HAL
open science

Hydrologie et cycles biogéochimiques du soufre dans deux bassins marginaux de Méditerranée pendant la Crise de Salinité Messinienne

Aïda El Kilany

To cite this version:

Aïda El Kilany. Hydrologie et cycles biogéochimiques du soufre dans deux bassins marginaux de Méditerranée pendant la Crise de Salinité Messinienne. Géochimie. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT : 2018USPCC107 . tel-02324678

HAL Id: tel-02324678

https://theses.hal.science/tel-02324678

Submitted on 22 Oct 2019

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.

Université Sorbonne Paris Cité

Thèse de doctorat
de l'Université Sorbonne Paris Cité
Préparée à l'Université Paris Diderot

Ecole doctorale des Sciences de l'environnement d'Ile de France
(ED129)
LOCEAN-IPSL

Hydrologie et cycles biogéochimiques du soufre dans deux bassins marginaux de Méditerranée pendant la Crise de Salinité Messinienne

Présentée par Aïda EL KILANY

Dirigée par Giovanni Aloisi

Présentée et soutenue à Jussieu, le 19 Mars 2018, devant le jury composé de:

Président du jury :
Pierre Cartigny, Institut de Physique du Globe de Paris, France

Rapporteurs :
Marc de Rafélis, Géosciences Environnement Toulouse, France
Vincent Balter, Laboratoire de Géologie, ENS-Lyon, France

Examinatrice et examinateur :
Johanna Lofi, Géosciences Montpellier, France
Francesco Dela Pierre, Département des sciences de la Terre de Turin, Italie

Directeur de thèse :
Giovanni Aloisi, LOCEAN-IPSL/Institut de Physique du Globe de Paris, France

Cette œuvre est mise à disposition sous licence Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Partage dans les Mêmes Conditions 4.0 International. http://creativecommons.org/licenses/by-nc -sa/4.0/

Abstract

The formation of gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) in Messinian Mediterranean marginal basins is controlled by basin restriction and the local hydrological cycle. Acting together, evaporation, river input and restricted water exchange with the Mediterranean basin bring about the chemical conditions for gypsum formation. Basin restriction also leads to enhanced microbial oxygen consumption, anoxia, and the triggering of active biogeochemical sulfur cycling. In this work I use the stable isotopic composition of gypsum as a proxy of water and sulphur cycling in the marginal basins. The goal is to better understand the hydrological and geochemical conditions that lead to gypsum precipitation. This is an open question, especially since recent work has proposed that part of the gypsum in marginal basins precipitated from a low-salinity ($\leq$ 35 PSU) water column - a hypothesis that seems unrealistic based on simple geochemical considerations.

I carried out a high-resolution isotopic study of gypsum layers composing gypsum-marl cycles in the Messinian Caltanissetta (Sicily) and Piedmont (north-western Italy) marginal basins (CB and PB, respectively). These gypsum-marl cycles are thought to be the sedimentary expression of astronomical precession cycles (~20 kyr), during which the marginal basins experienced a succession of arid and wet conditions. The hydrological cycle was tracked by measuring the oxygen and hydrogen isotope composition of the gypsum-bound water molecule; the biogeochemical sulfur cycle was tracked by measuring the sulfur and oxygen isotope composition of the gypsum sulfate ion.

I observed that: (1) the isotopes of gypsum-bound water are considerably lighter than those expected for gypsum precipitated via evaporation of seawater, and (2) water in the Caltanissetta basin was characterized by a higher deuterium deficit - compared to its ^{18}O content - than water in the Piedmont basin. In conjunction with a hydrological box-model, these observations imply that (1) gypsum precipitation takes place under the influence of large riverine freshwater fluxes, particularly in the North Piedmont basin, that result in very low salinities (27-50 psu in CB and 10-42 psu in PB) and (2) the contrast in deuterium deficit results from atmospheric humidity-drived difference in the deuterieum content of the evaporative flux, implying that the atmosphere over the CB was drier than that over the PB. Thus, a latitudinal relative humidity gradient similar to the modern one existed in the Messinian, providing evidence for a Mediterranean-like climate in the region 5.97 million years ago.

