Fuels* **4**(6): 647-652.
- Bekker, A., H. D. Holland, P. L. Wang, D. Rumble, H. J. Stein, J. L. Hannah, L. L. Coetzee and N. J. Beukes (2004). "Dating the rise of atmospheric oxygen." *Nature* **427**(6970): 117-120.
- Berner, R. A. (1970). "Sedimentary Pyrite Formation." *American Journal of Science* **268**(1): 1-&.
- Berner, R. A. (1980). *Early diagenesis: a theoretical approach*, Princeton University Press.
- Boggs, S. (2009). *Petrology of sedimentary rocks*.
- Bohn, H. L., B. L. McNeal and G. A. O'Connor (1979). *Soil chemistry*, Wiley-Interscience.
- Bouma, A. H. (1962). *Sedimentology of some Flysch deposits: a graphic approach to facies interpretation*.
- Burley, S. D., J. D. Kantorowicz and B. Waugh (1985). "Clastic diagenesis." *Geological Society, London, Special publications* **18**: 189-226.
- Canfield, D. E., B. Thamdrup and J. W. Hansen (1993). "The Anaerobic Degradation of Organic-Matter in Danish Coastal Sediments - Iron Reduction, Manganese Reduction, and Sulfate Reduction." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**(16): 3867-3883.
- Carson, M. A. (1977). "Angles of Repose, Angles of Shearing Resistance and Angles of Talus Slopes." *Earth Surface Processes and Landforms* **2**(4): 363-380.
- Collier, R. W. (1985). "Molybdenum in the Northeast Pacific-Ocean." *Limnology and Oceanography* **30**(6): 1351-1354.
- Cornu, S., Y. Lucas, E. Lebon, J. P. Ambrosi, F. Luizao, J. Rouiller, M. Bonnay and C. Neal (1999). "Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia." *Geoderma* **91**(3-4): 281-295.
- Dahl, T. W., A. D. Anbar, G. W. Gordon, M. T. Rosing, R. Frei and D. E. Canfield (2010). "The behavior of molybdenum and its isotopes across the chemocline and in the sediments of sulfidic Lake Cadagno, Switzerland." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **74**(1): 144-163.
- Deepthy, R. and S. Balakrishnan (2005). "Climatic control on clay mineral formation: Evidence from weathering profiles developed on either side of the Western Ghats." *Journal of Earth System Science* **114**(5): 545-556.

- Duan, Y., A. D. Anbar, G. L. Arnold, T. W. Lyons, G. W. Gordon and B. Kendall (2010). "Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **74**(23): 6655-6668.
- Emerson, S. R. and S. S. Husted (1991). "Ocean anoxia and the concentration of molybdenum and vanadium in seawater." *Mar. Chem.* **34**: 177-196.
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard (1979). "Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic - suboxic diagenesis." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **43**(7): 1075-1090.
- Gaines, R. R., E. U. Hammarlund, X. Hou, C. Qi, S. E. Gabbott, Y. Zhao, J. Peng and D. E. Canfield (2012). "Mechanism for Burgess Shale-type preservation." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**(14): 5180-5184.
- Goldberg, E. D., V. F. Hodge, P. Kay, M. Stallard and M. Koide (1986). "Some comparative marine chemistries of platinum and iridium." *Appl. Geochem.* **1**: 227-232.
- Goldberg, T., C. Archer, D. Vance and S. W. Poulton (2009). "Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**(21): 6502-6516.
- Goldberg, T., C. Archer, D. Vance, B. Thamdrup, A. McAnena and S. W. Poulton (2012). "Controls on Mo isotope fractionations in a Mn-rich anoxic marine sediment, Gullmar Fjord, Sweden." *Chemical Geology* **296**: 73-82.
- Goldberg, T., H. Strauss, Q. J. Guo and C. Q. Liu (2007). "Reconstructing marine redox conditions for the early Cambrian Yangtze Platform: Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes." *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **254**(1-2): 175-193.
- Goldich, S. S. (1938). "A study in rock-weathering." *Journal of Geology* **46**(1): 17-58.
- Hatch, J. R. and J. S. Leventhal (1992). "Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark shale member of the Dennis limestone, Wabaunsee country, Kansas, USA." *Chemical Geology* **99**(1-3): 65-82.
- Helz, G. R., C. V. Miller, J. M. Charnock, J. F. W. Mosselmans, R. A. D. Patrick, C. D. Garner and D. J. Vaughan (1996). "Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**(19): 3631-3642.
- Holland, H. D. (2006). "The oxygenation of the atmosphere and oceans." *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences* **361**(1470): 903-915.
- House, C. H., J. W. Schopf, K. D. McKeegan, C. D. Coath, T. M. Harrison and K. O. Stetter (2000). "Carbon isotopic composition of individual Precambrian microfossils." *Geology* **28**(8): 707-710.
- Johnson, K. S., R. M. Gordon and K. H. Coale (1997). "What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?" *Marine Chemistry* **57**(3-4): 137-161.
- Jones, B. and D. A. C. Manning (1994). "Comparison of geochemical indexes used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones." *Chemical Geology* **111**(1-4): 111-129.
- Jost, G., M. V. Zubkov, E. Yakushev, M. Labrenz and K. Jurgens (2008). "High abundance and dark CO₂ fixation of chemolithoautotrophic prokaryotes in anoxic waters of the Baltic Sea." *Limnology and Oceanography* **53**(1): 14-22.
- Kendall, B., G. W. Gordon, S. W. Poulton and A. D. Anbar (2011). "Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia." *Earth and Planetary Science Letters* **307**(3-4): 450-460.
- Kendall, B., C. T. Reinhard, T. Lyons, A. J. Kaufman, S. W. Poulton and A. D. Anbar (2010). "Pervasive oxygenation along late Archaean ocean margins." *Nature Geoscience* **3**(9): 647-652.
- Lehmann, B., T. F. Naegler, H. D. Holland, M. Wille, J. Mao, J. Pan, D. Ma and P. Dulski (2007). "Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater." *Geology* **35**(5): 403-406.

- Li, C., G. D. Love, T. W. Lyons, C. T. Scott, L. J. Feng, J. Huang, H. J. Chang, Q. R. Zhang and X. L. Chu (2012). "Evidence for a redox stratified Cryogenian marine basin, Datangpo Formation, South China." Earth and Planetary Science Letters **331**: 246-256.
- Li, C., P. Peng, G. Y. Sheng and J. M. Fu (2004). "A study of a 1.2 Ga kerogen using Ru ion-catalyzed and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry: structural features and possible source." Organic Geochemistry **35**(5): 531-541.
- Loughnan, F. C. (1969). Chemical weathering of the silicate minerals. New York, American Elsevier Publishing Co.
- Lynch, F. L. (1997). "Frio shale mineralogy and the stoichiometry of the smectite-to-illite reaction: The most important reaction in clastic sedimentary diagenesis." Clays and Clay Minerals **45**(5): 618-631.
- Lyons, T. and M. Kashgarian (2005). "Paradigm lost, paradigm found, The black sea-black shale connection as viewed from the anoxic basin margin." Oceanography **18**(2).
- Lyons, T. W., A. D. Anbar, S. Severmann, C. Scott and B. C. Gill (2009). Tracking euxinia in the ancient ocean: a multiproxy perspective and Proterozoic case study. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. **37**: 507-534.
- Lyons, T. W. and S. Severmann (2006). "A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins." Geochimica Et Cosmochimica Acta **70**(23): 5698-5722.
- Lyons, T. W., J. P. Werne, D. J. Hollander and R. W. Murray (2003). "Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela." Chemical Geology **195**(1-4): 131-157.
- Malinovskii, D. N., I. V. Rodyushkin and V. Ohlander (2007). "Determination of the isotopic composition of molybdenum in the bottom sediments of freshwater basins." Geochemistry International **45**(4): 381-389.
- Maynard, J. B. (2003). Manganiferous Sediments, Rocks and Ores. In Sediments, Diagenesis and Sedimentary rocks. Treatise on Geochemistry. H. D. Holland and K. K. Turekian. **7**.
- Morrison, J. M., L. A. Codispoti, S. L. Smith, K. Wishner, C. Flagg, W. D. Gardner, S. Gaurin, S. W. A. Naqvi, V. Manghnani, L. Prosperie and J. S. Gundersen (1999). "The oxygen minimum zone in the Arabian Sea during 1995." Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography **46**(8-9): 1903-1931.
- Murray, R. W. and M. Leinen (1993). "Chemical transport to the seafloor of the equatorial Pacific Ocean across a latitudinal transect at 135°W: tracking sedimentary major, trace, and rare earth element fluxes at the Equator and the Intertropical Convergence Zone." Geochimica Et Cosmochimica Acta **57**(17): 4141-4163.
- Murray, R. W. and M. Leinen (1996). "Scavenged excess aluminum and its relationship to bulk titanium in biogenic sediment from the central equatorial Pacific Ocean." Geochimica Et Cosmochimica Acta **60**(20): 3869-3878.
- Nagler, T. F., N. Neubert, M. E. Bottcher, O. Dellwig and B. Schmetger (2011). "Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia: Evidence from the modern Black and Baltic Seas." Chemical Geology **289**(1-2): 1-11.
- Nakagawa, Y., S. Takano, M. L. Firdaus, K. Norisuye, T. Hirata, D. Vance and Y. Sohrin (2012). "The molybdenum isotopic composition of the modern ocean." Geochemical Journal **46**(2): 131-141.
- Neretin, L. N., I. I. Volkov, M. E. Bottcher and V. A. Grinenko (2001). "A sulfur budget for the Black Sea anoxic zone." Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers **48**(12): 2569-2593.
- Nesbitt, H. W. and G. M. Young (1996). "Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: Effects of abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy." Sedimentology **43**(2): 341-358.
- Nesbitt, H. W., G. M. Young, S. M. McLennan and R. R. Keays (1996). "Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies." Journal of Geology **104**(5): 525-542.
- Nichols, G. (2009). Sedimentology and Stratigraphy.

- Nozaki, Y. (1997). "A Fresh Look at Element Distribution in the North Pacific." EOS transactions, American Geophysical Union **78**(21): 221.
- Nyffeler, F., C. H. H. Godet, E. Kontar, R. Kos'yan, V. G. Krivosheya and I. I. Volkov (2001). "Optical properties of the water column along the continental margin of the North Eastern Black Sea." Journal of Marine Systems **31**(1-3): 35-44.
- Pedrot, M., A. Le Boudec, M. Davranche, A. Dia and O. Henin (2011). "How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction?" Journal of Colloid and Interface Science **359**(1): 75-85.
- Potter, P. E., J. B. Maynard and P. J. Depetris (2005). Mud & mudstones, Introduction and overview.
- Raiswell, R., F. Buckley, R. A. Berner and T. F. Anderson (1988). "Degree of Pyritization of Iron as a Paleoenvironmental Indicator of Bottom-Water Oxygenation." Journal of Sedimentary Petrology **58**(5): 812-819.
- Raiswell, R. and D. E. Canfield (1998). "Sources of iron for pyrite formation in marine sediments." American Journal of Science **298**(3): 219-245.
- Raiswell, R. and D. E. Canfield (2012). "The iron biogeochemical cycle past and present." Geochemical Perspectives **1**(1).
- Rankama, K. and T. G. Sahama (1950). Geochemistry, University of Chicago Press and Cambridge University Press.
- Rudnick, R. L. and S. Gao (2003). Composition of the Continental Crust. Treatise of geochemistry. H. D. Holland and K. K. Turekian, Elsevier-Pergamon. **3**: 1-64.
- Scott, C. and T. W. Lyons (2012). "Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies." Chemical Geology **324**: 19-27.
- Scott, C., T. W. Lyons, A. Bekker, Y. Shen, S. W. Poulton, X. Chu and A. D. Anbar (2008). "Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean." Nature **452**(7186): 456-U455.
- Siebert, C., T. F. Nagler, F. von Blanckenburg and J. D. Kramers (2003). "Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography." Earth and Planetary Science Letters **211**(1-2): 159-171.
- Spears, D. A. and R. Kanarissotiriou (1976). "Titanium in Some Carboniferous Sediments from Great-Britain." Geochimica Et Cosmochimica Acta **40**(3): 345-351.
- Stow, D. (1994). Deep sea processes of sediment transport and deposition. Sediment transport and depositional processes. K. Pye, Blackwell Sci. Publ.: 257-293.
- Takeo, N. (2005). "Atlas of Eh-pH diagrams." Geological Survey of Japan Open File report.
- Taylor, S. R. and S. M. McLennan (1985). The continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Thomas, M., M. Thorp and J. McAlister (1999). "Equatorial weathering, landform development and the formation of white sands in north western Kalimantan, Indonesia." Catena **36**(3): 205-232.
- Tossell, J. A. (2005). "Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution." Geochimica Et Cosmochimica Acta **69**(12): 2981-2993.
- Tribovillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons and A. Riboulleau (2006). "Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update." Chemical Geology **232**(1-2): 12-32.
- Tyson, R. V. and T. H. Pearson (1991). "Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview." Geological Society, London, Special publications **58**: 1-24.
- Walker, J. T., G. D. Sherman and T. Katsura (1969). "The iron and titanium minerals in the Titaniferous Ferruginous latosols of Hawaii." Pac. Sci. **23**(3): 291-304.
- Wasylenki, L. E., B. A. Rolfe, C. L. Weeks, T. G. Spiro and A. D. Anbar (2008). "Experimental investigation of the effects of temperature and ionic strength on Mo isotope fractionation during adsorption to manganese oxides." Geochimica Et Cosmochimica Acta **72**(24): 5997-6005.
- Wei, G. J., Y. Liu, X. H. Li, L. Shao and X. R. Liang (2003). "Climatic impact on Al, K, Sc and Ti in marine sediments: Evidence from ODP Site 1144, South China Sea." Geochemical Journal **37**(5): 593-602.

- Wen, H. J., Y. X. Zhang, H. F. Fan and R. Z. Hu (2009). "Mo isotopes in the Lower Cambrian formation of southern China and its implications on paleo-ocean environment." Chinese Science Bulletin **54**(24): 4756-4762.
- Yuretich, R., M. Melles, B. Sarata and H. Grobe (1999). "Clay minerals in the sediments of Lake Baikal: A useful climate proxy." Journal of Sedimentary Research **69**(3): 588-596.
- Zheng, Y., R. F. Anderson, A. van Geen and J. Kuwabara (2000). "Authigenic molybdenum formation in marine sediments: A link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin." Geochimica Et Cosmochimica Acta **64**(24): 4165-4178.

Chapitre 2 : Développement analytique

Les mesures de rapports isotopiques requièrent une grande précision : il s'agit de quantifier des variations de l'ordre du dixième de pourcent. Il est de fait nécessaire d'éliminer tout ce qui est susceptible d'interférer sur les mesures effectuées sur les spectromètres de masse couplés à un plasma inductif (ICPMS). Le développement de la spectrométrie multi-collection (MC-ICPMS) dans les années 90 a permis de pallier amplement à la variabilité du spectromètre entre deux mesures par quantification simultanée des isotopes utilisés dans le calcul des différents rapports. Cependant la qualité des mesures dépend directement de la qualité de purification d'un échantillon, c'est-à-dire de l'isolation de l'élément d'intérêt, afin d'éviter toute interférence liée aux éléments matriciels. Toute mesure par MC-ICPMS est donc précédée par une phase d'extraction et de purification de l'élément à mesurer.

1. Systèmes isotopiques étudiés

Outre les concentrations élémentaires, ce travail s'appuie sur l'étude des isotopes stables de six éléments : le molybdène, le fer, le cuivre, le zinc, le soufre et le carbone.

Le **molybdène**, élément de numéro atomique 42, possède sept isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{92}Mo (14.84%), ^{94}Mo (9.25%), ^{95}Mo (15.92%), ^{96}Mo (16.68%), ^{97}Mo (9.55%), ^{98}Mo (24.13%), ^{100}Mo (9.63%).

Le **fer**, élément de numéro atomique 26, possède quatre isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{56}Fe (91,72 %), ^{54}Fe (5,84 %), ^{57}Fe (2,20 %) et ^{58}Fe (0,28 %).

Le **cuivre**, élément de numéro atomique 29, possède deux isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{63}Cu (69,17 %) et ^{65}Cu (30,83 %).

Le **zinc**, élément de numéro atomique 30, possède cinq isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{64}Zn (48,27 %), ^{66}Zn (27,90 %), ^{68}Zn (18,80 %), ^{67}Zn (4,10 %) et ^{70}Zn (0,63 %).

Le **soufre**, élément de numéro atomique 16, possède quatre isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{32}S (95,018%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,215%) et ^{36}S (0.017%).

Le **carbone**, élément de numéro atomique 6, possède deux isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{12}C (98,9%) et ^{13}C (0,11%).

2. Conditionnement des échantillons pour analyses

Trois procédés sont utilisés dans le cadre de la séparation des éléments chimiques : la précipitation, l'extraction liquide-liquide, et la chromatographie ionique. Lors de mes expériences portant sur la purification du molybdène, je me suis uniquement intéressé aux deux derniers. Au cours des manipulations, trois acides ont principalement été utilisés : l'acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF). Tous les acides utilisés sont distillés en salle blanche (salle sur-pressurisée et filtrant les poussières), et tout le matériel utilisé au cours des manipulations est méticuleusement lavé par bains d'acides successifs (HNO_3 technique et traces d' HF , HCl 30% distillé et traces d' HF) sur des cycles d'au moins 24H, puis rincé à l'eau distillée.

2.1. Préparation et dissolution des échantillons

Tous les protocoles de purification utilisés dans cette thèse nécessitent que l'échantillon soit préalablement mis en solution. Dans le cas d'analyses d'échantillons de roches, une phase de broyage puis une phase d'attaque chimique sont donc nécessaires. Deux types de roches sont attaqués au cours de ce travail : les échantillons siliceux du Lagerstätte

de Sirius Passet, et une pyrite hydrothermale utilisée comme matrice géologique lors des tests d'extraction du molybdène.

2.1.1. Broyage des échantillons rocheux

Cette étape a pour but de faciliter l'attaque chimique d'un échantillon en augmentant sa surface de contact avec l'agent dégradant (acide, oxygène...). Cela permet également d'homogénéiser de grosses quantités d'échantillon afin de s'assurer d'une meilleure reproductibilité des résultats lorsque l'on analyse plusieurs fois un même échantillon. Quelques morceaux de la roche sont placés dans un mortier à percussion (mortier d'Abich) afin d'obtenir entre 10 et 20 grammes d'échantillon concassé en grains de tailles millimétriques. Toutefois, ce mortier est en acier trempé et contient une proportion non négligeable de molybdène. Même si cela a peu de chances de contaminer significativement de gros volumes d'échantillons, un contrôle est systématiquement réalisé dans le but d'éviter toute contamination par d'éventuels copeaux métalliques. Le plus simple quand un échantillon ne présente pas de minéraux très magnétiques est d'utiliser un petit aimant à tableau combiné à un film plastique pour faciliter le retrait du matériel magnétique provenant du mortier. L'échantillon concassé est ensuite réduit en poudre grâce à un mortier en agate, minéral siliceux (SiO_2) et donc très peu susceptible de polluer un échantillon. La poudre obtenue est ensuite pesée dans des creusets en alumine, en vue d'une calcination, sur une micro-balance jusqu'à l'obtention des quantités nécessaires pour effectuer les analyses isotopiques désirées. Pour les échantillons du Lagerstätte de Sirius Passet étudiés lors de mon travail de thèse, ces quantités varient de 100 à 500 mg, déterminées le plus souvent selon les concentrations en cuivre ou en molybdène.

La pyrite utilisée lors des tests de développement de la chimie d'extraction/purification est très simple à attaquer chimiquement, aussi a-t-elle été simplement cassée à coups de

marteau après avoir été enveloppée dans du papier. Les morceaux obtenus ont directement été dissous dans un bécher en Téflon.

2.1.2. Calcination des échantillons carbonés

Il arrive que certains échantillons, comme ceux du Lagerstätte de Sirius Passet, contiennent une proportion non négligeable de kérogènes qui ne sont pas aisément dégradables par les attaques acides classiques. Le plus simple lorsque l'on veut se débarrasser d'une telle matière organique est de calciner l'échantillon. Cela nécessite des creusets capables de résister à une température élevée et dont les parois ne contaminent pas les échantillons. L'alumine, comme la silice, est un composé très résistant à l'altération, ce qui limite ainsi les contaminations avec les échantillons. En outre, les creusets en alumine sont capables résister à des températures allant jusqu'à 1600°C. Les creusets sont au préalable lavés une dizaine d'heures dans un bain d' $\text{HNO}_3 \sim 4\text{N}$ distillé, rincés à l'eau distillée, puis laissés sécher suffisamment longtemps afin d'éviter toute erreur lors des mesures de perte au feu. Les échantillons pesés sont ensuite mis dans un four à moufle et calcinés à 550°C pendant au moins 7 heures. Il est important de ne pas calciner à trop haute température un échantillon. En effet, dans le cas du molybdène par exemple, Brinton & Stoppel (1924) ont mis en évidence que le trioxyde de molybdène (MoO_3) commence à se volatiliser significativement sous l'effet de la température dès 600°C. Après refroidissement du four à 200-250°C (~1h), les échantillons sont mis à refroidir une dizaine de minutes à l'abri des contaminations sous un couvercle. Protégés de ce même couvercle, les échantillons sont transportés afin d'être pesés sur la micro-balance dans le but de déterminer la perte au feu (PAF), puis transportés en salle blanche et transvasés dans des béchers en Téflon.

$$PAF(\%) = \frac{Pds_i - Pds_c}{Pds_i} \times 100 \quad (22)$$

Avec Pds_i pour poids initial ; Pds_c pour poids après calcination.

2.1.3. Dissolution de l'échantillon

La pyrite se dissout facilement : les grains sont attaqués dans des béchers en Téflon avec de l'acide nitrique concentré à une température de 105°C. La réaction est rapide (2 ou 3 heures), d'autant plus quand la taille des grains est petite. Cette haute réactivité nécessite de ne pas fermer complètement le bécher afin de laisser les gaz nitreux s'échapper. Lorsque la quantité de matériel est suffisamment importante, il se forme couramment des sulfates, insolubles dans l'acide nitrique. De manière à prévenir leur formation ou à les dégrader, il est possible d'ajouter un peu d'HCl à froid, puis de chauffer le mélange à 110-120°C tout en prenant soin de laisser les premières vapeurs s'échapper. Ce mélange forme de l'eau régale, utilisée notamment pour ses propriétés oxydantes exceptionnelles et sa capacité à dégrader l'or et le platine. La réaction peut toutefois s'avérer violente à chaud, et les vapeurs très irritantes (cancérogènes), il faut par conséquent être très précautionneux lorsque l'on manipule ce mélange.

Les échantillons de Sirius Passet se caractérisent par une nature très silicatée, il est donc indispensable d'utiliser l'HF afin de casser les ponts Si-O et d'éliminer la silice par évaporation de l'acide fluorosilicique (H_2SiF_6). La procédure habituelle est d'attaquer l'échantillon par un mélange HF/ HNO_3 . Cependant il s'est avéré que plusieurs composés insolubles, probablement des fluorures, se sont formés lors de mes premières tentatives d'attaque. La dissolution a donc été divisée en plusieurs étapes.

- *Attaque en HCl.*

Les poudres sont attaquées dans 10 mL d'HCl 6N. Les béchers sont fermés hermétiquement et chauffés à $\approx 130^\circ C$ durant 6h. Les échantillons sont ensuite refroidis puis centrifugés à 12000 tours/minute pendant 90 secondes afin de séparer résidu et HCl. L'HCl est transvasé à la seringue dans un autre bécher et cette première fraction est conservée le temps d'attaquer le

résidu silicaté. Cela permet d'écarter la majorité des éléments, comme le calcium, responsables de la formation de fluorures lors des étapes suivantes de l'attaque acide.

- *Attaque en HCl+HF.*

Les résidus sont mis en attaque dans 5 mL d'HF concentré + 5 mL d'HCl 6N. Les béchers sont fermés hermétiquement et chauffés à 140°C durant 12h. La solution est ensuite évaporée à 130°C sous hotte à flux laminaire.

- *Attaque en HNO₃+HClO₄.*

Généralement, il reste toujours un résidu carboné suite à la dernière attaque, issu des kérogènes protégés par les silicates lors de la calcination. Pour éliminer ce dernier résidu, un mélange d'acide nitrique concentré (10 gouttes) et d'acide perchlorique concentré (HClO₄; 20 gouttes) est utilisé. Les béchers sont fermés hermétiquement puis portés à 170°C durant 12h. Après cela, les mélanges sont évaporés à 180°C, puis repris dans 1 mL d'HCl concentré à 120°C.

- *Réunion des deux fractions.*

L'HCl de la partie silicatée est évaporée à 120°C, puis la solution d'HCl de la première fraction est transvasée dans le bécher de la fraction silicatée. Les béchers sont fermés hermétiquement et chauffés à 110°C jusqu'à la reprise totale des échantillons. Enfin, les échantillons sont évaporés à sec à 110°C et sont finalement repris dans un acide convenant au protocole de purification utilisé.

Avant de débiter une purification, on prélève 5% de l'échantillon dissout et repris (50 µL/1 mL) puis on l'évapore à 105°C. Cette aliquote permet d'évaluer le rendement après purification lors des mesures par spectrométrie de masse, et de mesurer les concentrations élémentaires d'un échantillon.

2.1.4. Cas particulier : le « leaching » des échantillons

Comme souligné dans le chapitre 1, une roche sédimentaire peut se décomposer en deux fractions : une fraction silicoclastique et une fraction diagénétique. En général, la fraction silicoclastique donne une information sur la source d'un sédiment, tandis que la fraction diagénétique donne potentiellement une information sur la chimie des eaux associées au sédiment. Il serait donc intéressant d'être capable de différencier chimiquement quelle est la proportion élémentaire appartenant à l'une ou l'autre des fractions. Le DOP (degré de pyritisation) de Berner (1970) fait un premier pas dans ce sens en isolant en grande partie le fer associé à la pyrite à partir d'une extraction à l'HCl concentré porté à ébullition pendant une minute. Les minéraux silicatés sont en effet peu sensibles à une telle attaque, il est donc raisonnable de penser que seul le fer soluble (mobile) ait été extrait. Plusieurs méthodes ont été développées suite à ces travaux (*e.g.* Leventhal and Taylor, 1990), et Raiswell et al. (1994) ont fait une étude comparative de trois de ces procédés afin de connaître leur impact réel sur l'extraction des oxydes et des sulfures de fer. Il s'avère que tous sont utilisables dans le cadre de la détermination du DOP. Il me paraissait indispensable de tester ce genre d'extraction, et parmi ces méthodes, je me suis intéressé à la plus simple à mettre en œuvre et la plus facilement reproductible : le « leaching » en HCl 1N.

Pour les besoins de cette manipulation, la roche doit se présenter à l'état « brut », c'est-à-dire ne pas avoir subi une calcination qui oxyde la plupart des minéraux. 200 mg de chaque échantillon sont finement broyés au mortier d'agate puis transvasés dans un bécher en Téflon dans lequel 20 mL d'HCl 1N sont ajoutés. Les béchers sont fermés, légèrement agités de manière à remobiliser la poudre, puis laissés à température ambiante en salle blanche pendant 24h. Au terme de cette période, 2 mL de suspension sont prélevés et centrifugés à 12000 tours/minute pendant 90 secondes. De ces solutions sont prélevées à la propipette des

aliquotes de 50 μL que l'on dilue dans de l' HNO_3 0,5N en vue d'analyses spectrométriques. La totalité des prélèvements est effectuée en moins d'une demi-heure.

Hormis le fer pour le DOP, l'intérêt de cette manipulation est aussi de voir quels sont les autres éléments facilement mobilisables, associés ou non au fer.

2.2. L'extraction liquide-liquide

2.2.1. Principe

Cette technique d'extraction est basée sur la différence d'affinité des constituants d'une solution vis-à-vis de deux phases non-miscibles entre elles : une phase aqueuse et une phase organique. Ce type d'extraction présente les avantages de pouvoir se réaliser sur de gros volumes d'échantillons (quelques grammes), d'être souvent peu onéreux, simple et relativement rapide à mettre en œuvre. L'échantillon est dissous dans la phase aqueuse, puis agité vigoureusement avec un solvant organique de manière à accélérer le transfert des composés ayant une affinité avec le solvant (Fig.24). Après décantation ou centrifugation du mélange, on garde la phase contenant l'élément d'intérêt. Si la phase gardée est le solvant, il est préférable d'effectuer une nouvelle extraction en utilisant une seconde phase aqueuse capable d'extirper l'élément du solvant (contre-extraction) afin de faciliter le traitement futur de l'échantillon. L'efficacité d'une extraction dépend autant de la phase aqueuse utilisée (acide, normalité...) que de la nature du solvant.

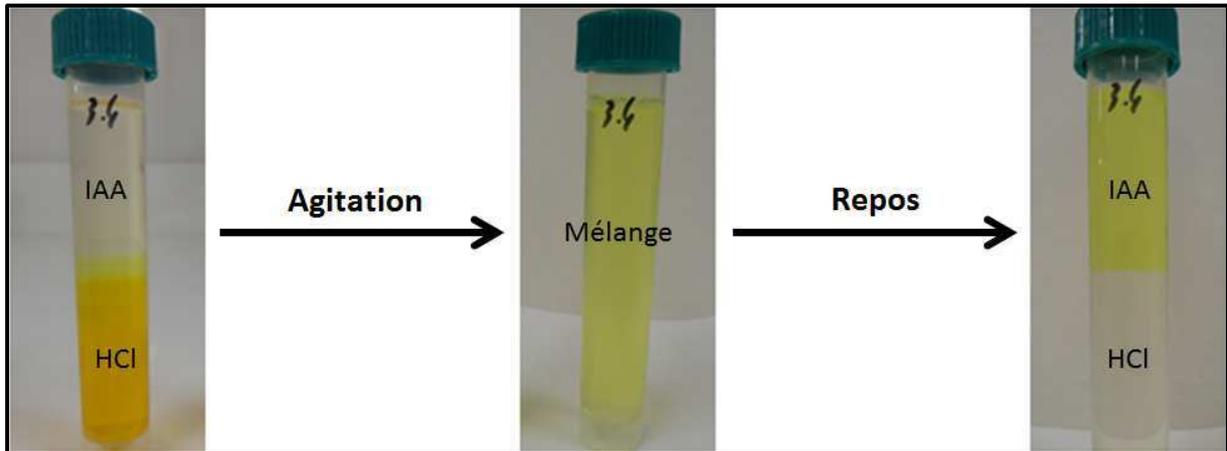


Figure 24 : Séquence d'extraction liquide-liquide. Phase aqueuse : HCl ; phase organique : acétate d'iso-amyle (IAA). La coloration jaune de la solution est liée à la présence d'ions Fe^{3+} .

On mesure l'efficacité d'une extraction par le rendement (%) en comparant les mesures à un échantillon étalon (en général une aliquote de l'échantillon avant extraction), ou en calculant le coefficient de partage D :

$$D = \frac{[X]_{org}}{[X]_{aq}} \quad (23)$$

avec $[X]_{org}$ la concentration de l'élément passé dans le solvant, et $[X]_{aq}$ la concentration de l'élément resté dans la phase aqueuse après agitation (équilibre des réactions).

Plus ce coefficient est élevé, mieux l'élément est extrait dans la phase organique. Le plus souvent l'extraction liquide-liquide ne permet pas d'isoler un seul élément, mais permet de faire une première séparation en éliminant en grande partie les éléments majeurs d'un échantillon. Je me suis intéressé à ce type d'extraction car l'un de mes premiers objectifs était d'isoler le molybdène, fréquemment présent à l'état de traces dans les roches, du fer, omniprésent dans la croûte terrestre et interférant fortement lors des mesures isotopiques en molybdène (Malinovsky et al., 2005).

2.2.2. Tests d'extraction à l'acétate d'iso-amyle C₇H₁₄O₂

Le molybdène est un élément très utilisé dans la composition des alliages, ou en tant qu'indicateur de la désintégration radioactive des minerais d'uranium. Parmi les moyens développés pour préconcentrer le molybdène, l'utilisation des solvants s'est révélée être l'un des plus prometteurs (*e.g.* Nelidow and Diamond, 1955; Marsh, 1967; Yatirajam and Kakkar, 1971; 1971; Boutamine et al., 1994). Parmi ces solvants, l'acétate d'iso-amyle s'est distingué comme l'un des plus efficaces pour extraire le molybdène, avec des coefficients de partage assez élevés ($D > 5$) pour des solutions d'acide chlorhydrique (Nelidow and Diamond, 1955; Yatirajam and Kakkar, 1971). La plupart des tests réalisés dans ces publications s'appliquant à des espèces particulières du molybdène (phosphomolybdates, Mo(V)...), j'ai commencé par calibrer ces extractions avec la solution standard du laboratoire.

Calibration de l'acide d'extraction : optimisation de la normalité de l'HCl.

Matériel utilisé.

- Solution standard de molybdène, Alfa Aesar (1000 mg/L, lot#501499B) diluée à 10 mg/L dans de l'HNO₃ 0,5N avec de l'HF présent à l'état de traces (~0,03N).
- Acétate d'iso-amyle, Fisher Scientific (qualité analytique, pur à 99.53%)
- HCl, normalité 6N, 7N, 8N, 9.7N

L'HF est un bon complexant du molybdène, on s'assure de cette façon que ce dernier reste en solution et ne s'adsorbe pas sur les parois du tube ou du bécher. Un test mené afin de détecter d'éventuelles traces en Mo dans l'acétate d'iso-amyle a déterminé qu'il n'y en avait pas plus de 0,05 µg/L, une concentration qui s'avère négligeable vis-à-vis des quantités manipulées durant ces expériences (en proportions égales : 10 mg/L).

Echantillons. Quatre aliquotes de 100 μL de la solution mère sont prélevées et évaporées dans des béchers en Téflon (peu adhésifs). Les quatre résidus sont ensuite dissous dans 5 mL d'HCl de normalités 6N, 7N, 8N et 9,7N, respectivement.

Procédure d'extraction. Les solutions sont transférées dans des tubes de 10 mL avec 5mL d'acétate d'iso-amyle (proportions 1/1). Les mélanges sont ensuite agités manuellement pendant deux minutes, puis laissées au repos plusieurs minutes. A l'aide d'une seringue, la phase aqueuse est drainée puis évaporée quelques heures à 110°C dans un bécher en Téflon.

Analyses. Les mesures sont réalisées sur un ICP-MS à quadripôle (Thermo Scientific X7). Chaque échantillon est dissous dans 5 mL d' HNO_3 0,5N et dilué par 20 dans de l' HNO_3 0,5N contenant 2 $\mu\text{g/L}$ d'indium. Points de calibration utilisés pour le molybdène: 0 - 2 - 5 - 10 - 20 $\mu\text{g/L}$.

Résultats. Ces résultats présentent les quantités de molybdène extraites dans le solvant, déduites des concentrations obtenues dans la phase aqueuse.

| Normalité HCl | 6 | 7 | 8 | 9.7 |
|----------------|------|------|------|------|
| Mo extrait (%) | 71,9 | 74,7 | 85,2 | 91,5 |

Tableau 4. Fraction du molybdène extrait dans l'acétate d'iso-amyle en fonction de la normalité en HCl.

Ces résultats confirment les études précédentes : plus l'acide est concentré, mieux le molybdène est extrait. Toutefois, il est nécessaire de répéter l'extraction au moins deux fois. Pour plus de sureté (variabilité des conditions expérimentales), chaque extraction à l'acétate d'iso-amyle sera par la suite exécutée trois fois sur une même phase aqueuse. Afin de récupérer le molybdène de la phase organique, une contre-extraction est réalisée. Intuitivement, le plus efficace semble l'utilisation d'un acide aux propriétés différentes de l'HCl concentré, de par sa nature ou sa normalité.

Calibration de l'acide de contre-extraction.

Matériel utilisé.

- Solution standard de molybdène, Alfa Aesar (1000 mg/L, lot#501499B) diluée à 10 mg/L dans de l'HNO₃ 0,5N avec de l'HF présent à l'état de traces.
- Acétate d'iso-amyle, Fisher Scientific (qualité analytique, pur à 99.53%).

Echantillons. Huit aliquotes de 100 µL sont prélevées de la solution à 10 mg/L et évaporés dans des béchers en Téflon. Les résidus sont ensuite dissous dans 5 mL d'HCl concentré (généralement 9,7 à 10N).

Procédure d'extraction. Les solutions sont transférées dans des tubes de 10 mL avec 5mL d'acétate d'iso-amyle (proportions 1/1). Les mélanges sont ensuite agités manuellement deux minutes, puis laissés au repos plusieurs minutes. A l'aide d'une seringue, la phase organique est drainée et transférée dans un tube de 50 mL. Ce procédé est répété deux fois. Les 15 mL d'acétate d'iso-amyle ainsi obtenus pour chaque échantillon sont agités deux minutes avec un volume égal d'acide, différent pour chacun des échantillons. Après avoir laissé le mélange se reposer quelques minutes, la phase aqueuse est drainée puis évaporée quelques heures à 110°C dans un bécher en Téflon.

Analyses. Les mesures ont été faites sur un ICP-MS à quadripôle (Thermo X7). Chaque échantillon est dissous dans 5 mL d'HNO₃ 0,5N et dilué par 20 dans de l'HNO₃ 0,5N contenant 2 µg/L d'indium. Points de calibration utilisés pour le molybdène: 0 - 2 - 5 - 10 - 20 µg/L.

Résultats

| Acide utilisé | HNO ₃ 0,1N | HNO ₃ 0,5N | HNO ₃ 1N | HNO ₃ 2N |
|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| Rendement (%) | 89,6 | 96,5 | 89,3 | 86,6 |

| Acide utilisé | HCl 0,1N | HCl 0,5N | HCl 2N | HNO ₃ 0,5N + trHF |
|---------------|----------|----------|--------|---------------------------------|
| Rendement (%) | 91,8 | 92,9 | 88,2 | 100,7 |

Tableau 5. Rendements en molybdène à l'issue des différentes contre-extractions menées à partir d'une extraction quantitative à l'acétate d'iso-amyle.

Toutes les contre-extractions fournissent un rendement d'extraction supérieur à 86%. Toutefois, seule celle réalisée avec l'HNO₃ 0,5N combiné à des traces d'HF est capable d'extraire la totalité du molybdène en une seule fois. L'ajout de l'HF à l'HNO₃ 0,5N permet d'améliorer sensiblement le rendement. De même que pour l'extraction, j'ai adopté un protocole contenant deux contre-extractions afin de m'assurer d'une extraction maximale du molybdène.

Test sur une solution multi-élémentaire : une extraction + une contre-extraction.

Matériel utilisé.

- Solution standard de molybdène, Alfa Aesar (1000 mg/L, lot#501499B). Solution standard de soufre, Alfa Aesar (1000 mg/L, lot#60900259).
- Solution standard multi-élémentaire, Alfa Aesar (Solution 4, 1000 mg/L, lot#HC825498).
- Acétate d'iso-amyle, Fisher Scientific (qualité analytique, pur à 99.53%), purifié après agitation avec un volume égal d'HNO₃ 0,5N + trHF.

Echantillon. 50 µL de chacune des solutions standard diluées dans 5 mL d'HCl concentré directement dans un tube de 10 mL.

Procédure d'extraction. 5 mL d'acétate d'iso-amyle sont ajoutés dans le tube. Le mélange est ensuite agité manuellement pendant deux minutes, puis laissé au repos plusieurs minutes. A l'aide d'une seringue, la phase organique est drainée et mise dans un tube de 50 mL. Les 15 mL d'acétate d'iso-amyle ainsi obtenus sont ensuite agités deux minutes avec un volume égal d' HNO_3 0,5N + trHF. Le mélange est laissé au repos plusieurs minutes, puis la phase aqueuse est transvasée dans un bécher en Téflon à l'aide d'une seringue. Les 15 mL d' HNO_3 obtenus ainsi que la fraction « HCl » initiale sont alors évaporés plusieurs heures à 110°C .

Analyses. Les mesures ont été faites sur un ICP-AES (Thermo iCAP 6000). Chaque échantillon est dissous dans 5 mL d' HNO_3 0,5N contenant 10 mg/L de scandium. Points de calibration utilisés pour les divers éléments: 0 - 0,5 - 1 - 5 - 10 - 50 mg/L.

Résultats.

| Elément | Pourcentage extrait | Pourcentage contre-extrait |
|---------|---------------------|----------------------------|
| Ag | 99,8 | 10,2 |
| Al | 7,2 | 72,5 |
| Ba | 1,9 | NA |
| Ca | 0 | NA |
| Co | 7,4 | ≈100 |
| Cr | 1,9 | NA |
| Cu | 3,8 | ≈100 |
| Fe | 98,4 | 99,3 |
| Mg | 0 | NA |
| Mn | 5,3 | ≈41 |
| Mo | 91,2 | 100 |
| Na | 2 | ≈77 |
| Ni | 0,4 | NA |
| Pb | 1,9 | NA |
| S | 3,7 | ≈86 |
| Zn | 8,9 | ≈100 |

Tableau 6. Effet de la procédure d'extraction à l'acétate d'iso-amyle sur divers éléments. Les pourcentages approximatifs correspondent à ceux dont la marge d'erreur est grande par rapport à la quantité de l'élément extrait dans l'acétate d'iso-amyle.

Le tableau 6 présente le pourcentage d'éléments extraits de l'acide chlorhydrique concentré, et le pourcentage d'éléments contre-extraits de l'acétate d'iso-amyle.

Parmi les éléments analysés, seul le fer est extrait quantitativement avec le molybdène. Le but de la manipulation, à savoir séparer le fer du molybdène, n'a donc pas été atteint ici. Toutefois, cette procédure s'avère extrêmement efficace pour éliminer la majeure partie des autres éléments matriciels, notamment les éléments majeurs Al, Ca, Na ou Mg. Ce procédé peut donc facilement être utilisé en complément d'autres procédures, et plus particulièrement lorsque les concentrations en molybdène sont tellement faibles que de grosses quantités d'échantillons doivent être analysées.

2.3. Chromatographie ionique : les résines échangeuses d'ions

2.3.1. Principe

La chromatographie ionique est basée sur les équilibres chimiques établis entre les ions d'une phase mobile et les groupes fonctionnels non-neutres d'une phase stationnaire. Les résines échangeuses d'ions sont constituées de billes micrométriques de polymères organiques (polystyrène et divinylbenzène) associés à une multitude de groupes fonctionnels (Fig.25). Cette nature polymérique confère à la résine une résistance élevée aux tassements et à l'altération chimique. Chaque groupe fonctionnel est systématiquement associé un contre-ion de charge opposée, on parle d'échanges d'ions car c'est ce contre-ion qui est remplacé au gré des conditions chimiques de la solution. Une résine est définie par sa capacité à échanger des ions cationiques (+) ou anioniques (-), par son taux de pontage, et par la taille de ses billes.

La capacité d'une résine à échanger des anions ou des cations est évaluée par un nombre allant de 1 à 50, avec 1 pour une résine très anionique, et 50 pour une résine très cationique. Cette affinité dépend directement des groupes fonctionnels. Une résine anionique forte présente des groupes $-CH_2N^+(CH_3)_3$ associés à un contre-ion Cl^- ou OH^- , tandis qu'une

résine cationique forte présente des groupes SO_3^- associés à un contre-ion H^+ . Ainsi il est possible de sélectionner les ions que l'on souhaite garder sur la résine.

Le divinylbenzène (DVB) relie les chaînes de polystyrène entre elles, plus il y a de DVB dans une résine, plus le nombre de ponts entre les chaînes est important. Le taux de pontage d'une résine est alors défini par le rapport DVB / styrène. Ce taux varie entre 1 et 30%. Plus le taux de pontage est important, plus les pores sont petits et moins les ions les plus gros sont gardés dans la résine. Ce taux influe également sur la solidité de la résine, ainsi que sur la densité des groupes fonctionnels, et donc sur la capacité totale de la résine (nombre d'ions échangeables).