The isotopic composition of the gypsum sulfate ion suggests that it originates from coeval sea water. Deviation from the Messinian marine signature, however, highlights an active biogeochemical sulfur cycle driven by sulfate reduction and sulfide oxidation. In particular, (1) ^{18}O- and ^{34}S-rich sulfate in the Piedmont basin indicates sulfate-reduction in a geochemically open system where ^{32}S is lost to sedimentary sulfide minerals, and (2) significant ^{18}O-enrichment (CB) or ^{18}O-depletion (PB), in samples where the ^{34}S concent is that of seawater, indicates re-oxidation of sulphide in a geochemically closed system of an evaporative (CB) or dilution (PB) marginal basin. A strong relation between the hydrological cycle and the biogeochemical cycle is thus highlighted in marginal Messinian basins.

Keywords: gypsum, Mediterranean, Messinian Salinity Crisis, marginal basin, hydrological cycles, biogeochemical sulfur cycle, isotopes.

Résumé

La formation du gypse ($CaSO_4.2H_2O$) dans les bassins marginaux méditerranéens au cours du Messinien est contrôlée par la restriction des bassins et par le cycle hydrologique local. La compétition entre l'évaporation et l'apport d'eau douce par les rivières, en association avec des échanges limités avec la Méditerranée, ont permis la mise en place de conditions chimiques favorables à la formation du gypse. La restriction des bassins entraîne, de plus, l'augmentation de la consommation de l'oxygène par les microorganismes, l'anoxie, et la mise en place d'un cycle biogéochimique actif du soufre. Au cours de cette étude, j'utilise la composition isotopique stable du gypse en tant que traceur des cycles de l'eau et du soufre dans les bassins marginaux. Le but est de mieux comprendre les conditions hydrologiques et géochimiques qui ont mené à la précipitation du gypse. Ce problème se place dans un débat actuel de la communauté scientifique, particulièrement depuis que de récents travaux proposent qu'une partie du gypse dans les bassins marginaux aurait pu précipiter à partir d'une colonne d'eau à faible salinité ($\leq$ 35 PSU) - hypothèse qui peut sembler peu réaliste d'un point de vue géochimique.

J'ai mené une analyse isotopique à haute-résolution des couches de gypse qui composent les alternances cycliques gypse-marnes dans les bassins messiniens de Caltanissetta (BC, Sicile) et du Piémont (BP, nord-ouest de l'Italie). Ces alternances gypse-marnes correspondraient à l'expression sédimentaire des cycles astronomiques de précession (~20 ka), pendant lesquels les bassins marginaux ont subi une alternance de conditions climatiques arides et humides. Le cycle hydrologique a été tracé grâce aux mesures des compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau de cristallisation des gypses ; le cycle biogéochimique du soufre a quant à lui été tracé en mesurent les compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène des ions sulfates des gypses.

J'ai pu observer que : (1) les isotopes de l'eau piégée dans les gypses sont nettement plus légers que ceux théoriquement attendus pour des gypses ayant précipité uniquement à partir d'une eau de mer, et (2) l'eau du BC est caractérisée par un plus fort déficit en deutérium - comparé à sa teneur en ^{18}O - que l'eau du BP. Combiné à un modèle hydrologique numérique, ces observations impliquent que (1) la précipitation des gypses est réalisée sous l'influence d'un apport d'eau douce fluviatile important, particulièrement au nord du BP, et est donc caractérisée par de très faibles salinités (27-50 psu pour le BC et 10-42 psu dans le BP) ; (2) le contraste de déficit en deutérium entre les deux bassins résultant de la différence de teneur en deutérium des flux évaporatifs respectifs, est contrôlée par à une différence d'humidité atmosphérique : cela implique que l'atmosphère au-dessus du BC était plus sèche que celle au-dessus du BP. Nous pouvons alors proposer qu'un gradient latitudinal d'humidité relative similaire à l'actuel existait au Messinien, apportant la preuve d'un climat de type méditerranéen dans la région il y a 5.97 Ma.

La composition isotopique des ions sulfate suggère globalement une formation de gypse sous influence marine. Cependant, des divergences observées avec la signature marine messinienne mettent en évidence un cycle biogéochimique du soufre actif, contrôlé par la réduction des sulfates et l'oxydation des sulfures. En particulier : (1) les sulfates du BP enrichis en ^{18}O et ^{34}S sont indicateurs d'une sulfato-réduction dans un système géochimique ouvert où la perte de ^{32}S est liée à la formation de minéraux soufrés sédimentaires ; (2) l'enrichissement (BC) ou l'appauvrissement (BP) significatifs en ^{18}O dans les échantillons alors que la teneur en ^{34}S est la même que celle de l'eau de mer indique une réoxydation de sulfure dans un système géochimique fermé d'un bassin marginal soit évaporatif (BC) soit dilué (BP). Ce travail met en évidence une importante relation entre les cycles hydrologiques et biogéochimiques dans les bassins messiniens marginaux.