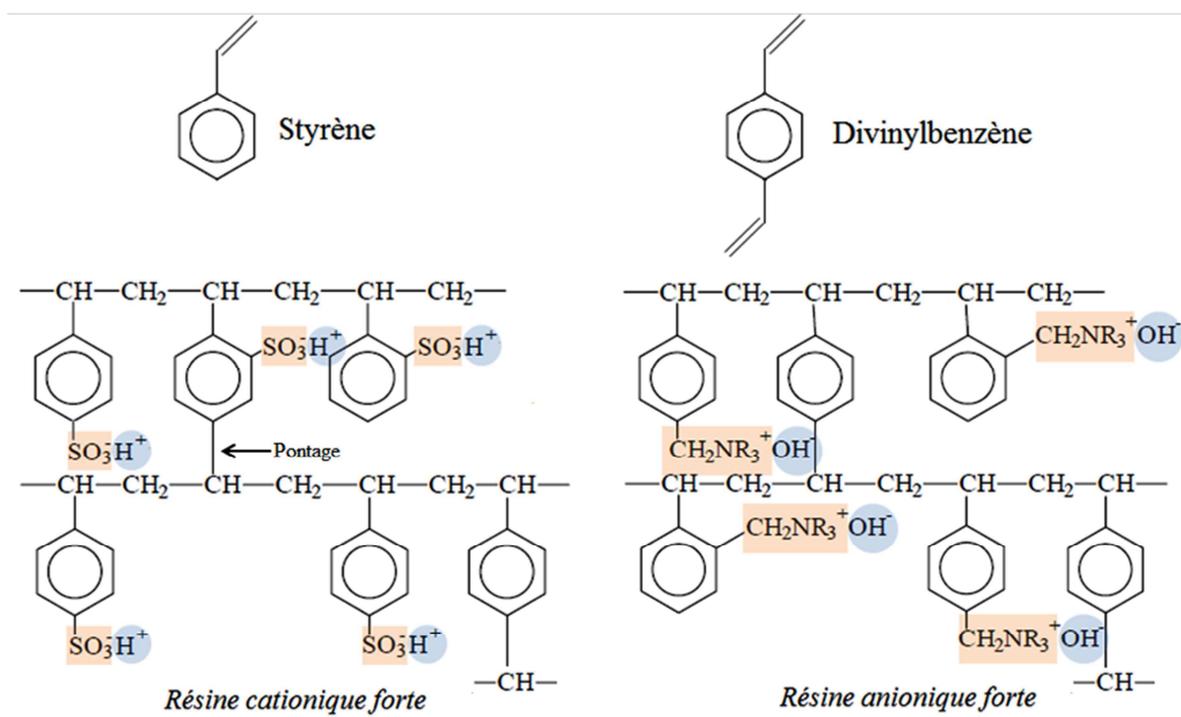


Figure 25 : Structure d'une résine cationique et d'une résine anionique. En rouge : les groupes fonctionnels. En bleu : les contre-ions. Chaque pontage est réalisé via un monomère de divinylbenzène.

La taille des billes est définie approximativement par le « nombre de mesh » selon la relation :

$$\text{Diamètre (mm)} = \frac{16}{\text{nombre de mesh}} \quad (24)$$

Ce paramètre joue sur la porosité et la perméabilité de la résine, et affecte donc la vitesse d'écoulement de la phase mobile et la pression à l'intérieur des pores. En conséquence, plus

les billes sont petites, moins une solution circule vite, et plus la pression entre les pores augmente. Par extension, les réactions chimiques ont davantage de temps pour se faire et se feront plus vite, l'équilibre des réactions chimiques est donc plus facilement atteint.

Lors d'une séparation chimique, un échantillon en solution est chargé sur une colonne contenant une certaine quantité de résine. Par écoulement gravitaire, la solution s'écoule au travers de la résine et les échanges ioniques se produisent. Dans le cas d'une résine anionique forte et conditionnée en HCl, cela donne :



avec R la résine ; M^{n-} un anion ayant une charge n

A cette réaction est associé un coefficient de distribution D_M de l'élément M :

$$D_M = \frac{[M]_{résine}}{[M]_{solution}} \quad (26)$$

où $[M]$ est la concentration de l'élément après que la réaction ait atteint l'état d'équilibre.

Plus ce coefficient est élevé, plus l'élément a d'affinités avec la résine. Ce coefficient dépend de la nature de l'élément et de sa spéciation en solution, de cette façon il est possible d'accrocher (chargement) ou de décrocher (élution) un élément d'une résine en faisant varier la nature des solutions utilisées (Fig. 26 et 27). De plus, même si la réaction est à l'équilibre, les ions n'en restent pas moins échangés et sont entraînés petit-à-petit dans le sens de l'écoulement, la rétention d'un élément dépend donc du volume de l'éluant rapporté à celui de la résine. Généralement les ions les plus larges et ayant une plus forte valence sont davantage retenus sur une résine.

Le nombre de groupes fonctionnels dans une résine est limité, la capacité totale d'une résine est un paramètre important à prendre en compte lorsque l'on applique un protocole, même lorsque celui-ci est bien connu. Les échanges dépendent de la capacité de la résine à maintenir sa neutralité, on quantifie la capacité d'échange d'une résine par le nombre de moles de

charges d'ions (ou « équivalents » d'ions) qu'elle peut échanger par unité de masse. En règle générale, en conditions humides, les résines aux groupes fonctionnels SO_3^- ont une capacité de 1,8 méq/mL, et les résines aux groupes fonctionnels $-CH_2N^+(CH_3)_3$ ont une capacité de 1,2 méq/mL. Il est recommandé de ne pas dépasser 30% de cette capacité pour assurer un fonctionnement optimal des échanges d'ions.

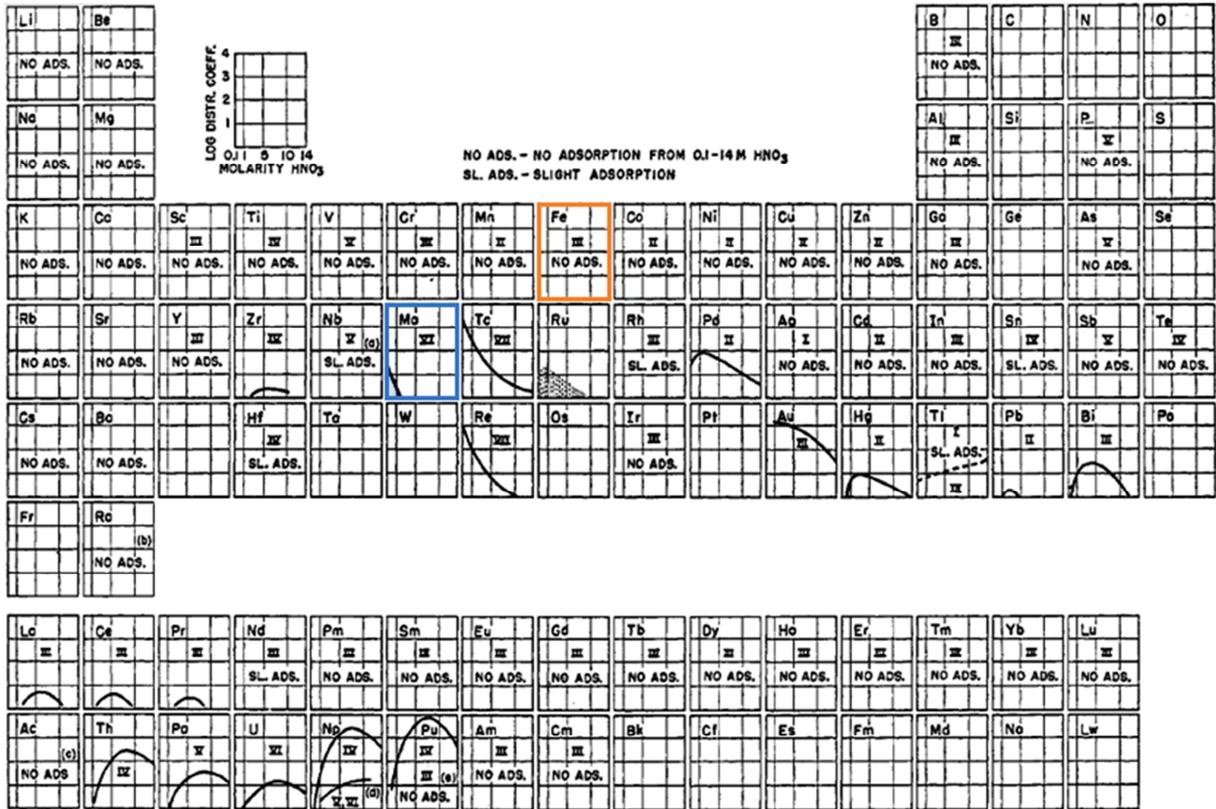


Figure 26 : Coefficients de distribution sur résine anionique échangeuse d'ions (AG1-X8, 200-400 mesh) pour des solutions d'acide nitrique (HNO_3). D'après Faris and Buchanan, 1964.

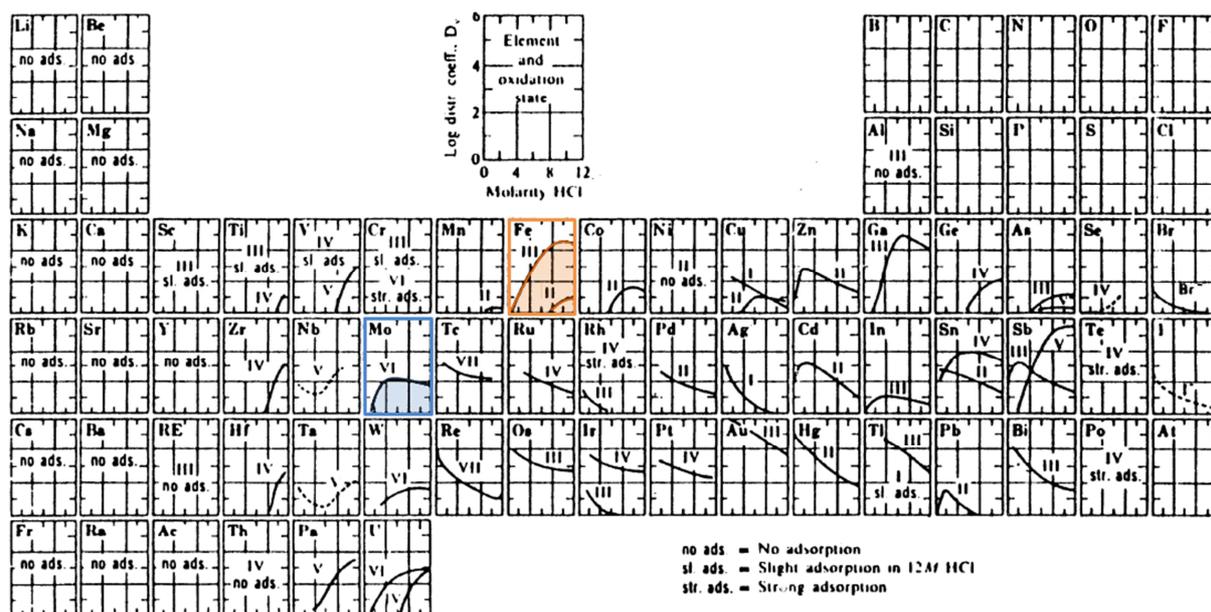


Figure 27 : Coefficients de distribution sur résine anionique échangeuse d'ions (AG1-X8, 200-400 mesh) pour des solutions d'acide chlorhydrique (HCl). D'après Kraus and Nelson, 1958

2.3.2. Protocole général

Toutes les purifications sur résines échangeuses d'ions suivent un mode opératoire commun, quels que soient la résine ou l'échantillon.

Mise en place de la résine dans la colonne. Lors de l'ajout d'un volume de résine dans une colonne (en quartz ou en polypropylène), il est important de s'assurer de l'absence de bulles d'air ou de décompacter une résine qui se serait tassée avec le temps. En d'autres termes il faut s'assurer de l'homogénéité du lit résineux. La présence d'hétérogénéités peut être à l'origine de chenaux d'écoulement préférentiel dans la résine, ce qui inhibe l'accès à certains groupes fonctionnels et modifie les vitesses d'écoulement. Les volumes calculés pour les besoins d'un protocole peuvent ainsi être faussés. Pour s'assurer de l'homogénéité de la résine, il suffit de la remobiliser régulièrement en milieu aqueux, en s'assurant de la sortie de toute bulle d'air potentielle.

Conditionnement de la résine. Afin de s'assurer qu'il n'y ait pas d'échanges ioniques « parasites » provoqué par la simple présence des ions de la solution (NO_3^- , Cl^- , ...) utilisée pour charger l'échantillon, on conditionne la résine avec cette même solution en chargeant un

volume équivalent à au moins trois fois celui de la résine. Cela permet une mise en place stable des contre-ions de la résine.

Chargement de l'échantillon. L'échantillon idéal doit être parfaitement dissous dans le plus faible volume possible de solution (en général 1 mL). Plus les éléments sont concentrés sur une faible portion de la résine, mieux l'élution est contrôlée. L'introduction d'un échantillon dans une colonne se fait à la pipette ou à la seringue, en s'assurant de mobiliser le moins possible la résine. Une fois chargé, il est utile de poursuivre l'élution en ajoutant seulement 1 ou 2 mL d'éluant au début. Cela permet de s'assurer que tout élément devant migrer dans la résine ne soit pas remobilisé en surface suite aux ajouts successifs de solution.

Elution. Soit on élue directement l'élément d'intérêt tout en gardant la matrice dans la résine, soit on piège l'élément d'intérêt dans la résine et on élue dans un premier temps la matrice, pour ensuite récupérer l'élément en changeant d'éluant ou en augmentant son volume. Le plus souvent, le premier cas ne permet pas une purification parfaite dans le cadre d'extraction d'éléments mineurs, il est en effet difficile, si ce n'est impossible, de garder tous les éléments d'une matrice naturelle sur une résine. La fraction d'intérêt est recueillie dans un bécher en Téflon puis mise à évaporer entre 90 et 120°C (selon les besoins ou la sensibilité d'un élément à l'évaporation) sous une hotte à flux laminaire en salle blanche (Fig.28).

Rinçage de la résine. Le rinçage d'une résine peut aussi bien se faire avant qu'après une chimie, et permet d'éliminer les éléments résiduels. Le protocole d'usage suggère des lavages alternés en eau distillée / HCl 6N pour les résines cationiques, en eau distillée / HNO₃ 0,5N pour les résines anioniques. Ces acides sont utilisés car très peu d'éléments ont un coefficient de distribution élevé dans de telles conditions. Pour m'assurer qu'il n'y ait aucune contamination avec l'élément d'intérêt, je fais également un lavage en utilisant la solution qui sert à éluer l'élément dans la chimie de purification.

Conservation. Il n'est jamais bon de laisser sécher une résine, cela peut entraîner des craquelures dans les billes et être source d'hétérogénéités. Les résines sont donc conservées dans quelques millilitres de solution: de l' HNO_3 0,5N pour les anioniques, et de l'eau distillée pour les cationiques.

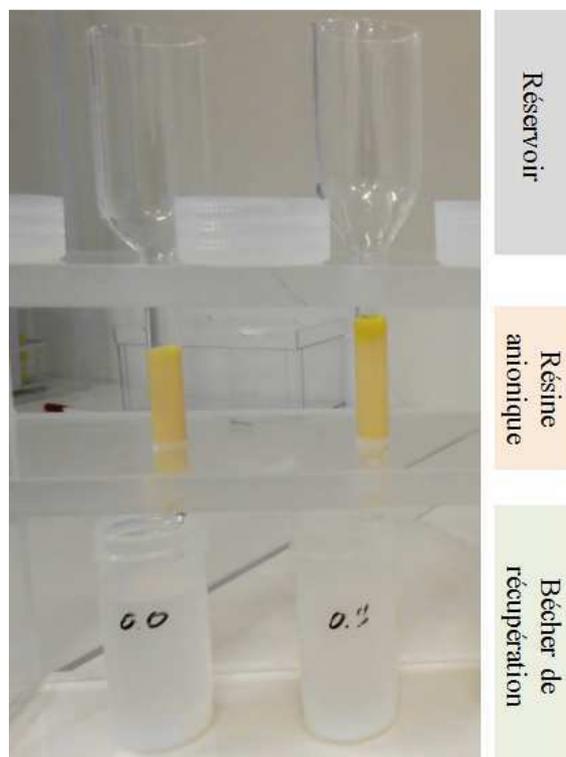


Figure 28. Photographie d'une élution en Cu/Fe/Zn sur résine anionique AG MPI. Les colonnes utilisées sont en quartz. Leur réservoir permet d'ajouter jusqu'à 20 mL de solution en une seule fois. On distingue clairement le fer sur la colonne de droite, concentré à la surface de la résine pendant l'élution du cuivre.

2.3.3. Développement d'un protocole de purification du molybdène

La mise au point du protocole s'est déroulée en plusieurs étapes. Après avoir choisi la résine à utiliser, j'ai dû cerner le comportement du molybdène sur cette résine, puis réussir à écarter un maximum le fer lors de l'élution du molybdène.

2.3.3.1. Bases de recherche

Les premières purifications du molybdène sur résines échangeuses d'ions avaient pour but de déterminer plus précisément les concentrations de Mo dans l'eau de mer par préconcentration (*e.g.* Riley and Taylor, 1968; Kawabuchi and Kuroda, 1969). Ces chimies ne sont pas spécialement adaptées à l'étude de l'isotopie car elles n'isolent pas l'élément de façon satisfaisante. Elles peuvent s'avérer particulièrement fastidieuses, chronophages et exiger des volumes de solutions importants (plusieurs litres). Des méthodes de purification du molybdène destinées à l'obtention de données isotopiques de haute précision à partir de quantités de molybdène minimales ne furent développées que tardivement, d'abord pour les analyses par TIMS (Spectromètre de Masse à Ionisation Thermique ; Turnlund et al., 1993), puis par MC-ICP-MS (Barling et al., 2001; Dauphas et al., 2001). Les protocoles consistent généralement en une purification sur résine anionique, éliminant ainsi la majeure partie des ions, puis une seconde purification sur résine cationique afin d'éliminer le fer résiduel (*e.g.* Barling et al., 2001; Pietruszka et al., 2006; Wille et al., 2007; Kendall et al., 2009; Scheiderich et al., 2010). Dans l'optique de mesures isotopiques, la plupart des auteurs s'intéressent avant tout au degré de purification du molybdène, et moins à son recouvrement total. Cela est lié à l'utilisation de la correction par « double-spike », utilisée pour corriger les fractionnements artificiels générés par le spectromètre et les processus de purification chimique (cf. 3.3.3.4). Le premier objectif de ma thèse était donc de développer un protocole de purification plus simple tout en permettant de se passer de cette méthode de correction, relativement fastidieuse, en recouvrant la totalité du molybdène.

Les résines les plus communément utilisées en géochimie sont l'AG1-X8 (anionique forte, taux de pontage de 8%) et l'AG50W-X8 (cationique forte). Comme privilégié par la plupart des auteurs, je me suis appliqué à développer un protocole sur résine anionique (AG1-X8, 100-200 mesh). Le molybdène n'est que très rarement un élément majeur et d'après les

coefficients de distribution donnés (Fig. 26 et 27), il est plus facile de chercher à le retenir sur une résine en tant qu'anion et d'éluer la matrice plutôt que de l'éluer directement en retenant la matrice. Au cours des tests, j'ai principalement utilisé une matrice pyriteuse vierge en molybdène, que j'ai dopé de manière à simuler une pyrite contenant 2 ppm (mg/kg) de molybdène. Tous les rendements ont été vérifiés par comparaison avec une aliquote prélevée avant les tests.

2.3.3.2. Mise au point du protocole de purification

L'importance du facteur de séparation.

Pour charger l'échantillon et éluer la matrice sur résine anionique forte, la plupart des auteurs utilisent de l'HCl $\geq 4N$ (e.g. Barling et al., 2001; Pietruszka et al., 2006). En me basant sur les courbes des coefficients de distribution du fer et du molybdène (Fig. 26 et 27), j'ai opté pour l'HCl 4N (D~200), les concentrations supérieures étant plus susceptibles de retenir le fer.

Lors des premiers tests, j'ai alors commencé par charger l'échantillon dans 1 mL d'HCl 4N, puis élué la matrice avec 8 mL de ce même acide, pour enfin tenter de récupérer le molybdène avec 20 mL d'HCl 0,5N (D~0). Cependant il s'est vite avéré que i) l'HCl 0,5N n'élue pas efficacement le molybdène et ii) que l'HCl 4N, malgré le fait qu'il permet d'éliminer une quantité de fer non-négligeable (~50%), n'a pas un assez grand pouvoir séparateur du fer et du molybdène pour récupérer une fraction relativement pure en molybdène. En y regardant de plus près, on constate que le coefficient de séparation α_{FeMo} , déterminé par l'équation 27 n'est pas très éloigné de l'unité, indiquant que le fer a théoriquement un comportement global assez similaire au molybdène vis-à-vis de la résine échangeuse d'ions.

$$\alpha_{FeMo} = \frac{D_{Fe}}{D_{Mo}} \quad (27)$$

Si une partie du fer est effectivement isolée, cela peut venir d'un phénomène de saturation des sites avec une préférence pour la fixation du molybdène, ou bien d'un phénomène de spéciation du fer. Les coefficients de distribution donnés sont théoriques, et ont été établis à partir de solutions mono-élémentaires. Il est donc fort possible que les éléments se comportent un peu différemment dans les échantillons naturels où les interactions entre ions peuvent être nombreuses.

L'eau oxygénée (H₂O₂).

Devant le besoin de changer d'acide pour l'élution matricielle, je me suis intéressé à l'eau oxygénée, qui augmente significativement le coefficient de distribution du molybdène sur résine anionique quand elle est associée à l'HCl (Korkish, 1989). Inspiré de Kawabuchi & Kuroda (1969), j'ai utilisé de l'HCl dilué (entre 0,1 et 1N) combiné à un peu d'H₂O₂. Ce protocole est efficace : le molybdène est très fortement retenu dans la résine (Tableau 7), ce qui permet d'augmenter les volumes d'élution de la matrice afin d'éliminer le fer.

| Etape | Eluant chimie 1 | Eluant chimie 2 | Volume (mL) |
|--|-----------------|---|-------------|
| <i>Conditionnement de la résine</i> | HCl 4N | HCl 0,1N + 0,1% H ₂ O ₂ | 10 |
| <i>Chargement de l'échantillon</i> | HCl 4N | HCl 0,1N + 0,1% H ₂ O ₂ | 1 |
| <i>Elution de la matrice</i> | HCl 4N | HCl 1N + 0,1% H ₂ O ₂ | 8 |
| <i>Elution Mo (1)</i> | HCl 0,5N | HCl 0,5N | 20 |
| <i>Elution Mo (2)</i> | HCl 0,5N | HCl 0,5N | 5 |
| <i>% Mo dans la fraction « matrice »</i> | 0 | 0 | |
| <i>Rendement Mo (1) (%)</i> | 90 | 13 | |
| <i>Rendement Mo (2) (%)</i> | 3 | 14 | |

Tableau 7. Comparaison des rendements d'une chimie sur 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh) sans (Chimie 1) et avec (Chimie 2) eau oxygénée. Les échantillons sont identiques (0,5g de pyrite avec 2 ppm de Mo). Pour un même éluant du molybdène, le molybdène est largement moins susceptible de se décrocher de la résine en présence d'H₂O₂. Les coefficients de distribution du Mo, théoriquement très faibles vis-à-vis des normalités en HCl utilisées ici, sont largement améliorés avec l'H₂O₂.

L'eau oxygénée est un oxydant très puissant (se décompose en eau et en oxygène) et donc maintient un état d'oxydation constant de la majeure partie des éléments en solution, ce qui explique pourquoi elle est souvent utilisée pour stabiliser les échanges. En outre, l'addition d'eau oxygénée a pour effet de favoriser la formation de complexes anioniques du type $[(O_2)Mo_2O_4]^{2-}$, très réactifs vis-à-vis des groupes fonctionnels chargés positivement (Korkish, 1989).

Calibration de l'HCl + H₂O₂.

Différents tests sur les teneurs en H₂O₂ ont été effectués, et il a été constaté que la teneur exacte en H₂O₂ importe peu et que l'on peut utiliser des teneurs supérieures ou égales à 0,001% d'H₂O₂. Utiliser moins d'H₂O₂ présente le double-avantage d'être plus économique et de limiter la formation de bulles dans la résine. Cependant, l'H₂O₂ est instable dans les conditions normales de manipulation, et se décompose rapidement en eau et oxygène (quelques heures à 1 ou 2 jours selon les quantités). Une teneur finale de 0,01% a été adoptée afin d'assurer une meilleure reproductibilité. De plus, pour faciliter la dissolution des échantillons, la normalité de l'acide de chargement a été fixée à 1N.

Ces paramètres choisis, il restait à déterminer quelle normalité en HCl permettait de séparer au mieux le fer du molybdène. Le plomb est encore très présent au cours des tests de purification réalisés, en conséquence les tests suivants ont été menés à partir de solutions standard de fer, plomb et molybdène concentrés à 1 mg/L. Le protocole utilisé lors de ces tests est détaillé dans le tableau 8, les résultats sont présentés dans le tableau 9.

L'HCl dilué a un meilleur pouvoir séparateur. L'objectif étant de séparer au mieux le fer du molybdène, l'HCl 0,6N + 0,01% d'H₂O₂ est adopté comme éluant matriciel (rapport Fe/Mo le plus faible). Le volume de cet éluant peut être augmenté jusqu'à 50 - 60 mL sans perte de rendement en molybdène. Le gain de purification n'étant pas très élevé passé 40 mL, ce volume a rarement dépassé 50 mL durant les tests suivants.

| Etape | Eluant | Volume (mL) |
|------------------------------|--|-------------|
| Conditionnement de la résine | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 8 |
| Chargement de l'échantillon | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 1 |
| Elution de la matrice | HCl xN + H ₂ O ₂ 0,01% | 26 |
| Elution Mo | HNO ₃ 10N | 36 |

Tableau 8. Protocole utilisé afin de déterminer la concentration en HCl la plus apte à éluer le fer. Colonne Biorad® avec 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh). L'HNO₃ concentré a été choisi pour éluer le Mo à cause de l'extrême faiblesse du coefficient de distribution du molybdène vis-à-vis de la résine.

| Normalité de l'HCl (x) | Rendement Mo (%) | Rendement Fe (%) | Rendement Pb (%) |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,5N | 97,1 | 4,7 | 9 |
| 0,6N | 98,3 | 4,6 | 12,8 |
| 0,7N | 99,4 | 5,9 | 16,2 |
| 0,8N | 97 | 6,1 | 24,6 |
| 0,9N | 95,2 | 6,8 | 18,8 |
| 1N | 102 | 7,7 | 31,4 |
| 1,5N | 95,7 | 18,7 | 40,6 |
| 2N | 97,9 | 42,5 | 27,2 |

Tableau 9. Rendements en molybdène, fer et plomb obtenus en faisant varier les concentrations en HCl d'après le protocole décrit dans le tableau 8. Les échantillons utilisés sont des solutions avec une concentration de 1 mg/L en Mo, Fe et Pb.

Aller plus loin dans la purification : utilisation d'un second acide.

Dans l'optique de faire des mesures isotopiques en molybdène, il est recommandé d'avoir un rapport Fe/Mo < 1 après purification afin d'éviter toute interférence isobare liée aux recombinaisons Fe + Ar (Malinovsky et al., 2005). Jusqu'ici, les tests effectués sur les échantillons de pyrite à 2 ppm de Mo autorisent un rapport Fe/Mo oscillant entre 10 et 20, ce qui correspond à une bonne élimination du fer (une pyrite contient 46% pds de fer en moyenne), mais n'est pas suffisamment faible pour permettre l'utilisation de ce protocole

seul. Une étape supplémentaire à l'élution matricielle est donc nécessaire. J'ai changé la nature de l'acide afin de décrocher certaines espèces chimiques de la résine récalcitrantes à l'élution. J'ai notamment testé l'HCl plus concentré, l'HNO₃ dilué, et les traces d'HF. Le protocole utilisé est décrit dans le tableau 10, les résultats sont présentés dans le tableau 11.

| Étape | Éluant | Volume (mL) |
|--------------------------------------|--|-------------|
| <i>Pré-conditionnement et lavage</i> | HNO ₃ 4N + trHF | 20 |
| <i>Conditionnement de la résine</i> | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 8 |
| <i>Chargement de l'échantillon</i> | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 1 |
| <i>Elution de la matrice (1)</i> | HCl 0,6N + H ₂ O ₂ 0,01% | 40 |
| <i>Elution de la matrice (2)</i> | Acide test | 10 |
| <i>Elution Mo</i> | HNO ₃ 4N + trHF | 35 |

Tableau 10. Protocole utilisé afin de déterminer s'il est possible d'améliorer le protocole précédent en éliminant le fer résiduel. Colonne Biorad® avec 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh).

| Acide test | Aucun | HCl 4N | HNO ₃ 0,1N | HNO ₃ 0,05N | HNO ₃ 0,05N + trHF |
|--------------|-------|--------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| Fe/Mo | 12,3 | 12 | 4,5 | 6 | 0,3 |

Tableau 11. Rapports Fe/Mo des fractions de molybdène purifiées selon le protocole du tableau 10. Tous les échantillons sont identiques (0,5g de pyrite avec 2 ppm de Mo), et tous les rendements en molybdène sont quantitatifs.

La purification est considérablement améliorée lorsque l'on ajoute une étape de purification avec l'HNO₃ 0,05N + traces d'HF. On peut également obtenir un rapport Fe/Mo similaire en diminuant le volume d'éluant HCl 0,6N associé à l'H₂O₂ de la première élution matricielle (jusqu'à 10 mL). Cependant des spectres élémentaires sur Thermo X7 CCT ont montré qu'il faut au moins 30 mL de cet acide afin d'éliminer totalement aluminium et magnésium, le volume initial de 40 mL est donc conservé dans le protocole final.

Elution du molybdène.

Les acides utilisés pour l'élution du Mo ont varié au cours du temps. Initialement, pour remplacer l'HCl 0,5N inefficace, j'ai opté pour l'HNO₃ concentré (10N) en me basant sur les coefficients de distribution (Fig. 26). Cet acide était efficace, mais il dégradait également la résine plus rapidement. J'en ai donc diminué la concentration à HNO₃ 4N dans un premier temps, puis j'y ai ajouté des traces d'HF améliorant ainsi l'efficacité de l'élution (Fig. 29).

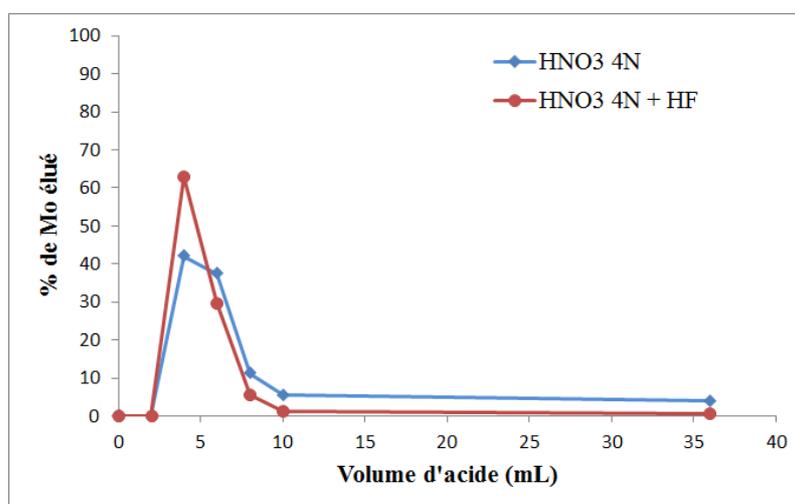


Figure 29 : Courbes d'élution du molybdène après chargement en HCl 1N + H₂O₂ et élution en HCl 0,6N + H₂O₂ sur résine AG1-X8 (100-200 mesh). L'échantillon utilisé est un standard de molybdène à 1 mg/L. Globalement les deux courbes suivent les mêmes tendances, avec une élution plus rapide en présence d'HF. À partir de 10 mL, peu de molybdène reste, cependant au moins 20 mL supplémentaires sont nécessaires afin d'assurer un rendement de 100%, notamment lorsqu'il s'agit d'un échantillon naturel.

Protocole final utilisé.

Le protocole décrit dans le Tableau 12 est celui qui sera systématiquement utilisé sur des échantillons naturels. Un volume de 50 mL est utilisé pour l'élution majeure de la matrice de ces échantillons.

Après application de ce protocole sur les échantillons de Sirius Passet, les spectres élémentaires effectués sur Q-ICPMS Thermo X7 CCT ont montré que la quasi-totalité des éléments matriciels sont bien isolés du molybdène. Les seuls éléments traces encore visibles d'après ces spectres sont : Zn, Sn, W et Tl.

| Etape | Eluant | Volume (mL) |
|-------------------------------------|--|-------------|
| <i>Lavage (Eluant du Mo)</i> | HNO ₃ 4N | 20 |
| <i>Lavage</i> | Eau distillée | 5 |
| <i>Lavage</i> | HNO ₃ 0,5N | 10 |
| <i>Lavage</i> | Eau distillée | 5 |
| <i>Conditionnement de la résine</i> | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 8 |
| <i>Chargement de l'échantillon</i> | HCl 1N + H ₂ O ₂ 0,01% | 1 |
| <i>Elution de la matrice</i> | HCl 0,6N + H ₂ O ₂ 0,01% | 40 à 60 |
| <i>Elution du fer résiduel</i> | HNO ₃ 0,05N + trHF | 10 |
| <i>Elution Mo</i> | HNO ₃ 4N + trHF | 35 |

Tableau 12. Chimie de séparation du molybdène sur colonne Biorad® contenant 2 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh). Le volume d'élution de la matrice peut varier selon la matrice et la concentration en molybdène de l'échantillon, conférant une certaine souplesse quant à l'application de ce protocole.

2.3.4. Protocoles de purification du fer, du cuivre et du zinc

Les extractions de ces trois éléments ont été effectuées à partir du protocole de Maréchal et al. (1999) (Tableau 13). Ce dernier présente l'avantage de séparer en une seule fois ces éléments à partir d'un même échantillon. Ce protocole utilise la résine AG MP1, la version macroporeuse de la résine AG1.

| Etape | Eluant | Volume (mL) |
|-------------------------------------|---|-------------|
| <i>Lavage</i> | HNO ₃ 0,5N | 5 |
| | Eau distillée | 3 |
| | HNO ₃ 0,5N | 5 |
| | Eau distillée | 3 |
| <i>Conditionnement de la résine</i> | HCl 7N + H ₂ O ₂ 0,001% | 8 |
| <i>Chargement de l'échantillon</i> | HCl 7N + H ₂ O ₂ 0,001% | 1 |
| <i>Elution de la matrice</i> | HCl 7N + H ₂ O ₂ 0,001% | 10 |
| <i>Elution Cu</i> | HCl 7N + H ₂ O ₂ 0,001% | 20 |
| <i>Elution Fe</i> | HCl 2N + H ₂ O ₂ 0,001% | 10 |
| <i>Elution Zn</i> | HNO ₃ 0,5N | 10 |

Tableau 13. Chimie de séparation et de purification du cuivre, du fer et du zinc sur colonne en quartz contenant 2 mL de résine anionique AG MP1 (100-200 mesh). D'après Maréchal et al., 1999.

Elle se caractérise par une double distribution de la taille des pores : des micropores du même type que la résine AG1, auquel s'ajoutent des macropores augmentant l'accessibilité des groupes fonctionnels. La colonne utilisée est en quartz afin de faciliter son lavage et de limiter la pollution des échantillons, notamment en zinc, que l'on peut rencontrer en utilisant les colonnes Biorad® en polypropylène.

Les échantillons sont composés de 100 à 200 mg de roche dissoute dans 1 mL d'HCl 7N + H₂O₂ 0,001%. Ces masses d'échantillons sont choisies en fonction des teneurs en cuivre, souvent dix fois inférieures à celles en zinc, elles-mêmes bien inférieures à celles en fer. Chacune des fractions de fer, de cuivre et de zinc subissent une seconde purification afin de s'assurer de l'élimination complète des éléments interférant lors des mesures isotopiques. Le cuivre et le fer sont purifiés en réutilisant une nouvelle fois le protocole de Maréchal et al. (1999), tronqué à partir du moment où l'on a récupéré la fraction d'intérêt. La seconde purification du zinc est effectuée à partir d'un protocole établi par Pons et al. (2011) adapté de Moynier et al. (2006), utilisant de l'acide bromhydrique (HBr), et décrit dans le tableau 14.

| Etape | Eluant | Volume (mL) |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| <i>Lavage</i> | HNO ₃ 0,5N | 2 |
| | Eau distillée | 1,5 |
| | HNO ₃ 0,5N | 2 |
| | Eau distillée | 1,5 |
| | HNO ₃ 0,5N | 2 |
| | Eau distillée | 1,5 |
| <i>Conditionnement de la résine</i> | HBr 1,5N | 3 |
| <i>Chargement de l'échantillon</i> | HBr 1,5N | 1 |
| <i>Elution de la matrice</i> | HBr 1,5N | 3 |
| <i>Elution Zn</i> | HNO ₃ 0,5N | 4 |

Tableau 14. Chimie de séparation et de purification du zinc sur colonne en téflon contenant 0,5 mL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 (100-200 mesh).

3. La spectrométrie : analyses élémentaires et isotopiques

Au cours de ma thèse j'ai été amené à utiliser différents types de spectromètres. Les analyses élémentaires ont été effectuées sur un spectromètre à émission optique (ICP-AES) et sur spectromètres de masse à quadripôle (Q-ICPMS). Les analyses isotopiques ont été effectuées sur des spectromètres de masse à multi-collection (MC-ICPMS) et sur un spectromètre de masse à ratio isotopique couplé à un analyseur élémentaire (EA-IRMS). Les ICPMS sont basés sur l'ionisation d'un échantillon par un plasma d'argon, l'EA-IRMS est basé l'analyse de gaz issus d'une pyrolyse.

3.1. Mesures des concentrations élevées sur ICP-AES

Le principe des mesures par ICP-AES repose sur l'émission photonique des atomes passant d'un état excité à un état stable. A chaque atome correspond un spectre lumineux marqué par des longueurs d'ondes de désexcitation caractéristiques. Cependant, les spectres de plusieurs espèces atomiques peuvent se chevaucher ce qui limite les mesures aux concentrations comprises entre 0,1 et quelques centaines de ppm. Toutes les concentrations en éléments majeurs ont été déterminées sur l'ICP-AES Thermo iCAP 6000 Radial.

Préparation des échantillons. Les échantillons sont dissous dans un volume défini d' HNO_3 0,5N. Une aliquote est ensuite diluée dans un volume total de 10 ml d' HNO_3 0,5N. Une gamme de calibration est réalisée à partir de solutions standard dans une solution d' HNO_3 0,5N. Le scandium est utilisé en tant que standard interne et sa concentration est ajustée à 10 ppm pour toutes les solutions.

L'introduction d'une quantité définie d'un standard interne dans les échantillons permet de réaliser des courbes de calibration à partir des rapports d'intensité de l'analyte sur celle du standard. Idéalement, le standard interne a un potentiel de première ionisation similaire à celui de l'analyte, et se comporte chimiquement de la même façon. En pratique, ce système permet

de tamponner toute perte ou tout gain de signal inopiné pendant la session de mesures, sous réserve que l'écart d'intensité ne soit pas trop important (en général on fixe la limite à plus ou moins 20%).

3.2. Mesures des concentrations faibles sur Q-ICPMS

Le principe des ICPMS est basé sur la séparation des différents ions d'un échantillon selon leurs masses et leurs charges par applications de champs électriques. Un analyseur quadripolaire est composé de quatre électrodes cylindriques parfaitement parallèles et associées électriquement deux à deux, on a ainsi une paire positive et une paire négative. Dans le plan des électrodes positives, les ions les plus légers sont déviés et écartés de l'axe du faisceau ionique, dans le plan des électrodes négatives, les ions les plus lourds sont déviés. À la sortie du quadripole, pour un champ électrique donné, seuls les ions ayant un rapport masse/charge adéquat parviendront au détecteur. Ce principe permet de déterminer des concentrations de l'ordre de 0,01 ppb ($\mu\text{g/L}$). En général on se limite aux faibles concentrations sur ces machines (jusqu'à environ 100 ppb), principalement car de hautes concentrations sont susceptibles de « polluer » la machine (dépôts sur le nébuliseur, sur les cônes...), obscurcissant le signal obtenu sur de basses concentrations lors des sessions suivantes. Durant mon travail de thèse, j'ai utilisé un Q-ICPMS Thermofisher VG X7 CCT et un Q-ICPMS Agilent 7500 CX équipé d'une cellule de collision.

Le premier permet de faire des mesures de concentrations, mais surtout d'effectuer un balayage des différentes masses présentes dans une solution. Le spectre d'intensités obtenu permet de déterminer rapidement et de façon semi-quantitative quels sont les éléments principaux d'une solution. Cette spécificité s'est avérée particulièrement utile, notamment pour comparer les spectres d'un échantillon avant et après purification (Fig. 30).

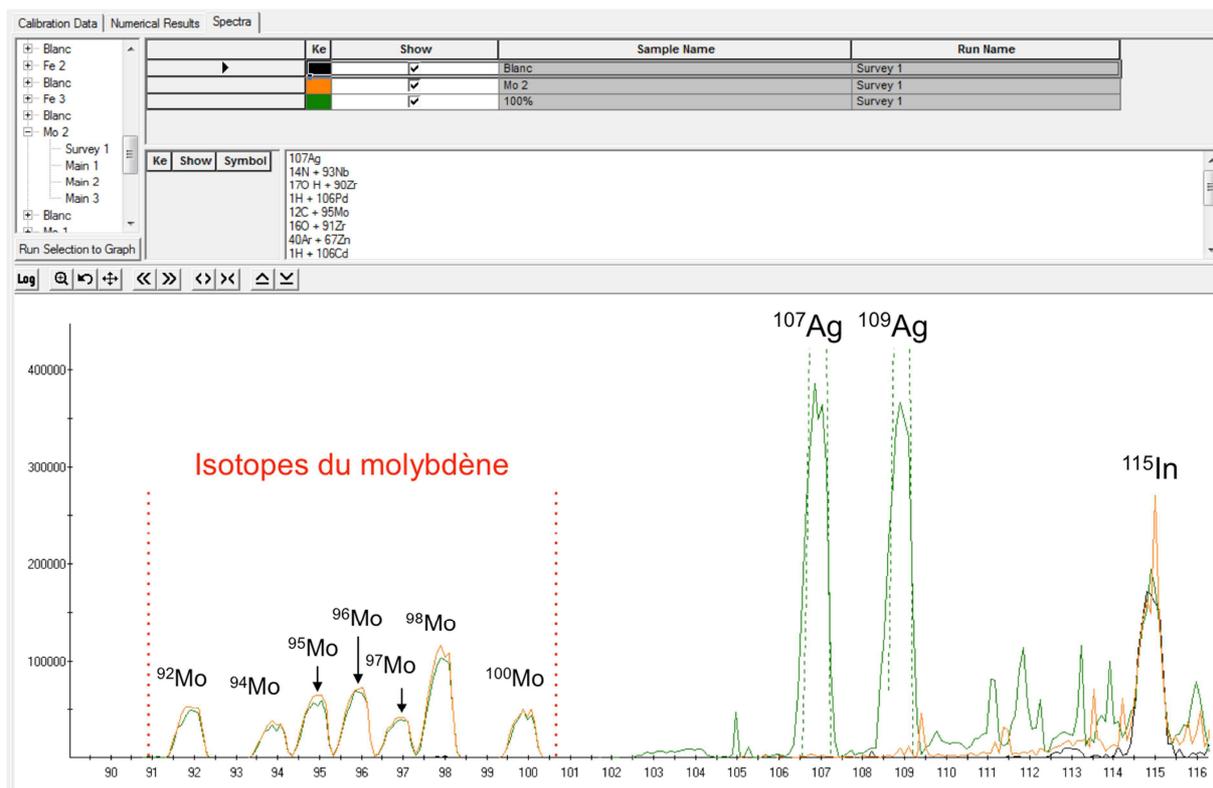


Figure 30 : Spectres obtenus par balayage des différentes masses sur Q-ICPMS Thermo X7. Un blanc (en noir) est utilisé pour mesurer le bruit de fond, on voit par exemple que le signal de l'indium fait partie du bruit de fond. On compare ici deux échantillon : l'échantillon total en vert et le même échantillon purifié en orange. La purification sépare quantitativement le molybdène de l'argent.

Le second spectromètre, Q-ICPMS Agilent 7500 CX, a l'avantage de posséder une cellule de collision. Son principe consiste à injecter un gaz inerte, dans notre cas l'hélium, sur le passage du faisceau ionique afin de briser physiquement les liaisons ioniques établies entre les atomes, ce qui permet de limiter les interférences isobares. Cela est particulièrement utile lorsque l'on veut mesurer le fer à basse concentration (liaison $^{40}\text{Ar}-^{16}\text{O}$ pour ^{56}Fe), ou le molybdène dans des échantillons riches en fer (liaisons $^{56}\text{Fe}-^{40}\text{Ar}$; $^{57}\text{Fe}-^{40}\text{Ar}$; $^{58}\text{Fe}-^{40}\text{Ar}$ pour ^{96}Mo ; ^{97}Mo ; ^{98}Mo).

Préparation des échantillons. Les échantillons sont dissous dans un volume défini d' HNO_3 0,5N. Une aliquote est ensuite diluée dans un volume total de 10 ml d' HNO_3 0,5N. Une gamme de calibration est réalisée à partir de solutions standard dans une solution d' HNO_3 0,5N. Le standard interne utilisé ici est l'indium, dont la concentration est ajustée à 2 ppb pour tous les échantillons (Fig. 30).