***Mots-clés* :** gypse, Méditerranée, Crise de Salinité Messinienne, bassins marginaux, cycle hydrologique, cycle biogéochimique du soufre, isotopes.

Remerciements

Tous d'abord je souhaiterais remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. J'espère que vous apprecierez la lecture des quelques pages qui vont suivre…

Merci à Vanni de m'avoir choisie pour travailler avec lui sur les évaporites messiniennes. Merci d'avoir toujours pris le temps de m'expliquer les choses toujours avec calme et clarté (et plein de schémas par-ci par-là). Je sais que j'ai pû être un peu tête de mule parfois, je m'en excuse ! Et bien-sûr merci pour ta disponibilité, surtout à la fin !

Merci à Marc de Rafélis pour l'encadrement des stages de master qui m'ont préparée au travail de thèse. Merci à lui de m'avoir donné envie de faire une thèse en géologie-paléoclimat, le stage de M2 y a largement contribué ! Merci pour tout !

Merci à Vincent Balter pour le très bon accueil que j'ai eu la chance de recevoir à l'ENS-Lyon pour l'analyse du rapport 87/86 du strontium des gypses (mais qui n'est pas inclue dans cette présente étude).

Merci à Francesco Dela Pierre pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir avec Marcello et Vanni au sujet de la formation des gypses messiniens, du rôle de l'activité bactérienne. Merci de nous avoir très bien accueillis à Turin.

Merci à Johanna Lofi d'avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour l'aide au sujet des informations paléogéographiques de la Méditerranée notamment. Merci à Pierre Cartigny d'évaluer à nouveau mon travail de thèse. Nous pourrons ainsi poursuivre les échanges que nous avons eu au cours de mon comité de suivie, concernant la formation de gypse, à faible salinité.

Merci à Catherine Pierre pour les nombreuss explications concernant les manip au début de ma thèse et les nombreuses discussions. Merci à Jean-Marie Rouchy d'avoir pris le temps de discuter avec nous de mes résultats et de m'avoir aidée à observer les lames minces de gypses, qui n'ont quasiment plus de secret pour lui.

Merci à Fabrice d'être là et de soutenir ces petits pioupiou ! Merci pour les meilleurs cafés, et les pauses pour vérifier que tout va bien là-haut.

Merci à Aïcha pour l'aide inestimable apportée lors des manip ou pour ces petites discussions que nous avons eu, pas forcément concernant la géochimie ! Merci à Jérôme de m'avoir aidée pour les manip, notamment au démarrage de la longue phase analytique.

Merci à Camille, la meilleure co-bureau qu'on puisse avoir ! J'espère ne pas avoir été trop désagréable à la fin… Désolée !

Merci aux amis du LOCEAN pour tous ces moments partagés. Je suis heureuse d'avoir vécu la fin de thèse avec Vio et Damien ! Ces fameuses pauses l'après-midi pour ne pas craquer….

Je remercie Marianne d'avoir été là pour moi ; j'ai été heureuse de faire ce petit bout de chemin avec toi (heureusement que je me suis perdue dans le campus à la recherche d'une salle de TD à la rentrée de L2…) et de le continuer ! Merci à tous les amis d'être toujours là même si moi je l'étais un peu moins. Merci à Elise qui est toujours là pour écouter les tracas des autres !! Merci à tous les amis géologues, notamment pour tous ces rdv tous les vendredi soir (si ce n'est plus…) pour relâcher la pression !!

Merci à Chéryl de toujours avoir été là, depuis… on ne va pas compter hein ! Merci à tous mes amis pour ces moments partagés et tous ceux qui restent à partager !!

Merci à la famille d'avoir supporté mes humeurs et de toujours soutenir mes décisions.