Une séquence de mesures se décompose de la manière suivante :

- passage de deux blancs constitués d' HNO_3 0,5N avec traces d'HF de manière à décrocher la plupart des éléments de transition (Mo, Cu, Zn...) restés fixés à la machine lors des sessions de mesures précédentes
- passage d'un blanc normal (HNO_3 0,5N + In 2 ppb) (conditionnement sans HF)
- passage de la gamme d'étalonnage (calibration)
- passage de deux blancs afin de s'assurer que le signal retombe à zéro
- passage des échantillons combinés à des blancs avec une fréquence de 3 échantillons/1 blanc
- passage de deux étalons de la gamme d'étalonnage (point de contrôle)
- passage d'un blanc HNO_3 0,5N avec traces d'HF (rinçage)

Lorsque c'est possible, on mesure plusieurs isotopes d'un même élément afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'interférences particulières sur les masses mesurées.

3.3. Mesures isotopiques sur MC-ICPMS

Les analyses isotopiques du molybdène, du cuivre et du zinc ont été effectuées sur un MC-ICPMS Nu 500 HR, celles du fer sur un MC-ICPMS Nu 1700 (Nu Instruments Ltd). Ces deux spectromètres fonctionnent de manière similaire, à la différence près que le Nu 1700 autorise des analyses de bien meilleure résolution du fait d'un rayon de courbure plus grand et de la géométrie des fentes qui est différente par rapport à l'unique fente en pseudo HR du Nu 500. Ces caractéristiques permettent d'augmenter la dispersion des ions, captés plus largement grâce au plus grand nombre de collecteurs du Nu 1700. Une partie de ce travail ayant trait aux fractionnements isotopiques liés aux mesures sur ces machines, je vais détailler leur fonctionnement.

3.3.1. Principe de fonctionnement

Un ICPMS se décompose en quatre parties : le système d'introduction de l'échantillon, l'interface entre le plasma et l'analyseur, l'analyseur et le système de détection des ions (Fig. 31). Par définition, le fonctionnement d'un MC-ICPMS se distingue d'un ICPMS classique de par sa capacité à mesurer simultanément plusieurs masses, ce qui nécessite un système de séparation et de détection des ions plus poussé.

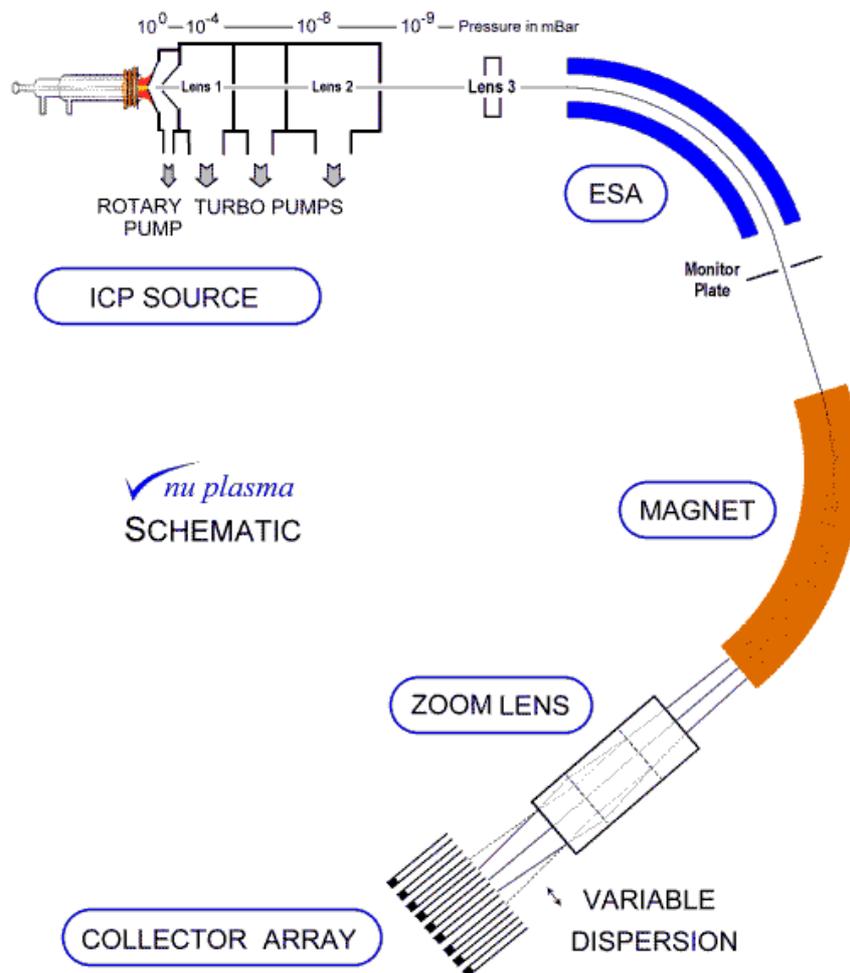


Figure 31 : Schéma d'un ICP-MS à multicollezione de Nu Instruments.

3.3.1.1. Le système d'introduction de l'échantillon

Aspiration et nébulisation de l'échantillon.

L'échantillon est introduit dans la machine dans une solution d' HNO_3 0,05N en utilisant l'effet Venturi produit par le nébuliseur. Pour être ionisé de manière optimale,

l'échantillon doit arriver au plasma sous forme d'un aérosol (fines gouttelettes). En effet (i) les éléments d'un échantillon contenu dans de grosses gouttes sont plus difficilement ionisables ; (ii) cela permet de limiter le refroidissement du plasma et par extension son pouvoir ionisant. Dans un premier temps, l'échantillon est transformé par le nébuliseur en fines gouttelettes de tailles hétérogènes, qui traversent ensuite la chambre de nébulisation. Cette chambre joue un rôle de filtre ne laissant passer que les gouttelettes les plus fines (quelques dizaines de micromètres), tandis que les plus grosses condensent et sont évacuées du système. La chambre de nébulisation est couplée à un module Peltier qui assure son refroidissement et permet de diminuer l'introduction d'eau dans le plasma.

Lors des analyses isotopiques du molybdène et du fer, nébuliseur et chambre de nébulisation sont utilisés en association avec un système de désolvatation (DSN-100, Nu Instruments). Ce filtre moléculaire permet de réduire la proportion de solvant (acide dilué) par rapport aux éléments à analyser apportés au plasma, on parle alors d'analyse en plasma «sec». Les gouttelettes apportées sont plus fines et le plasma est moins refroidi, ce qui a pour effet d'accroître fortement le pourcentage d'ionisation des éléments à analyser (Clifford et al., 1993). Les désavantages qui peuvent en découler sont une exagération des effets de matrice (*e.g.* Montaser et al., 1991), ainsi que la possibilité qu'une partie des éléments à analyser ne passent pas cette barrière (*e.g.* Agatemor and Beauchemin, 2011).

Le plasma inductif.

Le plasma d'argon est produit par l'intermédiaire d'une torche à plasma, constituée de trois tubes concentriques en quartz et d'une bobine à induction. Les trois tubes ont respectivement pour rôle (i) d'apporter l'échantillon nébulisé au cœur du plasma (tube intérieur), (ii) d'apporter le gaz auxiliaire utilisé pour former et modeler le plasma (tube intermédiaire) et (iii) d'apporter un gaz de refroidissement (tube extérieur) dont le débit est maintenu bien plus haut que celui du gaz auxiliaire afin de préserver la torche de trop hautes

températures (Fig. 32). L'énergie pour ioniser l'argon est fournie par la bobine à induction. Le plasma atteint des températures comprises entre 6000 et 10000°C, suffisantes pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments (généralement, plus de 90% de la totalité des éléments est ionisée).

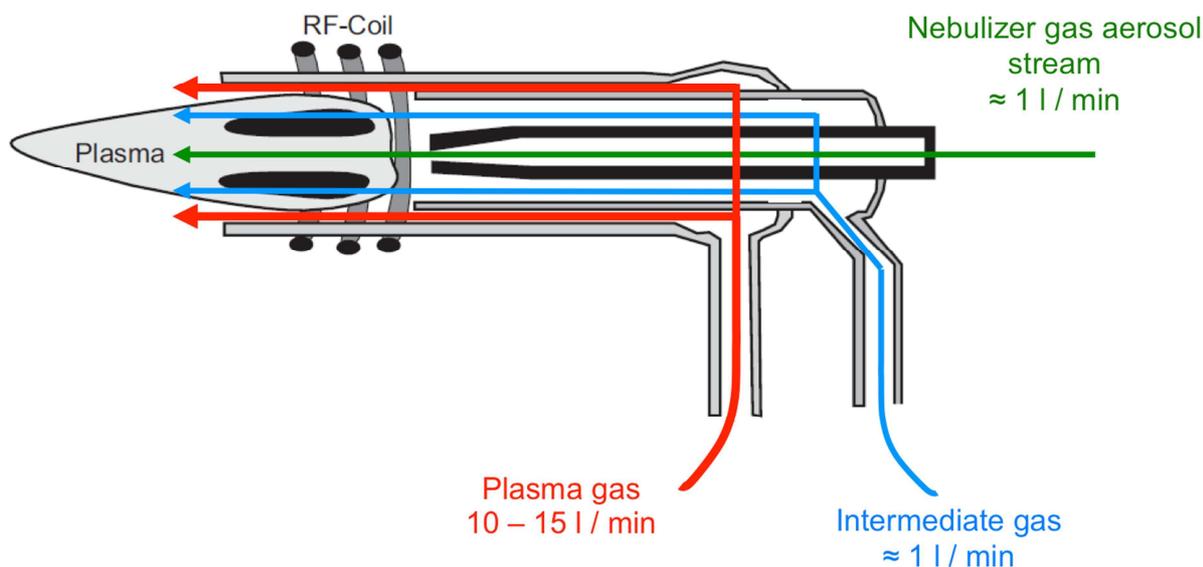


Figure 32 : Schéma d'une torche à plasma. Modifié d'après Albarede and Beard, 2004.

3.3.1.2. L'interface plasma/analyseur

Cette interface est composée de deux cônes de nickel : le « sampler cone » et le « skimmer cone ». Elle a pour rôle d'assurer dans un premier temps la transition de l'échantillon ionisé entre le milieu extérieur à pression atmosphérique et l'analyseur de l'instrument, où règne un vide poussé jusqu'à 10^{-8} mbars. Elle permet également d'accélérer le faisceau d'ions grâce à la haute tension ($\sim 4000V$) appliquée sur chacun des cônes. Seulement une partie du plasma ($\sim 10\%$) est échantillonnée par le « sampler cone ». Les ions ainsi sélectionnés passent dans une chambre de pompage différentiel où le vide est modéré (1 à 2 mbars), puis sont échantillonnés par le « skimmer cone » derrière lequel se trouve un vide plus poussé (10^{-4} mbars).

3.3.1.3. L'analyseur

Le faisceau ionique échantillonné est accéléré et focalisé vers le secteur électrostatique (ESA) par un jeu de lentilles dont le potentiel électrique doit être ajusté au début de chaque session d'analyses. A la sortie de ce système de lentilles, les ions ont acquis une vitesse dépendante de leur charge et de leur masse. Cependant deux ions ayant une même charge et une même masse peuvent acquérir des vitesses différentes. Cette différence se répercute ensuite sur la séparation des ions dans le champ magnétique, l'ESA permet de palier à ce problème en filtrant les ions selon leur énergie cinétique avant de focaliser leur arrivée dans le secteur magnétique. Les ions de charge identique q et soumis au champ électromagnétique E de l'ESA sont déviés sur une trajectoire circulaire de rayon R en fonction de leur énergie cinétique Ec :

$$R = \frac{2Ec}{qE} \quad (28)$$

Les ions ayant acquis un même potentiel d'accélération V sont ensuite soumis au champ magnétique B et déviés de leur trajectoire selon un rayon de courbure R' en fonction de leur masse m et de leur charge q :

$$\frac{B^2 R'^2}{2V} = m \times q \quad (29)$$

3.3.1.4. Le système de détection des ions

Dès leur sortie du champ magnétique, les ions sont refocalisés par un second jeu de lentilles en direction des collecteurs désirés. Le potentiel de ces lentilles est optimisé au début de chaque cycle en vue d'obtenir un meilleur parallélisme et une meilleure forme des pics (idéalement de forme carrée). Les collecteurs sont constitués de cages de Faraday,

convertissant les nombres des coups reçus en signaux électriques. Lors des mesures on soustrait le signal obtenu à vide (sans échantillon) au signal obtenu lors du passage de l'échantillon. Ce sont ces signaux qui sont utilisés pour établir les rapports isotopiques.

3.3.2. Protocoles de mesure

Préparation des échantillons.

Les échantillons sont repris dans quelques gouttes d' HNO_3 concentré en plaçant les béchers fermés sur plaque chauffante à 100°C pendant 15 minutes. L'acide est ensuite évaporé à cette même température. Les échantillons sont alors repris dans un volume défini d' HNO_3 0,05N en plaçant les béchers fermés dans un bac à ultrasons au moins 30 minutes. Les ultrasons facilitent la dissolution d'un échantillon à froid, ce qui limite l'évaporation et permet d'obtenir une meilleure précision quant aux dilutions à venir. Les échantillons sont dilués à la concentration adéquate dans des petits pots de 2 mL, placés dans une boîte et sortis de la salle blanche pour être placés dans le passeur automatique du spectromètre.

Préparation de la session de mesures.

Pour chaque élément on prépare une solution standard de même concentration que celle des échantillons. On utilise d'abord la solution standard pour ajuster les paramètres de la machine afin d'optimiser l'intensité du signal et de focaliser correctement les faisceaux d'ions dans les cages voulues (alignement des pics). Les réglages systématiquement utilisés sont décrits dans le tableau 15, et les paramètres spécifiques à chaque élément sont présentés dans le tableau 16. Les attributions des cages pour chaque isotope sont résumées dans les Tableaux 17 et 18 pour le Nu 500 et le Nu 1700, respectivement.

| MC-ICPMS | Nu 500 HR | Nu 1700 |
|--------------------------------|--------------|----------------|
| Radio Frequency power | 1350 W | 1350 W |
| Accélération potentielle | 4000 V | 6000 V |
| Flux du gaz de refroidissement | 14 L/min | 14 L/min |
| Flux du gaz plasmagène | 1 L/min | 1 L/min |
| Nébuliseur | GE AR351FM02 | GE AR351FM01 |
| Pression du nébuliseur | 29-31 psi | 29-31 psi |
| Résolution | Low (1000) | Full-HR (3000) |

Tableau 15. Paramètres instrumentaux systématiquement utilisés lors des sessions de mesures en Mo, Cu et Zn sur le Nu 500 HR, et en Fe sur le Nu 1700.

| Elément | Mo | Cu | Zn | Fe |
|----------------------------|---------------|--------------|------------|----------|
| Standard | NIST SRM 3134 | NIST SRM 976 | JMC 3-0749 | IRMM-014 |
| Concentration | 100 ppb | 300 ppb | 300 ppb | 150 ppb |
| DSN | Oui | Non | Non | Oui |
| Nombre de blocs | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Nombre de mesures par bloc | 45 | 30 | 30 | 20 |
| Temps d'intégration | 10 s | 10 s | 10 s | 10 s |

Tableau 16. Paramètres de mesures ajustés en fonction de chaque élément.

| Collecteur | H6 | H5 | H4 | H3 | H2 | H1 | Ax | L1 | L2 | IC0 | L3 | IC1 | L4 | IC2 | L5 |
|---------------|-----|-----|-----|----|---------|----|----|----|----|-----|---------|-----|----|-----|----|
| Masse mesurée | 99 | 98 | 97 | | 96 | | 95 | | 94 | | 93 | | 92 | | 91 |
| Mo (SSB) | | Mo | Mo | | Mo | | Mo | | Mo | | | | Mo | | |
| Interférent | Ru | Ru | | | Ru + Zr | | | | Zr | | | | Zr | | Zr |
| Masse mesurée | 102 | 101 | 100 | | 99 | | 98 | | 97 | | 96 | | 95 | | 94 |
| Mo (D-S) | | | Mo | | | | Mo | | Mo | | Mo | | Mo | | Mo |
| Interférent | Ru | Ru | Ru | | Ru | | Ru | | | | Ru + Zr | | | | Zr |
| Masse mesurée | | | 68 | | 67 | | 66 | | 65 | | 64 | | 63 | | 62 |
| Cu et Zn | | | Zn | | Zn | | Zn | | Cu | | Zn | | Cu | | |
| Interférent | | | | | | | | | | | Ni | | | | Ni |

Tableau 17. Positionnement des cages de Faraday lors des mesures sur le Nu 500 HR. Pour le Mo, deux configurations sont utilisées : une pour le « Sample-Standard-Bracketing » (SSB) et une autre pour les mesures faites en « double-spike » (D-S).

| Collecteur | H 8 | H 7 | H 6 | H 5 | H 4 | H 3 | H 2 | H 1 | A x | L 1 | L 2 | IC 0 | L 3 | IC 1 | L 4 | IC 2 | L 5 | L 6 | L 7 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| Masse mesurée | | | | 57 | | | | 56 | | | | | | | 54 | | | | 52.5 |
| Fe | | | | Fe | | | | Fe | | | | | | | Fe | | | | |
| Interférent | | | | | | | | | | | | | | | Cr | | | | Cr |

Tableau 18. Positionnement des cages de Faraday lors des mesures sur le Nu 1700.

Passage d'un échantillon.

Une mesure se décompose en trois parties : un lavage « fort », un lavage de conditionnement, et le passage de l'échantillon. Le lavage « fort », réalisé en utilisant une solution d' HNO_3 0,5N, permet de décrocher la plupart des éléments qui auraient pu persister dans le spectromètre après la mesure précédente. Dans le cas du molybdène, un peu d' HF est ajouté à la solution (une goutte d' HF concentré pour 50 mL de solution). Le second lavage, réalisé à partir d'une solution d' HNO_3 0,05N achève le « décrochage » des éléments résiduels et stabilise le signal avant le passage de l'échantillon. La solution de lavage doit être identique à celle utilisée pour reprendre les échantillons. Chaque lavage dure une à deux minutes en fonction du système d'aspiration.

3.3.3. Correction des interférences isobares (ou spectrales)

Chaque cage de Faraday capte les éléments d'une certaine masse $M \pm \Delta M$. Le ΔM permet de définir le pouvoir de résolution R d'un instrument, c'est-à-dire sa capacité à différencier deux masses très proches l'un de l'autre, selon la formule :

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (30)$$

Lors des mesures, une haute résolution se caractérise par des pics plus fins, et donc plus facilement différenciables les uns des autres. Augmenter la résolution permet donc d'éliminer la plupart des interférences, mais la résolution atteinte de nos jours permet surtout de différencier les recombinaisons moléculaires (plusieurs atomes) des isotopes (mono-

atomiques). Ainsi, le Nu 1700 est utilisé notamment pour les analyses du fer pour sa capacité à différencier isotopes du fer et les recombinaisons argon-oxygène. C'est pour cette même raison que l'on cherche à éliminer le fer pour pouvoir mesurer les rapports isotopiques en molybdène, les recombinaisons argon-fer interférant avec la plupart des masses du molybdène (Tableau 19).

| Mass | Oxide ions | Argide ions | Nitrogen monoxide ions | Chloride ions | Isobars | Doubly charged ions |
|-------------------|--|---|--|---|---|--|
| ⁹² Mo | ⁷⁶ Se ¹⁶ O ⁺ (0.093); ⁷⁶ Ge ¹⁶ O ⁺ (0.074); ⁷⁵ As ¹⁷ O ⁺ (0.0004) | ³⁸ Ar ⁵⁴ Fe ⁺ (0.00004); ³⁸ Ar ⁵⁴ Cr ⁺ (0.00001) | ⁶² Ni ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.036); ⁵⁹ Co ¹⁵ N ¹⁸ O ⁺ (0.00001) | ⁵⁷ Fe ³⁵ Cl ⁺ (0.017); ⁵⁵ Mn ³⁷ Cl ⁺ (0.24) | ⁹² Zr ⁺ (0.17) | ¹⁸⁴ W ⁺⁺ (0.14) ¹⁸⁴ Os ⁺⁺ (0.0002) |
| ⁹⁴ Mo | ⁷⁸ Se ¹⁶ O ⁺ (0.24) | ⁵⁶ Fe ³⁸ Ar ⁺ (0.0006); ⁵⁴ Fe ⁴⁰ Ar ⁺ (0.058); ⁵⁸ Ni ³⁶ Ar ⁺ (0.002); ⁵⁴ Cr ⁴⁰ Ar ⁺ (0.023) | ⁶⁴ Zn ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.48); ⁶³ Cu ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ (0.003); ⁶² Ni ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ (0.00007) | ⁵⁹ Co ³⁵ Cl ⁺ (0.76); ⁵⁷ Fe ³⁷ Cl ⁺ (0.005) | ⁹⁴ Zr ⁺ (0.17) | ¹⁸⁸ Os ⁺⁺ (0.13) |
| ⁹⁵ Mo | ⁷⁸ Se ¹⁶ OH ⁺ (0.24) | ⁵⁵ Mn ⁴⁰ Ar ⁺ (0.99); ⁵⁷ Fe ³⁸ Ar ⁺ (0.00004); ⁵⁹ Co ³⁶ Ar ⁺ (0.003) | ⁶⁵ Cu ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.31); ⁶⁴ Zn ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ (0.002) | ⁵⁸ Ni ³⁷ Cl ⁺ (0.16); ⁵⁸ Fe ³⁷ Cl ⁺ (0.0007) | | ¹⁹⁰ Os ⁺⁺ (0.26) |
| ⁹⁶ Mo | ⁸⁰ Se ¹⁶ O ⁺ (0.49) | ⁵⁶ Fe ⁴⁰ Ar ⁺ (0.91); ⁵⁸ Ni ³⁸ Ar ⁺ (0.0004) | ⁶⁵ Cu ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ (0.001); ⁶⁶ Zn ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.28); ⁶⁴ Ni ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ (0.00002) | ⁶¹ Ni ³⁵ Cl ⁺ (0.009); ⁵⁹ Co ³⁷ Cl ⁺ (0.24) | ⁹⁶ Zr ⁺ (0.03); ⁹⁶ Ru ⁺ (0.06) | ¹⁹² Os ⁺⁺ (0.41); ¹⁹² Pt ⁺⁺ (0.008) |
| ⁹⁷ Mo | ⁸⁰ Se ¹⁶ OH ⁺ (0.49) | ⁵⁷ Fe ⁴⁰ Ar ⁺ (0.06); ⁵⁹ Co ³⁸ Ar ⁺ (0.06); ⁶¹ Ni ³⁶ Ar ⁺ (0.00004) | ⁶⁵ Cu ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ (0.0006) | ⁶⁰ Ni ³⁷ Cl ⁺ (0.063) | | ¹⁹² Pt ⁺⁺ (0.33) |
| ⁹⁸ Mo | ⁸² Se ¹⁶ O ⁺ (0.08) | ⁵⁸ Ni ⁴⁰ Ar ⁺ (0.68); ⁵⁸ Fe ⁴⁰ Ar ⁺ (0.058) | ⁶⁸ Zn ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.19) | ⁶³ Cu ³⁵ Cl ⁺ (0.52); ⁶¹ Ni ³⁷ Cl ⁺ (0.003) | ⁹⁸ Ru ⁺ (0.02) | ¹⁹⁶ Pt ⁺⁺ (0.25) |
| ¹⁰⁰ Mo | ⁸⁴ Sr ¹⁶ O ⁺ (0.006) | ⁶⁰ Ni ⁴⁰ Ar ⁺ (0.261); ⁶⁴ Zn ³⁶ Ar ⁺ (0.002) | ⁶⁸ Zn ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ (0.0004); ⁶⁹ Ga ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ (0.001); ⁷⁰ Ge ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ (0.21) | ⁶³ Cu ³⁷ Cl ⁺ (0.17); | ¹⁰⁰ Ru ⁺ (0.13) | ²⁰⁰ Hg ⁺⁺ (0.23) |

Tableau 19. Principales interférences spectrales du molybdène. D'après Malinovsky et al., 2005.

Plus simplement, les isotopes de deux éléments différents peuvent avoir la même masse, ce qui peut s'avérer bien plus problématique que les recombinaisons dans le sens où le signal électrique de l'élément interférant s'ajoute directement à celui de l'isotope d'intérêt. Le rapport isotopique que l'on cherche à mesurer devient alors :

$$\frac{M1X}{M2X} = \frac{I^{M1}_{mesurée} - I(M1Y)}{I^{M2}_{mesurée}} \quad (31.1)$$

avec X l'élément dont on veut mesurer le rapport isotopique ; Y l'élément interférant ; I l'intensité du signal ; M1 et M2 les masses mesurées.

Lorsque cela est possible, le signal est corrigé en fonction d'une mesure faite sur une masse « libre » (M3) de l'élément interférant, c'est-à-dire elle-même non altérée par un autre isotope. A partir du signal obtenu sur cette masse, il est possible à partir des abondances naturelles relatives de déduire le signal interférant sur les masses d'intérêt :

$$I^{(M1Y)} = \left(\frac{M1Y}{M3Y} \right)_{naturel} \times I_{mesurée}^{M3} \quad (31.2)$$

D'où :

$$\frac{M1X}{M2X} = \left(\frac{I^{M1}}{I^{M2}} \right)_{mesuré} - \left(\frac{M1Y}{M3Y} \right)_{naturel} \times \left(\frac{I^{M3}}{I^{M2}} \right)_{mesuré} \quad (31.3)$$

Cette correction est appliquée au molybdène pour le zirconium et le ruthénium (Tableau 17) en mesurant la masse 91 pour le zirconium et la masse 99 pour le ruthénium. Pour les mesures en ^{64}Zn , l'interférence de nickel est corrigée en mesurant la masse 62 (Tableau 17). Pour les mesures en ^{54}Fe , l'interférence en chrome est corrigée en mesurant la masse 52 (Tableau 18).

3.3.4. Correction de la dérive temporelle et du biais en masse instrumental

Au cours des analyses, les isotopes lourds sont davantage transmis jusqu'aux cages de Faraday que les isotopes légers, il en résulte des mesures fractionnées par rapport aux valeurs vraies de l'échantillon. Ce fractionnement est le plus souvent corrigé en utilisant la loi de fractionnement exponentielle :

$$\left(\frac{M1X}{M2X} \right)_{vrai} = \left(\frac{M1X}{M2X} \right)_{mesuré} \times \left(\frac{M1}{M2} \right)^{\beta_X} \quad (32)$$

avec X l'élément d'intérêt ; $M1$ et $M2$ les masses des isotopes considérés ; β_X le coefficient de fractionnement de l'élément X .

De plus, les spectromètres ne sont pas stables au cours du temps. Même si la plupart des paramètres extérieurs comme l'hygrométrie et la température sont contrôlés, le plasma n'en reste pas moins relativement instable et n'ionise donc pas toujours les éléments de la même façon. Plusieurs méthodes sont utilisées pour corriger ce fractionnement instrumental.

Correction externe : encadrer les échantillons par un échantillon standard.

L'encadrement des échantillons par un standard de l'élément étudié, ou SSB pour « Sample-Standard-Bracketing », est probablement la méthode la plus simple et la plus directe de corriger le fractionnement instrumental. En effet, si l'on considère que le coefficient de fractionnement dans le standard et dans l'échantillon est identique, dans le calcul du delta (Eq. 7.2) les termes $(M1/M2)^{\beta}$ s'annulent. Utiliser les rapports isotopiques mesurés revient alors à utiliser les rapports isotopiques vrais. A court terme, on pallie à la variation temporelle par pondération des valeurs des standards passés avant et après l'échantillon. Par exemple dans le cas du molybdène et du fer, les mesures se déroulent de la façon suivante : Standard1 – Echantillon – Standard2 ; et dans le cas du cuivre et du zinc : Standard1 – Echantillon – Echantillon – Standard2.

Pour le molybdène et le fer, le delta est calculé de la façon suivante:

$$\delta^{98}Mo(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{{}^{98}Mo}{{}^{95}Mo} \right)_{\text{échantillon}}}{\frac{1}{2} \left(\frac{{}^{98}Mo}{{}^{95}Mo} \right)_{\text{standard1}} + \frac{1}{2} \left(\frac{{}^{98}Mo}{{}^{95}Mo} \right)_{\text{standard2}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (33.1)$$

Dans le cas du cuivre et du zinc, on prend en compte la proximité de l'échantillon avec le premier ou le second standard :

$$\delta^{65}Cu_1(\text{‰}) = \left(\frac{\left(\frac{{}^{65}Cu}{{}^{63}Cu} \right)_{\text{échantillon1}}}{\frac{2}{3} \left(\frac{{}^{65}Cu}{{}^{63}Cu} \right)_{\text{standard1}} + \frac{1}{3} \left(\frac{{}^{65}Cu}{{}^{63}Cu} \right)_{\text{standard2}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (33.2)$$

L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne tient pas en compte des effets de matrice. En effet, si la matrice résiduelle (obtenue après purification) de l'échantillon agit sur le fractionnement, les coefficients de fractionnement du standard (pur) et de l'échantillon sont alors différents et la correction est faussée.

Correction interne par dopage avec un autre élément : cas du cuivre et du zinc.

Ce procédé consiste à ajouter un élément de masse similaire à celui que l'on veut analyser, et dont on connaît la composition isotopique. L'important est que les deux éléments se comportent de manière similaire, en d'autres termes que leurs coefficients de fractionnement β soient similaires. Dans le cas du zinc on a :

$$\left(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{vrai}} = \left(\frac{{}^{66}\text{Zn}}{{}^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{mesuré}} \times \left(\frac{M({}^{66}\text{Zn})}{M({}^{64}\text{Zn})}\right)^{\beta_{\text{Zn}}} \quad (34.1)$$

On en déduit alors :

$$\beta_{\text{Zn}} = \frac{\ln\left(\frac{({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{vrai}}}{({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{mesuré}}}\right)}{\ln\left(\frac{M({}^{66}\text{Zn})}{M({}^{64}\text{Zn})}\right)} \quad (34.2)$$

Si $\beta_{\text{Cu}} = \beta_{\text{Zn}}$, alors $\ln({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})$ est proportionnel à $\ln({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})$, il est donc possible de déterminer graphiquement si cette égalité est vraie, ce qui est le cas (Fig. 33).

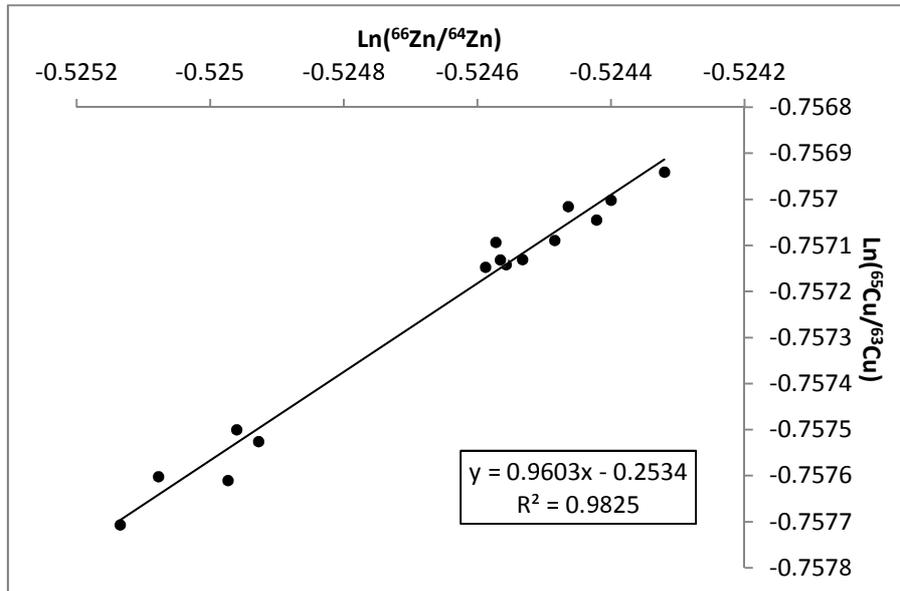


Figure 33 : Vérification légitimant l'emploi du cuivre pour corriger le zinc et vice-versa. Points obtenus à partir d'échantillons et de standards lors d'une session de mesure sur le Nu 500.

En conséquence, chaque échantillon de zinc est dopé avec une quantité équivalente en standard de cuivre, et vice-versa, lors de la reprise des échantillons juste avant la session de mesure. Le coefficient de fractionnement du standard (retrouvé selon l'équation 34.2) est alors appliqué à l'élément de l'échantillon. Cette méthode présente l'avantage de tenir compte

de la matrice éventuelle présente après purification, sous réserve que les deux éléments y répondent de la même manière.

Correction interne par utilisation du double-spike : cas du molybdène.

Un « spike » est un traceur isotopique. Il s'agit ici de deux isotopes du molybdène qui vont servir à doper artificiellement l'échantillon. De par la nécessité d'avoir au moins deux isotopes pour établir un rapport isotopique naturel, l'utilisation du double-spike n'est possible que si un élément possède au moins quatre isotopes. Cette méthode est très régulièrement utilisée dans le cadre des mesures isotopiques en molybdène (*e.g.* Siebert et al., 2001; Reitz et al., 2007; Goldberg et al., 2009; Greber et al., 2011; Xu et al., 2012), et ce d'autant plus que les purifications sur résines échangeuses d'ions peuvent être à l'origine d'un fractionnement non-corrigeable par la méthode du SSB (Pietruszka and Reznik, 2008). Le double-spike repose sur le principe que quels-que-soient les processus de fractionnement en masse subis par l'échantillon, les isotopes « spikés » réagiront exactement de la même façon que tous les isotopes « non-spikés ». Cette procédure possède donc l'avantage de pouvoir corriger à la fois le fractionnement induit lors de la purification chimique ainsi que celui induit par l'instrument. Pour cette raison, on privilégie la pureté de l'échantillon plutôt que le rendement (qui est quand même gardé au-dessus de 90%).

La figure 34 décrit schématiquement le principe de calcul permettant de retrouver la composition réelle d'un échantillon. On mesure plusieurs fois au préalable les compositions isotopiques du spike et d'un standard (échantillon référence), constituants. Les rapports isotopiques mesurés par la suite sur le spectromètre sont ceux d'un mélange « échantillon + spike ». Comme toutes les mesures isotopiques, ce mélange est associé à une loi de fractionnement de masse, et la mesure ne donne pas sa composition vraie. Le spike associé à la droite de fractionnement de ce mélange définit une surface comprenant toutes les compositions isotopiques possibles du mélange (Fig. 34). En parallèle, la courbe de

fractionnement de masse de l'échantillon comprend le standard ainsi que la composition réelle de l'échantillon. L'intersection entre cette courbe et la surface définie précédemment dévoile la composition isotopique réelle de l'échantillon (Albarede and Beard, 2004).

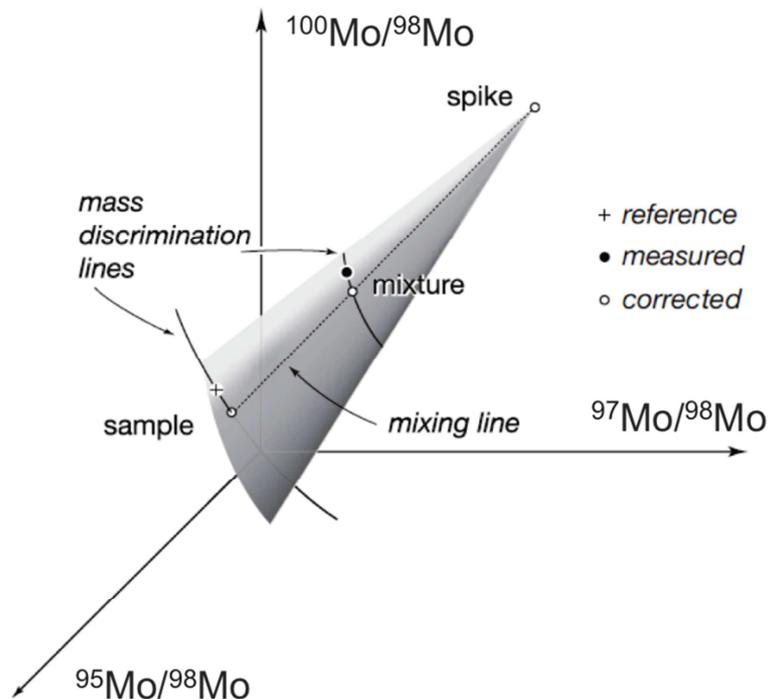


Figure 34 : Représentation géométrique de la méthode du double-spike appliquée aux isotopes du molybdène. Chacune des courbes de fractionnement de masse est liée à un coefficient de fractionnement différent. Le plan en gris correspond au plan formé entre la courbe de fractionnement du mélange et le spike. L'intersection des deux surfaces formées entre les deux courbes et le spike correspond à la droite de mélange (compositions isotopiques réelles) entre le spike et l'échantillon (trait pointillé). D'après Albarede and Beard, 2004.

Le choix des spikes s'est porté sur le ^{97}Mo et le ^{100}Mo , d'une part parce que ces isotopes font partie des moins abondants parmi ceux du molybdène, et d'autre part parce que seul le ^{100}Ru , très peu présent dans la majorité des roches, peut interférer avec ces éléments. La proportion $^{97}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$ dans le double-spike, ainsi que la proportion double-spike/échantillon ont été définies à partir d'une étude menée par Rudge et al. (2009). Le double-spike utilisé contient 42,57% de ^{97}Mo et 57,43% de ^{100}Mo , et on utilise 58,18% de double-spike et 41,82% d'échantillon pour le mélange. Les spikes de ^{97}Mo et ^{100}Mo utilisés proviennent de Oak Ridge National Laboratories, et sont fournis sous forme d'oxydes. Pour

chacun des spikes, une solution-mère d' HNO_3 0,5N avec traces d'HF contenant environ 25 mg/L de molybdène a été réalisée. Le double-spike produit à partir de ces solutions a une concentration de 5 mg/L, et est également conservé en HNO_3 0,5N avec traces d'HF.

Le double-spike est ajouté directement dans la solution de dissolution totale de l'échantillon, avant purification sur résine échangeuse d'ions. Les quantités ajoutées ont été calculées en fonction des concentrations en molybdène des échantillons mesurées auparavant via le Q-ICPMS Agilent. Les équations utilisées pour corriger les rapports isotopiques sont décrites dans Albalat et al. (2012).

3.3.5. Comparaison des mesures effectuées en SSB et en double-spike

La correction des mesures en utilisant le double-spike est certainement la plus fiable et la plus précise qui existe (*e.g.* Siebert et al., 2001; Pietruszka and Reznik, 2008), cependant une telle méthode demande beaucoup de préparation et de précision, et n'est donc pas toujours facile à mettre en œuvre de façon routinière. Une partie de mon travail a ainsi consisté à évaluer la possibilité d'utiliser la correction par SSB, plus simple à mettre en œuvre.

3.3.5.1. Le fractionnement induit par la résine échangeuse d'ions

Les premières mesures isotopiques effectuées à partir des tests de purification du molybdène décrits précédemment, je me suis heurté à un problème particulier : malgré des rendements de 100%, et l'utilisation d'un simple standard de molybdène comme seul élément pour effectuer les tests, les $\delta^{98}\text{Mo}$ obtenus étaient fractionnés de -2 à -3‰ par rapport au standard initial. De manière inexplicée, les fractionnements étaient dépendants de la masse, reproductibles, et montraient un enrichissement significatif en molybdène « léger » dans l'échantillon par rapport au standard initial. Le protocole initialement utilisé est celui décrit dans le tableau 8, à partir d'échantillons contenant 1 μg de standard de molybdène. Les blancs

obtenus selon ce protocole (chimie effectuée sans échantillon) ont montré des teneurs inférieures à 0,001 μg de molybdène, l'hypothèse d'une contamination en molybdène par les acides utilisés ou la résine est donc écartée.

Ce fractionnement « étrange » s'est avéré dépendant de la quantité de molybdène obtenue pour un volume d'éluant donné (Tableau 20). Plus la fraction de l'échantillon est riche en molybdène, moins il fractionne, d'où l'obtention de signatures totales significativement différentes.

| | Volume d'éluant (mL) | % de Mo de l'échantillon récupéré | $\delta^{98}\text{Mo}$ de chaque fraction | $\delta^{98}\text{Mo}$ total calculé |
|---|----------------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|
| Echantillon 1 (HNO₃ 10N) | 4 | 45,27 | -1,65 | -2,16 |
| | 4 | 40,25 | -2,19 | |
| | 28 | 21,97 | -2,40 | |
| Echantillon 2 (HNO₃ 10N + tr. HF) | 4 | 68,05 | -0,84 | -1,38 |
| | 4 | 32,09 | -1,77 | |
| | 28 | 8,1 | -2,94 | |

Tableau 20. Fractionnements isotopiques de deux éluations décomposées en trois parties. Les échantillons sont identiques (1 μg de Mo standard), mais pour chacun un éluant différent a été utilisé : HNO₃ 10N pour le premier, et HNO₃ 10N avec traces d'HF pour le second. Cette différence explique la variation des pourcentages en Mo recueilli pour un même volume d'éluant.

Ce résultat montre que quelque chose est élué de la résine et provoque le fractionnement lors des mesures en molybdène, en accord avec l'étude de Pietruszka & Reznik (2008). Ce phénomène n'est pas réellement atypique et a déjà été observé pour d'autres éléments comme le zinc ou le cadmium (*e.g.* Shiel et al., 2009). Le fractionnement lié à ce matériel résiduel dépend principalement de trois facteurs : (i) le rapport Mo/matériel résiduel à l'issue de la purification ; (ii) le type et surtout la normalité de l'acide utilisé ; (iii) l'usure de la résine échangeuse d'ions (Tableau 21).

| Eluant (25 mL) | Résines neuves | | Résines usées | |
|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\delta^{98}\text{Mo}$ (blc) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (éch) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (blc) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (éch) |
| HNO ₃ 10N + traces HF | NA | -2,38 | -1,52 | -2,11 |
| HNO ₃ 6N + traces HF | -2,52 | -2,20 | -0,18 | -0,20 |
| HCl 4N + HF 2N | -2,09 | -1,80 | -0,17 | -0,23 |

| Eluant (35 mL) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (1 μg de Mo) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (10 μg de Mo) |
|---------------------------------|--|---|
| HNO ₃ 6N + traces HF | -1,80 | +0,06 |

Tableau 21. Impact de l'ancienneté de la résine, de la nature de l'éluant du Mo, et de la quantité de Mo passée sur une résine anionique (AG1-X8, 100-200 mesh) sur le fractionnement isotopique du molybdène. Sauf spécification, le protocole utilisé s'apparente à celui du tableau 8 et est appliqué à des échantillons standards contenant 1 μg de Mo. Ce tableau compare les blancs (blc), où le Mo a été ajouté dans la fraction du blanc à la fin du protocole de purification, et les échantillons passés normalement sur la résine. Ces valeurs sont très similaires et attestent d'un fractionnement du Mo à la simple présence de composés résineux.

Si l'usure des résines s'avère être un facteur améliorant la précision des mesures isotopiques, cela reste un paramètre peu contraint. L'usure varie selon le volume et la nature des acides utilisés, il est extrêmement difficile de garder une série entière de colonnes échangeuses d'ions dans un même état. Chaque colonne aurait alors un « pouvoir fractionnant » différent, ce qui exclut l'utilisation de plusieurs colonnes pour analyser une série d'échantillons. Qui plus est, cette usure peut affecter le degré de séparation des éléments. Il n'est donc pas conseillé d'user la résine intentionnellement dans le but d'obtenir de meilleures mesures isotopiques, mais plutôt de tâcher d'éliminer cette matrice résiduelle dans la fraction purifiée.

3.3.5.2. Tentatives d'annihilation des composés liés au fractionnement

Les échantillons de Sirius Passet les plus faiblement concentrés en molybdène en contiennent environ 0,2 ppm. Pour des quantités maximales de 0,5g pour les purifications, cela équivaut à environ 0,1 μg de molybdène. Pour persévérer avec l'utilisation du SSB, il était nécessaire d'éliminer ce fractionnement lié à la résine, et donc de se débarrasser des résidus résineux dans l'échantillon après purification sur colonne. En se basant sur la nature organique de la résine, j'ai effectué plusieurs tests afin d'oxyder ou d'extraire cette matière :

- une attaque en HNO₃ concentré + HClO₄ concentré (1/2) à 170°C, 24H
- une extraction à l'acétate d'iso-amyle, selon le procédé décrit dans la partie 2.2.2., de manière à dissoudre la fraction résineuse dans le solvant
- l'utilisation d'une résine pré-filtrante Eichrom. Les échantillons sont repris dans 1 mL d'HNO₃ 0,5N avec traces d'HF, chargés sur un lit résineux de 0,5 mL (petites colonnes de 1 mL), puis élués avec 2 mL du même acide
- un passage de 20 minutes dans un four à micro-ondes à 180°C. Les échantillons sont repris dans de l'HNO₃ concentré avec une goutte d'HF concentré, puis placés dans des bombes avant d'être mis au four

Les résultats présentés dans le tableau 22 montrent une efficacité similaire vis-à-vis de la réduction du fractionnement pour l'attaque en HNO₃/HClO₄, l'extraction à l'acétate d'iso-amyle, la filtration par résine Eichrom. Le four à micro-ondes s'est révélé très inefficace.

| | $\delta^{98}\text{Mo}$ 0,1 μg de Mo | $\delta^{98}\text{Mo}$ 1 μg de Mo | $\delta^{98}\text{Mo}$ 10 μg de Mo |
|--------------------------------------|---|---|--|
| HNO ₃ + HClO ₄ | -1,59 | -0,20 | +0,02 |
| Acétate d'iso-amyle | -1,67 | -0,23 | +0,02 |
| Eichrom | -1,45 | -0,21 | +0,02 |
| Micro-ondes | -1,99 | -1,73 | -0,60 |

Tableau 22. Influence des différents traitements, appliqués à des mélanges de molybdène et de résidus organiques, sur le fractionnement isotopique. Chaque solution a un rapport Mo/résidu de résine identique.