SOMMAIRE

Chapitre 1 : Introduction générale **1**

1.1. Le Géant Salifère de Méditerranée 2

1.2. Les évaporites des bassins marginaux de Méditerranée 8

1.3. Les bassins marginaux : processus et questions scientifique de cette thèse 13

1.4. Approche de la thèse et organisation du manuscrit 20

Chapitre 2 : Présentation des zones d'étude **23**

2.1. Le bassin de Caltanissetta 24

2.1.1. Le contexte géodynamique du Bassin de Caltanissetta 24

2.1.2. Stratigraphie des dépôts messiniens de Sicile 26

2.1.2.1. La section de santa Elisabetta (bloc de PLG faisant partie du RLG) 30

2.1.2.2. La section de Gibliscemi (PLG) 32

2.1.2.3. La section d'Eraclea Minoa (UG) 33

2.2. Le bassin du Piémont 35

2.2.1. Evolution géodynamique du Bassin Piémontais 35

2.2.2. Stratigraphie des dépôts messiniens du Bassin Piémontais 38

2.2.2.1. Section de Banengo 41

2.2.2.2. Section d'Arnulfi 42

2.2.2.3. Section de Pollenzo 43

2.3. Stratégie d'échantillonnage 46

2.3.1. Echantillonnage des coupes du bassin de Caltanissetta 47

2.3.1.1. Echantillonnage de la section de Santa Elisabetta 47

2.3.1.2. Echantillonnage de la section de Gibliscemi 49

2.3.1.3. Echantillonnage de la section d'Eraclea Minoa 49

2.3.2. Echantillonnage des sections du Bassin du Piémon t 50

2.3.2.1. Echantillonnage de la section de Banengo 51

2.3.2.2. Echantillonnage de la section d'Arnulfi 51

2.3.2.3. Echantillonnage de la section de Pollenzo 52

Chapitre 3 : Introduction aux isotopes stables et à leur mesure dans le gypse **55**

3.1. Définition et propriétés des isotopes stables 56

3.2. Les fractionnements isotopiques 57

3.2.1. Fractionnement isotopique à l'équilibre 58

3.2.2. Fractionnement isotopique cinétique 61

3.3. La composition isotopique de la molécule d'eau et de l'ion sulfate du gypse : définitions 61

3.3.1. La molécule d'eau 61

3.3.2. L'ion sulfate 63

3.4. Mesure de la composition isotopique du gypse 64

3.4.1. Analyse isotopique de l'eau de cristallisation du gypse 64

3.4.2. Analyse isotopique de l'ion sulfate du gypse 68

Chapitre 4 : Les isotopes de l'eau de cristallisation des gypses **75**

4.1. Le cycle hydrologique dans les bassins marginaux 76

4.1.1. Le processus d'évaporation 77

4.1.1.1. Le fractionnement à l'équilibre thermodynamique 81

4.1.1.2. Le fractionnement cinétique 82

4.1.1.3. Le deutérium-excès de la vapeur d'eau océanique 85

4.1.1.4. L'effet de l'évaporation sur la composition isotopique de l'eau du bassin 88

4.1.2. Les processus de mélange 90

4.1.2.1. La composition isotopique de la Méditerranée actuelle 90

4.1.2.2. La composition isotopique des eaux de pluies et de rivières 93

4.1.3. La précipitation de gypse 97

4.1.4. Le cycle hydrologique et les isotopes de l'eau dans les bassins marginaux de Méditerranée au Messinien 97

4.2. Résultats isotopiques 100

4.2.1. Relation $\delta^{18}O$ – δD 100

4.2.2. Evolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau des bassins marginaux messiniens 104
4.2.2.1. Le Bassin de Caltanissetta 104
4.2.2.2. Le bassin Nord-Piémontais 107

4.3. Interprétations préliminaires 109
4.3.1. Relation $\delta^{18}O$ – δD 109
4.3.2. Evolution stratigraphique de $\delta^{18}O$ et δD 116
4.3.2.1. Le bassin de Caltanissetta 116
4.3.2.2. Le bassin du Piémont 117

4.4. Conclusions préliminaires 119

Chapitre 5 : Les isotopes de l'ion sulfate des gypses messiniens 121

5.1. Le cycle du soufre 122
5.1.1. Le cycle géologique du soufre dans l'océan 122
5.1.1.1. Les isotopes du soufre $\delta^{34}S_{SO4}$ de l'ion sulfate océanique 125
5.1.1.2. Les isotopes de l'oxygène $\delta^{18}O_{SO4}$ de l'ion sulfate océanique 129
5.1.2. Le cycle du SO_4^{2-} dans les bassins évaporitiques marginaux 131
5.1.2.1. La contribution des sulfates et sulfures continentaux 132
5.1.2.2. L'effet réservoir dû à la précipitation de gypse 134
5.1.2.3. La réduction bactérienne du sulfate en sulfure H_2S/S 134
5.1.2.4. L'oxydation biologique ou abiotique du S (sous forme de H_2S ou S^{2-}) en milieu oxygéné 141
5.1.2.5. La disproportionation des composés intermédiaires du soufre 143