En conséquence, la quantité de molybdène minimale nécessaire pour pouvoir utiliser la méthode du SSB sans trop de risques en utilisant ces protocoles est fixée à 1 μg , ce qui est relativement peu comparé aux problèmes rencontrés par Pietruszka & Reznik (2008) avec 3 μg .

3.3.5.3. Les mesures en SSB effectuées sur les échantillons de Sirius Passet

Les échantillons du Lagerstätte de Sirius Passet sont peu concentrés en molybdène, ce qui complique les mesures isotopiques. La procédure de purification utilisée pour faire des mesures en SSB est la suivante :

- une extraction à l'acétate d'iso-amyle pour isoler principalement le fer et le molybdène du reste de la matrice
- une extraction sur résine anionique (Tableau 12)
- une nouvelle extraction à l'acétate d'iso-amyle afin d'éliminer la majorité des résidus de résine

Une comparaison des résultats obtenus en SSB et en double-spike est présentée dans le Tableau 23.

| Echantillon | [Mo] en ppm | $\delta^{98}\text{Mo}$ (SSB) | $\delta^{98}\text{Mo}$ (Double-spike) |
|-------------|-------------|---------------------------------|--|
| 0.0 | 0,16 | -0,54 | -0,61 |
| 0.9 | 0,13 | -0,73 | -0,67 |
| 1.0 | 0,30 | +0,11 | +0,32 |
| 1.6 | 0,35 | -0,42 | +0,50 |
| 2.0 | 2,05 | +0,65 | +0,69 |
| 2.7 | 0,31 | -0,24 | -0,19 |
| 3.3 | 0,19 | -0,71 | -0,67 |
| 4.0 | 0,38 | +0,58 | +0,88 |
| 5.3 | 1,03 | +1,14 | +1,34 |
| 7.6 | 0,16 | -1,79 | -0,77 |
| 8.5 | 0,13 | -0,65 | -0,43 |
| Buen | 0,15 | -1,62 | -1,19 |

Tableau 23. Comparaison des mesures effectuées en Sample-Standard-Bracketing (SSB) et en double-spike. Les échantillons en orange sont ceux dont l'écart entre la mesure en SSB et celle en double-spike est supérieur à 0,3.

Les trois-quarts des mesures montrent des résultats corrects en SSB. Cependant les forts écarts qui peuvent survenir entre les deux méthodes nous ont poussé à utiliser

préférentiellement le double-spike pour établir le profil isotopique en molybdène du Lagerstätte de Sirius Passet.

3.3.5.4. Discussion

On peut noter plusieurs choses quant à la nature de ce résidu de résine. Pour commencer il se trouve probablement sous deux formes : une que l'on arrive à éliminer, en utilisant une attaque acide très oxydante par exemple, et une qui est dissoute, passant au travers de la résine filtrante Eichrom et toujours fixée au molybdène même lorsqu'il est extrait via l'acétate d'iso-amyle. Les blancs excluent la possibilité de contaminations en molybdène par la résine. De plus, un ICPMS ThermoFinnigan Element2 a été utilisé afin d'identifier de potentielles molécules isobares par spectrométrie de haute résolution, et aucune espèce autre que le molybdène ne semble être présente (Fig.35).

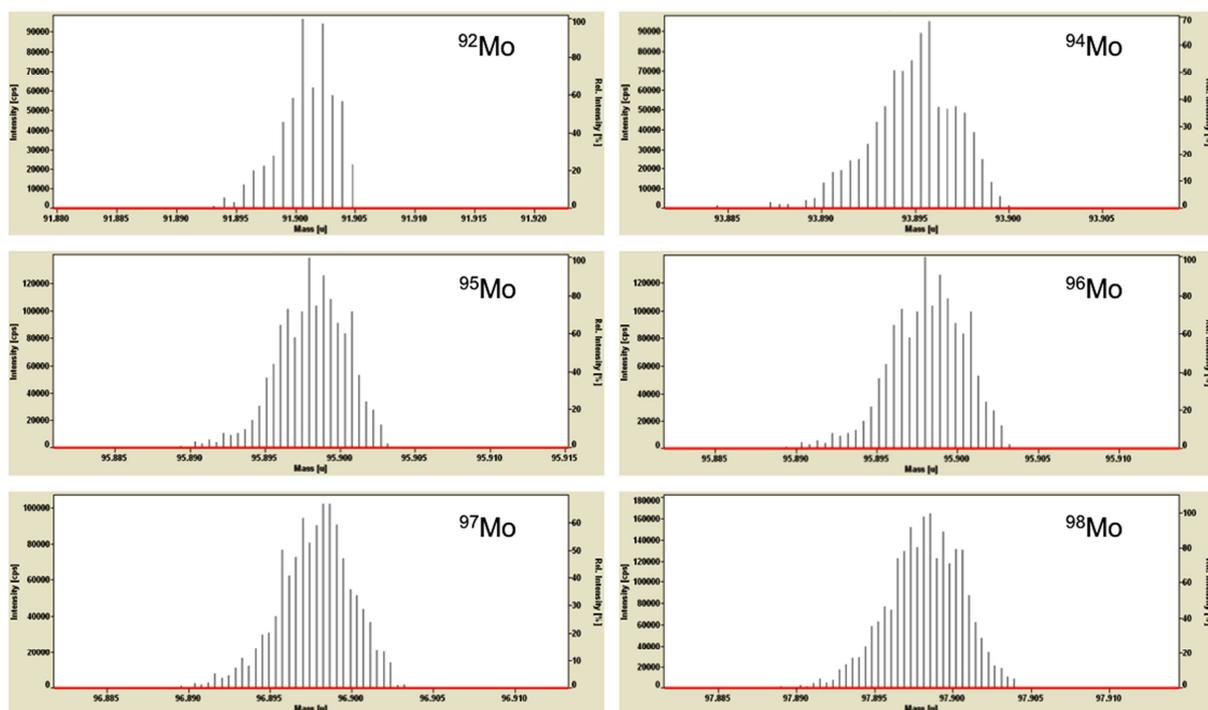


Figure 35 : Spectres de haute résolution de six isotopes du molybdène réalisés sur l'Element 2 (ThermoFinnigan). Les solutions analysées sont des standards mélangés aux résidus de résine anionique.

La double nature du matériel résiduel est identifiable à travers les graphs d'intensité en fonction du fractionnement (Fig. 36). Le résidu organique éliminable joue un rôle d'inhibiteur de l'ionisation, tandis que la fraction dissoute semble augmenter l'ionisation, ou tout du moins améliorer la transmission des ions légers. Dans les deux cas les isotopes légers sont privilégiés.

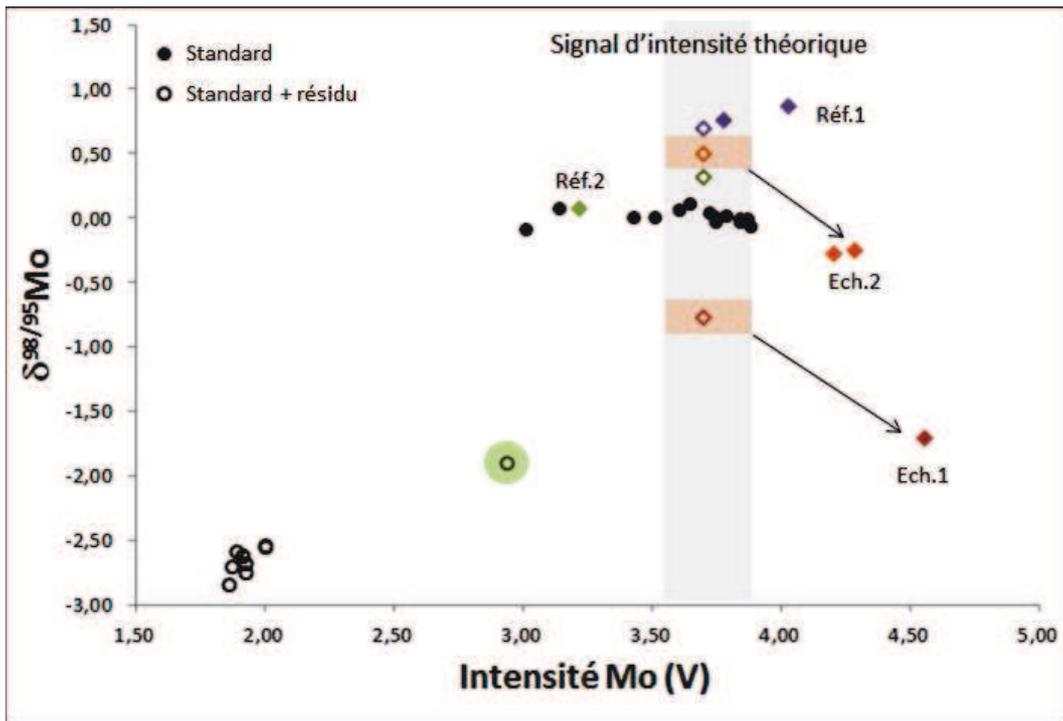


Figure 36 : Graphique du $\delta^{98}\text{Mo}$ en fonction de l'intensité du signal du molybdène obtenue lors d'une session de mesures en SSB. Les losanges pleins correspondent à quatre échantillons différents : deux références, déjà mesurées en SSB avant cette session et dont les compositions ne s'éloignent pas beaucoup de celles mesurées en double-spike ; deux échantillons, purifiés sur résine anionique puis par extraction au solvant, dont les compositions mesurées en SSB restent éloignées de celles mesurées en double-spike. Les losanges vides correspondent aux compositions mesurées en double-spike lors d'une autre session et sont placés en fonction du signal théoriquement atteint pour la concentration en Mo donnée (~100 ppb). Le signal pour les standards avec résidu est pratiquement réduit de moitié. Le cercle vert entoure un standard avec deux fois moins de résidu. Les deux échantillons, libérés d'une partie du résidu organique, montrent un gain de signal de 10 à 20% par rapport aux standards mesurés.

Tous les ions passant le cap du « skimmer cone » sont quantitativement transmis jusqu'aux cages de Faraday, les agents responsables du fractionnement se situent donc en amont, au niveau de l'aspiration ou de l'ionisation dans le plasma. Le molybdène est très sensible aux matériaux organiques (e.g. Tribovillard et al., 2004; Siebert et al., 2006; Zhou et

al., 2007), aussi n'est-il pas improbable qu'il se trouve en partie fixé à la fraction de résine dissoute dans l'échantillon. Considérant qu'une partie de ce résidu semble filtrable (résine Eichrom), l'une des causes de l'inhibition du signal pourrait être la rétention d'une partie du molybdène sur la membrane du DSN. Une autre cause possible serait l'augmentation de la viscosité de l'échantillon avec la concentration en résidu, défavorisant le processus de nébulisation, et augmentant la quantité de « déchets » produits dans la chambre de nébulisation (*e.g.* Agatemor and Beauchemin, 2011). En effet, il est très souvent constaté en pratique que moins un échantillon est dilué, plus il semble adhérer aux parois du bécher. Une autre piste à explorer, notamment pour la fraction résiduelle améliorant la transmission, est le potentiel d'ionisation dans le plasma. D'ordinaire, les éléments légers sont ionisés en premier et ont plus tendance à dévier de l'axe du plasma par rapport aux éléments lourds (*e.g.* Barling and Weis, 2012). Les diverses associations élémentaires peuvent affecter le potentiel d'ionisation d'un élément, et donc l'ioniser différemment par rapport à la solution standard utilisée. En outre, l'ionisation dans le plasma est supposée se faire principalement par impacts électroniques (Blades and Horlick, 1981). Théoriquement le nuage électronique est moins dense dans l'axe du plasma, l'augmentation de l'intensité d'un signal serait ainsi issue d'une augmentation locale de ce nuage électronique. Ces augmentations de densité sont induites par la présence d'éléments facilement ionisables (Hanselman et al., 1994). En conséquence l'ionisation des éléments matriciels peuvent influencer la densité du nuage, et donc faciliter ou non l'ionisation de l'élément d'intérêt.

Ces considérations restent néanmoins très théoriques, de multiples facteurs peuvent avoir une incidence sur le fractionnement instrumental (Agatemor and Beauchemin, 2011; Barling and Weis, 2012). Plus de tests sont nécessaires afin de pouvoir déterminer précisément de quelle manière cette résine résiduelle influe sur les mesures en SSB.

3.4. EA-IR-MS : analyses isotopiques du soufre et du carbone

L'EA-IRMS est un appareil composé d'un analyseur élémentaire couplé à un spectromètre de masse à ratio isotopique. L'analyseur élémentaire (EA) permet de séparer sous forme gazeuse le soufre (SO_2), l'azote (N_2) et le carbone (CO_2) issus des échantillons suite à une combustion, une réduction puis à un passage dans une colonne de chromatographie gazeuse (système « purge-and-trap »), entraînés dans un flux d'hélium (gaz inerte). Le spectromètre de masse à ratio isotopique (IRMS) est un instrument destiné à séparer les ions et les molécules chargées d'un échantillon selon leur masse. Les gaz séparés sortent de l'analyseur élémentaire, entrent dans le spectromètre de masse où les isotopes sont ionisés puis séparés dans un champ magnétique. Les gaz sont libérés puis analysés tour-à-tour selon une séquence particulière (Fig.37). La calibration du système se fait en utilisant des standards dont on connaît la composition isotopique.

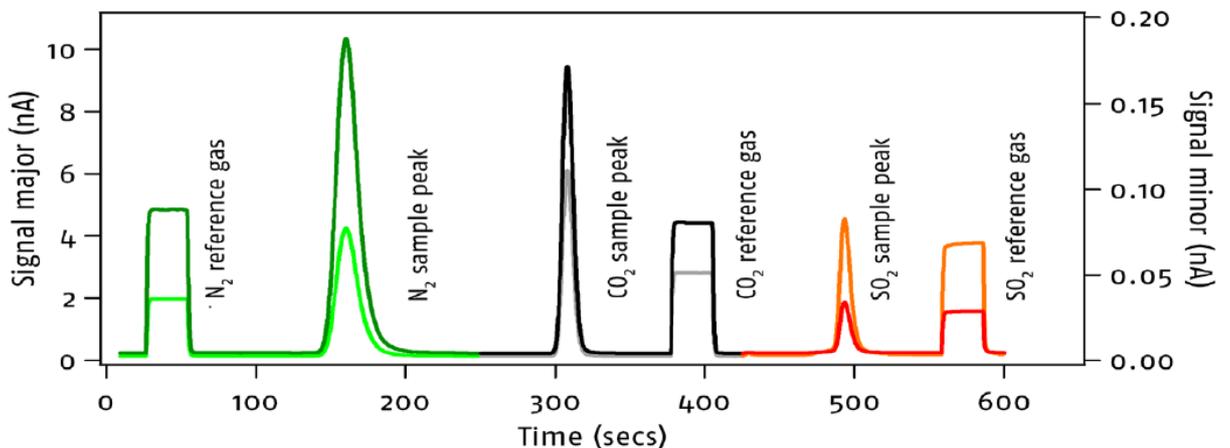


Figure 37 : Séquence de mesures isotopiques successives en azote, carbone et soufre d'un EA-IR-MS.

10 à 50 mg d'échantillons rocheux sont conditionnés dans de petites capsules d'étain après avoir été broyés au mortier d'agate. Ces capsules sont ensuite brûlées et pyrolysées à 1100°C en utilisant un analyseur élémentaire Vario PYRO Cube couplé à un IR-MS Prism II. La calibration du soufre est réalisée à partir de trois standards internes au laboratoire (IAEA-S1, Ag₂S ; IAEA-S2, Ag₂S ; Prolabo, BaSO₄), pré-calibrés au standard Canyon Diablo

Troilite (CDT). Les compositions isotopiques du carbone sont données directement en fonction du standard Pee Dee Belemnite (PDB).

Bibliographie

- Agatemor, C. and D. Beauchemin (2011). "Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review." *Analytica Chimica Acta* **706**(1): 66-83.
- Albalat, E., P. Telouk and F. Albarède (2012). "Er and Yb isotope fractionation in planetary materials." *Earth and Planetary Science Letters* **355–356**(0): 39-50.
- Albarede, F. and B. Beard (2004). "Analytical methods for non-traditional isotopes." *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes* **55**: 113-152.
- Barling, J., G. L. Arnold and A. D. Anbar (2001). "Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum." *Earth and Planetary Science Letters* **193**(3-4): 447-457.
- Barling, J. and D. Weis (2012). "An isotopic perspective on mass bias and matrix effects in multi-collector inductively-coupled-plasma mass spectrometry." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**(4): 653-662.
- Berner, R. A. (1970). "Sedimentary Pyrite Formation." *American Journal of Science* **268**(1): 1-&.
- Blades, M. W. and G. Horlick (1981). "The Vertical Spatial Characteristics of Analyte Emission in the Inductively Coupled Plasma." *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **36**(9): 861-880.
- Boutamine, S., Z. Hank, M. Meklati and O. Benalibaitich (1994). "Alpha-Benzoinomixte - Extracting Agent for Uranium(Vi), Tungsten(Vi), Molybdenum(Vi) and Some Transition-Metals of the Iron Family." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Articles* **185**(2): 347-353.
- Brinton, P. H. M. P. and A. E. Stoppel (1924). "Studies on the ignition of precipitates II The conversion of molybdenum sulfide to oxide and the volatility of molybdenum trioxide." *Journal of the American Chemical Society* **46**: 2454-2457.
- Clifford, R. H., H. Tan, H. Liu, A. Montaser, F. Zarrin and P. Keady (1993). "Submicron Particle-Size Measurements with Electromobility Techniques: Comparison of Aerosol from Thermospray, Ultrasonic, Pneumatic, and Frit-Type Nebulizers." *Spectrochim. Acta* **48B**: 1221-1235.
- Dauphas, N., L. Reisberg and B. Marty (2001). "Solvent extraction, ion chromatography, and mass spectrometry of molybdenum isotopes." *Analytical Chemistry* **73**(11): 2613-2616.
- Faris, J. P. and R. F. Buchanan (1964). "Anion Exchange Characteristics of Elements in Nitric Acid Medium." *Analytical Chemistry* **36**(6): 1157-&.
- Goldberg, T., C. Archer, D. Vance and S. W. Poulton (2009). "Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**(21): 6502-6516.
- Greber, N. D., B. A. Hofmann, A. R. Voegelin, I. M. Villa and T. F. Nagler (2011). "Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-T hydrothermal systems from the Swiss Alps." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **75**(21): 6600-6609.
- Hanselman, D. S., N. N. Sesi, M. Huang and G. M. Hieftje (1994). "The Effect of Sample Matrix on Electron-Density, Electron-Temperature and Gas Temperature in the Argon Inductively-Coupled Plasma Examined by Thomson and Rayleigh-Scattering." *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* **49**(5): 495-526.
- Kawabuchi, K. and R. Kuroda (1969). "A combined ion-exchange spectrophotometric method for the determination of molybdenum and tungsten in sea water." *Anal. Chim. Acta* **46**(1): 23-30.
- Kendall, B., R. A. Creaser, G. W. Gordon and A. D. Anbar (2009). "Re-Os and Mo isotope systematics of black shales from the Middle Proterozoic Velkerri and Wollgorang Formations, McArthur Basin, northern Australia." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **73**(9): 2534-2558.
- Korkish, J. (1989). *Handbook of ion-exchange resins : their application to inorganic analytical chemistry*, CRC Press.
- Kraus, K. A. and B. Nelson (1958). "Metal separations by anion exchange." *ASTM Spec. Tech. Pub.*
- Leventhal, J. and C. Taylor (1990). "Comparison of methods to determine degree of pyritization." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **54**(9): 2621-2625.
- Malinovsky, D., I. Rodushkin, D. C. Baxter, J. Ingri and B. Ohlander (2005). "Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS." *International Journal of Mass Spectrometry* **245**(1-3): 94-107.

- Maréchal, C. N., P. Telouk and F. Albarède (1999). "Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry." *Chemical Geology* **156**(1-4): 251-273.
- Marsh, S. F. (1967). "Improved Solvent Extraction Separation of Molybdenum from Nuclear Fuels for Isotope Dilution Mass Spectrometric Analysis." *Analytical Chemistry* **39**(6): 696-&.
- Montaser, A., H. Tan, I. Ishii, S. Nam and M. Cai (1991). "Argon Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry with Thermospray, Ultrasonic, and Pneumatic Nebulization." *Anal. Chem.* **63**: 2660-2665.
- Moynier, F., F. Albarède and G. Herzog (2006). "Isotopic fractionation of Zn, Cu and Fe in lunar materials." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**: 6103-6117.
- Nelidow, I. and R. M. Diamond (1955). "The Solvent Extraction Behavior of Inorganic Compounds - Molybdenum(Vi)." *Journal of Physical Chemistry* **59**(8): 710-718.
- Pietruszka, A. J. and A. D. Reznik (2008). "Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum." *International Journal of Mass Spectrometry* **270**(1-2): 23-30.
- Pietruszka, A. J., R. J. Walker and P. A. Candela (2006). "Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects." *Chemical Geology* **225**(1-2): 121-136.
- Pons, M. L., G. Quitte, T. Fujii, M. T. Rosing, B. Reynard, F. Moynier, C. Douchet and F. Albarede (2011). "Early Archean serpentine mud volcanoes at Isua, Greenland, as a niche for early life." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108**(43): 17639-17643.
- Raiswell, R., D. E. Canfield and R. A. Berner (1994). "A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation." *Chemical Geology* **111**(1-4): 101-110.
- Reitz, A., M. Wille, T. F. Nagler and G. J. de Lange (2007). "Atypical Mo isotope signatures in eastern Mediterranean sediments." *Chemical Geology* **245**(1-2): 1-8.
- Riley, J. P. and D. Taylor (1968). "The use of chelating ion exchange in the determination of molybdenum and vanadium in sea water." *Anal. Chim. Acta* **41**: 173-175.
- Rudge, J. F., B. C. Reynolds and B. Bourdon (2009). "The double spike toolbox." *Chemical Geology* **265**(3-4): 420-431.
- Scheiderich, K., A. L. Zerkle, G. R. Helz, J. Farquhar and R. J. Walker (2010). "Molybdenum isotope, multiple sulfur isotope, and redox-sensitive element behavior in early Pleistocene Mediterranean sapropels." *Chemical Geology* **279**(3-4): 134-144.
- Shiel, A. E., J. Barling, K. J. Orians and D. Weis (2009). "Matrix effects on the multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometric analysis of high-precision cadmium and zinc isotope ratios." *Analytica Chimica Acta* **633**(1): 29-37.
- Siebert, C., J. McManus, A. Bice, R. Poulson and W. M. Berelson (2006). "Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments." *Earth and Planetary Science Letters* **241**(3-4): 723-733.
- Siebert, C., T. F. Nagler and J. D. Kramers (2001). "Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry." *Geochemistry Geophysics Geosystems* **2**: art. no.-2000GC000124.
- Tribovillard, N., A. Riboulleau, T. Lyons and F. O. Baudin (2004). "Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales." *Chemical Geology* **213**(4): 385-401.
- Turnlund, J. R., W. R. Keyes and G. L. Peiffer (1993). "Isotope ratios of molybdenum determined by thermal ionization mass spectrometry for stable isotope studies of molybdenum metabolism in humans." *Anal. Chem.* **65**: 1717-1722.
- Wille, M., J. D. Kramers, T. F. Nagler, N. J. Beukes, S. Schroder, T. Meisel, J. P. Lacassie and A. R. Voegelin (2007). "Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales." *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **71**(10): 2417-2435.
- Xu, L. G., B. Lehmann, J. W. Mao, T. F. Nagler, N. Neubert, M. E. Bottcher and P. Escher (2012). "Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment." *Chemical Geology* **318**: 45-59.

- Yatirajam V. and L. R. Kakkar (1971). "Separation of Rhenium from Molybdenum and Other Heavy Metals by Solvent Extraction." Mikrochimica Acta(3): 479-&.
- Yatirajam V. and L. R. Kakkar (1971). "Separation of Rhenium from Molybdenum by Extraction of Phosphomolybdate with Isoamyl Acetate." Analytica Chimica Acta **54**(1): 152-&.
- Zhou, L., J. Huang, C. Archer and C. Hawkesworth (2007). "Molybdenum isotope composition from Yangtze block continental margin and its indication to organic burial rate." Frontiers of Earth Science in China **1**(4): 417-424.

Chapitre 3 : Etude du Lagerstätte de Sirius Passet

1. Introduction

La fossilisation est un processus particulier où la structure ou les traces d'un organisme vivant sont conservées dans une roche sédimentaire. Ce phénomène, récurrent au cours des temps géologiques, implique un environnement aux conditions physiques et chimiques spécifiques (*e.g.* Seilacher et al., 1985; Allison, 1986; Zhu et al., 2005). La transition Précambrien-Cambrien (~ 542 Ma) est marquée par l'apparition des fossiles d'animaux possédant une coquille rigide, suivie par une explosion du nombre de gisements fossilifères, abritant de nombreuses espèces non vues jusqu'à lors, un peu partout à travers le monde (*e.g.* Allison and Briggs, 1993; Zhu et al., 2006). Cette période, comprise approximativement entre 530 et 520 Ma, est communément appelée l'Explosion Cambrienne. Parmi ces gisements Cambriens, nombreux sont ceux où le processus de fossilisation s'est avéré exceptionnellement efficace, présentant ainsi une concentration importante de fossiles extrêmement bien conservés (*e.g.* Shu et al., 1999; Steiner et al., 2005; Babcock and Peel, 2007; Stein et al., 2010). Ces gisements sont appelés **Lagerstätten** (Seilacher et al., 1985). Les particularités principales de ces dépôts sont la finesse des particules sédimentaires, la présence de fossiles de parties molles d'organismes sous forme de films carbonés dérivés de restes organiques primaires (Gaines et al., 2008), et l'accumulation importante de fossiles sur un horizon relativement restreint, situé le plus souvent à la base d'une strate géologique (Lin et al., 2010; McKirdy et al., 2011; Peel and Ineson, 2011). En outre, Alison & Briggs (1993) ont mis en évidence une sur-représentation des Lagerstätten durant les périodes Jurassiques et Cambriennes. La préservation sous forme de films carbonés se distingue nettement de la préservation de type « Ediacara », où les fossiles se présentent sous la forme de moules générés par des biofilms microbiens. La préservation de type Ediacara disparaît dès le début

du Cambrien (Gehling, 1999; Butterfield, 2003). Cette transition brutale du type de conservation, associée à l'explosion de la diversité animale concentrée sur une courte période géologique est à l'origine de l'intérêt porté quant à la formation des Lagerstätten.

Parmi les plus grands Lagerstätten Cambriens (Sirius Passet, Burgess, Chengjiang, Emu Bay...), beaucoup semblent partager un environnement de dépôt similaire. La plupart d'entre eux sont notamment assimilés à des dépôts marins localisés à proximité de ruptures de pentes importantes comme la bordure de plateformes carbonatées (Powell et al., 2003; Peel and Ineson, 2011) ou une marge tectonique active (Rees, 1986; Gehling et al., 2011). Ces configurations environnementales favorisent des taux de sédimentation élevés. Par ailleurs, il s'avère que l'enfouissement rapide d'un corps organique dans un sédiment à grains fins peut-être un facteur-clé du processus de fossilisation (Canfield et al., 1993; Brand et al., 2004). De hauts taux de sédimentation sont ainsi couramment suggérés dans le processus de formation des Lagerstätten (*e.g.* Nedin, 1991; Steiner et al., 2005; Babcock and Peel, 2007; Gehling et al., 2011; McKirdy et al., 2011). Par exemple, en se basant sur les observations sédimentologiques et le modèle de Tyson (2001), McKirdy et al. (2011) relie la faible teneur en carbone organique du Lagerstätte de Emu Bay à un taux de sédimentation supérieur à 5 cm/ky. Pour expliquer de si hautes valeurs, la plupart des scientifiques suggèrent la présence de courants de turbidité (*e.g.* Petrovich, 2001; McKirdy et al., 2011) ou d'événements de tempêtes (Ludvigsen, 1989). Cependant, comme l'ont souligné Allison et al. (1995), ce type de gisement fossilifère ne contient pas systématiquement des fossiles de corps mous. Un paramètre supplémentaire entre donc obligatoirement en jeu.

Au-delà du taux de sédimentation, la préservation de la structure des corps organiques est intimement liée à l'activité bactérienne (*e.g.* Petrovich, 2001; Gaines et al., 2005; Cai et al., 2012; Gaines et al., 2012). Pour qu'il y ait préservation, soit le corps est décomposé puis reminéralisé sous forme d'oxydes, de phosphates, de carbonates ou de sulfures, suite à

l'activité bactérienne (*e.g.* Briggs and Wilby, 1996; Konhauser, 1997; Butterfield, 2003; Gabbott et al., 2004) ; soit la dégradation bactérienne est inhibée (Petrovich, 2001; Gaines et al., 2012). Le premier cas est une forme relativement courante du processus de fossilisation et nécessite des grains très fins afin de bien préserver la forme du fossile. Le second cas est le plus à même d'expliquer la présence de fossiles comprenant un film carboné. Quelques études émettent l'hypothèse de l'influence de la minéralogie (Butterfield, 1995) ou de l'adsorption du fer sur les parties chitineuses (Petrovich, 2001) inhibant ainsi l'activité enzymatique bactérienne. Quelques autres encore invoquent les conditions rédox, inévitablement liées à l'activité bactérienne, à partir d'études géochimiques (*e.g.* McKirdy et al., 2011) ou paléontologiques (*e.g.* Gaines and Droser, 2003). Ces dernières insistent sur la faible pression en oxygène existante au niveau de l'interface eau/sédiment. Deux hypothèses majeures sont discutées à ce sujet : (i) la teneur en oxygène fluctue suffisamment au niveau de l'interface pour favoriser la conservation des organismes par anoxie (*e.g.* Allison and Brett, 1995; Gaines and Droser, 2010) ; (ii) une limite très ténue est maintenue entre le sédiment anoxique et l'eau plus oxygénée à la surface de celui-ci, sous l'action de tapis cyanobactériens protégeant les organismes durant leur enfouissement (*e.g.* Hall et al., 2011; McKirdy et al., 2011). Plus récemment, Gaines & Droser (2012) proposent de faibles concentrations en sulfates marins, inhibant l'activité sulfato-réductrice, très active dans la dégradation des matières organiques.

Au cours de mon travail de thèse, je me suis intéressé au Lagerstätte de Sirius Passet, daté du Cambrien Moyen, et situé dans la partie nord du Groënland.

2. Description des échantillons analysés

2.1. Description macroscopique.

Les roches fossilifères de Sirius Passet se présentent sous la forme de mudstones laminés, de couleur gris sombre à noir, se délitant relativement facilement sous forme de plaques (Fig.38).

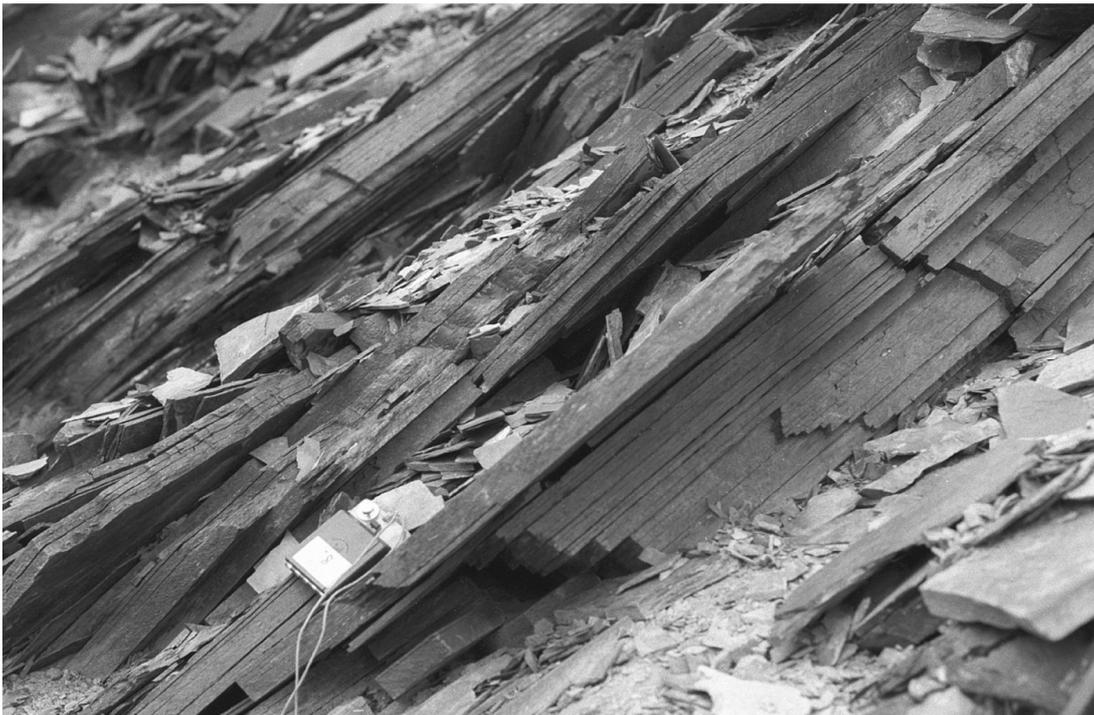


Figure 38. Photographie des mudstones fossilifères de Sirius Passet. Tiré de Ineson and Peel, 2011.

Les échantillons étudiés se divisent en deux catégories : (i) des morceaux plutôt massifs, difficiles à casser ; (ii) des feuillets, ou plaques, suffisamment fins pour être cassés facilement (Fig.39). Les seuls grains visibles à l'œil nu sont disséminés un peu partout dans la matrice, ont une taille inférieure à 0,1 mm et réfléchissent la lumière.

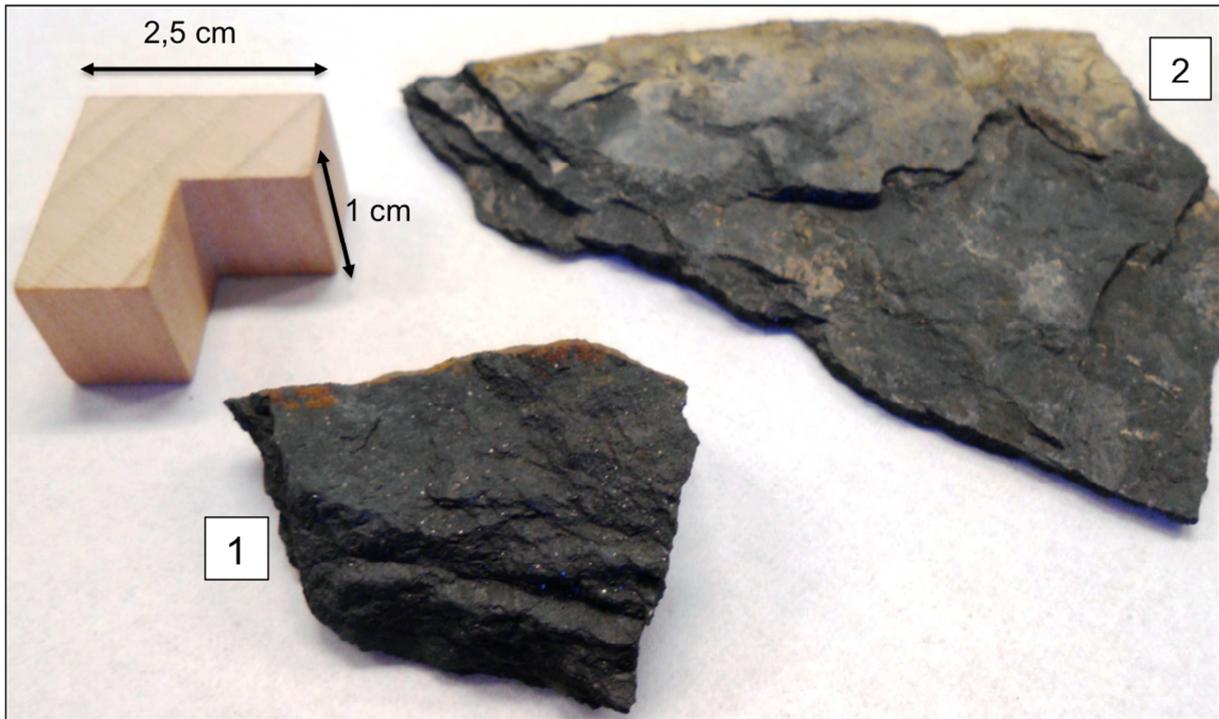


Figure 39. Photographie de deux échantillons de la série fossilifère de Sirius Passet. 1) un échantillon « massif » d'environ 1 cm de hauteur ; 2) une plaque composée de feuillets dont l'épaisseur varie entre 0,1 et 0,5 cm.

2.2. Description microscopique.

Au premier abord, certaines des lames ne présentent aucune structure particulière, tout au plus des amas sombres, étirés dans le plan de schistosité, tandis que d'autres montrent plus clairement une alternance de niveaux clairs et de niveaux sombres, de tailles millimétriques (cf. figure 8 du manuscrit présenté en partie 3.).

Les principales phases identifiées au microscope sont :

- le **Quartz**, grains translucides mêlés aux grains les plus fins (<0,05 mm), semble soit être disséminé un peu partout, soit concentré dans les horizons les plus clairs observés précédemment. Cette phase a ici la particularité de contenir systématiquement des inclusions de minéraux verts, souvent bien cristallisés, très probablement des chlorites (Fig.40A).

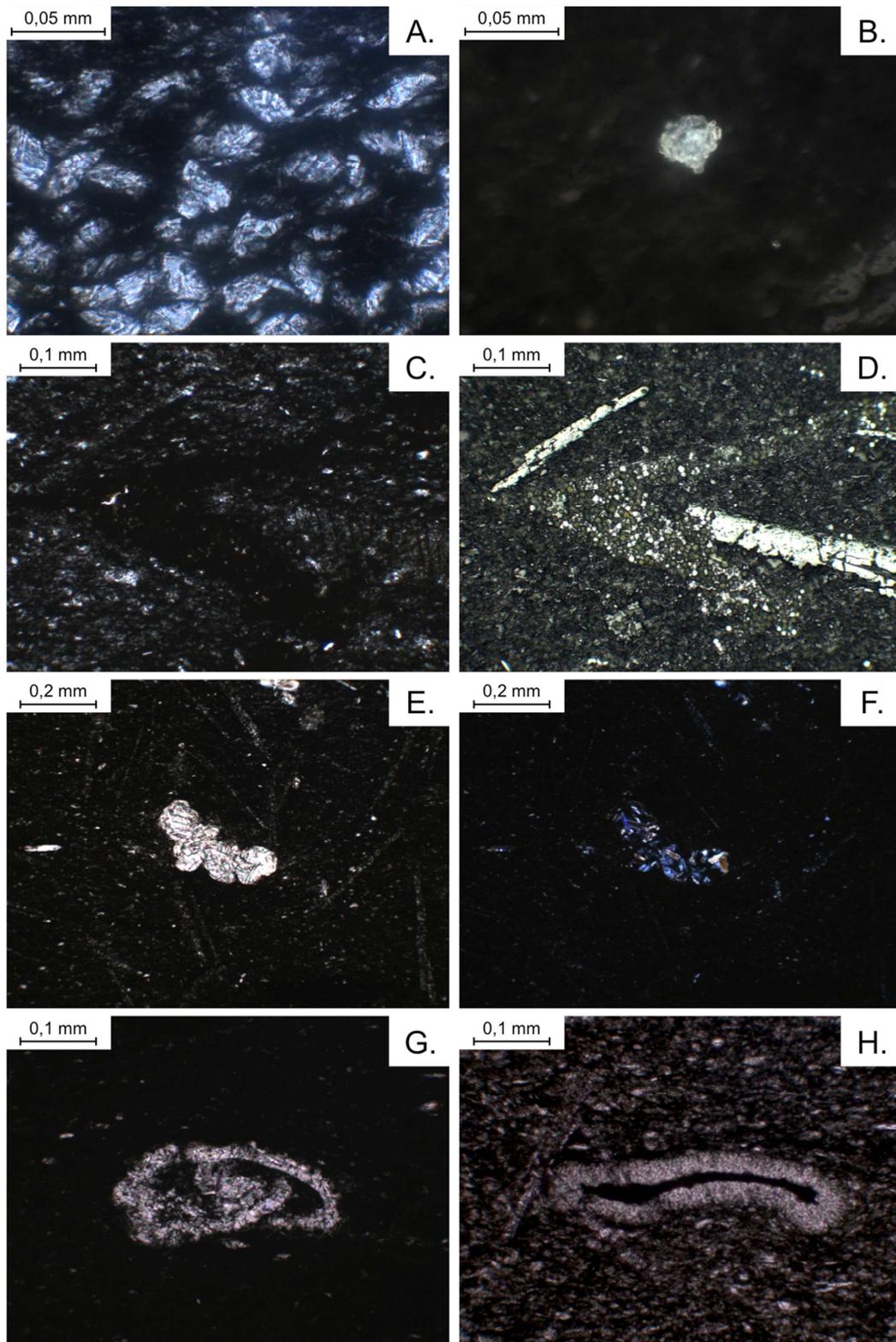


Figure 40. Microphotographies de lames minces des échantillons de Sirius Passet. (A) Grains de quartz avec de multiples inclusions de minéraux de type chlorite. Lumière naturelle. (B) Minéral d'aspect framboïde, très réfléchissant, très probablement de la pyrite. Lumière réfléchie. (C) et (D) Sphères de matière organique observées respectivement en lumière naturelle et en lumière réfléchie. (E) et (F) Amas globulaire de minéraux (quartz, chlorite, muscovite) observé respectivement en lumière naturelle et en lumière polarisée analysée. (G) et (H) Micro-fossiles observés en lumière naturelle. Sur la 1^{ère} image, on distingue très bien ce qui pourrait être les loges d'un foraminifère.

- une phase **Illite-Smectite** sous la forme de multiples paillettes d'environ 0,005 mm. On les retrouve principalement dans les interstices des minéraux plus gros. Leur très petite taille rend toute identification certaine impossible.
- la **Muscovite** apparait plus ou moins ponctuellement sous formes d'écailles d'environ 0,01 à 0,05 mm de long. Ces dernières ont tendance à s'aligner dans le plan de schistosité de la roche, notamment à proximité des amas sombres. Cet alignement n'est toutefois pas systématique, il est donc possible qu'il soit le fruit de la compaction du sédiment au cours de la diagenèse.
- des **Chloritoïdes** en forme de baguettes de 0,1 à 0,2 mm de long, isolées ou en « fagot » (Fig.40D). Ils ne présentent pas d'orientation particulière, ressortent fortement en lumière réfléchie. Leur abondance semble être liée à un certain degré d'altération des baguettes ; dans certains cas cette altération laisse place à un « fantôme » de minéraux orangés, certainement des oxydes. Il semblerait également que ces chloritoïdes soient en fait des spicules d'éponges reminéralisées (Fig. 41), ce qui expliquerait leur taille relativement uniforme au sein des différentes lames.
- Les **zones plus sombres, riches en matière organique** se caractérisent par une opacité quasi-complète de la lame. Elles peuvent avoir différentes formes, en amas ou en filon. La majorité de la matière organique est composée de sphères marron ou opaques, capables de réfléchir la lumière (Fig.40 C et D). Cette capacité à réfléchir la lumière montre que la matière organique est relativement bien structurée, et donc qu'elle a été significativement altérée.
- des **minéraux automorphes** de couleur marron-orange de tailles comprises entre 0,05 et 0,1 mm. Ces minéraux se présentent très rarement sous forme parfaitement carrée. La plupart semblent être altérés et irrémédiablement intégrés à la matrice. L'opacité de ces structures en lumière polarisée analysée laisse penser qu'il s'agit d'oxydes. En

outre, une partie très réfléchissante sur l'un d'entre eux suggère qu'il s'agit certainement d'anciens sulfures oxydés.

- des **amas blancs globulaires**, parfois très présents dans un échantillon, et parfois quasi-absents. Ces amas ont des tailles variables, de l'ordre du dixième de millimètre. On les retrouve isolés ou groupés. Il s'avère que ces amas sont des agglomérats de différents minéraux, comprenant des feldspathoïdes, du quartz, des chlorites et de la muscovite (Fig.40 E et F).
- des **structures framboïdes** très réfléchissantes et de taille micrométrique (Fig.40 B). Ces minéraux restent relativement ponctuels. La forme et l'intensité de leur réflexion lumineuse suggèrent qu'il s'agit de sulfures.

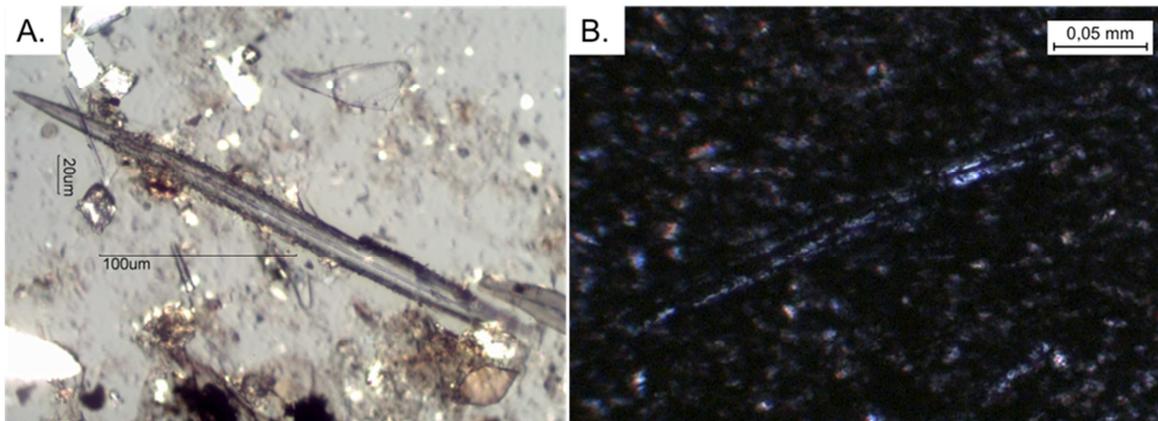


Figure 41. Microphotographies (A) d'un spicule siliceux d'une éponge actuelle et (B) d'un chloritoïde (baguette bleue) dans un échantillon de Sirius Passet, interprété comme étant un spicule recristallisé.

Au cours des observations, certaines structures très particulières ont également été observées (Fig.40 G et H) et sont interprétées comme étant des fossiles de micro-organismes. Les parois de ces fossiles sont constituées de multiples minéraux, souvent analogues à ceux des amas blancs (Fig. 40 E et F). Cette particularité rappelle le processus de construction des tests de foraminifères à test agglutiné. Ces foraminifères construisent les loges de leur coquille en agglutinant tous les grains ayant une taille suffisamment petite pour pouvoir servir à construire la loge. Lors du processus de construction, les grains les plus petits sont favorisés

tandis que les plus gros sont relâchés sous forme de pelote minérale (Pike and Kemp, 1996). Par ailleurs, Schieber (2009) a identifié, dans des blackshales du Dévonien, plusieurs structures similaires à celles observées ici, et est également arrivé à la conclusion qu'il s'agissait de foraminifères à test agglutiné, déformés par la compaction sédimentaire.

3. Géochimie du Lagerstätte de Sirius Passet

Ce travail fait l'objet d'une publication actuellement en préparation.

Résumé :

Le Lagerstätte de Sirius Passet (Cambrien Moyen, stage 3, ~518 Ma) consiste en une séquence de mudstones d'environ 8 mètres d'épaisseur, incluse dans les séquences de turbidites cambriennes du Buen du bassin Franklinien (~400 Ma). Nous avons analysé les éléments majeurs et traces, ainsi que les compositions isotopiques en S, C, Fe, Zn et Mo. Les analyses factorielles ont permis de décomposer la lithologie du mudstone en deux pôles aux proportions variables : une composante anhydre feldspathique et une composante hydratée mafique (smectite et chlorite). Le protolithe des mudstones est probablement un sol développé sous de basses latitudes. La diagenèse est associée à la réduction du Fe, S, et Mo de l'eau de mer, ainsi qu'à la pyritisation. Les analyses géochimiques des métaux n'impliquent pas que les eaux au-dessus du sédiment aient été particulièrement anoxiques, hypoxiques ou euxiniques. La fluctuation d'une oxycline, phénomène relativement courant, ne produit pas particulièrement de dépôts fossilifères, et est difficilement réconciliable avec les faibles teneurs en P des roches. Ce Lagerstätte s'est formé à partir d'une boue très peu oxygénée, inhospitalière au développement de la vie, sous une colonne d'eau bien ventilée. Nous avons aussi examiné la possibilité que ces mudstones se soient formées en marge du plateau continental à partir de couches néphéloïdes dans un contexte de marge turbiditique, ou partir de la fonte d'un iceberg en pleine mer. Ni la prévalence des Lagerstätten cambriens, ni leur distribution sous forme de brefs événements ne semblent indiquer une origine uniquement liée

aux facteurs érosifs ou tectoniques. La chimie des échantillons, la finesse de la taille des grains et l'absence de granoclassement suggèrent que le Lagerstätte de Sirius Passet est constitué de poussières éoliennes déposées sur le talus continental. Les hauts rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates cambriens témoignent de l'existence de hautes chaînes continentales. La convergence des continents cambriens dans l'hémisphère sud vers de basses latitudes peut avoir favorisé des climats chauds et secs associés à une désertification de basse altitude, tandis que la collision panafricaine aurait permis de favoriser la formation de déserts froids et secs de hauts plateaux, similaires au Tibet actuel.

THE CAMBRIAN SIRIUS PASSET LAGERSTÄTTE AS A MARINE EOLIAN DEPOSIT

Ange Le Boudec¹, Jon Ineson², Minik Rosing³, François Martineau¹, Christophe Lécuyer¹, Francis Albarède¹

1 : Laboratoire de Géologie de Lyon, Lyon, France

2 : Geological Survey of Denmark and Greenland, Copenhagen, Denmark

3 : Natural History Museum of Denmark, Copenhagen, Denmark

The lower Cambrian Sirius Passet Lagerstätte (stage 3, ~518 Ma) consists of a succession of upper slope mudstones about 8-meter thick located in the siliciclastic Buen Formation of the Franklinian Basin of North Greenland. We analyzed major and trace elements plus the S, C, Fe, Zn, and Mo isotope compositions. Factor analysis allowed the lithology of the mudstone to be broken down into variable proportions of two inputs, a dry felsic component and a hydrous mafic component (smectite or chlorite). The source of the mudstones was probably a soil formed at low latitudes. Diagenesis involved the reduction of Fe, S, and Mo from seawater and pyritization. Metal geochemistry does not indicate that the overlying water column was particularly anoxic, hypoxic, or euxinic. A fluctuating oxycline is a rather widespread phenomenon that normally does not allow fossilization of soft-bodied organisms and is difficult to reconcile with a low P content of the rocks. The Sirius Passet Lagerstätte formed in oxygen-starved muds inhibiting degradation of organic matter underneath a well-ventilated water column. A role of nepheloid layers or open-sea iceberg melting also appears unlikely. Neither the prevalence of Lagerstätten in the Cambrian nor their distribution as a small number of short-lived events seems to be due to tectonic or erosional factors alone. The chemistry of the samples, their very fine grain size and the lack of graded bedding suggest that the Sirius Passet Lagerstätte may represent eolian dust deposited on the continental slope.

Literature data on $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Cambrian carbonates attest to the existence of high continental ranges bringing radiogenic Sr to the ocean. Convergence of Cambrian continents in the Southern Hemisphere towards low latitudes may have promoted hot and dry climates and desertification at low elevation, while Pan-African collisions may have promoted the development of cold arid plateaus similar to modern Tibet.

1. Introduction

Lagerstätten are sedimentary sequences of fine-grained shales in which preservation of fossil biota inclusive of soft tissues is exceptional (Seilacher et al., 1985). The Lagerstätten provide the best documentation of the Cambrian Explosion of Metazoan. The most remarkable are the Burgess Shale-type (BST) deposits, which are typified by the deposit of British Columbia. They include the Maotianshan (Chengjiang) Shales in the Yunnan (Zhang and Hou, 1985; Luo et al., 1997), the Emu Bay Shale in South Australia (Nedin, 1995), and Sirius Passet in North Greenland (Conway Morris et al., 1987), the focus of this work. Allison and Briggs (1993) pointed out that Lagerstätten fauna are overrepresented in the fossil record and that BST are largely characteristic of the Cambrian. A major conundrum is whether the local BST Lagerstätte sedimentary environment was instrumental in the evolution of these faunas, or simply permitted the exceptional preservation of their fossils. A paradoxical aspect of BST deposits is that large benthic animals clearly in need of oxygen for respiration are found within sedimentary sequences in which the existence of fine laminations demonstrates a lack of bioturbation (Mangano et al., 2012) and therefore the suboxic or anoxic nature of the diagenetic environment (Gaines and Droser, 2005). At first sight, the reduced character of the mineral phases and the preservation of organic material suggest that they may share common characteristics with sediments from hypoxic, anoxic, or euxinic (e.g., sulfur-rich) environments, or even possibly with black shales, which are rich in organic carbon and metals. It is not clear that the occurrence of Lagerstätten records stable environmental

conditions, rather than a particular set of dynamic conditions, such as a fluctuating oxycline (Allison and Brett, 1995; Steiner et al., 2005), the proliferation of microbial faunas or algal mats favorable to fossil preservation (e.g. Gehling, 1999; Petrovich, 2001; Gaines et al., 2005; Cai et al., 2012; Gaines et al., 2012) or simply the serendipitous occurrence of preservational traps for animals transported from adjacent areas (Conway Morris, 1986; Gaines and Droser, 2005; Zhang et al., 2006; Zhang and Hou, 2007).

We therefore dedicated the present work to defining the characteristics that determine the oceanic, sedimentary, and diagenetic status of the Sirius Passet Lagerstätte with the simultaneous help of major and trace elements plus stable isotope tracers. The Sirius Passet fauna belong in a group of middle Cambrian Lagerstätten (stage 3) age (~518 Ma) (Zhu et al., 2006). The fauna is preserved in a fine-grained slope mudstone succession located in the Cambrian Buen Formation of the Franklinian Basin, a Neoproterozoic–Palaeozoic basin deformed in the Ellesmerian orogeny (~400 Ma), that stretches across northern Greenland and Arctic Canada. The rocks are mildly metamorphosed in the greenschist facies; although the 8.7 m thick fossiliferous section is essentially undeformed, the Buen Formation in this setting is repeated by minor thrusts and is structurally overlain by phyllitic basinal strata.

Twenty-three samples were collected at a mean interval of 36 cm. The first part of the present work consisted of assessing the nature and origin of the sediments, which was done by applying factor analysis to major and trace element data. We measured the isotopic abundances of C, S, Fe, Zn, Cu, and Mo. We also assessed the abundances of highly reactive elements, i.e., those extracted by partial dissolution (Leventhal and Taylor, 1990; Raiswell et al., 1994) and broke down the results into components and evaluated how they correlate with isotopic variability and with trace elements, such as Mo, Co, and V, widely used to characterize hypoxic, anoxic, or euxinic environments.

2. Geology

At the transition from the Precambrian to the Cambrian, there is general agreement that Greenland was part of Laurentia, situated in the southern hemisphere near the equator under arid or tropical climate (e.g. Hoffman, 1991; McKerrow et al., 1992; McCausland et al., 2007; Cocks and Torsvik, 2011). Much of the craton was covered by shallow seas. Greenland, the position of which corresponds to the present north-eastern corner of the North American shield, was then bordered by two opening oceans: the Iapetus Ocean to the east of present day Greenland, and some unnamed oceanic zone between the Panthalassic Ocean and the Iapetus Ocean to the north. Although the timing is poorly constrained, the east-west-trending Franklinian Basin, now preserved along the Arctic shores, probably originated from rifting in latest Proterozoic times. Deposition in this basin in North Greenland can be considered as taking place along a passive continental margin, evolving in two discrete elements at least until the Early Silurian, a broad marine shelf flanking the Precambrian craton in the southern part, and a deep-water basin or trough in the northern part (Hurst and Surlyk, 1983; Higgins et al., 1991). The shelf-basin system broke down in the Early Silurian when the shelf foundered and the basinal strata expanded south.

The Franklinian Basin

This late Proterozoic to mid-Devonian basin stretches from North Greenland to Arctic Canada. It is an 8 km thick succession of sedimentary rocks deposited mainly in shallow-water carbonate platform, shelf and deep-water-trough environments, lying on crystalline Archaean basement or Proterozoic strata (Higgins et al. 1991). Since the Ellesmerian Orogeny (Devonian – Early Carboniferous) primarily affected the deep-water deposits, most of the southern shelf rocks of North Greenland are undeformed, but the intensity of deformation and metamorphic grade increase gradually northward, reaching amphibolite facies in

northernmost areas, with thrusts and monoclinical folds near the shelf-trough boundary (Soper and Higgins, 1990; Ineson and Peel, 1997). One of these thrusts is an over 300 km long thrust fault, the Buen thrust, extending from Nyeboe Land to Amundsen Land, and defining the northern border of the fold-and-thrust zone in the Sirius Passet area (Ineson and Peel, 2011). Higgins et al. (1991) and Ineson and Peel (2011) defined two main stages of basin evolution, recorded by five major stratal packages, in the late Proterozoic – Early Cambrian period. Firstly, a basin initiation and shelf-trough differentiation stage, including: (i) the Skagen Group, composed of marine carbonates and siliciclastics, recording deposition in offshore shelf and shallow-water nearshore environments (Surlyk and Ineson, 1987); (ii) the Portfjeld Formation, a carbonate platform conformably overlying the Skagen Group, southward divided into a lower dolostone-dominated unit and an upper mixed carbonate-siliclastic unit recording fluvial and shallow-marine environments, and northward described as an homogeneous succession of dolostones with a steep platform margin (Higgins et al., 1991); (iii) the Paradisfjeld Group, the slope and basinal equivalent of the Portfjeld Formation, composed of an heterogeneous succession of dark siliciclastic and carbonate mudstones, carbonate turbidites and debris flow conglomerates. Secondly, a transgressive stage, including: (i) the Buen Formation, overlying the Portfjeld Formation, consisting of a siliciclastic shelf succession with a lower sand-rich part, recording fluvial and shallow-marine environments, passing up into an upper mud-dominated part, commonly bioturbated, representative of deeper, offshore shelf conditions (Higgins et al., 1991; Ineson and Peel, 1997); (ii) the Polkorridoren Group, the basinal equivalent of the Buen Formation, overlying the Paradisfjeld Group, represented by mudstone units associated with thin-bedded sandstone turbidites, alternating with units dominated by thick-bedded sandstone turbidites.

Sirius Passet area

The fossiliferous slope mudstones of the Sirius Passet Lagerstätte occur next to the Buen thrust in north-eastern Peary Land; this structural feature juxtaposes the Paradisfjeld–Polkorridoren groups (Cambrian trough) to the north with the Portfjeld–Buen formations (Neoproterozoic-Cambrian shelf) to the south. The slope facies at this important palaeogeographic and structural boundary are referred to the mainly shelfal Buen Formation (the transitional Buen Formation of Ineson and Peel (2011)). Although the vast majority of the fauna has been recovered from the main outcrop and associated scree (Locality 1 of Ineson and Peel 2011), six fossiliferous localities are reported within a one kilometer long window (Peel and Ineson, 2011). According to Ineson and Peel (2011), four facies coexist in this area: fossiliferous dark grey laminated mudstones, dark grey bioturbated mudstones, bioturbated and turbiditic sandstones, and carbonate breccia beds and olistoliths. So far, some 40 species have been described from the Sirius Passet fauna (Peel, 2010). Among them, *Buenullus higginsii* Blaker, 1988 suggests a stratigraphic correlation with the Nevadella Zone in Laurentia (Blaker and Peel, 1997), equivalent to Stage 3 of the Cambrian (ca. 514-521 Ma). Fossil assemblages are characterized by a predominance of arthropods and lobopods (mainly biomineralized), ‘upside-down’ trilobites, occasionally slightly deformed by compaction and low-grade metamorphism, fine burrow preservation, some horizons including abundant invertebrates, and varying degrees of soft-part preservation (e.g. Babcock and Peel, 2007; Peel, 2010; Mangano et al., 2012).

Sampling site

Samples were taken along the 8.5 m main fossiliferous succession of Sirius Passet (latitude 82°47.6'N, longitude 42°13.7'; Locality 1 of Peel and Ineson, 2011). One mudstone sample taken from the Buen Formation about 30 m above the Lagerstätte was also analyzed as a non-

fossiliferous reference. The section comprises an alternation of fossiliferous finely laminated mudstones, and of more or less weakly laminated mudstones associated with bioturbation. Although it was initially suggested on the base of trilobite orientations that the series is upside down, Ineson and Peel (2011) consider that the relative abundance of upside-down fossils is not really significant and assume that the bottom-top section reflects the sequence of deposition.

3. Analytical techniques

Samples were coarsely crushed in a percussion mortar and any visibly altered part removed. The coarse fraction was transferred to an agate mortar for gentle pulverization. Elemental concentrations were measured by XRF in Copenhagen for major elements, and by quadrupole ICP-MS (Agilent 7500 CX) in Lyon for concentration levels < 100 ppm. The Mo, Cu, Zn, Fe isotope compositions were analyzed on a Nu-Instruments MC-ICP-MS Nu HR, and C and S isotope compositions on EA-IRMS in Lyon. All commercial reagents but HClO₄ were purified in a Teflon still.

Bulk concentrations. In order to destroy organic matter, ~0.5 g of sample powder were calcined for ~12 h at 550°C in a muffle furnace. Then, the samples were transferred into PFA beakers and leached in 6 mL of 6N HCl at 140°C for at least 6 h. After centrifugation, HCl was drained and saved in another beaker. The solid residue was dissolved in 6 mL of concentrated HF/6N HCl (1:1) kept at 160°C for ~12 h. These residual parts were evaporated to dryness at 110 °C. The next step consisted in digesting any residual kerogen in 0.5 mL of concentrated HClO₄/HNO₃ (1:2) at 180°C for at least 4 h, and evaporating the solution again to dryness. The residue was redissolved in 6N HCl, combined with the saved HCl leach, re-evaporated at 110°C, and redissolved in dilute HNO₃. Elements were analyzed on a ~10 percent aliquot that was further diluted in 2% HNO₃. Internal standards (10 ppm Sc for ICP-

AES and 2 ppb In for Q-ICP-MS) were added. The other 90 percent were evaporated to dryness and entered for the analysis of iron, zinc, and copper isotopes.

Sulfur concentrations. 50 mg of bulk samples were leached in ~10 mL of boiling aqua regia at 110°C for ~12 h. After centrifugation, solution aliquots were subsequently diluted in 2% HNO₃ + 10 ppm Sc and analyzed on Q-ICP-MS.

Highly reactive elements. About 0.2 g of powdered samples were cold-leached with 20 mL of 1N HCl for 24 h (Leventhal and Taylor, 1990; Raiswell et al., 1994). Solutions aliquots were then directly diluted in 2% HNO₃ + internal standard for analysis on ICP-AES or Q-ICP-MS.

Iron, zinc and copper purification. Fe, Zn and Cu were separated using standard methods (Maréchal et al., 1999). Briefly, samples were re-dissolved in 1 mL of 7N HCl + 0,001% H₂O₂ by sonication and loaded on a 20 mL quartz column containing 1.6 mL of pre-conditioned AG MP-1 anion exchange resin. First, major elements were eluted with 10 mL of 7N HCl + 0,001% H₂O₂, then copper, iron and zinc were sequentially removed with 20 mL of 7N HCl + 0,001% H₂O₂, 10 mL of 2N HCl + 0,001% H₂O₂ and 10 mL of 0.5N HNO₃ respectively. Afterwards each fraction was evaporated to dryness at 105°C. This process was repeated for Cu and Zn fractions in order to minimize any elemental interaction. Yields were 96±4 percent.

Molybdenum purification. The present samples are problematic because their Mo concentrations are low (< 2 ppm) and their Fe concentrations high. A 0.3 g aliquot of ashed samples were leached three times in boiling concentrated HCl during cycles of 6 h. Each time, samples were cooled down and centrifuged. Supernatants HCl were transferred into Teflon beakers and spiked with an appropriate amount of a mixed ⁹⁷Mo–¹⁰⁰Mo tracer for double-spike analysis. After evaporation to near-dryness at 110°C, samples were redissolved in 1 mL 1N HCl + 0.01% H₂O₂. Concentration measurements on most samples attested that this

leaching step removed all (>95 percent) Mo from the sediment. The yield of the separation was tested on Mo-free pyrite spiked with 2 ppm Mo from a molybdenum standard plasma solution (Johnson Matthey Chemical). The present chemistry, which is detailed in Table 1, achieves molybdenum purification with Fe/Mo <1, making it suitable for isotopic analyses (Malinovsky et al., 2005). Further control performed on a Q-ICP-MS (Thermo-X7) showed near total removal of all matrix elements (especially Mn, Ni and Zr) in this study samples. All yields were over 95 percent and procedural blanks were ≈ 3 ng (here typically less than 2 percent of the final sample amount).

Stable isotope compositions of metals. The samples were introduced into the mass spectrometer in free aspiration mode using 0.05N HNO₃. Copper and zinc isotope compositions were analyzed on a Nu-500 HR MC-ICPMS under wet plasma conditions. Instrumental mass fractionation corrected by elemental doping and standard-sample bracketing (SSB) (Maréchal et al., 1999; Albarède et al., 2004). Iron isotopic analyses were performed on a large-radius high-resolution Nu-1700 MC-ICPMS using a Nu Instruments DSN-100 desolvating system working with a mass resolution of 3000. Instrumental mass fractionation was corrected by SSB. Chromium interference at mass 54 was corrected, using its natural abundance, by monitoring ⁵²Cr. Molybdenum isotope compositions were analyzed on a Nu-500 HR MC-ICPMS using a Nu Instruments DSN-100 desolvating system. Chemical and instrumental mass fractionations were corrected using a double-spike (Siebert et al., 2001) but using the equations from Albarède et al. (2004). The external reproducibility (2 σ) was 0.05‰ for Cu, Zn and Fe isotopic ratios, and 0.12‰ for Mo isotopic ratio. All samples isotopic data are reported in delta notation relative to an elemental isotopic reference material: ‘NIST SRM 976’ solution (Cu); ‘JMC 3-0749’ solution (Zn); ‘IRMM14’ solution (Fe); ‘NIST SRM 3134’ solution (Mo).

Carbon and sulfur isotopic analyses. Between 10 and 50 mg of bulk powdered sample were weighed in silver capsules then combusted and pyrolyzed at 1450°C using a vario PYRO cube analyzer (purge and trap system) interfaced to an Isotope Ratio Mass Spectrometer (Prism II). Stable sulfur isotope compositions were determined with respect to three laboratory standards pre-calibrated against Canyon Diablo Troilite (CDT). Stable carbon isotopic compositions values are reported relative to Pee Dee Belemnite (PDB). Average standard deviation values are 0.36‰ for $\delta^{34}\text{S}$, and 0.2‰ for $\delta^{13}\text{C}$.

4. Results

Major element, trace element, and isotope composition logs are reported in Tables 2 and 3 and plotted in Figs. 2 to 4. A first characteristic of the geochemical data set is that, with few exceptions, most major and trace elements define a single coherent population. This can be assessed by comparing the observed quantiles with those inferred from an a priori distribution, which, as for most geological samples (Allegre, 1994), we chose to be lognormal (Fig. 5). A single population corresponds to a good alignment along the 1:1 line. Visible exceptions are Mo and S, while the samples located at 4.0 and 6.7 m tend to be abnormal for most elements. Na, K, and Ba tend to define alignments of lesser quality, but we will nevertheless consider these elements together with the others.

Factor analysis with three components shows strong correlations between some elements (Fig. 6). A first group will thereafter be referred to as ‘mafic’ and includes Fe, Mn, Mg, Ni, and loss on ignition (LOI). A second group, referred to as ‘felsic’, includes Al, Na, Ba, K, and to a lesser extent V. Elements positively correlate within a particular group, whereas the two groups correlate negatively. Zn, Cu, and Ti are intermediate between the two groups. Calcium, which is particularly diluted in these samples, does not correlate with any particular element. C and P are rather poorly correlated.

Element concentrations are also shown as an overlay on the stratigraphic log (Fig. 2). Some chemical wiggles are visible, possibly of shorter wavelength in the lower and upper parts of the sequence, and longer in the middle. The felsic group of elements clearly dominates the lower section up below ~3.4 m from the bottom. The mafic group of elements dominates the upper section from 7.3 m up. The intermediate part of the section, which is where most of fossiliferous beds occur, shows less variable compositions. As expected, the stratigraphic logs of Mo and S do not correlate with those of any group of elements.

With rare exceptions, the proportion of HCl-soluble (highly-reactive or HR) elements is less than 15 percent, except for Cu, and in particular S, for which up to 100 percent of the element can be leached out. The profiles show no identifiable trend or pattern that could be connected with stratigraphy. An important proxy of oxygenation is the Degree-Of-Pyritization (DOP) (Berner, 1980). DOP is calculated from the amount of Fe held in pyrite (Py), i.e.,

$$Fe_{Py} = Fe_{HR} - (Fe/Mn)_0 \times Mn_{HR}$$

in which $(Fe/Mn)_0$ is the ratio of the sulfide-free leachable fraction, so that

$$DOP = (Fe_{Py}/Fe_{HR}) = 1 - (Fe/Mn)_0 / (Fe/Mn)_{HR}$$

On the grounds that the (Mn/Fe) is much lower in sulfides than in any other soluble mineral phase, we chose the $(Fe/Mn)_0$ ratio as the lowest value (~200) observed in the sample set. The DOP values range from ~0 to 0.7 (mean 0.36), with lower values being concentrated in bioturbated layers. A lower $(Fe/Mn)_0$ ratio would somewhat reduce the range of DOPs but not their relative values. DOP and organic sulfur S_{org} calculated as the difference between total S and S_{HR} are to a large extent anti-correlated. The positive correlation between DOP and $V/(V+Ni)$ in the reactive fraction (Fig. 7d) indicates that the DOP estimates are robust.

In addition, to DOP, other elemental ratios, notably Fe_{tot}/Al_{tot} and Fe_{HR}/Fe_{tot} (Berner, 1980; Raiswell et al., 1994; Lyons and Severmann, 2006; Lyons et al., 2009), Mo/Al (Jacobs et al., 1987) and Mo abundances (Helz et al., 1996; Tribovillard et al., 2006; Xu et al., 2012) are also used as indicators of oxygenation. The values of Fe_{tot}/Al_{tot} , which vary from 0.07 to 0.79, and Mo/Al (in the 10^{-6} range) are not distinguishable from the range of shale compositions (McLennan et al., 1983) and are about two orders of magnitude lower than Cambrian black shales (Xu et al., 2012). All but three Fe_{HR}/Fe_{tot} ratios fall in the range of 8.4-14.0 percent, which indicate that only a small fraction of Fe resides in pyrite.

Isotopic profiles (Fig. 8) are rather loosely correlated, with the possible exception of $\delta^{98}Mo$ and $\delta^{65}Cu$, and to a lesser extent $\delta^{13}C$ and $\delta^{66}Zn$. $\delta^{98}Mo$ correlates rather well with other parameters, negatively with Me/Mo, where Me = Al, K, Na, Ba, and V (Fig. 7a). It also correlates negatively with $(Mn/Fe)_{HR}/(Mn/Fe)_{tot}$, Zn_{HR}/Zn_{tot} , and Mn_{HR}/Mn_{tot} , and positively with DOP. $\delta^{13}C$ correlates negatively with S_{org} , while $\delta^{66}Zn$ correlates with Mn/Fe.

5. Discussion

5.1 Lithological components

The major element analyses show that the Sirius Passet mudstones formed by erosion of altered basalts on the one hand and of K-rich granites on the other hand. High (Al/Mg) and (Ba/Ca) ratios, and the low (Ca/Mg) ratios of the samples differ from those of typical post-Archean shales and pelagic sediments (McLennan et al., 1983; Taylor and McLennan, 1985; Plank and Langmuir, 1998; Li, 2000). Submillimeter-sized agglomerates of quartz and sericitized K-feldspar are actually observable in thin-sections (Fig. 9). Fig. 10 (Nesbitt and Young, 1989) shows that such lithologies are dominated by water-poor alteration products of K-feldspar (illite or muscovite) and by hydrous mafic clays. The correlation of the Loss-On-Ignition with Mg, Fe, Mn, Ni, and Zn and the low Ca of the samples are strong indications

that the protolith of the mafic mineralogical component was a smectite and/or chlorite. In contrast, the overall low concentrations of Ca and high K/Na ratios of about 12 suggest that K-feldspar and quartz, both minerals being particularly resistant to weathering, account for most of the felsic mineralogical component. The high chemical index of alteration, $CIA = 100 \times \frac{Al_2O_3}{(Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O)}$ (Nesbitt and Young, 1982), (82 ± 2) of these sediments suggests that the protolith may have formed at low latitudes, possibly under tropical conditions.

The major fossiliferous units C and D appear after a significant change from layers rich in the felsic component to layers rich in mafic muds. The presence of smectite is an important factor: this mineral is known to increase porosity and at the same time its abundance correlates well with organic carbon (Bennett et al., 1999). Smectite would in contrast reduce permeability and therefore inhibit percolation of diagenetic fluids.

Calcium concentrations are remarkably low and vary independently of any other concentrations or isotope compositions. This element is therefore unlikely to be controlled by lithology. Such low-Ca contents may reflect either that the protolith has been depleted in calcium or that calcium was removed during diagenesis. Calcium can first be present in the form of fossil apatite: phosphatized gastric diverticulæ of large arthropods, notably *Buenellus higginsi* and *Siriocaris trollae* (Lagebro et al., 2009), a feature shared with the Burgess and Maotianshan shales (Briggs, 1981; Butterfield, 2002). Although 0.1 percent apatite would account for *all* the Ca present in the rock, less than 15% Ca is reactive, so that apatite cannot represent a substantial fraction of Ca in the sample. The calcium of non-fossiliferous layers must therefore be hosted in a specific, acid-resistant carrier unrelated to either mafic or felsic components, possibly an authigenic zeolite or some organic derived material.

5.2 Diagenesis

The present Mo isotope compositions support the diagenetic overprinting of a sedimentary component by marine Mo. In the modern ocean, Mo occurs dominantly as molybdate (MoO_4^{2-}) (Morford and Emerson, 1999). In sulphidic environments, molybdate is converted to particle-reactive oxythiomolybdates ($\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$) and sequestered in sediments (Helz et al., 1996; Erickson and Helz, 2000; Tribovillard et al., 2004). In solution, molybdate is isotopically heavy with respect to oxythiomolybdates, Mo hydroxides and sulfides (Tossell, 2005). We therefore assume that the negative $\delta^{98}\text{Mo}$ values of the Lagerstätte are characteristic of Mo adsorption of FeMn oxides under oxic or suboxic conditions such as those prevailing in modern seawater (Barling et al., 2001; Siebert et al., 2003; Barling and Anbar, 2004; Goldberg et al., 2009). In contrast, positive $\delta^{98}\text{Mo}$ values reveal the diagenetic sulfidization of marine molybdate to oxythiomolybdates and the subsequent adsorption of Mo on particulates. This simple interpretation is supported by the positive correlation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Me/Mo, where Me stands for Al, K, Na, Ba, and V (Fig.7a). The intercept at $\text{Al/Mo} = 0$ is $\delta^{98}\text{Mo} \sim 1.3\text{‰}$ and is consistent with the value of Cambrian seawater (Lehmann et al., 2007). This correlation may be interpreted as a mixing line between an Al-free Mo end-member with $\delta^{98}\text{Mo} \sim 1.3\text{‰}$ and an Al-rich end-member with $\delta^{98}\text{Mo} \sim <-1.5\text{‰}$, which we interpret as Mo adsorbed on FeMn-oxides particulates settling in the water column.

Reduction of solid MnO_2 and dissolution of Mn as Mn^{2+} during early diagenesis precedes the reductive dissolution of Fe oxihydroxides (Froelich et al., 1979; Berner, 1980). The negative correlation of $\delta^{98}\text{Mo}$ with $\text{Mn}_{\text{HR}}/\text{Mn}_{\text{tot}}$ and $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{HR}}/(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{tot}}$ (Fig. 7b) therefore reflects the progressive release of isotopically light Mo adsorbed on oxihydroxides dispersed in the mud. This observation is consistent with the positive correlation of $\delta^{98}\text{Mo}$ with DOP, which indicates that oxide dissolution is accompanied by pyrite formation. The negative correlation

of $\delta^{13}\text{C}$ with S_{org} (Fig. 7c) attests to the concomitant oxidation of organic debris by sulfate. The decrease of $\text{Zn}_{\text{HR}}/\text{Zn}_{\text{tot}}$ with increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ indicates that Zn is also released during the remobilization of Mn-rich oxihydroxides, which is consistent with the well-documented association of Zn and Mn in modern deep-sea nodules (Calvert and Price, 1977; Piper, 1988).

Reductive diagenesis has consequences on other isotopic systems. The negative correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and S_{org} is inconsistent with a control by marine productivity. We therefore assume that variations of S_{org} reflect oxidation of organic material in the sediment. A possibility is that, $\delta^{13}\text{C}$ increases from the minimum values upon loss of isotopically light methane and H_2S from the organic material in sulfate-free environments, and more generally, upon thermal evolution of the kerogen (Barnes and Goldberg, 1976; Reeburgh and Heggie, 1974). Alternatively, some enzymatic pathways based on acetyl-CoA are known to increase the $\delta^{13}\text{C}$ of the organic residues (Londry and Des Marais, 2003).

Second, the overall correlation of $\delta^{66}\text{Zn}$ with Mn/Zn indicates the mixing of isotopically undifferentiated Zn (low Mn/Zn, $\delta^{66}\text{Zn}\sim 0.3$) ubiquitous in igneous rocks and shales (Albarède, 2004) with a high Mn/Zn component with low $\delta^{66}\text{Zn}$ (~ 0). As Zn up the section varies twice as much as Mn, the second component is a residue from the preferential loss of a Zn-rich, isotopically heavy compound, most likely Zn phosphate or carbonate ions. Zn isotope fractionation is stronger for phosphate than for carbonate (Fujii and Albarede, 2012) and carbonates are essentially absent from the samples, we believe that the correlation between $\delta^{66}\text{Zn}$ and Mn/Zn records the loss of phosphate into diagenetic fluids. There is ample evidence that phosphatized gastric diverticulæ of *Siriocaris trollae* and of the common trilobite *Buenellus higginsi* (see photos in Babcock and Peel, 2007; Lagebro et al., 2009) were partially dissolved. Although the lack of interstitial carbonate may also reflect inhibition of carbonate precipitation by phosphate (e.g., Burton and Walter, 1990) or anaerobic metabolism (Rhoads

and Morse, 1971), we take evidence of incipient phosphate dissolution as an indication that the pH of interstitial fluids was decreased by CO₂ resulting from the oxidation of organic material, yet not enough to achieve complete phosphate dissolution.

5.3 Oxygenation of the water column

The $\delta^{98}\text{Mo}$, Fe/Mn, and S records therefore provide indications that, while pyrite is undoubtedly present, the mudstone protolith also contained iron oxihydroxides. This first conclusion is leaving us with the dilemma of an oxygen-starved sequence of muddy sediments underlying a ventilated water column. As Ineson and Peel (2011) argue that the preservation of densely distributed soft-bodied fossils suggests limited transport, we view this picture as also applicable to the environment in which the faunas lived.

There is no agreement in the literature about the ventilation status of the depositional environment of Lagerstätten. Some transition elements ratios are commonly used as geochemical proxies of seawater redox conditions but Jones and Manning (1994) pointed out that only a few of them (DOP, U/Th, Ni/Co, and V/Cr) are statistically reliable. The presence of a large fraction of smectite or chlorite could further complicate the use of these proxies. Nevertheless, using such ratios Powell et al. (2003) argued that oxygenated conditions prevailed in the water column overlying the Burgess Shale. McKirdy et al. (2011) arrived at a similar conclusion at Emu Bay. In contrast, Gaines and Droser (2010) expressed reservations about the behavior of metal proxies under metamorphic conditions and contended that BST faunas were preserved under anoxic benthic conditions, requiring that the fossils were transported from habitable benthic environments to a preservational trap. A low level of dissolved oxygen is indeed supported by the lack of calcified organisms and, at least for the bioturbated layers, by the presence of burrows (Rhoads and Morse, 1971). Nedin (1995),

Allison and Brett (1995), Brett et al. (2009), and Powell (2009) also considered the possibility that BST faunas were living under variable redox conditions with periodic oxygenation.

Euxinia causes Fe removal in deep water. This iron flux can be distinguished from classic Fe flux to continental shelf by using Al concentrations. Fe_{tot}/Al_{tot} ratio is the prime indicator of lithogenic fluxes. Using classic sites of anoxia (Cariaco trench, Saanich Inlet) and of euxinia (Black Sea), Lyons and Severmann (2006) derived a number of criteria that, at least for Sirius Passet, do not ambiguously point towards anoxia or euxinia. Although strong variations among DOP values suggest alternating periods of oxygenation and euxinia near the water-sediment interface, the Fe_{tot}/Al_{tot} and Mo_{tot}/Al_{tot} of the present samples do not show values that require extensive anoxic or euxinic conditions in the water column overlying the fossiliferous beds (Lyons and Severmann, 2006; Tribovillard et al., 2006; Xu et al., 2012). It is not clear that the isotopically heavy Mo found in some of our samples signals reduced metal precipitated in the water column rather than bulk reduction of marine Mo from seawater percolating in the sediment. Seawater, at least for the modern ocean, is relatively rich in Mo, whereas the average Mo concentration in the Sirius Passet samples (0.4 ppm on average) is fairly low. This value is at any rate much lower than the 25 ppm cutoff identified by Scott and Lyons (2012) between non-euxinic and euxinic environments.

5.4 The origin of Lagerstätten

The restriction of so many Lagerstätte to a small time interval is likely to be due to a transient yet widespread oceanic or atmospheric environment resulting from a unique set of conditions that may include continent configuration, the state and elevation of continental surfaces, the composition and the ventilation of the oceans, evolutionary changes, or orbital and galactic forcing. From the short duration of the Lagerstätte phenomenon, a few Ma or even less if they consist of multiple pulses (Zhu et al., 2006; Maloof et al., 2010), the continent configuration

factor must be abandoned, as the time scales of plate tectonics are much longer. Likewise, although the Lower Cambrian $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record is consistent with a transient increase in the rate of hydrothermal alteration of seafloor basalt (Maloof et al., 2010), the Cambrian $\delta^{13}\text{C}$ record attests to fluctuations in the fractional burial and erosion of organic carbon (Derry et al., 1994; Maloof et al., 2010 and references therein) on Ma time scales, therefore too rapid for changes in ridge length or subduction rates on a global scale.

High elevation, orography, and erosion rates seem supported by the generally high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in Cambrian carbonates. These values attest to a context of rapid erosion in the wake of the Pan-African collision, very much like the erosion of the Himalayas has been controlling Sr isotopes in the Cenozoic (Derry et al., 1994; Maloof et al., 2010 and references therein). Derry et al. (1994) concluded, however, that the quasi-periodicity and the time-scales of the Cambrian $\delta^{13}\text{C}$ fluctuations do not militate in favor of direct erosional forcing.

We will therefore turn to different types of controls and forcing that may be associated with the Lagerstätte phenomenon.

5.4.1. Nepheloid layers

The ocean is chemically stratified and it cannot be concluded that the whole water column above the Sirius Passet Lagerstätte was oxic. Field and microscopic observations by Ineson and Peel (2011) show that grains are not sorted by size, which requires a collective sedimentation dynamic not dominated by gravity only, and for which small-scale turbulence prevails. We suggest that these observations reflect the foundering of nepheloid layers. At the bottom of the ocean, the benthic nepheloid layer (McCave, 2009) is a nearly stagnant boundary layer with only slow horizontal movements, but with enough small-scale turbulence to maintain the finest solids and organic debris in suspension (marine snow, Bennett et al., 1999). Its chemistry is controlled by the input of particles from above, by the seeping of

diagenetic solutions from below, and by the metabolism of the resident biota (Childress et al., 1989). At mid depth, typically a few hundred meters or more below the surface, intermediate nepheloid layers develop when fresh river water loaded with fine suspensions sinks and mixes with ambient seawater until it reaches neutral buoyancy and spreads, or by detachment of the benthic boundary layer from the continental slope (e.g., McPhee-Shaw et al., 2004; Inthorn et al., 2006a,b). Seaward transport by this process accounts for a large fraction of carbon in deep-sea sediments. Formation of fossiliferous mudstones in local depressions by plumes of finely suspended particulates left by nearby turbiditic events in the Buen would be a variant of the nepheloid layer mechanism.

5.4.2. The fluctuating oxycline

The concept of fluctuating oxycline has pervaded the literature on Lagerstätten for well over a decade (Allison and Brett, 1995). An oxycline is a part of the water column over which dissolved oxygen varies rapidly with depth. It is related to the concept of oxygen minimum zone (OMZ) and occurs below areas of high productivity, notably oceanic upwellings, such as coastal Peru, Namibia, and Arabia. Where the OMZ intersects the shelf has definitely an impact on benthic faunas (Levin, 2003) and locating Sirius Passet underneath an upwelling would certainly account for a thriving benthic fauna. Currently, over one million km² of the modern shelf and bathyal sea floor is located within the OMZ and is permanently hypoxic (Helly and Levin, 2004). Climate changes are known to affect the global distribution of the OMZ in the water column and eventually exert some stress on ecosystems, even over a decadal time scale (Stramma et al., 2008, 2010). The fluctuating oxycline model therefore has a strong potential to explain Lagerstätten. However, mustering geochemical evidence that unambiguously supports high productivity in such an environment is a difficult task. As pointed out above, the negative correlation between $\delta^{13}\text{C}$ and S_{org} argues against an effect of productivity on organic carbon, but diagenesis may have erased any relevant signal. The small

concentrations of P and Ca are not consistent with the high phosphate contents expected from sediments underneath an upwelling. Probably the weakest point of this model is that strong fluctuations in the oxycline do not seem to warrant the formation of Lagerstätten. Fast and large-scale changes in the Apparent Oxygen Utilization (AOU) and the OMZ are ubiquitous in the modern ocean, both in space and time (Stramma et al., 2008; 2010), and presumably so were they in the past. Yet Lagerstätte in particular and occurrences of fossils with well-preserved soft parts in general are extremely rare in the geological record.

5.4.3 Glaciation events

We will now explore the possibility that the sedimentary conditions were controlled by unidentified episodes of glaciation. Cambrian glaciations have indeed been suggested to cover North Africa in the vicinity of the Cambrian South Pole (Bertrand-Sarfati et al., 1995) and in Avalonian eastern Newfoundland (Landing and MacGabhann, 2010). To some extent, the Lagerstätten share characteristics with the modern Heinrich events, which represent the raining out in the open ocean of sediments liberated by melting icebergs. Bout-Roumazelles et al. (1999) carried out a PCA of the clay fraction of four cores drilled through Heinrich layers from the north Atlantic Ocean and found two principal components very similar to those identified in the present work (smectite and illite). They concluded that the Heinrich layers are formed by the combination of two separate inputs, lateral transport by intermediate nepheloid layers and vertical raining out from iceberg melting. Identifying the Sirius Passet mudstones as fine-grained glacial deposits is not without issue. First, during the Cambrian, the latitude of Laurentia remained fairly low (Hoffman, 1991; McCausland et al., 2007; Cocks and Torsvik, 2011). The CIA also suggests that the protolith formed under tropical conditions. This objection may not actually be really conclusive as the reliability of paleolatitudes between 542 and 517 Ma is still open to discussion (Maloof et al., 2010). In addition, scour marks on the southern US Atlantic coast show that icebergs, in particular during ice ages, can

drift to fairly low latitudes (Hill et al., 2008). A second major objection is that, although abundant submillimeter-size agglomerates of quartz and feldspar sand (\pm sericite) are visible in the Sirius Passet mudstones (Fig. 9), large dropstones have so far escaped recognition.

The Sirius Passet Lagerstätten as eolian sediment

The processes discussed above can certainly explain the fluctuating lithology of the Sirius Passet Lagerstätte. But in both cases, the questions of why Lagerstätten occur so rarely, and why they are particularly prevalent during Cambrian stage 3, while carbonate $\delta^{13}\text{C}$ was fluctuating with time scales of ~ 1 Ma (Derry et al., 1994; Maloof et al., 2010 and references therein), remain without conclusive answer. In particular, not every ice age is favorable to the preservation of BST faunas, nor is the post-glacial flooding of continental platforms a sufficient condition.