5.2. Résultats isotopiques 145
5.2.1. Les résultats isotopiques dans l'espace $\delta^{34}S$-$\delta^{18}O$ 145
5.2.2. Évolution stratigraphique de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ 149
5.2.2.1. Le Bassin de Caltanissetta 149
5.2.2.2. Le Bassin du Piémont 152

5.3. Interprétations préliminaires 155

5.3.1. Relation $\delta^{34}S$-$\delta^{18}O$ 155

5.3.2. Évolution stratigraphique de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ du sulfate dissout 161

5.4. Conclusions préliminaires 168

Chapitre 6 : Modélisation de la composition isotopique de l'eau du bassin marginal 170

6.1. Description du modèle hydrologique de bassin marginal 172

6.1.1. Le bilan de masse de l'eau et du sel 172

6.1.2. Le bilan de masse isotopique 177

6.2. Comportement du modèle 180

6.2.1. Contrôles sur la salinité du bassin marginal 180

6.2.2. Contrôles sur la composition isotopique de l'eau du bassin marginal 183

6.3. Le modèle appliqué aux bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont 189

6.3.1. Les constantes du modèle 189

6.3.2. Le bassin de Caltanissetta 194

6.3.3. Le bassin du Piémont 197

6.4. Test de la contrainte de l'humidité atmosphérique 198

6.5. Conclusions 203

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives 207

7.1. Conclusions de mon travail de thèse 208

7.1.1. L'hydrologie messinienne des bassins de Caltanissetta et du Piémont

7.1.2. Un cycle biogéochimique du soufre actif dans les bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont 211

7.2. Perspectives à l'issue de ma thèse 212

Bibliographie 215

Annexes 230

Chapitre 1 : Introduction générale

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

1.1. Le Géant Salifère de Méditerranée

La Terre a connu plusieurs grands évènements dits évaporitiques au cours de son histoire (Warren, 2010) (Fig. 1.1). Il s'agit de périodes d'intense accumulation de roches évaporitiques formées par l'évaporation de masses d'eau (Warren, 2006), qui témoignent d'environnements particuliers, continentaux ou marins, arides ou semi-arides. Les gisements formés à l'issue de ces évènements sont d'une grande importance économique pour l'homme. En effet ils constituent des pièges imperméables – sous la forme de diapirs et couches de sels – aux plus grands gisements d'hydrocarbures, ou des éléments essentiels en industrie, par exemple la halite pour l'alimentation et le salage des routes et le gypse pour la formation de plâtre.

Le Géant Salifère de Méditerranée (GSM) est un des dépôts évaporitiques le plus grands de l'histoire de la Terre (Fig 1.1). Il contient environ 10^6 km^3 de sels évaporitiques distribués sur une surface de 2 millions de km^2. Le GSM et aussi le dépôt géant de sel le plus récent de l'histoire de la Terre, car il a été formé à la fin du Miocène (qui s'étend de 23,03 à 5,33 Ma) pendant le Messinien, lorsque la connexion hydrologique entre l'océan Atlantique et la mer Méditerranée s'est partiellement, voire totalement, interrompue (Govers et al., 2009a; Krijgsman et al., 1999; Ryan, 2009). L'evennement qui a mis en place le GSM, appelé la Crise de Salinité Messinienne (CSM), est bref à l'échelle des temps géologiques car il n'a duré que 640 ka, de 5,97 à 5.33 Ma (Krijgsman et al., 1999; Manzi et al., 2013).