The small size (20-50 microns) of quartz grains, their strong hydrodynamic sorting according to size and lack of graded bedding, the presence of a large clay fraction, and occasional presence of large grains in the Sirius Passet Lagerstätte, all conjure up a very different depositional setting, that of loess (Liu and Ding, 1998; Xiao et al., 1995, 2002) and eolian deep-sea sediments (Rea, 1994). The large grains are taken as an indicator of storms (Rea, 1994) or of the particularly strong winds of the winter monsoon (Xiao et al., 1995). As discussed above, the high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of carbonates indicates that the Cambrian was a time of intense erosion, and therefore of very high relief similar to the modern Himalayas. The preferential collection of continents in the Southern hemisphere (Hoffman, 1991; McCausland et al., 2007) and the presence the young Pan-African mountain ranges may have favored fluctuations of the meteorological equator with climatic zones controlled by a dry monsoon regime similar to that prevalent in modern Asia east of the Himalayas. Convergence of Cambrian continents in the Southern Hemisphere towards low latitudes may have promoted

hot and dry climates and desertification at low elevation. Modern low-latitude deserts are a powerful source of dust (Claquin et al., 1999; Gao et al., 2003). Alternatively, Pan-African collisions may have promoted the rise of cold arid plateaus similar to modern Tibet. Wind-blown particles are known to bring iron to the oceans and thereby to increase overall productivity (Martin, 1990). Stronger fluxes of eolian particles also increases sinking rate of organic matter and reduces organic matter regeneration (the so-called ballast effect) (Francois et al., 2002). Overall interaction of desert dust and geochemistry is believed to have a very strong action on the carbon cycle (Jickells et al., 2005). We believe that the eolian flavor of the Sirius Passet Lagerstätte sediments illustrates how the rapid fluctuations of the $\delta^{13}\text{C}$ cycles during the Cambrian and the Cambrian Explosion may be connected via geodynamic forcing of atmospheric circulation and ocean productivity.

Conclusions

The combination of major and trace element data and S, C, Fe, Zn, and Mo isotope compositions on a 8m-thick section of the Cambrian Sirius Passet Lagerstätte led to the following main conclusions:

1. The lithology of the mudstone can be broken down into variable proportions of two inputs, a dry felsic component and a hydrous mafic component (smectite and/or chlorite). The protolith was a soil formed at low latitudes.
2. The diagenetic transformations are fairly standard. They involve reduction of Fe, S, and Mo from seawater and ensuing pyritization.
3. There is no clear indication in the metal geochemistry that the overlying water column was anoxic, hypoxic, or euxinic. The fluctuating oxycline model does not explain the low P contents of the rocks.

4. The fossiliferous layers of the Lagerstätte therefore represent oxygen-starved muds inhospitable to life underlying a well-ventilated water column.
5. The oxygen status in the benthic boundary layer and the sediment-water interface is not constrained by any geochemical observations, but only in the presence of the fauna.

We examined the possibility that the mudstones formed off the continental shelf out of nepheloid layers, either benthic or intermediate, in the context of a turbiditic margin and of open-sea iceberg melting. The climatic, tectonic, or erosional factors alone do not account for the prevalence of Cambrian Lagerstätten nor their distribution as a small number of short pulses (<2 Ma).

The chemistry and the very fine grain size of the samples and the lack of graded bedding suggest that the Sirius Passet Lagerstätte is best explained as a sequence of marine eolian dust deposits. The source of these sediments may be in the hot low-latitude deserts. Strontium isotopes testify to high continental elevations and the rise of Pan-African mountain ranges. At the very end of the Precambrian, the cold arid conditions of orogenic plateaus may have promoted the production of dust. The lack of land plants during the Cambrian would also have promoted eolian transportation of dust from the continents to the ocean.

References

Albarède, F. (2004). The stable isotope geochemistry of copper and zinc. Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. C. L. Johnson, B. L. Beard and F. Albarède, Min. Soc. Amer. **Rev. Min. Geoch.** **55**: 409-427.

- Albarède, F., P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier and B. Nelson (2004). "Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS." Geochimica Et Cosmochimica Acta **68**(12): 2725-2744.
- Allegre, C. J. (1994). "Chemical-composition of the earth and constraints on its early history and chronology." Meteoritics **29**(4): 437-437.
- Allison, P. A. and C. E. Brett (1995). "In-situ benthos and paleo-oxygenation in the Middle Cambrian Burgess Shale, British-Columbia, Canada." Geology **23**(12): 1079-1082.
- Bennett, R. H., B. Ransom, M. Kastner, R. J. Baerwald, M. H. Hulbert, W. B. Sawyer, H. Olsen and M. W. Lambert (1999). "Early diagenesis: impact of organic matter on mass physical properties and processes, California continental margin." Marine Geology **159**(1-4): 7-34.
- Berner, R. A. (1980). Early diagenesis: a theoretical approach, Princeton University Press.
- Bertrand-Sarfati, J., A. Moussine-Pouchkine, B. Amard and A. Ait Kaci Ahmed (1995). "First Ediacaran fauna found in western Africa and evidence for an Early Cambrian glaciation." Geology **23**(2): 133-136.
- Blaker, M. R. and J. S. Peel (1997). Lower Cambrian trilobites from North Greenland, Kommissionen for videnskabelige undersøgelser i grønland.
- Bout-Roumazeilles, V., E. Cortijo, L. Labeyrie and P. Debrabant (1999). "Clay mineral evidence of nepheloid layer contributions to the Heinrich layers in the northwest Atlantic." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **146**(1-4): 211-228.
- Brett, C. E., P. A. Allison, M. K. DeSantis, W. D. Liddell and A. Kramer (2009). "Sequence stratigraphy, cyclic facies, and lagerstätten in the Middle Cambrian Wheeler and Marjum Formations, Great Basin, Utah." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **277**(1-2): 9-33.
- Briggs, D. E. G. (1981). "The arthropod *Odaraia-alata* Walcott, Middle Cambrian, Burgess Shale, British-Columbia." Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences **291**(1056): 541-584.
- Burton, E. A. and L. M. Walter (1990). "The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater." Geochimica Et Cosmochimica Acta **54**(3): 797-808.
- Butterfield, N. J. (2002). "Leandroilia guts and the interpretation of three-dimensional structures in Burgess Shale-type fossils." Paleobiology **28**(1): 155-171.
- Cai, Y., J. D. Schiffbauer, H. Hua and S. Xiao (2012). "Preservational modes in the Ediacaran Gaojiashan Lagerstätte: pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **326**: 109-117.
- Calvert, S. E. and N. B. Price (1977). "Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific Ocean." Marine Chemistry **5**(1): 43-74.

- Childress, J. J., D. L. Gluck, R. S. Carney and M. M. Gowing (1989). "Benthopelagic biomass distribution and oxygen-consumption in a deep-sea benthic boundary-layer dominated by gelatinous organisms." Limnology and Oceanography **34**(5): 913-930.
- Claquin, T., M. Schulz and Y. J. Balkanski (1999). "Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **104**(D18): 22243-22256.
- Cocks, L. R. M. and T. H. Torsvik (2011). "The Palaeozoic geography of Laurentia and western Laurussia: a stable craton with mobile margins." Earth-Science Reviews **106**(1-2): 1-51.
- Conway Morris, S. (1986). "The community structure of the Middle Cambrian phyllopod bed (Burgess Shale)." Palaeontology **29**: 423-467.
- Conway Morris, S., J. S. Peel, A. K. Higgins, N. J. Soper and N. C. Davis (1987). "A Burgess shale-like fauna from the Lower Cambrian of North Greenland." Nature **326**(6109): 181-183.
- Derry, L. A., M. D. Brasier, R. M. Corfield, A. Y. Rozanov and A. Y. Zhuravlev (1994). "Sr-isotope and C-isotope in Lower Cambrian carbonates from the Siberian craton: A paleoenvironmental record during the 'Cambrian explosion'." Earth and Planetary Science Letters **128**(3-4): 671-681.
- Erickson, B. E. and G. R. Helz (2000). "Molybdenum(VI) speciation in sulfidic waters: stability and lability of thiomolybdates." Geochimica Et Cosmochimica Acta **64**(7): 1149-1158.
- Francois, R., S. Honjo, R. Krishfield and S. Manganini (2002). "Factors controlling the flux of organic carbon to the bathypelagic zone of the ocean." Global Biogeochemical Cycles **16**(4).
- Froelich, P. N., G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard (1979). "Early oxidation of organic-matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic - suboxic diagenesis." Geochimica Et Cosmochimica Acta **43**(7): 1075-1090.
- Fujii, T. and F. Albarede (2012). "Ab Initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil." Plos One **7**(2).
- Gaines, R. R. and M. L. Droser (2005). "New approaches to understanding the mechanics of Burgess Shale-type deposits: from the micron scale to the global picture." The Sedimentary Record **3**(2): 4-8.
- Gaines, R. R. and M. L. Droser (2010). "The paleoredox setting of Burgess Shale-type deposits." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **297**(3-4): 649-661.
- Gaines, R. R., E. U. Hammarlund, X. Hou, C. Qi, S. E. Gabbott, Y. Zhao, J. Peng and D. E. Canfield (2012). "Mechanism for Burgess Shale-type preservation." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **109**(14): 5180-5184.

- Gaines, R. R., M. J. Kennedy and M. L. Droser (2005). "A new hypothesis for organic preservation of Burgess Shale taxa in the middle Cambrian Wheeler Formation, House Range, Utah." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **220**(1-2): 193-205.
- Gao, Y., S. M. Fan and J. L. Sarmiento (2003). "Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modeling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **108**(D7).
- Gehling, J. G. (1999). "Microbial mats in terminal Proterozoic siliciclastics: Ediacaran death masks." Palaios **14**(1): 40-57.
- Goldberg, T., C. Archer, D. Vance and S. W. Poulton (2009). "Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr)oxides." Geochimica Et Cosmochimica Acta **73**(21): 6502-6516.
- Helly, J. J. and L. A. Levin (2004). "Global distribution of naturally occurring marine hypoxia on continental margins." Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers **51**(9): 1159-1168.
- Helz, G. R., C. V. Miller, J. M. Charnock, J. F. W. Mosselmans, R. A. D. Patrick, C. D. Garner and D. J. Vaughan (1996). "Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence." Geochimica Et Cosmochimica Acta **60**(19): 3631-3642.
- Higgins, A. K., J. R. Ineson, J. S. Peel, F. Surlyk and H. Sønderholm (1991). Lower Palaeozoic Franklinian Basin of North Greenland. Sedimentary basins of North Greenland, J. S. Peel and H. Sønderholm. **160**: 71-139.
- Hill, J. C., P. Gayes, N. W. Driscoll, E. A. Johnstone and G. R. Sedberry (2008). "Iceberg scours along the southern US Atlantic margin." Geology **36**(6): 447-450.
- Hoffman, P. F. (1991). "Did the breakout of Laurentia turn Gondwanaland inside-out." Science **252**(5011): 1409-1412.
- Hurst, J. M. and F. Surlyk (1983). "Initiation, evolution, and destruction of an Early Paleozoic carbonate shelf, eastern North Greenland." Journal of Geology **91**(6): 671-691.
- Ineson, J. R. and J. S. Peel (1997). Cambrian shelf stratigraphy of North Greenland, Geological Survey of Denmark and Greenland, Ministry of Environment and Energy.
- Ineson, J. R. and J. S. Peel (2011). "Geological and depositional setting of the Sirius Passet Lagerstätte (Early Cambrian), North Greenland." Canadian Journal of Earth Sciences **48**(8): 1259-1281.
- Inthorn, M., V. Mohrholz and M. Zabel (2006a). "Nepheloid layer distribution in the Benguela upwelling area offshore Namibia." Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers **53**(8): 1423-1438.

- Inthorn, M., T. Wagner, G. Scheeder and M. Zabel (2006b). "Lateral transport controls distribution, quality, and burial of organic matter along continental slopes in high-productivity areas." Geology **34**(3): 205-208.
- Jacobs, L., S. Emerson and S. S. Husted (1987). "Trace-metal geochemistry in the Cariaco Trench." Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers **34**(5-6): 965-981.
- Jickells, T. D., Z. S. An, K. K. Andersen, A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J. J. Cao, P. W. Boyd, R. A. Duce, K. A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J. laRoche, P. S. Liss, N. Mahowald, J. M. Prospero, A. J. Ridgwell, I. Tegen and R. Torres (2005). "Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate." Science **308**(5718): 67-71.
- Jones, B. and D. A. C. Manning (1994). "Comparison of geochemical indexes used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones." Chemical Geology **111**(1-4): 111-129.
- Lagebro, L., M. Stein and J. S. Peel (2009). "A new? lamellipedian arthropod from the Early Cambrian Sirius Passet fauna of North Greenland." Journal of Paleontology **83**(5): 820-825.
- Landing, E. and B. A. MacGabhann (2010). "First evidence for Cambrian glaciation provided by sections in Avalonian New Brunswick and Ireland: Additional data for Avalon-Gondwana separation by the earliest Palaeozoic." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **285**(3-4): 174-185.
- Lehmann, B., T. F. Naegler, H. D. Holland, M. Wille, J. Mao, J. Pan, D. Ma and P. Dulski (2007). "Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater." Geology **35**(5): 403-406.
- Leventhal, J. and C. Taylor (1990). "Comparison of methods to determine degree of pyritization." Geochimica Et Cosmochimica Acta **54**(9): 2621-2625.
- Levin, L. A. (2003). "Oxygen minimum zone benthos: Adaptation and community response to hypoxia." Oceanography and Marine Biology, Vol 41 **41**: 1-45.
- Li, Y. H. (2000). A Compendium of Geochemistry. Princeton, Princeton University Press.
- Liu, T. S. and Z. L. Ding (1998). "Chinese loess and the paleomonsoon." Annual Review of Earth and Planetary Sciences **26**: 111-145.
- Londry, K. L. and D. J. Des Marais (2003). "Stable carbon isotope fractionation by sulfate-reducing bacteria." Applied and Environmental Microbiology **69**(5): 2942-2949.
- Luo, H., S. Hu, S. Zhang and Y. Tao (1997). "New Occurrence of the Early Cambrian Chengjiang Fauna in Haikou, Kunming, Yunnan Province, and Study on Trilobitoidea." Acta Geologica Sinica - English Edition **71**(2): 122-132.

- Lyons, T. W., A. D. Anbar, S. Severmann, C. Scott and B. C. Gill (2009). Tracking euxinia in the ancient ocean: a multiproxy perspective and Proterozoic case study. Annual Review of Earth and Planetary Sciences **37**: 507-534.
- Lyons, T. W. and S. Severmann (2006). "A critical look at iron paleoredox proxies: new insights from modern euxinic marine basins." Geochimica Et Cosmochimica Acta **70**(23): 5698-5722.
- Malinovsky, D., I. Rodushkin, D. C. Baxter, J. Ingri and B. Ohlander (2005). "Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICPMS." International Journal of Mass Spectrometry **245**(1-3): 94-107.
- Maloof, A. C., S. M. Porter, J. L. Moore, F. O. Dudas, S. A. Bowring, J. A. Higgins, D. A. Fike and M. P. Eddy (2010). "The earliest Cambrian record of animals and ocean geochemical change." Geological Society of America Bulletin **122**(11-12): 1731-1774.
- Mangano, M. G., R. G. Bromley, D. A. T. Harper, A. T. Nielsen, M. P. Smith and J. Vinther (2012). "Nonbiomineralized carapaces in Cambrian seafloor landscapes (Sirius Passet, Greenland): Opening a new window into early Phanerozoic benthic ecology." Geology **40**(6): 519-522.
- Maréchal, C. N., P. Telouk and F. Albarède (1999). "Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry." Chemical Geology **156**(1-4): 251-273.
- Martin, J. H. (1990). "Glacial-interglacial CO₂ change: the Iron Hypothesis." Paleoceanography **5**(1): 1-13.
- McCausland, P. J. A., R. Van der Voo and C. M. Hall (2007). "Circum-Iapetus paleogeography of the Precambrian-Cambrian transition with a new paleomagnetic constraint from Laurentia." Precambrian Research **156**(3-4): 125-152.
- McCave, I. N. (2009). Nepheloid layers. Encyclopedia of Ocean Sciences. A. Press. London: 8-18.
- McKerrow, W. S., C. R. Scotese and M. D. Brasier (1992). "Early Cambrian continental reconstructions." Journal of the Geological Society **149**: 599-606.
- McKirby, D. M., P. A. Hall, C. Nedin, G. P. Halverson, B. H. Michaelson, J. B. Jago, J. G. Gehling and R. J. F. Jenkins (2011). "Paleoredox status and thermal alteration of the lower Cambrian (Series 2) Emu Bay Shale Lagerstätte, South Australia." Australian Journal of Earth Sciences **58**(3): 259-272.
- McLennan, S. M., S. R. Taylor and K. A. Eriksson (1983). "Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western-Australia." Geochimica Et Cosmochimica Acta **47**(7): 1211-1222.

- McPhee-Shaw, E. E., R. W. Sternberg, B. Mullenbach and A. S. Ogston (2004). "Observations of intermediate nepheloid layers on the northern California continental margin." Continental Shelf Research **24**(6): 693-720.
- Morford, J. L. and S. Emerson (1999). "The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments." Geochimica Et Cosmochimica Acta **63**(11-12): 1735-1750.
- Nedin, C. (1995). The palaeontology and palaeoenvironment of the Early Cambrian Emu Bay Shale, Kangaroo Island, South Australia. PhD thesis, University of Adelaide.
- Nesbitt, H. W. and G. M. Young (1982). "Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites." Nature **299**(5885): 715-717.
- Nesbitt, H. W. and G. M. Young (1989). "Formation and diagenesis of weathering profiles." Journal of Geology **97**(2): 129-147.
- Peel, J. S. (2010). "A corset-like fossil from the Cambrian Sirius Passet lagerstätte of North Greenland and its implications for cycloneuralian evolution." Journal of Paleontology **84**(2): 332-340.
- Peel, J. S. and J. R. Ineson (2011). "The extent of the Sirius Passet lagerstätte (Early Cambrian) of North Greenland." Bulletin of Geosciences **86**(3): 535-543.
- Petrovich, R. (2001). "Mechanisms of fossilization of the soft-bodied and lightly armored faunas of the Burgess Shale and of some other classical localities." American Journal of Science **301**(8): 683-726.
- Piper, D. Z. (1988). "The metal-oxide fraction of pelagic sediment in the equatorial North Pacific-Ocean: a source of metals in ferromanganese nodules." Geochimica Et Cosmochimica Acta **52**(8): 2127-2145.
- Plank, T. and C. H. Langmuir (1998). "The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle." Chemical Geology **145**(3-4): 325-394.
- Powell, W. (2009). "Comparison of geochemical and distinctive mineralogical features associated with the Kinzers and Burgess Shale formations and their associated units." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **277**(1-2): 127-140.
- Powell, W. G., P. A. Johnston and C. J. Collom (2003). "Geochemical evidence for oxygenated bottom waters during deposition of fossiliferous strata of the Burgess Shale Formation." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **210**(3-4): 249-268.
- Raiswell, R., D. E. Canfield and R. A. Berner (1994). "A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation." Chemical Geology **111**(1-4): 101-110.
- Rea, D. K. (1994). "The paleoclimatic record provided by eolian deposition in the deep-sea: the geologic history of wind." Reviews of Geophysics **32**(2): 159-195.

- Reeburgh, W. S. and D. T. Heggie (1974). Depth distributions of gases in shallow water sediments. Natural Gases in Marine Sediments. I. R. Kaplan. New York, Plenum: 27-45.
- Rhoads, D. C. and J. W. Morse (1971). "Evolutionary and ecologic significance of oxygen-deficient marine basins." Lethaia **4**(4): 413-&.
- Scott, C. and T. W. Lyons (2012). "Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies." Chemical Geology **324**: 19-27.
- Seilacher, A., W. E. Reif and F. Westphal (1985). "Sedimentological, ecological and temporal patterns of fossil lagerstätten." Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences **311**(1148): 5-&.
- Siebert, C., T. F. Nagler and J. D. Kramers (2001). "Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry." Geochemistry Geophysics Geosystems **2**: art. no.-2000GC000124.
- Siebert, C., T. F. Nagler, F. von Blanckenburg and J. D. Kramers (2003). "Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography." Earth and Planetary Science Letters **211**(1-2): 159-171.
- Soper, N. J. and A. K. Higgins (1990). "Models for the Ellesmerian mountain front in North Greenland: a basin margin inverted by basement uplift." Journal of Structural Geology **12**(1): 83-97.
- Steiner, M., M. Y. Zhu, Y. L. Zhao and B. D. Erdtmann (2005). "Lower Cambrian Burgess Shale-type fossil associations of South China." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **220**(1-2): 129-152.
- Stramma, L., G. C. Johnson, J. Sprintall and V. Mohrholz (2008). "Expanding oxygen-minimum zones in the tropical oceans." Science **320**(5876): 655-658.
- Stramma, L., S. Schmidtko, L. A. Levin and G. C. Johnson (2010). "Ocean oxygen minima expansions and their biological impacts." Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers **57**(4): 587-595.
- Surlyk, F. and J. R. Ineson (1987). "Aspects of Franklinian shelf, slope and trough evolution and stratigraphy in North Greenland." Rapport Grønlands Geologiske Undersøgelse **133**: 41-58.
- Taylor, S. R. and S. M. McLennan (1985). The continental crust: its composition and evolution. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Tossell, J. A. (2005). "Calculating the partitioning of the isotopes of Mo between oxidic and sulfidic species in aqueous solution." Geochimica Et Cosmochimica Acta **69**(12): 2981-2993.
- Tribovillard, N., T. J. Algeo, T. Lyons and A. Riboulleau (2006). "Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: an update." Chemical Geology **232**(1-2): 12-32.

- Tribovillard, N., A. Riboulleau, T. Lyons and F. O. Baudin (2004). "Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales." Chemical Geology **213**(4): 385-401.
- Xiao, J., T. Nakamura, H. Y. Lu and G. Y. Zhang (2002). "Holocene climate changes over the desert/loess transition of north-central China." Earth and Planetary Science Letters **197**(1-2): 11-18.
- Xiao, J., S. C. Porter, Z. S. An, H. Kumai and S. Yoshikawa (1995). "Grain size of quartz as an indicator of winter monsoon strength on the Loess Plateau of Central China during the last 130,000-Yr." Quaternary Research **43**(1): 22-29.
- Xu, L., B. Lehmann, J. Mao, T. F. Naegler, N. Neubert, M. E. Boettcher and P. Escher (2012). "Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment." Chemical Geology **318**: 45-59.
- Zhang, W. T. and X. G. Hou (1985). "Preliminary notes on the occurrence of the unusual trilobite *Naraoia* in Asia." Acta Paleontologica Sinica **24**: 591-595.
- Zhang, X.-G. and X.-G. Hou (2007). "Gravitational constraints on the burial of Chengjiang fossils." Palaios **22**(4): 448-453.
- Zhang, X.-G., X.-G. Hou and J. Bergstrom (2006). "Early Cambrian priapulid worms buried with their lined burrows." Geological Magazine **143**(5): 743-748.
- Zhu, M.-Y., L. E. Babcock and S.-C. Peng (2006). "Advances in Cambrian stratigraphy and paleontology: integrating correlation techniques, paleobiology, taphonomy and paleoenvironmental reconstruction." Palaeoworld **15**(3-4): 217-222.

Figure Captions

Figure 1. Location of the Sirius Passet Lagerstätte in North Greenland. (A) Map of the lower Palaeozoic Franklinian Basin in northern Greenland showing the subdivision of the basin into the southern shelf and the northern deeper water trough. The shelf–basin boundary shown here is representative of the Ordovician–Silurian position at the Navarana Fjord lineament, the boundary being farther north during the Cambrian. The outlined area is that shown in Fig. 1B. (B) Geological sketch map of the central portion of North Greenland showing the distribution of Cambrian stratigraphic units relevant to this paper. The Sirius Passet fossil locality (red star) is located in the outlined area, east of J.P. Koch Fjord, straddling the tectonic and palaeogeographic transition between Cambrian deposits of the deep-water basin and the shelf. Redrawn from Ineson and Peel (2011).

Figure 2. Stratigraphic log element abundances in ppm or in wt% when it is underlined (%). Field description from Ineson and Peel (2011). Top sample: Buen turbidite. The vertical line locates the mean for the element. Elements dominating the ‘felsic’ components (Al, Na, K, Ba) are more abundant at the bottom of the section.

Figure 3. Stratigraphic log with abundances of highly reactive (HR) elements. Symbols ending with the % sign indicate that the value plotted is the percentage of the total element removed upon leaching. Note the correlation between Fe and S. See Figure 2 for color and pattern codes.

Figure 4. Diagenetic effects: stratigraphic log. Note the positive correlation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and DOP (Degree of Pyritization) and the negative correlation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{HRN}}$ and $\delta^{98}\text{Mo}$ and Al/Mo (the subscript N indicates that the ratio was normalized to the whole-rock value).

Figure 5. Quantile-quantile plots of concentrations in the Sirius Passet mudstones. Concentrations are sorted by increasing value (blue crosses) and the cumulated frequencies are compared with those of a log-normal population. The red dashed line shows the expected correlation. With few exceptions, most data plot along this line, which shows that the mudstones can be considered as a single population.

Figure 6. Plot of the 3-component factor decomposition of major and trace elements for Sirius Passet mudstones (varimax mode). The data show the prevalence of a rather dry ‘felsic’ component dominated by Al, K, Na, and Ba, most likely illite \pm K-feldspar, and of a wet ‘mafic’ component dominated by Fe, Mg, Ni, Mn, and LOI, most likely chlorite \pm smectite. Although the abundance of Ca is particularly low, this element is decorrelated from the other elements.

Figure 7. Diagenetic effects: some correlations. (a) The negative correlation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Al/Mo reflects a mixing line between an Al-free Mo end-member with $\delta^{98}\text{Mo} \sim 1.3\text{‰}$ and an Al-rich end-member with $\delta^{98}\text{Mo} \sim <-1.5\text{‰}$, which we interpret as Mo adsorbed on FeMn-oxides particulates settling in the water column. The intercept at Al/Mo = 0 is $\delta^{98}\text{Mo} \sim 1.3\text{‰}$ and is consistent with the value of Cambrian seawater (Lehmann et al., 2007). The Al-rich end-member with $\delta^{98}\text{Mo} \sim <-1.5\text{‰}$ is interpreted as Mo adsorbed on FeMn-oxides particulates settling in the water column. (b) The negative correlation of $\delta^{98}\text{Mo}$ with $\text{Mn}_{\text{HR}}/\text{Mn}_{\text{tot}}$ and $(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{HR}}/(\text{Mn}/\text{Fe})_{\text{tot}}$ has the same intercept as (a) and reflects the progressive release of isotopically light Mo adsorbed on oxihydroxides dispersed in the mud. (c) This figure emphasizes the correlation between ‘pyrite iron’ as calculated in the Results section and reactive sulfur (d) The correlation between the Degree-Of-Pyritization DOP and the $\text{V}/(\text{V}+\text{Ni})$, V being a redox-sensitive element demonstrates that DOP is a reliable indicator of redox conditions in the sediment.

Figure 8. Stratigraphic log with the isotopic abundances of S, Fe, Cu, Mo, Zn and C. See Figure 1 for color and pattern codes.

Figure 9. Thin-section photomicrographs from samples 2.4 (A) and 2. (B). Photomicrograph A shows scattered submillimeter agglomerates of quartz, feldspar and/or sericite (in white) embedded in a fine clay matrix, probably composed of quartz, chlorite, illite/smectite and organic matter. There is no grain-size grading visible here. Photomicrograph B shows two distinct distributions: (i) the same matrix described in the precedent photomicrograph with chloritized sponge spicules visible throughout the upper part, and (ii) a siltier component, mainly quartz grains with chlorite inclusions, in the lower part. We believe that this last component coincided with high-energy events, typically storms.

Figure 10. Plot of Sirius Passet mudstone compositions in the weathering A-CNK-FM triangle of Nesbitt and Young (1989). The Lagerstätte samples appear to be composed of a mixture of a component dominated by illite \pm K-feldspar and a component made of chlorite \pm smectite. Kaolinite, which attests to intense weathering, is absent. Quartz may proportions may vary arbitrarily. Such compositions may be representative of tropical conditions.

Table Captions

Table 1. Summary of Mo separation chemistry

Table 2. Summary data of geochemical analyses of Sirius Passet samples: Loss Of Ignition, major and trace elements. Concentrations are in percent (%) or in part per million (ppm).

Table 3. Summary data of geochemical analyses of Sirius Passet samples: abundances of highly reactive (HR) elements and isotopic compositions.

Figure 1

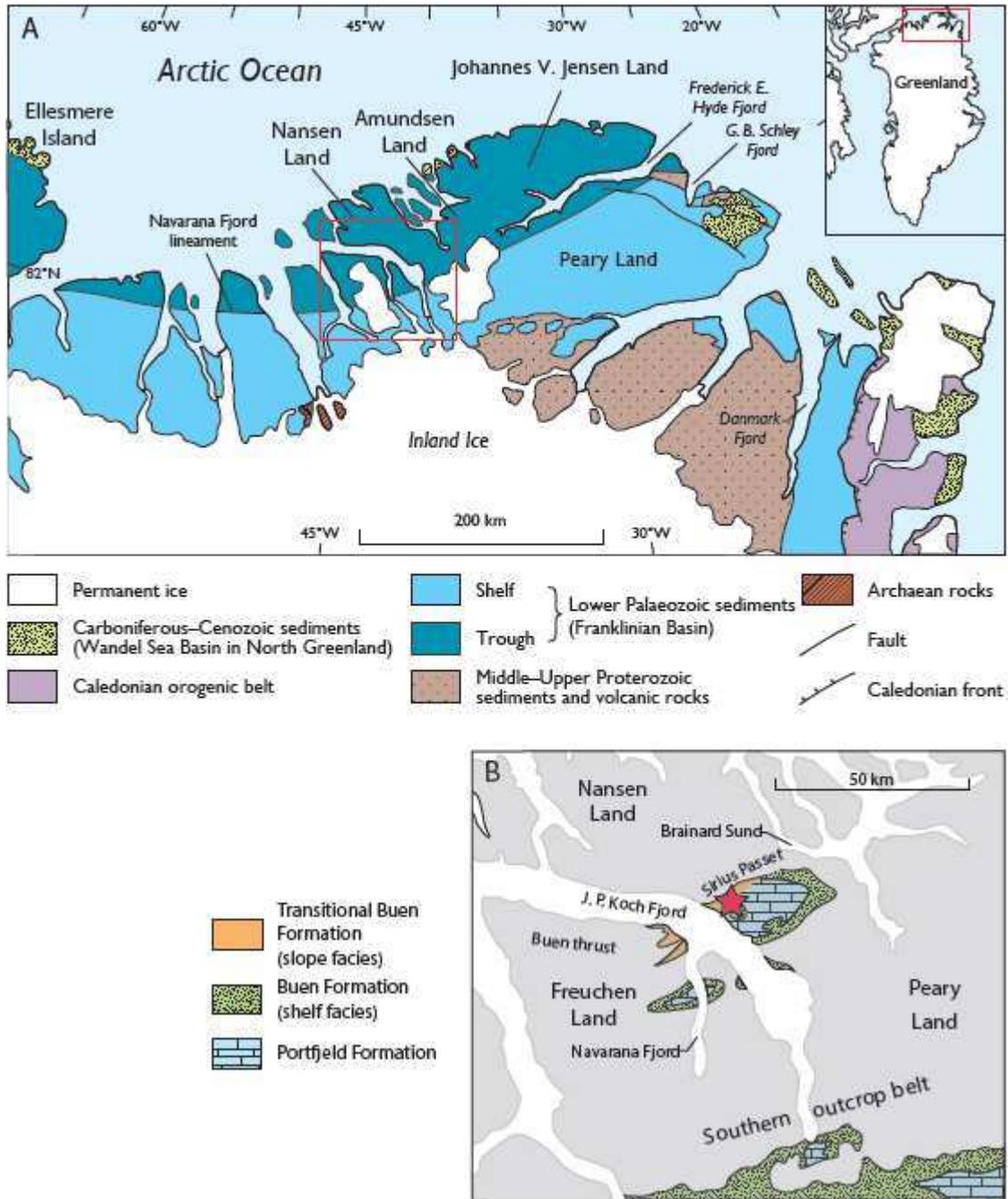


Figure 2

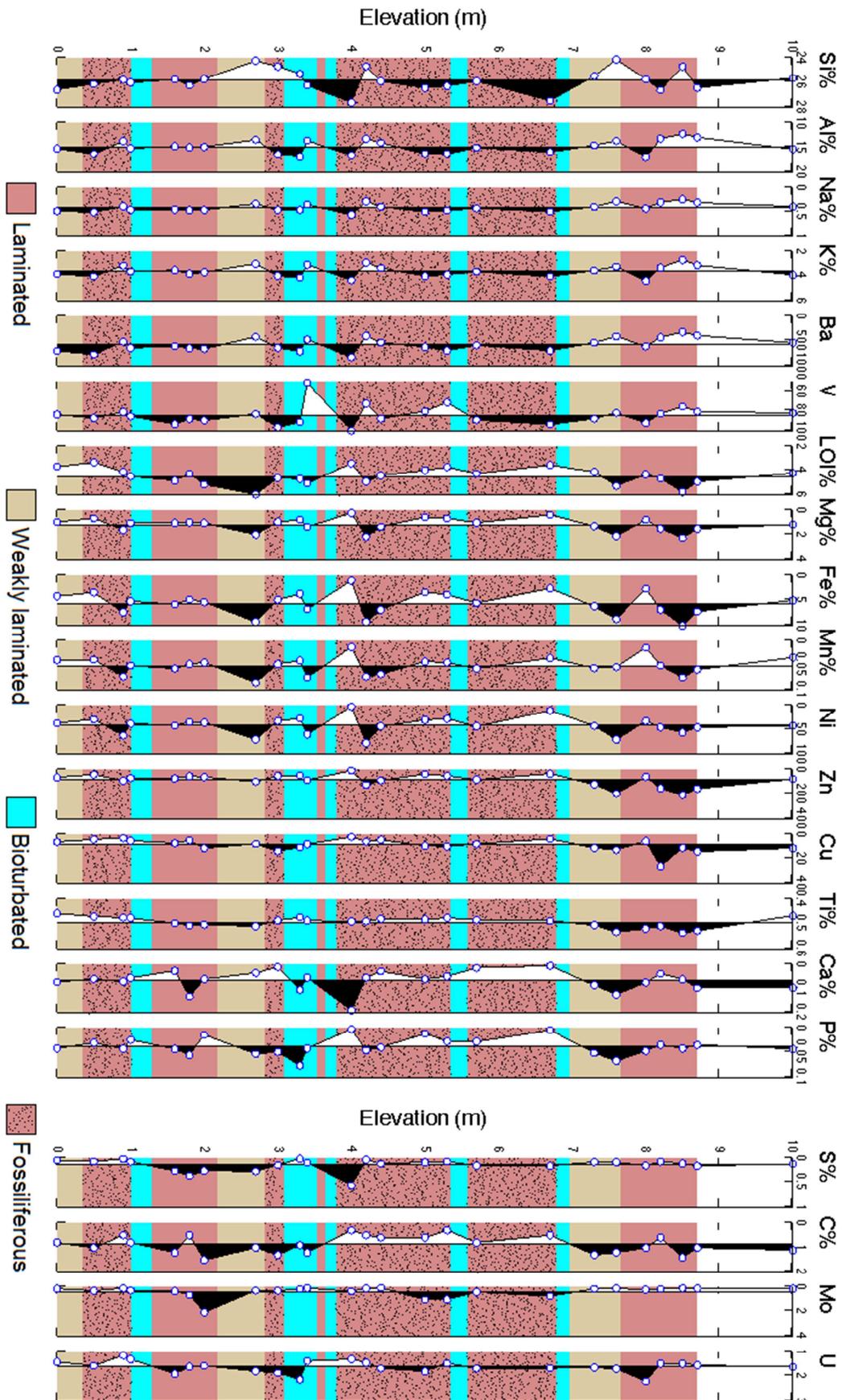


Figure 3

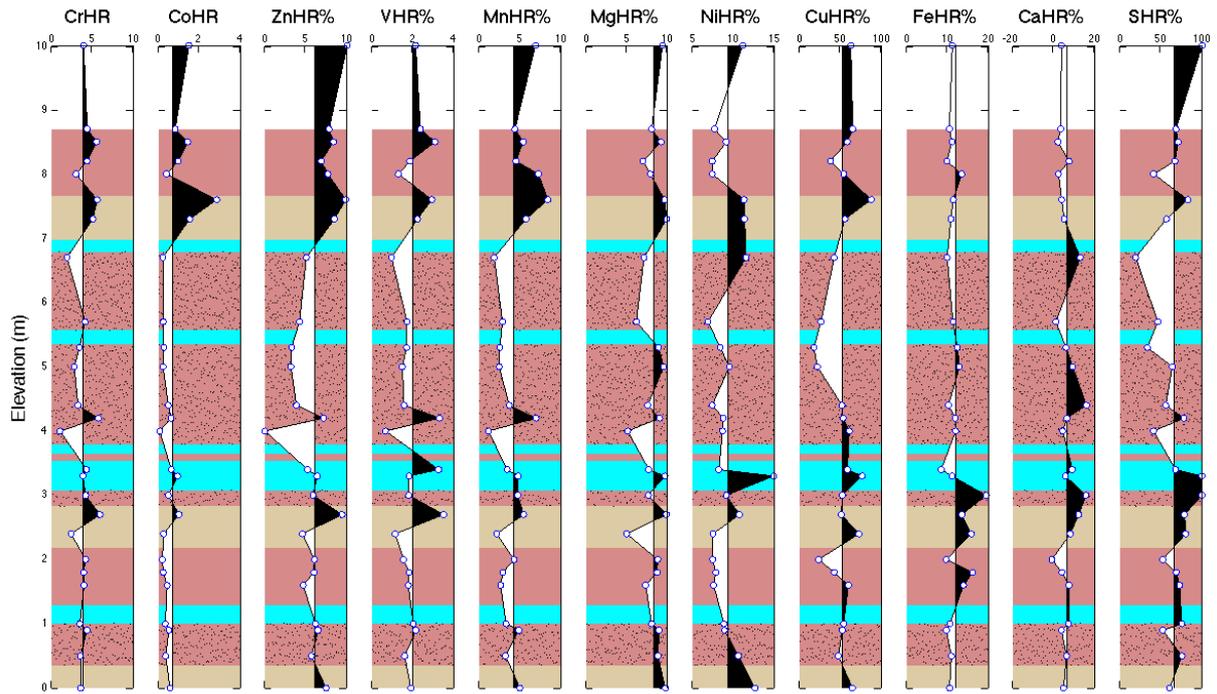


Figure 4

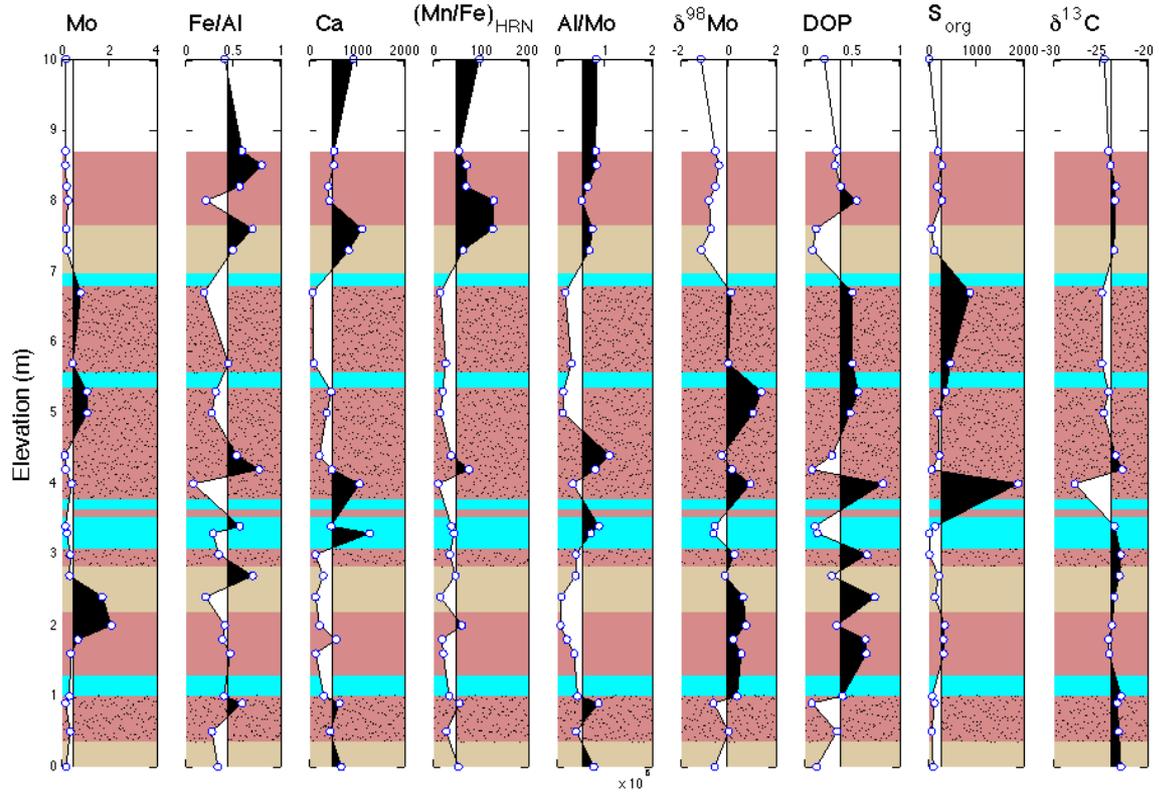


Figure 5

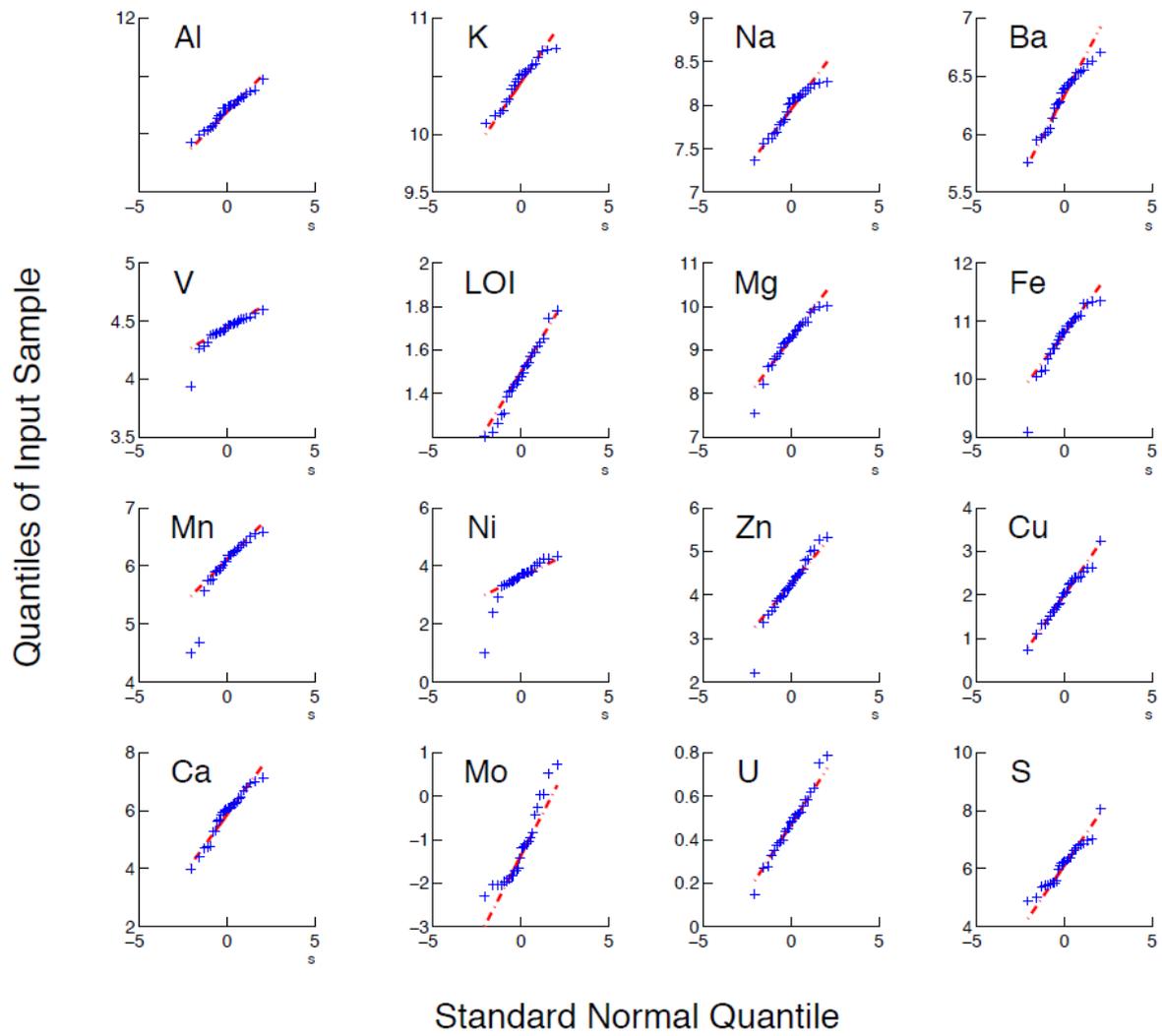


Figure 6

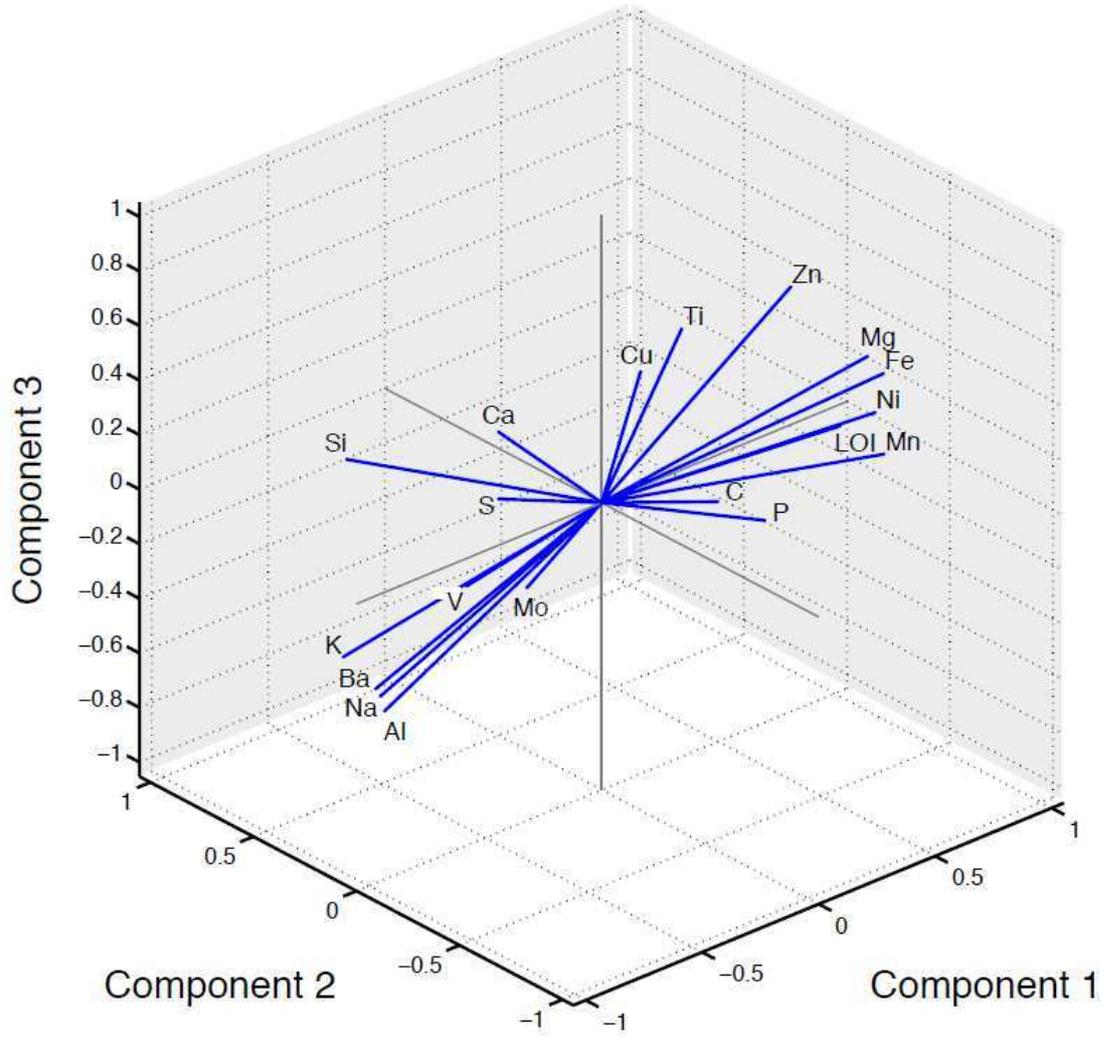


Figure 7

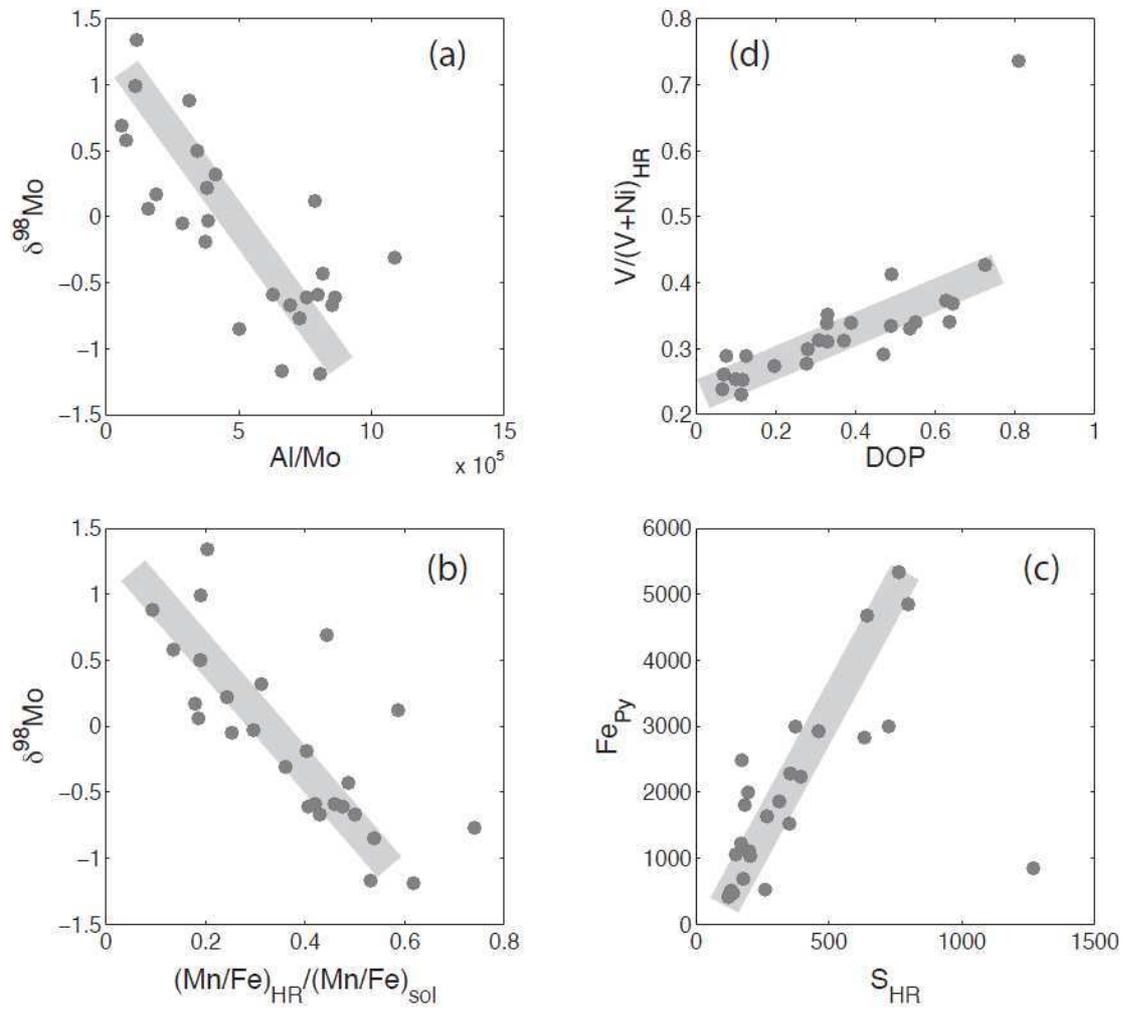


Figure 8

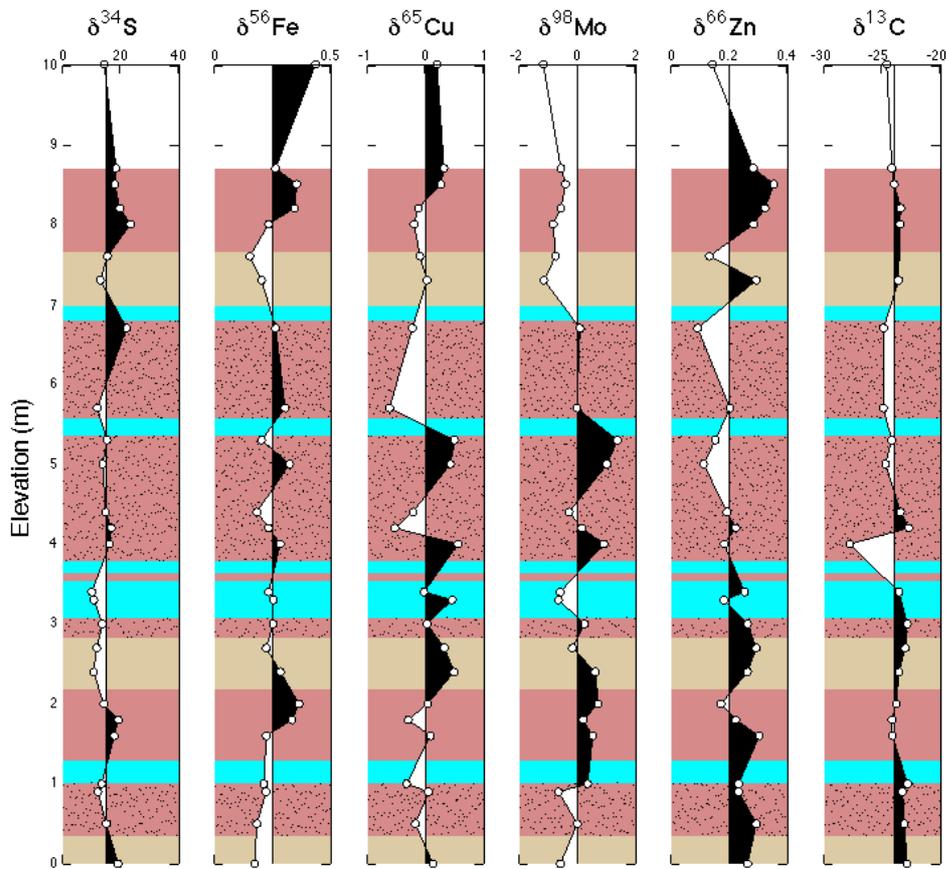


Figure 9

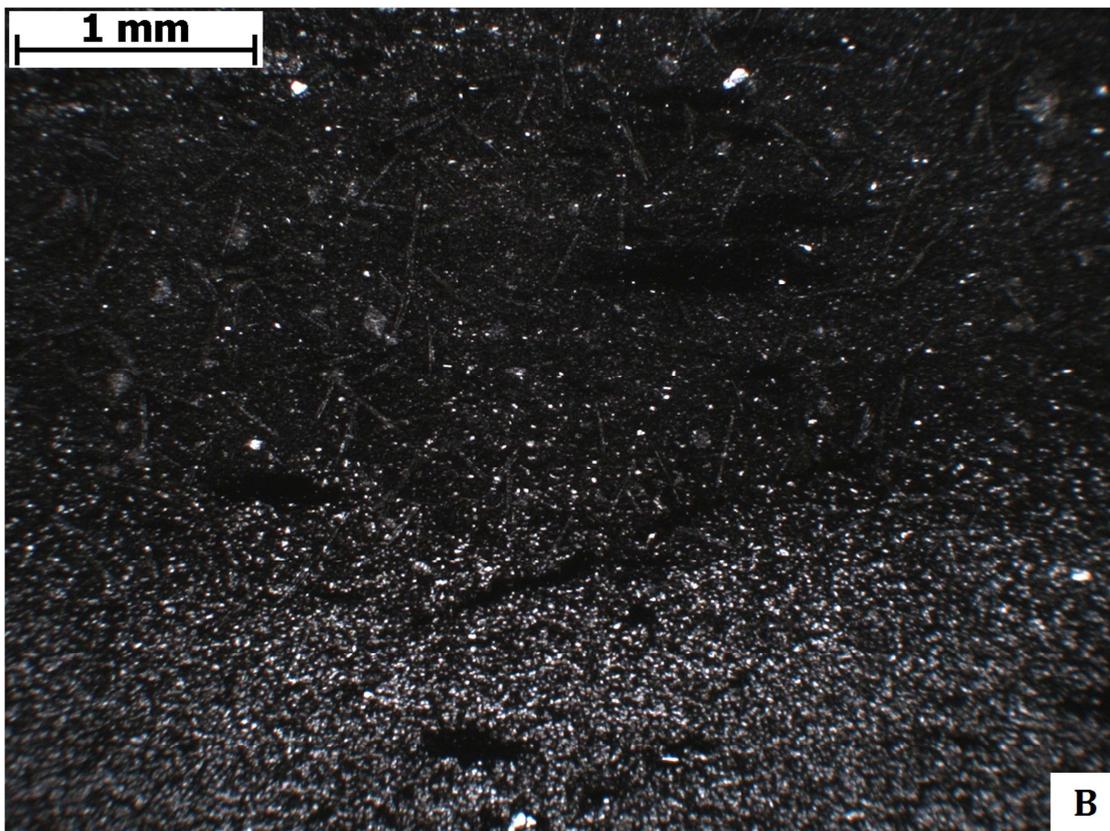
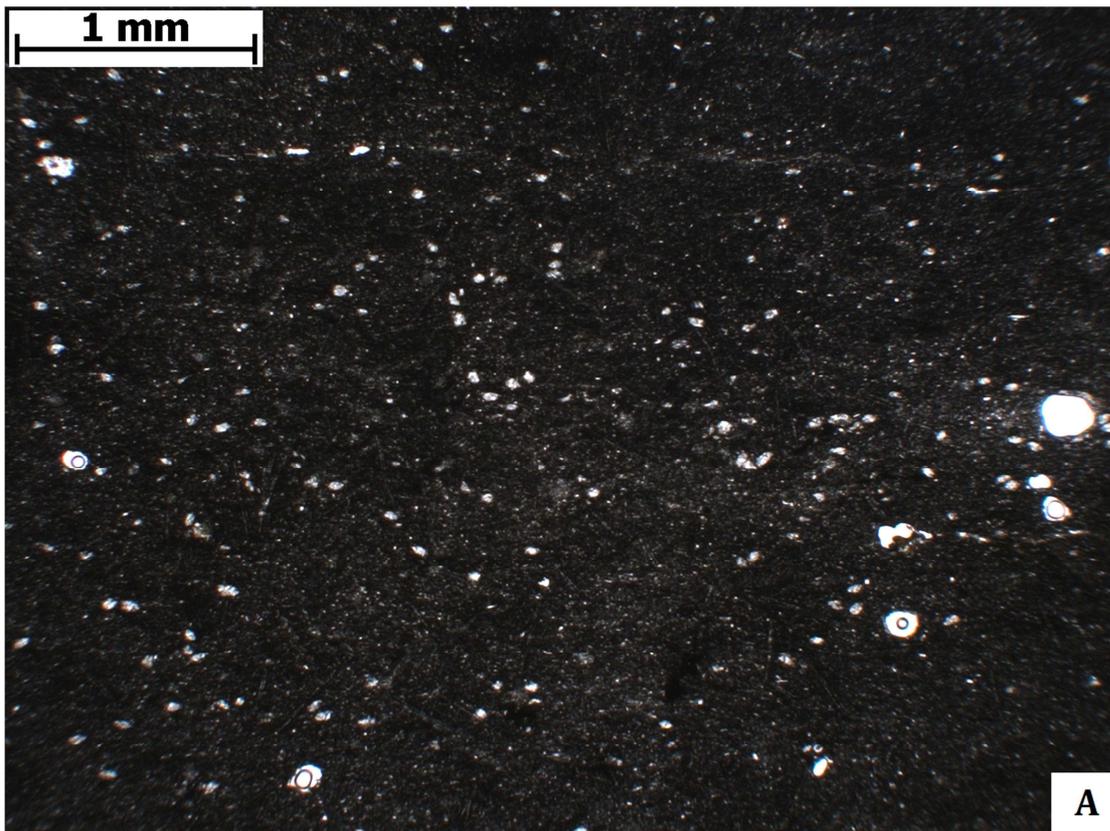


Figure 10

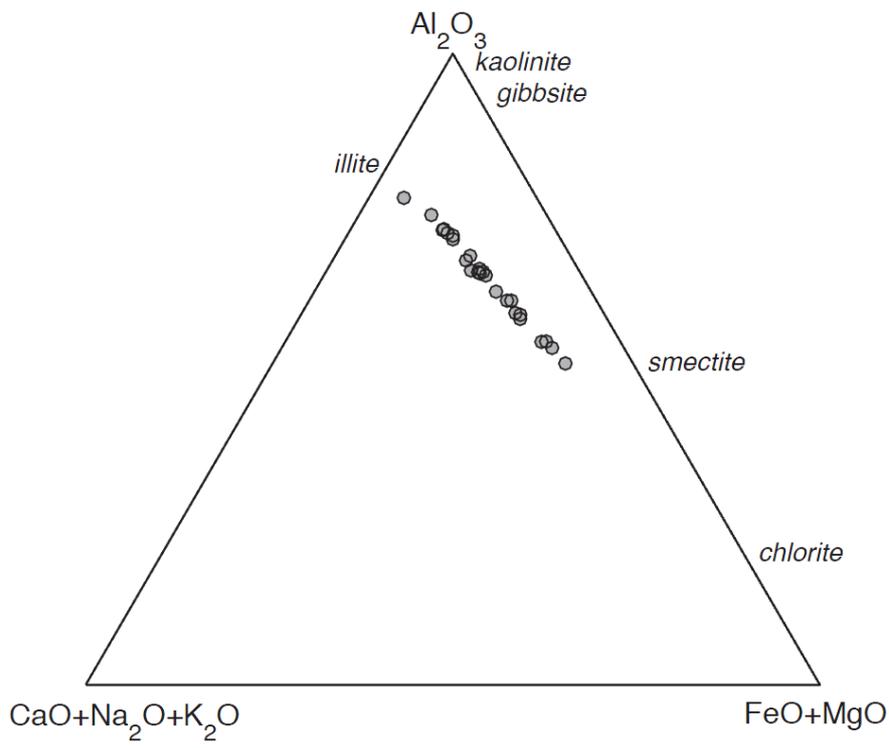


Table 1

| Eluent | Volume (mL) | Purpose |
|--|--------------------|---------------------------------------|
| 4N HNO ₃ | 20 | Resin cleaning |
| Milli-Q water | 5 | Resin cleaning |
| 0.5N HNO ₃ | 10 | Resin cleaning |
| Milli-Q water | 5 | Resin cleaning |
| 1N HCl + 0.01% H ₂ O ₂ | 8 | Resin conditioning |
| 1N HCl + 0.01% H ₂ O ₂ | 1 | Sample load |
| 0.6N HCl + 0.01% H ₂ O ₂ | 50 | Elution of the bulk sample matrix |
| 0.05N HNO ₃ + 0.03N HF | 10 | Elution of the residual sample matrix |
| 4N HNO ₃ + 0.03N HF | 40 | Mo elution |

Resin type: AG1-X8 100-200 mesh. *Column material:* Bio-Rad (2 mL bed volume)

Resin bed dimensions: 0.8 × 4 cm

Table 2

| Sample | Si | Al | K | Na | Mg | Fe | Mn | Ca | Ti | S | C | P | LOI | Ba | V | Ni | Zn | Cu | Mo | U |
|------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|-------|-------|------|------|
| | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | wt% | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm |
| <i>Buen (10)</i> | 25.61 | 15.29 | 3.87 | 0.38 | 1.13 | 4.89 | 0.03 | 0.10 | 0.46 | 0.12 | 1.10 | 0.04 | 4.19 | 531 | 81.5 | 41.3 | 76.8 | 11.01 | 0.15 | 1.62 |
| 0.0 | 26.54 | 15.18 | 3.81 | 0.47 | 0.94 | 4.12 | 0.04 | 0.07 | 0.46 | 0.05 | 0.80 | 0.04 | 3.67 | 690 | 82.8 | 36.5 | 63.0 | 6.13 | 0.16 | 1.42 |
| 0.5 | 26.08 | 16.28 | 3.99 | 0.50 | 0.65 | 3.37 | 0.04 | 0.06 | 0.47 | 0.07 | 1.01 | 0.03 | 3.33 | 758 | 86.7 | 28.8 | 41.0 | 4.14 | 0.33 | 1.57 |
| 0.9 | 25.73 | 13.74 | 3.15 | 0.38 | 1.57 | 7.33 | 0.07 | 0.07 | 0.47 | 0.02 | 0.50 | 0.04 | 4.09 | 506 | 80.5 | 61.5 | 89.8 | 2.98 | 0.13 | 1.16 |
| 1.0 | 25.97 | 15.14 | 3.62 | 0.45 | 1.04 | 5.10 | 0.05 | 0.06 | 0.48 | 0.07 | 0.80 | 0.02 | 4.46 | 629 | 84.7 | 37.4 | 68.4 | 5.19 | 0.30 | 1.32 |
| 1.6 | 25.72 | 14.71 | 3.50 | 0.45 | 1.02 | 5.73 | 0.06 | 0.03 | 0.50 | 0.26 | 1.20 | 0.04 | 4.80 | 594 | 92.5 | 41.5 | 71.8 | 7.10 | 0.35 | 1.89 |
| 1.8 | 26.19 | 14.96 | 3.79 | 0.46 | 0.98 | 4.77 | 0.05 | 0.13 | 0.50 | 0.36 | 0.50 | 0.05 | 4.23 | 639 | 87.4 | 33.8 | 53.6 | 4.96 | 0.65 | 1.61 |
| 2.0 | 25.69 | 14.83 | 3.67 | 0.45 | 1.02 | 5.27 | 0.04 | 0.06 | 0.50 | 0.26 | 1.50 | 0.01 | 5.12 | 647 | 88.8 | 35.5 | 61.0 | 11.10 | 2.05 | 1.57 |
| 2.7 | 24.25 | 13.41 | 2.99 | 0.33 | 1.94 | 9.20 | 0.08 | 0.04 | 0.51 | 0.27 | 1.01 | 0.05 | 5.93 | 412 | 82.4 | 69.8 | 96.9 | 7.65 | 0.31 | 1.79 |
| 3.0 | 24.69 | 16.37 | 3.95 | 0.45 | 0.94 | 4.81 | 0.05 | 0.01 | 0.48 | 0.14 | 1.30 | 0.05 | 4.59 | 626 | 95.7 | 32.2 | 50.8 | 13.51 | 0.33 | 1.85 |
| 3.3 | 25.28 | 16.82 | 4.11 | 0.45 | 0.78 | 3.65 | 0.04 | 0.11 | 0.47 | 0.02 | 0.90 | 0.07 | 4.66 | 700 | 90.5 | 27.0 | 48.1 | 10.33 | 0.19 | 2.12 |
| 3.4 | 26.20 | 13.60 | 3.08 | 0.34 | 1.33 | 6.64 | 0.07 | 0.05 | 0.48 | 0.09 | 1.20 | 0.04 | 5.03 | 464 | 51.2 | 59.5 | 85.4 | 7.96 | 0.13 | 1.39 |
| 4.0 | 27.56 | 16.55 | 4.31 | 0.55 | 0.23 | 1.03 | 0.01 | 0.19 | 0.49 | 0.55 | 0.30 | 0.00 | 3.40 | 815 | 98.9 | 2.7 | 9.1 | 2.09 | 0.38 | 1.31 |
| 4.2 | 24.68 | 13.24 | 2.90 | 0.28 | 2.10 | 9.24 | 0.07 | 0.06 | 0.49 | 0.04 | 0.50 | 0.04 | 4.90 | 392 | 72.1 | 76.7 | 123.4 | 5.83 | 0.14 | 1.45 |
| 4.4 | 25.88 | 14.02 | 3.33 | 0.39 | 1.33 | 6.78 | 0.07 | 0.03 | 0.48 | 0.12 | 0.60 | 0.04 | 4.39 | 522 | 87.0 | 42.9 | 87.8 | 4.59 | 0.10 | 1.68 |
| 5.0 | 26.41 | 16.27 | 3.98 | 0.49 | 0.56 | 3.31 | 0.04 | 0.06 | 0.48 | 0.08 | 0.60 | 0.01 | 3.98 | 614 | 79.8 | 30.1 | 37.5 | 9.28 | 1.04 | 1.79 |
| 5.3 | 26.25 | 16.25 | 3.86 | 0.46 | 0.65 | 3.80 | 0.04 | 0.05 | 0.47 | 0.07 | 0.30 | 0.03 | 3.70 | 682 | 70.9 | 27.6 | 51.6 | 9.76 | 1.03 | 1.47 |
| 5.7 | 25.86 | 15.00 | 3.61 | 0.42 | 1.01 | 5.48 | 0.06 | 0.02 | 0.48 | 0.15 | 0.80 | 0.03 | 4.24 | 578 | 88.4 | 43.3 | 82.3 | 7.72 | 0.43 | 1.68 |
| 6.7 | 27.42 | 15.88 | 4.01 | 0.49 | 0.38 | 2.57 | 0.03 | 0.01 | 0.48 | 0.16 | 0.50 | 0.00 | 3.54 | 682 | 92.9 | 10.9 | 34.5 | 3.77 | 0.77 | 1.67 |
| 7.3 | 25.45 | 14.50 | 3.53 | 0.39 | 1.27 | 6.11 | 0.06 | 0.09 | 0.50 | 0.08 | 1.30 | 0.05 | 4.10 | 525 | 87.1 | 41.8 | 119.0 | 10.92 | 0.18 | 1.65 |
| 7.6 | 24.15 | 13.61 | 3.23 | 0.28 | 2.07 | 8.64 | 0.05 | 0.12 | 0.53 | 0.09 | 1.20 | 0.07 | 5.23 | 403 | 81.3 | 70.1 | 193.0 | 12.43 | 0.16 | 1.69 |
| 8.0 | 25.70 | 16.93 | 4.35 | 0.42 | 0.77 | 2.59 | 0.01 | 0.07 | 0.52 | 0.15 | 1.01 | 0.05 | 4.30 | 600 | 91.4 | 32.2 | 59.2 | 5.53 | 0.24 | 2.19 |
| 8.2 | 26.57 | 13.20 | 3.30 | 0.30 | 1.47 | 6.77 | 0.05 | 0.04 | 0.51 | 0.08 | 0.60 | 0.03 | 4.62 | 422 | 82.0 | 44.8 | 149.7 | 25.47 | 0.18 | 1.49 |
| 8.5 | 24.70 | 12.24 | 2.69 | 0.24 | 2.18 | 9.92 | 0.07 | 0.06 | 0.53 | 0.11 | 1.40 | 0.04 | 5.74 | 317 | 75.1 | 55.4 | 204.7 | 10.88 | 0.13 | 1.49 |
| 8.7 | 26.39 | 12.93 | 3.11 | 0.30 | 1.48 | 7.12 | 0.06 | 0.10 | 0.52 | 0.16 | 1.01 | 0.03 | 4.89 | 384 | 80.1 | 45.1 | 153.9 | 13.84 | 0.14 | 1.55 |

Table 3

| Sample | CrHR ppm | CoHR ppm | ZnHR ⁰⁶ Zn % | VHR ⁰⁶ V % | MnHR ⁰⁶ Mn % | MgHR ⁰⁶ Mg % | NHR ⁰⁶ Ni % | CuHR ⁰⁶ Cu % | FeHR ⁰⁶ Fe % | CaHR ⁰⁶ Ca % | SHR ⁰⁶ S % | $\delta^{34}\text{S}$ ‰ | $\delta^{57}\text{Fe}$ ‰ | $\delta^{67}\text{Zn}$ ‰ | $\delta^{65}\text{Cu}$ ‰ | $\delta^{98}\text{Mo}$ ‰ | $\delta^{13}\text{C}$ ‰ |
|---------------------|-------------|-------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| <i>Buen</i> (10) | 39 | 1.5 | 10.2 | 2.1 | 6.8 | 9.4 | 11.1 | 62.1 | 11.1 | 3.6 | 101.2 | 14.16 | 0.43 | 0.14 | 0.18 | -1.19 | -24.69 |
| 0.0 | 3.6 | 0.6 | 7.7 | 1.9 | 4.9 | 9.7 | 12.6 | 64.1 | 10.4 | 4.6 | 60.2 | 18.80 | 0.17 | 0.26 | 0.11 | -0.61 | -22.94 |
| 0.5 | 3.5 | 0.3 | 6.0 | 1.6 | 3.2 | 8.8 | 10.6 | 47.0 | 10.8 | 6.1 | 75.3 | 14.79 | 0.18 | 0.29 | -0.19 | -0.03 | -23.18 |
| 0.9 | 4.3 | 0.5 | 6.6 | 2.1 | 4.8 | 8.9 | 8.9 | 52.0 | 9.6 | 3.6 | 51.7 | 11.94 | 0.22 | 0.23 | 0.04 | -0.67 | -23.33 |
| 1.0 | 3.4 | 0.3 | 6.4 | 2.0 | 3.3 | 8.0 | 8.8 | 53.5 | 10.5 | 7.0 | 74.9 | 13.19 | 0.21 | 0.23 | -0.34 | 0.32 | -22.91 |
| 1.6 | 3.9 | 0.4 | 4.9 | 1.8 | 2.6 | 7.3 | 7.6 | 59.3 | 13.8 | 7.4 | 72.4 | 17.55 | 0.22 | 0.30 | 0.07 | 0.50 | -24.20 |
| 1.8 | 3.9 | 0.2 | 6.2 | 1.8 | 2.9 | 8.7 | 7.8 | 41.9 | 16.0 | 3.8 | 68.2 | 18.88 | 0.33 | 0.22 | -0.31 | 0.17 | -24.23 |
| 2.0 | 4.1 | 0.2 | 6.3 | 1.5 | 4.3 | 8.8 | 7.5 | 23.3 | 9.6 | -1.0 | 51.8 | 13.97 | 0.36 | 0.17 | 0.02 | 0.69 | -23.88 |
| 2.4 | 2.4 | 0.2 | 5.1 | 1.1 | 2.1 | 5.0 | 7.5 | 72.0 | 15.7 | 7.9 | 79.7 | 10.39 | 0.28 | 0.26 | 0.47 | 0.58 | -23.64 |
| 2.7 | 5.9 | 1.0 | 9.5 | 3.5 | 5.4 | 9.9 | 10.7 | 50.8 | 13.4 | 12.0 | 78.3 | 11.54 | 0.22 | 0.29 | 0.31 | -0.19 | -23.10 |
| 3.0 | 4.1 | 0.5 | 6.2 | 1.8 | 4.7 | 7.6 | 9.1 | 51.9 | 19.3 | 15.5 | 100.1 | 13.55 | 0.25 | 0.26 | 0.01 | 0.22 | -22.93 |
| 3.3 | 3.8 | 0.9 | 6.7 | 1.8 | 4.7 | 9.6 | 14.9 | 75.8 | 11.0 | 5.5 | 102.9 | 10.50 | 0.25 | 0.18 | 0.44 | -0.67 | NA |
| 3.4 | 4.3 | 0.6 | 5.4 | 3.2 | 3.4 | 7.7 | 8.2 | 58.0 | 8.4 | 8.9 | 67.4 | 9.86 | 0.23 | 0.25 | -0.04 | -0.61 | -23.63 |
| 4.0 | 1.0 | 0.0 | 0.1 | 0.7 | 1.1 | 5.1 | 8.7 | 60.3 | 11.9 | 4.2 | 40.6 | 15.98 | 0.28 | 0.18 | 0.54 | 0.88 | -27.85 |
| 4.2 | 5.7 | 0.6 | 7.2 | 3.3 | 6.9 | 9.0 | 8.7 | 52.9 | 11.8 | 6.2 | 77.6 | 16.59 | 0.23 | 0.22 | -0.54 | 0.12 | -22.79 |
| 4.4 | 3.2 | 0.5 | 4.0 | 1.6 | 3.6 | 7.5 | 7.4 | 51.4 | 10.1 | 15.7 | 55.4 | 14.57 | 0.18 | 0.19 | -0.23 | -0.31 | -23.50 |
| 5.0 | 2.8 | 0.2 | 3.6 | 1.5 | 2.4 | 9.5 | 9.5 | 21.6 | 12.8 | 9.0 | 63.3 | 13.63 | 0.32 | 0.11 | 0.41 | 0.99 | -24.79 |
| 5.3 | 3.4 | 0.2 | 3.5 | 1.7 | 2.5 | 8.9 | 8.4 | 17.5 | 12.3 | 5.8 | 33.2 | 15.04 | 0.20 | 0.15 | 0.48 | 1.34 | -24.26 |
| 5.7 | 4.1 | 0.2 | 4.4 | 1.7 | 2.8 | 6.2 | 6.9 | 25.8 | 11.2 | 0.9 | 45.9 | 11.69 | 0.30 | 0.20 | -0.63 | -0.05 | -24.97 |
| 6.7 | 1.9 | 0.2 | 5.5 | 0.9 | 1.8 | 7.1 | 11.5 | 42.0 | 9.8 | 12.7 | 19.0 | 21.76 | 0.26 | 0.09 | -0.24 | 0.06 | -24.95 |
| 7.3 | 5.0 | 1.5 | 8.6 | 2.2 | 5.7 | 9.9 | 11.3 | 55.1 | 10.7 | 5.0 | 56.3 | 12.76 | 0.20 | 0.29 | 0.01 | -1.17 | -23.67 |
| 7.6 | 5.5 | 2.8 | 9.9 | 2.9 | 8.4 | 9.6 | 11.3 | 87.0 | 11.3 | 3.7 | 82.4 | 15.17 | 0.15 | 0.13 | -0.11 | -0.77 | NA |
| 8.0 | 3.0 | 0.4 | 7.9 | 1.3 | 7.2 | 7.9 | 7.4 | 53.6 | 13.4 | 2.2 | 40.9 | 23.09 | 0.23 | 0.28 | -0.21 | -0.85 | -23.57 |
| 8.2 | 4.3 | 1.0 | 6.9 | 1.8 | 4.5 | 7.0 | 7.4 | 37.3 | 9.7 | 7.3 | 66.7 | 19.40 | 0.34 | 0.32 | -0.14 | -0.59 | -23.49 |
| 8.5 | 5.5 | 1.4 | 8.4 | 3.1 | 5.3 | 9.2 | 9.1 | 57.9 | 11.0 | 1.9 | 70.6 | 17.68 | 0.35 | 0.35 | 0.25 | -0.43 | -24.05 |
| 8.7 | 4.3 | 0.8 | 7.9 | 2.3 | 4.4 | 8.0 | 7.7 | 64.6 | 10.4 | 3.2 | 67.9 | 18.14 | 0.26 | 0.28 | 0.30 | -0.59 | -24.24 |

4. Observations complémentaires

4.1. Isotopie

Le fer.

La description du comportement du fer est donnée dans la partie 2.2.3 du chapitre 1. Le fer réactif est peu présent comparé au fer alumino-silicaté, les mesures isotopiques reflètent donc principalement la signature isotopique des roches sources. Un récapitulatif des signatures isotopiques est donné dans la figure 42.

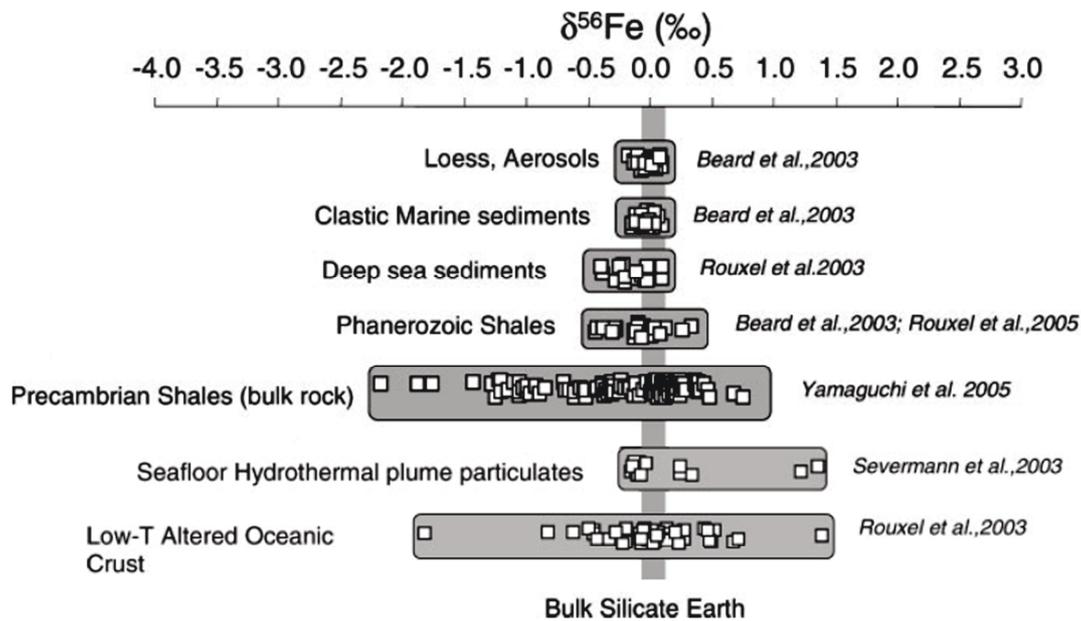


Figure 42. Variations des signatures isotopiques en fer de divers sédiments et composants susceptibles d'influencer la composition isotopique d'un sédiment marin. Modifié d'après Dauphas and Rouxel, 2006

Les signatures isotopiques obtenues sur les échantillons de Sirius Passet varient entre +0,15‰ et +0,36‰ avec une moyenne de +0,25‰, ce qui correspond typiquement à un schiste (précambrien ou phanérozoïque), et éventuellement à une production particulière océanique. L'absence de corrélation significative du $\delta^{56}\text{Fe}$ avec les concentrations élémentaires et les autres signatures isotopiques peut être expliquée par la multiplicité des sources du fer (smectite, chlorite, chloritoïdes).

Le zinc.

Le zinc peut être présent sous forme Zn^{2+} et $ZnCl^+$, mais il se trouve surtout lié aux ligands organiques (*e.g.* Algeo and Maynard, 2004), et présente une distribution du type « nutriment » dans l'océan (Fig. 15). On le trouve également adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse (*e.g.* Marechal et al., 2000). Cependant, tout comme pour le fer, sa signature isotopique est surtout régie par celle du protolithe (roche d'origine) du sédiment. Les signatures en $\delta^{66}Zn$ des échantillons de Sirius Passet sont comprises entre +0,1‰ et +0,35‰ avec une moyenne de +0,23‰, et correspondent typiquement à celles de roches ignées et sédimentaires (Marechal et al., 2000; Albarède, 2004).

Le cuivre.

Le cuivre est un nutriment pour la plupart des procaryotes et des eucaryotes. Il se trouve principalement sous sa forme oxydée Cu(II) dans les eaux naturelles, la plupart du temps lié à des ligands organiques. Les phytoplanctons sont une source directe de ces ligands, produits probablement afin de contrer l'effet toxique du cuivre sur ces organismes (Moffett and Brand, 1996). Les fractionnements naturels du cuivre semblent être régis en grande partie par des réactions d'oxydation-réduction, biologiques ou non (Zhu et al., 2002; Navarrete et al., 2011) et couvrent une large gamme de valeurs isotopiques (Fig.43). Les processus de fractionnement ne sont pas encore très bien contraints, mais en règle générale le cuivre lourd (^{65}Cu) est préférentiellement libéré des sédiment (*e.g.* Vance et al., 2008; Mathur and Schlitt, 2010; Mathur et al., 2012).

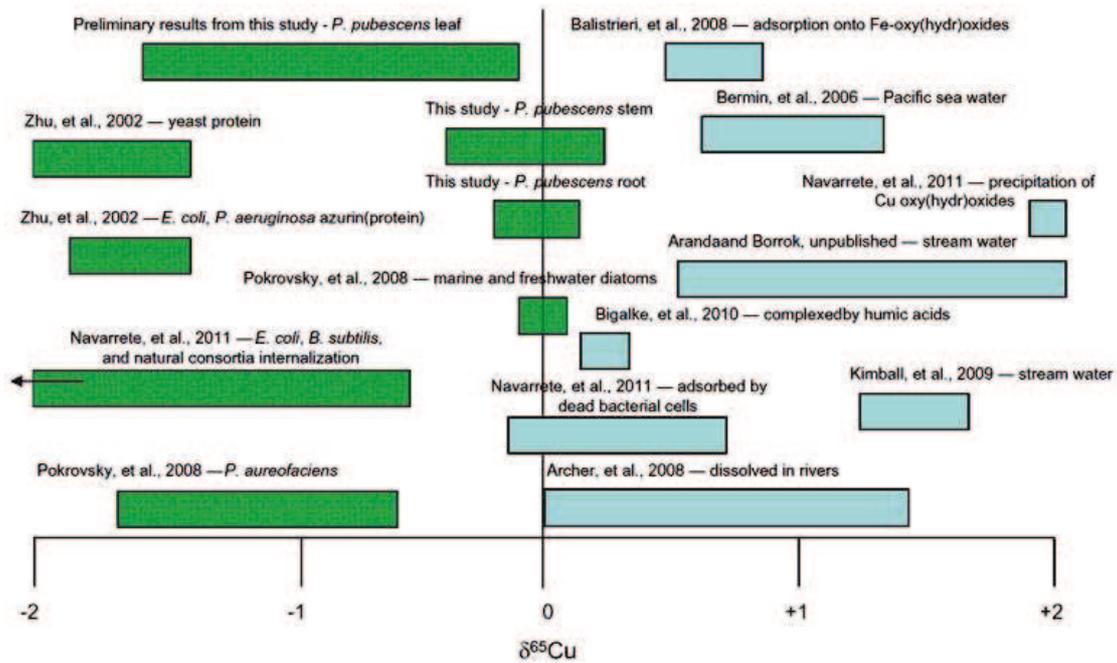


Figure 43. $\delta^{65}\text{Cu}$ compilé pour différents systèmes biologiques et aqueux. Navarrete et al. (2011).

Contrairement au zinc ou au fer, il existe des proportions importantes de cuivre réactif. Deux choses semblent ressortir des données isotopiques : (i) la majeure partie des signatures dérivent des proportions Cu réactif/Cu alumino-silicaté, (ii) les $\delta^{98}\text{Mo}$ les plus élevés coïncident avec des $\delta^{65}\text{Cu}$ élevés (Fig. 44). La première observation coïncide avec le départ préférentiel du cuivre lourd d'un sédiment (diminution du % de cuivre réactif). La seconde est plus difficilement explicable, d'après la compilation des données ci-dessus, l'activité bactérienne sulfato-réductrice pourrait être à l'origine d'un cuivre résiduel lourd.

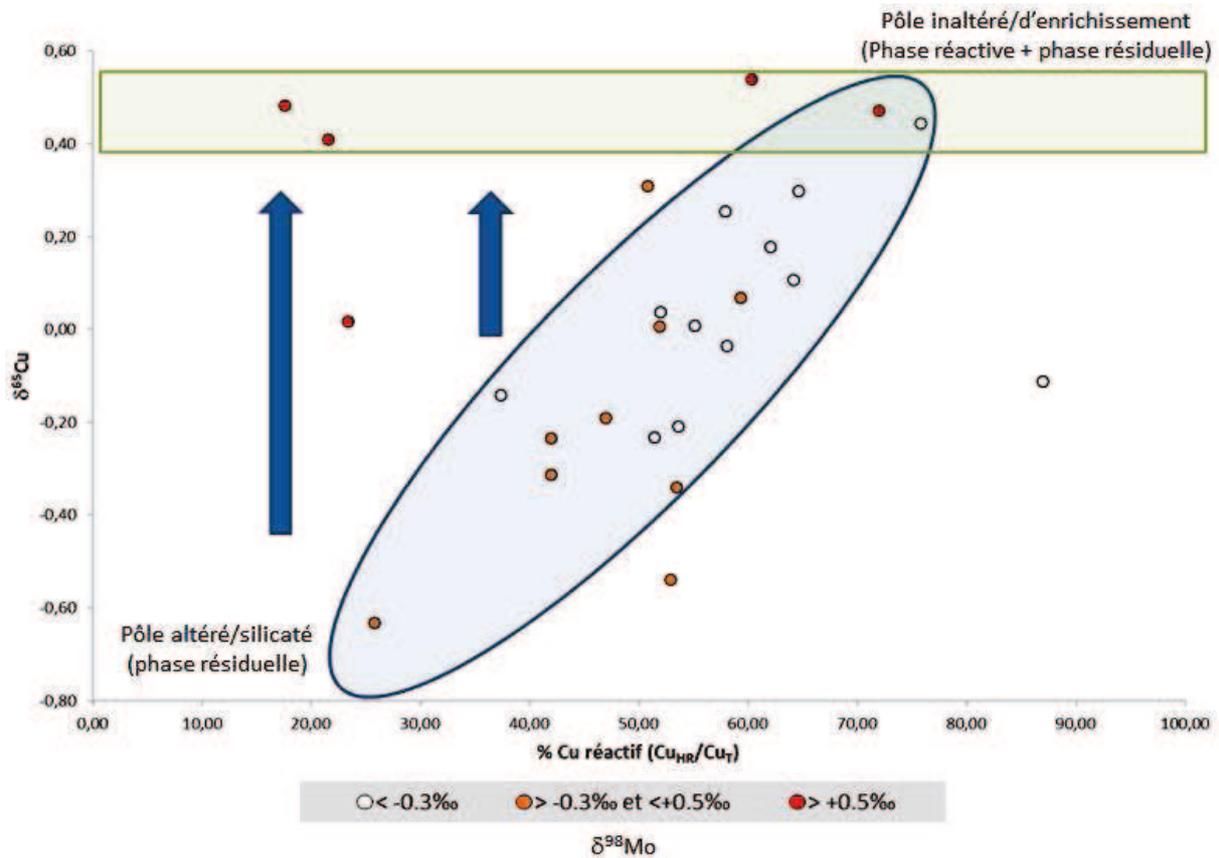


Figure 44. $\delta^{55}\text{Cu}$ en fonction du pourcentage de Cu réactif extrait suite au protocole de dissolution partielle. La légende des points en $\delta^{98}\text{Mo}$ donne respectivement les signatures d'un sédiment oxygéné (blanc), peu oxygéné à anoxique (orange), et anoxiques-sulfidiques (rouge). Plus il y a de cuivre réactif, plus le $\delta^{55}\text{Cu}$ a tendance à être élevé. La zone des signatures les plus lourdes (en Cu et Mo) est encadrée en vert.

Le soufre.

Dans l'océan moderne, le soufre se trouve principalement sous forme de sulfates, peu réactifs. Tout comme le molybdène, un temps de résidence très long (13 à 20 Ma ; Claypool et al., 1980) entraîne une signature isotopique des sulfates marins relativement homogène à l'échelle de l'océan. Le $\delta^{34}\text{S}$ de l'eau de mer aujourd'hui est de +21‰ (e.g. Longinelli, 1989). Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ au début du Cambrien étaient d'environ +32‰ (Claypool et al., 1980 Shields et al., 1999; Strauss, 2004). Le soufre des sulfates est retiré du milieu marin par réduction bactérienne : soit par réduction assimilatrice soit par réduction dissimilatrice. La réduction assimilatrice du soufre est un processus qui mène à l'incorporation du soufre des sulfates dans la matière organique, et n'entraîne pas ou peu de fractionnement (Kaplan and Rittenberg,

1964; Trust and Fry, 1992). Les kérogènes issus de ces matières organiques auront donc une signature isotopique en soufre lourde, héritée de celle de l'eau de mer. La réduction dissimilatrice du soufre réduit les sulfates en sulfures, en participant au métabolisme de la bactérie. Ce processus engendre de plus grands fractionnements isotopiques, les sulfures précipités ont donc souvent des signatures isotopiques légères en soufre, appauvries par rapport à celles de l'eau de mer (*e.g.* Scheiderich et al., 2010; Xu et al., 2012). Cependant, comme cela peut être le cas pour le molybdène, les quantités en sulfates sont parfois limitées, conduisant à un piégeage quantitatif du soufre dans le sédiment par sulfato-réduction bactérienne, enregistrant ainsi une signature isotopique proche de celle de l'eau de mer (Fig.45).

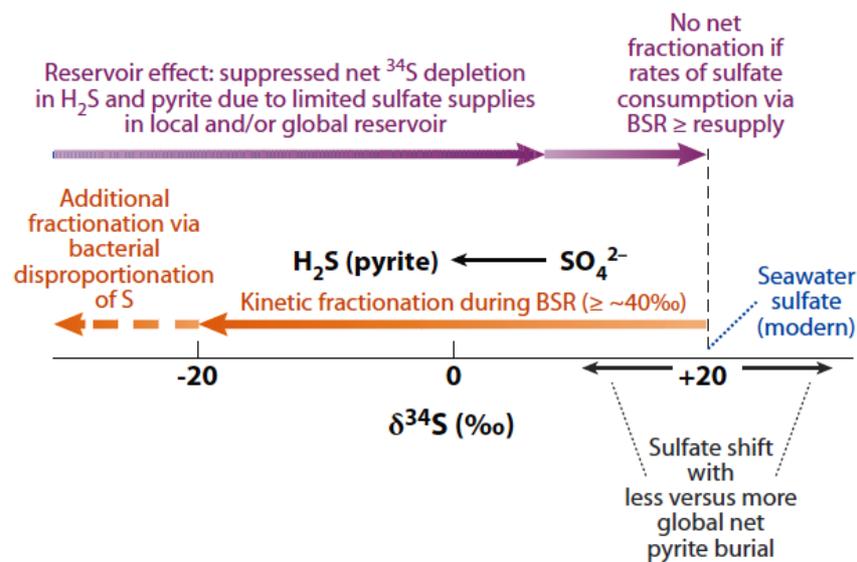


Figure 45. Schéma des processus à l'origine des signatures isotopiques du soufre obtenues dans les roches sédimentaires. Extrait de Lyons et al. (2009).

La figure 46 permet d'établir l'influence des teneurs en soufre réactif (sulfures) par rapport à celles en soufre insoluble de la matière organique en HCl 1N (protocole de dissolution partielle).

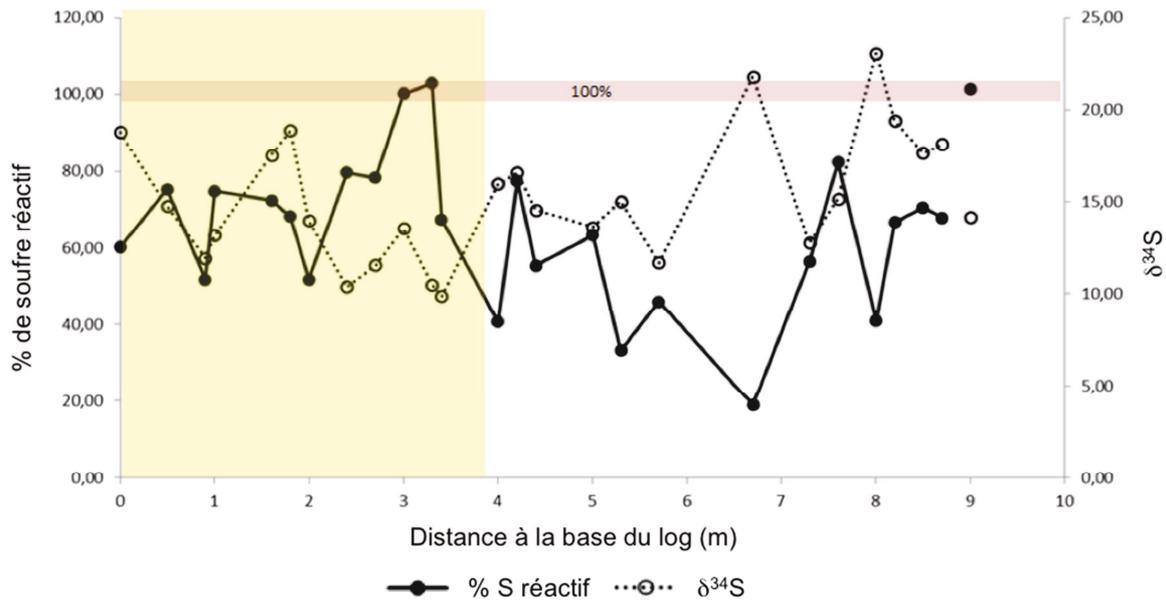


Figure 46. Graphique montrant l'évolution des teneurs en soufre réactif (noir) et du $\delta^{34}\text{S}$ (blanc) le long du log sédimentaire de Sirius Passet.

Entre 0 et 4 mètres, aucune corrélation ne semble se détacher, tandis qu'au-delà moins il y a de soufre réactif, plus les signatures isotopiques sont lourdes. Cette absence de corrélation sur les quatre premiers mètres est très probablement liée à une incorporation du soufre dans le sédiment suffisamment importante pour affecter significativement la signature isotopique de l'eau de mer (Strauss, 1997). Cela induit soit une incorporation très importante de soufre, soit le manque de renouvellement en sulfates de l'eau de mer.

4.2. La « chloritoïdisation » des spicules d'éponge

Les spicules d'une éponge constituent son squelette, ils sont dispersés dans les sédiments à la mort de celle-ci. En règle générale, les spicules siliceux sont mieux conservés dans le sédiment. Au cours de leur enfouissement, ces spicules peuvent être dissouts sous l'action d'une activité microbienne (Land, 1976), ou passer d'une phase silicatée amorphe (Muller et al., 2009) à une phase d'opale-CT (Steiner et al., 2005). L'opale-CT peut être à son tour dissoute, laissant un vide dans le sédiment rapidement rempli par d'autres minéraux. En étudiant les spicules d'éponges recristallisés du Lagerstätte de Chengjiang, Forchielli et al.

(2012) ont mis en évidence qu'après leur dissolution les vides ont été remplacés par des pyrites framboïdes. Ces pyrites ont ensuite été oxydées et remplacées par un mélange d'alumino-silicates et d'oxydes de fer et de manganèse. Ce sont tous les ingrédients nécessaires à la formation de chloritoïdes $((Fe,Mg,Mn)_2Al_4Si_2O_{10}(OH)_4)$, déclenchée suite à l'augmentation en pression et température de la roche. L'intérêt porté aux spicules d'éponges dans les Lagerstätten porte sur le fait que ces spicules sont plus ou moins bien conservés au cours des différents événements de sédimentation (*e.g.* Forchielli et al., 2012). Ainsi les observations microscopiques des échantillons de Sirius Passet nous montrent que les spicules sont moins présents dans les horizons plus quartzeux (Fig.47). Cette différence de distribution témoigne soit de courants plus turbulents, influant sur le degré de conservation des spicules, soit d'une sédimentation plus rapide diluant la concentration « spiculaire » du sédiment.

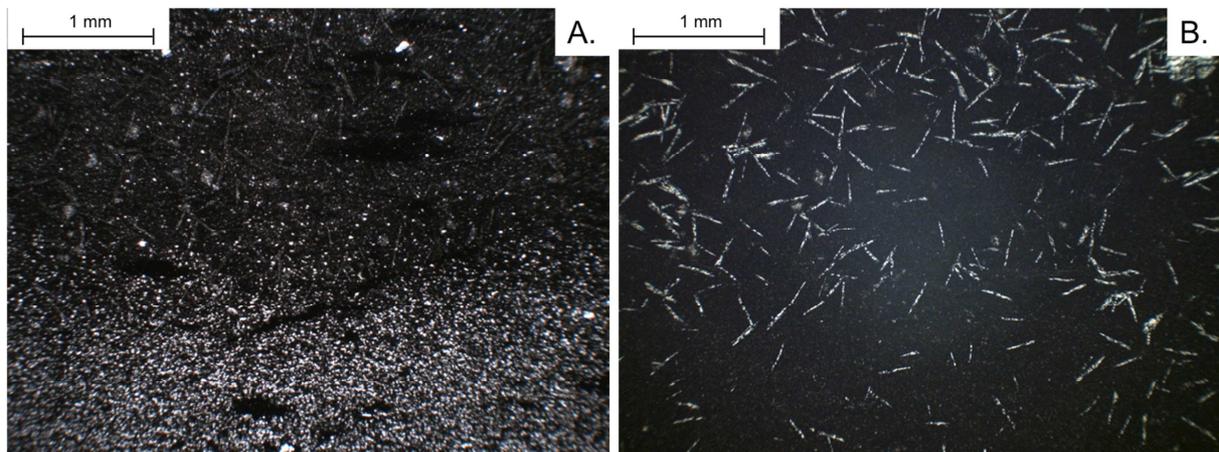


Figure 47. Microphotographies d'une lame mince de l'échantillon 2.4. (A) Lumière naturelle. On distingue un horizon clair très quartzeux en bas, bordant un horizon plus sombre, fin et chargé en matière organique en haut. (B) Lumière réfléchie faisant ressortir les spicules. Dans la partie basse correspondant à l'horizon quartzeux, les spicules sont éparpillées et moins bien conservées pour la plupart, tandis qu'au-dessus les spicules sont omniprésentes.

4.3. Les événements de tempête

Les poussières éoliennes se décomposent en trois fractions distinctes (*e.g.* Prins et al., 2007; Maher et al., 2010) : les particules sableuses ($\sim 63 \mu m$), les particules limoneuses (~ 37

μm), et les particules argileuses ($\sim 22 \mu\text{m}$). Les observations microscopiques des échantillons de Sirius Passet suggèrent un dépôt relativement constant de particules argileuses à limoneuses, entrecoupées par quelques épisodes de tempêtes apportant les grains de quartz, plus massifs. Ces grains sont associés à des chlorites. L'une des questions que l'on peut alors se poser est celle de l'origine de ces chlorites : sont-elles amenées en même temps que les grains de quartz, ou se sont-elles formées suite à l'altération des minéraux alumino-silicatés lors de l'enfouissement sédimentaire ? Un moyen remarquablement simple de vérifier cela est de comparer l'apport de fer au rapport Si/Al. En effet, normaliser le silicium par rapport à l'aluminium permet de séparer l'apport de silicium via les minéraux alumino-silicatés de l'apport de silice pure, à savoir ici le quartz éolien. Dans le cas des sédiments de Sirius Passet, on constate que l'apport en quartz pur est bien lié à un apport en fer (Fig.48).

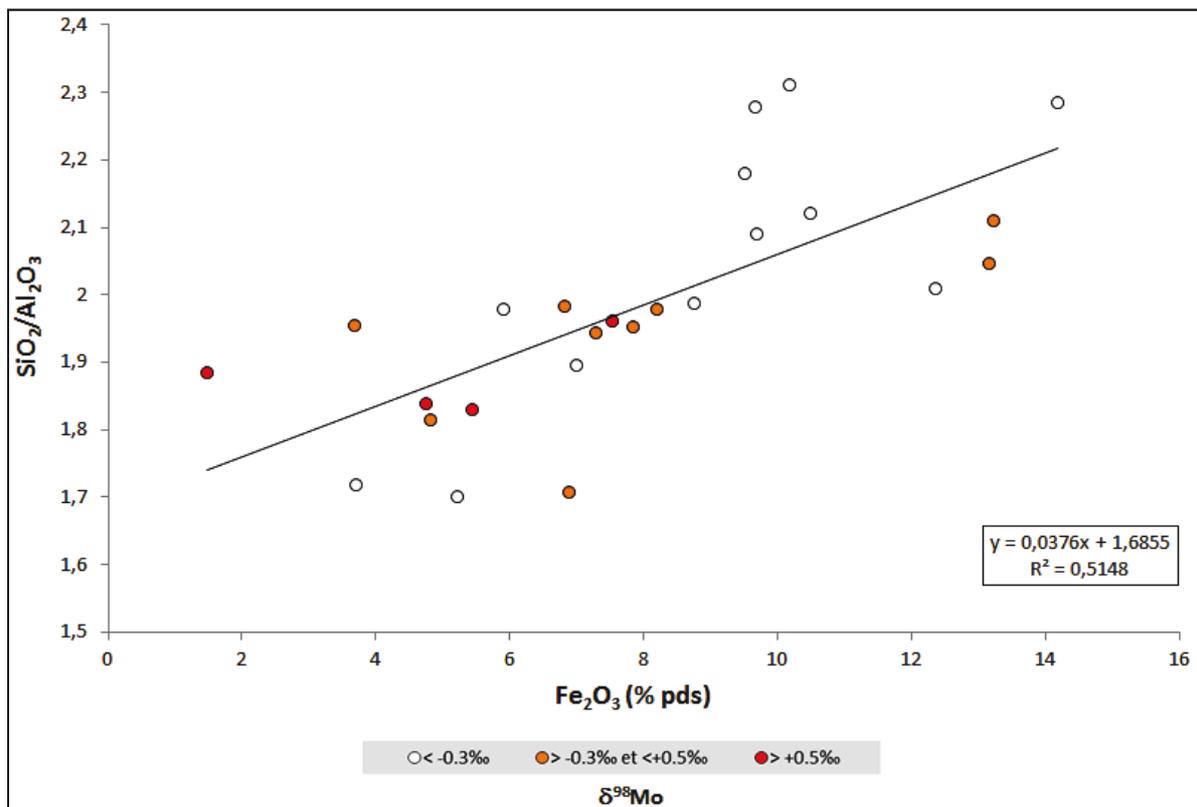


Figure 48. Graphique du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'apport en fer total (% poids d'oxydes), associé au $\delta^{98}\text{Mo}$. La courbe de tendance montre une bonne corrélation avec un coefficient de détermination (R^2) supérieur à 0,5.

Il est donc possible de relier chaque pic de concentration en fer à d'importants événements de transport éolien. En outre, en se basant sur la signature isotopique en molybdène comme indicateur de l'état rédox des eaux dans le sédiment, on constate que les apports importants en quartz et en fer correspondent préférentiellement à des épisodes oxygénés du sédiment (points blancs). L'hypothèse la plus probable est que la taille des grains, plus grande pour les grains de quartz, influe sur la capacité d'un sédiment à s'oxygéner, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit de sédiments très fins, très peu perméables vis-à-vis de la colonne d'eau. Les poussières éoliennes peuvent donc avoir un grand impact sur l'oxygénation des fonds marins pélagiques.

Bibliographie

- Albarède, F. (2004). The stable isotope geochemistry of copper and zinc. Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. C. L. Johnson, B. L. Beard and F. Albarède, Min. Soc. Amer. **Rev. Min. Geoch.** **55**: 409-427.
- Algeo, T. J. and J. B. Maynard (2004). "Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems." Chemical Geology **206**(3-4): 289-318.
- Allison, P. A. (1986). "Soft-Bodied Animals in the Fossil Record - the Role of Decay in Fragmentation during Transport." Geology **14**(12): 979-981.
- Allison, P. A. and C. E. Brett (1995). "In-situ benthos and paleo-oxygenation in the Middle Cambrian Burgess Shale, British-Columbia, Canada." Geology **23**(12): 1079-1082.
- Allison, P. A. and D. E. G. Briggs (1993). "Exceptional fossil record: Distribution of soft-tissue preservation through the Phanerozoic." Geology **21**(6): 527-530.
- Babcock, L. E. and J. S. Peel (2007). "Palaeobiology, taphonomy and stratigraphic significance of the trilobite *Buenellus* from the Sirius Passet biota, Cambrian of North Greenland." Memoirs of the Association of Australasian Palaeontologists **34**: 401-418.
- Brand, L. R., R. Esperante, A. V. Chadwick, O. P. Porras and M. Alomia (2004). "Fossil whale preservation implies high diatom accumulation rate in the Miocene-Pliocene Pisco Formation of Peru." Geology **32**(2): 165-168.
- Briggs, D. E. G. and P. R. Wilby (1996). "The role of the calcium carbonate calcium phosphate switch in the mineralization of soft-bodied fossils." Journal of the Geological Society **153**: 665-668.
- Butterfield, N. J. (1995). "Secular Distribution of Burgess-Shale-Type Preservation." Lethaia **28**(1): 1-13.
- Butterfield, N. J. (2003). "Exceptional fossil preservation and the Cambrian explosion." Integrative and Comparative Biology **43**(1): 166-177.
- Cai, Y., J. D. Schiffbauer, H. Hua and S. Xiao (2012). "Preservational modes in the Ediacaran Gaojiashan Lagerstätte: pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **326**: 109-117.
- Canfield, D. E., B. Thamdrup and J. W. Hansen (1993). "The Anaerobic Degradation of Organic-Matter in Danish Coastal Sediments - Iron Reduction, Manganese Reduction, and Sulfate Reduction." Geochimica Et Cosmochimica Acta **57**(16): 3867-3883.
- Claypool, G. E., W. T. Holser, I. R. Kaplan, H. Sakai and I. Zak (1980). "The Age Curves of Sulfur and Oxygen Isotopes in Marine Sulfate and Their Mutual Interpretation." Chemical Geology **28**(3-4): 199-260.
- Dauphas, N. and O. Rouxel (2006). "Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes (vol 25, pg 515, 2006)." Mass Spectrometry Reviews **25**(5): 831-832.
- Forchielli, A., M. Steiner, S. X. Hu and H. Keupp (2012). "Taphonomy of Cambrian (Stage 3/4) sponges from Yunnan (South China)." Bulletin of Geosciences **87**(1): 133-142.
- Gabbott, S. E., X. G. Hou, M. J. Norry and D. J. Siveter (2004). "Preservation of Early Cambrian animals of the Chengjiang biota." Geology **32**(10): 901-904.
- Gaines, R. R., D. E. G. Briggs and Y. L. Zhao (2008). "Cambrian Burgess Shale-type deposits share a common mode of fossilization." Geology **36**(10): 755-758.
- Gaines, R. R. and M. L. Droser (2003). "Paleoecology of the familiar trilobite *Elrathia kingii*: An early exaerobic zone inhabitant." Geology **31**(11): 941-944.
- Gaines, R. R. and M. L. Droser (2010). "The paleoredox setting of Burgess Shale-type deposits." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **297**(3-4): 649-661.
- Gaines, R. R., E. U. Hammarlund, X. Hou, C. Qi, S. E. Gabbott, Y. Zhao, J. Peng and D. E. Canfield (2012). "Mechanism for Burgess Shale-type preservation." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **109**(14): 5180-5184.
- Gaines, R. R., E. U. Hammarlund, X. G. Hou, C. S. Qi, S. E. Gabbott, Y. L. Zhao, J. Peng and D. E. Canfield (2012). "Mechanism for Burgess Shale-type preservation." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **109**(14): 5180-5184.

- Gaines, R. R., M. J. Kennedy and M. L. Droser (2005). "A new hypothesis for organic preservation of Burgess Shale taxa in the middle Cambrian Wheeler Formation, House Range, Utah." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **220**(1-2): 193-205.
- Gehling, J. G. (1999). "Microbial mats in terminal Proterozoic siliciclastics: Ediacaran death masks." Palaios **14**(1): 40-57.
- Gehling, J. G., J. B. Jago, J. R. Paterson, D. C. Garcia-Bellido and G. D. Edgecombe (2011). "The geological context of the Lower Cambrian (Series 2) Emu Bay Shale Lagerstätte and adjacent stratigraphic units, Kangaroo Island, South Australia." Australian Journal of Earth Sciences **58**(3): 243-257.
- Hall, P. A., D. M. McKirdy, G. P. Halverson, J. B. Jago and J. G. Gehling (2011). "Biomarker and isotopic signatures of an early Cambrian Lagerstätte in the Stansbury Basin, South Australia." Organic Geochemistry **42**(11): 1324-1330.
- Ineson, J. R. and J. S. Peel (2011). "Geological and depositional setting of the Sirius Passet Lagerstätte (Early Cambrian), North Greenland." Canadian Journal of Earth Sciences **48**(8): 1259-1281.
- Inthorn, M., T. Wagner, G. Scheeder and M. Zabel (2006b). "Lateral transport controls distribution, quality, and burial of organic matter along continental slopes in high-productivity areas." Geology **34**(3): 205-208.
- Kaplan, I. R. and S. C. Rittenberg (1964). "Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes." Journal of General Microbiology **34**(2): 195-&.
- Konhauser, K. O. (1997). "Bacterial iron biomineralisation in nature." Fems Microbiology Reviews **20**(3-4): 315-326.
- Land, L. S. (1976). "Early Dissolution of Sponge Spicules from Reef Sediments, North Jamaica." Journal of Sedimentary Petrology **46**(4): 967-969.
- Lehmann, B., T. F. Naegler, H. D. Holland, M. Wille, J. Mao, J. Pan, D. Ma and P. Dulski (2007). "Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater." Geology **35**(5): 403-406.
- Lin, J. P., Y. L. Zhao, I. A. Rahman, S. H. Xiao and Y. Wang (2010). "Bioturbation in Burgess Shale-type Lagerstätten - Case study of trace fossil-body fossil association from the Kaili Biota (Cambrian Series 3), Guizhou, China." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **292**(1-2): 245-256.
- Longinelli, A. (1989). Oxygen-18 and sulphur-34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. Handbook of environmental isotope geochemistry, Elsevier: 219-255.
- Ludvigsen, R. (1989). "The Burgess shale: not in the shadow of the cathedral escarpment." Geoscience Canada **16**(2): 51-59.
- Lyons, T. W., A. D. Anbar, S. Severmann, C. Scott and B. C. Gill (2009). Tracking euxinia in the ancient ocean: a multiproxy perspective and Proterozoic case study. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. **37**: 507-534.
- Maher, B. A., J. M. Prospero, D. Mackie, D. Gaiero, P. P. Hesse and Y. Balkanski (2010). "Global connections between aeolian dust, climate and ocean biogeochemistry at the present day and at the last glacial maximum." Earth-Science Reviews **99**(1-2): 61-97.
- Marechal, C. N., E. Nicolas, C. Douchet and F. Albarede (2000). "Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer." Geochemistry Geophysics Geosystems **1**.
- Mathur, R., L. Jin, V. Prush, J. Paul, C. Ebersole, A. Fornadel, J. Z. Williams and S. Brantley (2012). "Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania (USA)." Chemical Geology **304**: 175-184.
- Mathur, R. and W. J. Schlitt (2010). "Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Canariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments." Hydrometallurgy **101**(1-2): 15-19.
- McKirdy, D. M., P. A. Hall, C. Nedin, G. P. Halverson, B. H. Michaelsen, J. B. Jago, J. G. Gehling and R. J. F. Jenkins (2011). "Paleoredox status and thermal alteration of the lower Cambrian (Series 2) Emu Bay Shale Lagerstätte, South Australia." Australian Journal of Earth Sciences **58**(3): 259-272.
- Moffett, J. W. and L. E. Brand (1996). "Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress." Limnology and Oceanography **41**(3): 388-395.

- Muller, W. E. G., X. H. Wang, F. Z. Cui, K. P. Jochum, W. Tremel, J. Bill, H. C. Schroder, F. Natalio, U. Schlossmacher and M. Wiens (2009). "Sponge spicules as blueprints for the biofabrication of inorganic-organic composites and biomaterials." Applied Microbiology and Biotechnology **83**(3): 397-413.
- Navarrete, J. U., D. M. Borrok, M. Viveros and J. T. Ellzey (2011). "Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria." Geochimica Et Cosmochimica Acta **75**(3): 784-799.
- Peel, J. S. and J. R. Ineson (2011). "The extent of the Sirius Passet lagerstätte (Early Cambrian) of North Greenland." Bulletin of Geosciences **86**(3): 535-543.
- Petrovich, R. (2001). "Mechanisms of fossilization of the soft-bodied and lightly armored faunas of the Burgess Shale and of some other classical localities." American Journal of Science **301**(8): 683-726.
- Pike, J. and A. E. S. Kemp (1996). "Silt aggregates in laminated marine sediment produced by agglutinated foraminifera." Journal of Sedimentary Research **66**(3): 625-631.
- Powell, W. G., P. A. Johnston and C. J. Collom (2003). "Geochemical evidence for oxygenated bottom waters during deposition of fossiliferous strata of the Burgess Shale Formation." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **210**(3-4): 249-268.
- Prins, M. A., M. Vriend, G. Nugteren, J. Vandenbergh, H. Y. Lu, H. B. Zheng and G. J. Weltje (2007). "Late Quaternary aeolian dust input variability on the Chinese Loess Plateau: inferences from unmixing of loess grain-size records." Quaternary Science Reviews **26**(1-2): 230-242.
- Rees, M. N. (1986). "A Fault-Controlled Trough through a Carbonate Platform - the Middle Cambrian House Range Embayment." Geological Society of America Bulletin **97**(9): 1054-1069.
- Scheiderich, K., A. L. Zerkle, G. R. Helz, J. Farquhar and R. J. Walker (2010). "Molybdenum isotope, multiple sulfur isotope, and redox-sensitive element behavior in early Pleistocene Mediterranean sapropels." Chemical Geology **279**(3-4): 134-144.
- Schieber, J. (2009). "Discovery of agglutinated benthic foraminifera in Devonian black shales and their relevance for the redox state of ancient seas." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **271**(3-4): 292-300.
- Seilacher, A., W. E. Reif and F. Westphal (1985). "Sedimentological, ecological and temporal patterns of fossil lagerstätten." Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences **311**(1148): 5-&.
- Shields, G. A., H. Strauss, S. S. Howe and H. Siegmund (1999). "Sulphur isotope compositions of sedimentary phosphorites from the basal Cambrian of China: implications for Neoproterozoic-Cambrian biogeochemical cycling." Journal of the Geological Society **156**: 943-955.
- Shu, D. G., J. Vannier, H. L. Luo, L. Chen, X. L. Zhang and S. X. Hu (1999). "Anatomy and lifestyle of Kunmingella (Arthropoda, Bradiorida) from the Chengjiang fossil Lagerstätte (lower Cambrian; Southwest China)." Lethaia **32**(4): 279-298.
- Stein, M., J. S. Peel, D. J. Siveter and M. Williams (2010). "Isoxys (Arthropoda) with preserved soft anatomy from the Sirius Passet Lagerstätte, lower Cambrian of North Greenland." Lethaia **43**(2): 258-265.
- Steiner, M., M. Y. Zhu, Y. L. Zhao and B. D. Erdtmann (2005). "Lower Cambrian Burgess Shale-type fossil associations of South China." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **220**(1-2): 129-152.
- Strauss, H. (1997). "The isotopic composition of sedimentary sulfur through time." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **132**(1-4): 97-118.
- Strauss, H. (2004). "4 Ga of Seawater Evolution: Evidence from the Sulfur Isotopic Composition of Sulfate." Geological Society of America Special Papers **379**: 195-205.
- Trust, B. A. and B. Fry (1992). "Stable Sulfur Isotopes in Plants - a Review." Plant Cell and Environment **15**(9): 1105-1110.
- Tyson, R. V. (2001). "Sedimentation rate, dilution, preservation and total organic carbon: some results of a modelling study." Organic Geochemistry **32**(2): 333-339.
- Vance, D., C. Archer, J. Bermin, J. Perkins, P. J. Statham, M. C. Lohan, M. J. Ellwood and R. A. Mills (2008). "The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans." Earth and Planetary Science Letters **274**(1-2): 204-213.

- Xu, L. G., B. Lehmann, J. W. Mao, T. F. Nagler, N. Neubert, M. E. Bottcher and P. Escher (2012). "Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment." Chemical Geology **318**: 45-59.
- Zhu, M.-Y., L. E. Babcock and S.-C. Peng (2006). "Advances in Cambrian stratigraphy and paleontology: integrating correlation techniques, paleobiology, taphonomy and paleoenvironmental reconstruction." Palaeoworld **15**(3-4): 217-222.
- Zhu, M. Y., L. E. Babcock and M. Steiner (2005). "Fossilization modes in the Chengjiang Lagerstätte (Cambrian of China): testing the roles of organic preservation and diagenetic alteration in exceptional preservation." Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology **220**(1-2): 31-46.
- Zhu, X. K., Y. Guo, R. J. P. Williams, R. K. O'Nions, A. Matthews, N. S. Belshaw, G. W. Canters, E. C. de Waal, U. Weser, B. K. Burgess and B. Salvato (2002). "Mass fractionation processes of transition metal isotopes." Earth and Planetary Science Letters **200**(1-2): 47-62.

Conclusions et perspectives

Le travail réalisé au cours de cette thèse a permis d'une part de développer un nouveau protocole d'extraction et de purification du molybdène, applicable aux mesures effectuées en Sample-Standard-Bracketing (SSB) ou en double-spike sur MC-ICPMS, et d'autre part de préciser les conditions de formation du Lagerstätte de Sirius Passet.

La nécessité d'éliminer le fer dans les fractions de molybdène analysées par MC-ICPMS nous a conduits à établir un protocole qui permet d'éliminer la quasi-totalité de la matrice de la plupart des échantillons géologiques. Grâce à ce protocole, nous avons de plus pu évaluer l'efficacité relative de l'utilisation du SSB par rapport au double-spike pour corriger les fractionnements du molybdène induits par le spectromètre. Le protocole développé sur résine échangeuse d'ions permet d'obtenir des rapports Fe/Mo acceptables, tout en éliminant la majorité des autres éléments interférant comme Zr ou Ru. Comparé à la grande majorité des protocoles utilisés jusqu'à présent, il permet :

- la récupération quantitative du molybdène tout en obtenant un degré de pureté suffisamment acceptable pour pouvoir utiliser la correction par double-spike
- un unique passage sur résine anionique, limitant ainsi les pertes de rendement et les biais induits par plusieurs manipulations successives

L'utilisation du SSB pour corriger le fractionnement instrumental s'est avérée problématique à cause d'un résidu organique provenant des résines échangeuses d'ions, induisant un fractionnement lors des mesures isotopiques. Nous avons cependant montré qu'il est possible de réduire ce fractionnement par attaque oxydante, filtration, ou extraction par solvant de la fraction de molybdène purifiée. Une autre solution à ne pas négliger, lorsque

cela est possible, est d'augmenter la quantité de matériel à purifier afin d'augmenter le rapport Mo/résidu. Ainsi, nous avons établi que la correction par SSB n'est pas fiable pour des quantités allant jusqu'à 10 µg de Mo passés sur 2 mL de résine sans élimination du résidu. Si l'on s'applique à éliminer ce résidu, la correction par SSB devient alors fiable à partir d'environ 1 µg de molybdène pour 2 mL de résine. La comparaison SSB/double-spike à partir des échantillons de Sirius Passet confirme que l'utilisation du double-spike est préconisée tant que les causes exactes du fractionnement liées aux résidus de résines échangeuses d'ions n'ont pas été identifiées.

Les analyses menées sur le gisement fossilifère de Sirius Passet ont montré que le sédiment déposé est issu d'un sol de basse latitude, très altéré, riche en potassium et aluminium. La roche est issue d'une boue sédimentaire, très peu propice aux échanges avec la colonne d'eau, et donc développant localement des conditions d'anoxie dans le sédiment. Cette caractéristique brouille toute vision claire de l'état d'oxydo-réduction de l'eau surplombant le sédiment. Aussi seule la présence ou non de bioturbation semble être un indicateur fiable de l'oxygène présent à l'interface eau-sédiment. La finesse des grains associée à quelques événements de grains quartzeux légèrement plus grossiers, ainsi que la chimie assez particulière des roches, nous portent à croire que l'origine du sédiment déposé est éolienne. Dans ce cadre, une relation entre la taille des grains apportés et l'oxygénation d'un sédiment semble apparaître.

Pour aller plus loin dans la détermination du fractionnement engendré par les résines échangeuses d'ions, il serait intéressant d'effectuer plusieurs tests supplémentaires afin de localiser la zone engendrant le fractionnement dans le spectromètre. Par exemple il faudrait récupérer et d'évaluer les quantités de solutions évacuées de la chambre de nébulisation,

effectuer des mesures sans DSN, modifier le positionnement de la torche à plasma afin de voir de quelle manière le résidu influe sur le potentiel d'ionisation. Une autre idée, plus destructive, pourrait consister en un protocole spécialement développé pour éliminer la majorité des composés organiques, retrouvés dans la fraction de purification, directement de la résine. Cela nécessiterait d'autres tests supplémentaires afin de voir si jusqu'où la résine conserverait ses capacités séparatrices. Théoriquement cela présenterait l'avantage d'avoir une résine stable, et donc durable.

L'étude du Lagerstätte de Sirius Passet montre à quel point il est important de se focaliser autant sur les concentrations en éléments « réactifs » que sur les concentrations en éléments totales. Plusieurs éléments dont le comportement rédox peut s'avérer intéressant n'ont pas été analysés ici (chrome, uranium...), et il serait intéressant de voir dans quelle mesure ils s'accordent avec les mesures réalisées jusqu'ici. En outre, d'autres mesures isotopiques, en fer, cuivre et zinc notamment, devraient être effectuées afin de séparer les composantes réactives des composantes silicoclastiques. A plus grande échelle, des études similaires d'autres Lagerstätten doivent également être envisagées afin de comparer leurs caractéristiques chimiques respectives.

Liste des figures

| Figure | | p. |
|--------|---|----|
| 1 | Diagramme de Hjulström | 6 |
| 2 | Photographies illustrant quelques exemples des phénomènes décrits | 9 |
| 3 | Schéma des mécanismes de charriage des particules | 10 |
| 4 | Bloc diagramme mettant en relation la topographie et la morphologie du système fluviatile | 13 |
| 5 | Schéma du processus de compaction | 17 |
| 6 | Schéma récapitulatif illustrant la progression de la diagenèse au fur-et-à-mesure de l'enfouissement | 20 |
| 7 | Schémas des processus de création d'une stratification entrecroisés | 22 |
| 8 | L'action du vent sur la formation de rides de courant | 23 |
| 9 | Représentation schématique de l'effet du niveau marin sur une séquence sédimentaire | 26 |
| 10 | Séquence de résistance des minéraux à l'altération avec les éléments majeurs associés | 33 |
| 11 | Diagramme de Goldschmidt | 34 |
| 12 | Spéciations dominantes de différents couples rédox en fonction du potentiel électronique d'un milieu | 37 |
| 13 | Diagramme de Pourbaix du fer et du manganèse, sulfures et carbonates inclus | 40 |
| 14 | Diagrammes de Pourbaix du fer (A), du manganèse (B), du cuivre (C), du molybdène (D), du soufre (E) et du carbone (F) dans l'eau | 41 |
| 15 | Profils verticaux de la distribution des éléments dans le Pacifique Nord. | 43 |
| 16 | Profils verticaux de différents paramètres hydrographiques | 44 |
| 17 | Estimation de la pression en oxygène dans l'atmosphère depuis 3,8 milliards d'années | 46 |
| 18 | Séquence d'oxydo-réduction | 48 |
| 19 | Blocs de valeurs des rapports (A) $Fe_{PYRITE}/Fe_{REACTIF}$ et (B) $Fe_{REACTIF}/Fe_T$ | 50 |
| 20 | Domaines de variations isotopiques du molybdène selon différents environnements naturels | 53 |
| 21 | Schéma idéalisé des cycles du Mo et du Mn dans un sédiment sous l'influence de diverses conditions rédox | 56 |
| 22 | Graphique montrant la relation inverse qui existe entre Fe_T/Al et la vitesse de sédimentation dans plusieurs bassins euxiniques | 57 |
| 23 | Variations des abondances élémentaires au cours du temps | 59 |
| 24 | Séquence d'extraction liquide-liquide. | 73 |
| 25 | Structure d'une résine cationique et d'une résine anionique | 80 |
| 26 | Coefficients de distribution sur résine anionique échangeuse d'ions (AG1-X8, 200-400 mesh) pour des solutions d'acide nitrique (HNO_3). | 82 |
| 27 | Coefficients de distribution sur résine anionique échangeuse d'ions (AG1-X8, | 83 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| | 200-400 mesh) pour des solutions d'acide chlorhydrique (HCl). | |
| 28 | Photographie d'une élution en Cu/Fe/Zn sur résine anionique AG MP1 | 85 |
| 29 | Courbes d'élution du molybdène après chargement en HCl 1N + H ₂ O ₂ et élution en HCl 0,6N + H ₂ O ₂ sur résine AG1-X8 (100-200 mesh). | 92 |
| 30 | Spectres obtenus par balayage des différentes masses sur Q-ICPMS Thermo X7. | 97 |
| 31 | Schéma d'un ICP-MS à multicollecion de Nu Instruments. | 99 |
| 32 | Schéma d'une torche à plasma. | 101 |
| 33 | Vérification légitimant l'emploi du cuivre pour corriger le zinc et vice-versa | 109 |
| 34 | Représentation géométrique de la méthode du double-spike appliquée aux isotopes du molybdène. | 111 |
| 35 | Spectres de haute résolution de six isotopes du molybdène réalisés sur l'Element 2 (ThermoFinnigan). | 117 |
| 36 | Graphique du $\delta^{98}\text{Mo}$ en fonction de l'intensité du signal du molybdène obtenue lors d'une session de mesures en SSB. | 118 |
| 37 | Séquence de mesures isotopiques successives en azote, carbone et soufre d'un EA-IR-MS. | 120 |
| 38 | Photographie des mudstones fossilifères de Sirius Passet | 128 |
| 39 | Photographie de deux échantillons de la série fossilifère de Sirius Passet | 129 |
| 40 | Microphotographies de lames minces des échantillons de Sirius Passet. | 130 |
| 41 | Microphotographies (A) d'un spicule siliceux d'une éponge actuelle et (B) d'un chloritoïde (baguette bleu) dans un échantillon de Sirius Passet, interprété comme étant un spicule recristallisé. | 132 |
| 42 | Variations des signatures isotopiques en fer de divers sédiments et composants susceptibles d'influencer la composition isotopique d'un sédiment marin | 182 |
| 43 | $\delta^{65}\text{Cu}$ compilé pour différents systèmes biologiques et aqueux. | 184 |
| 44 | $\delta^{65}\text{Cu}$ en fonction du pourcentage de Cu réactif extrait suite au protocole de dissolution partielle. | 185 |
| 45 | Schéma des processus à l'origine des signatures isotopiques du soufre obtenues dans les roches sédimentaires. | 186 |
| 46 | Graphique montrant l'évolution des teneurs en soufre réactif (noir) et du $\delta^{34}\text{S}$ (blanc) le long du log sédimentaire de Sirius Passet. | 187 |
| 47 | Microphotographies d'une lame mince de l'échantillon 2.4. | 188 |
| 48 | Graphique du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de l'apport en fer total (% poids d'oxydes), associé au $\delta^{98}\text{Mo}$. | 189 |

Liste des tableaux

| Tableau | | p. |
|----------------|--|------------|
| 1 | Classification des roches sédimentaires | 21 |
| 2 | Abondance moyenne des éléments majeurs de la croûte terrestre | 29 |
| 3 | Classification des différents états rédox des environnements de dépôt | 45 |
| 4 | Fraction du molybdène extrait dans l'acétate d'iso-amyle en fonction de la normalité en HCl. | 75 |
| 5 | Rendements en molybdène à l'issue des différentes contre-extractions menées à partir d'une extraction quantitative à l'acétate d'iso-amyle | 77 |
| 6 | Effet de la procédure d'extraction à l'acétate d'iso-amyle sur divers éléments. | 78 |
| 7 | Comparaison des rendements d'une chimie sur 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh) sans (Chimie 1) et avec (Chimie 2) eau oxygénée. | 88 |
| 8 | Protocole utilisé afin de déterminer la concentration en Hcl la plus apte à éluer le fer. | 90 |
| 9 | Rendements en molybdène, fer et plomb obtenus en faisant varier les concentrations en HCl d'après le protocole décrit dans le tableau 8. | 90 |
| 10 | Protocole utilisé afin de déterminer s'il est possible d'améliorer le protocole précédent en éliminant le fer résiduel. | 91 |
| 11 | Rapports Fe/Mo des fractions de molybdène purifiées selon le protocole du tableau 10. | 91 |
| 12 | Chimie de séparation du molybdène sur colonne Biorad® contenant 2 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh). | 93 |
| 13 | Chimie de séparation et de purification du cuivre, du fer et du zinc sur colonne en quartz contenant 2 mL de résine anionique AG MP1 (100-200 mesh). | 93 |
| 14 | Chimie de séparation et de purification du zinc sur colonne en téflon contenant 0,5 mL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 (100-200 mesh). | 94 |
| 15 | Paramètres instrumentaux systématiquement utilisés lors des sessions de mesures en Mo, Cu et Zn sur le Nu 500 HR, et en Fe sur le Nu 1700. | 104 |
| 16 | Paramètres de mesures ajustés en fonction de chaque élément | 104 |
| 17 | Positionnement des cages de Faraday lors des mesures sur le Nu 500 HR. | 104 |
| 18 | Positionnement des cages de Faraday lors des mesures sur le Nu 1700. | 105 |
| 19 | Principales interférences spectrales du molybdène | 106 |
| 20 | Fractionnements isotopiques de deux éluations décomposées en trois parties. | 113 |
| 21 | Impact de l'ancienneté de la résine, de la nature de l'éluant du Mo, et de la quantité de Mo passée sur une résine anionique (AG1-X8, 100-200 mesh) sur le fractionnement isotopique du molybdène. | 114 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 22 | Influence des différents traitements, appliqués à des mélanges de molybdène et de résidus organiques, sur le fractionnement isotopique. | 115 |
| 23 | Comparaison des mesures effectuées en Sample-Standard-Bracketing (SSB) et en double-spike. | 116 |