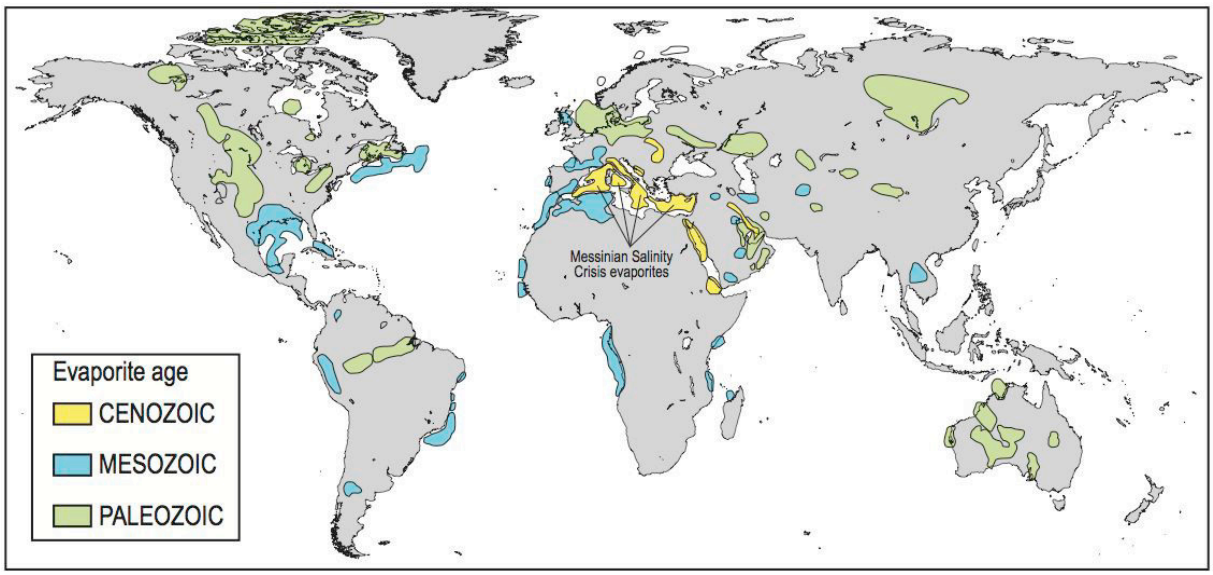


Figure 1.1 : Répartition géographique et âge des dépôts géants d'évaporites (d'après Warren, 2010). Les premières formations salifères géantes identifiées sont paléozoïques. Du Précambrien au Cambrien inférieur, un volume important d'évaporites se déposent dans un bassin dit du Moyen-Orient, aujourd'hui fragmenté en : Iran, (formation Ormuz), Oman, Pakistan, Inde et jusqu'au bassin d'Amadeus en Australie. (Zharkov, 1984) estime à 1.5 x 10^6 km^3 le volume d'évaporites déposées. Des dépôts évaporitiques du Permien sont estimés à 1.45 x 10^6 km^3, dont la formation connue du Zechstein d'Europe centrale, la mer du Nord et le bassin d'Europe orientale (de la région caspienne au nord jusqu'à l'océan Arctique) avec 1.3 x 10^6 km^3. À l'Aptien, d'épais dépôts de sel se forment dans le rift initial de l'Atlantique sud (Davidson, 2007, Warren, 2010). Plus récemment, des bassins évaporitiques associés à la fragmentation de la Téthys se sont formés au Miocène (Hsü et al., 1977; Jolivet et al., 2006; Stampfli, 2000) dont le Salifère de Méditerranée. Au Quaternaire, les environnements évaporitiques sont fréquents mais de taille réduite (pas plus de 10 000 km^2).

Depuis longtemps l'existence des évaporites d'âge miocène est connue à l'affleurement dans les bassins marginaux qui entourent la Méditerranée (Fig. Fig.1.2-A) : en Algérie (Perrodon, 1957), en Espagne (en Sicile notamment, (Ogniben, 1957), en Espagne (dans les Bétiques, (Rios, 1968) et à Chypre (Gass and Cockbain, 1961). A partir de la fin des années 1950, l'exploration du domaine sous-marin a permis d'émettre l'hypothèse que ces dépôts évaporitiques marginaux avait un correspondant dans le bassin Méditerranéen profond (Bourcart, 1958; Ryan, 1973). Les premières indications sont venues de la mise en évidence d'un réflecteur sismique – le

réflecteur « M » - à une profondeur de seulement quelques centaines de mètres sous le fond marin, dont l'origine était inconnue mais qui pouvait être le passage de dépôt évaporitiques aux dépôts pélagiques plio-quaternaires qui les superposent (Auzende and Pautot, 1970; Bourcart et al., 1961).

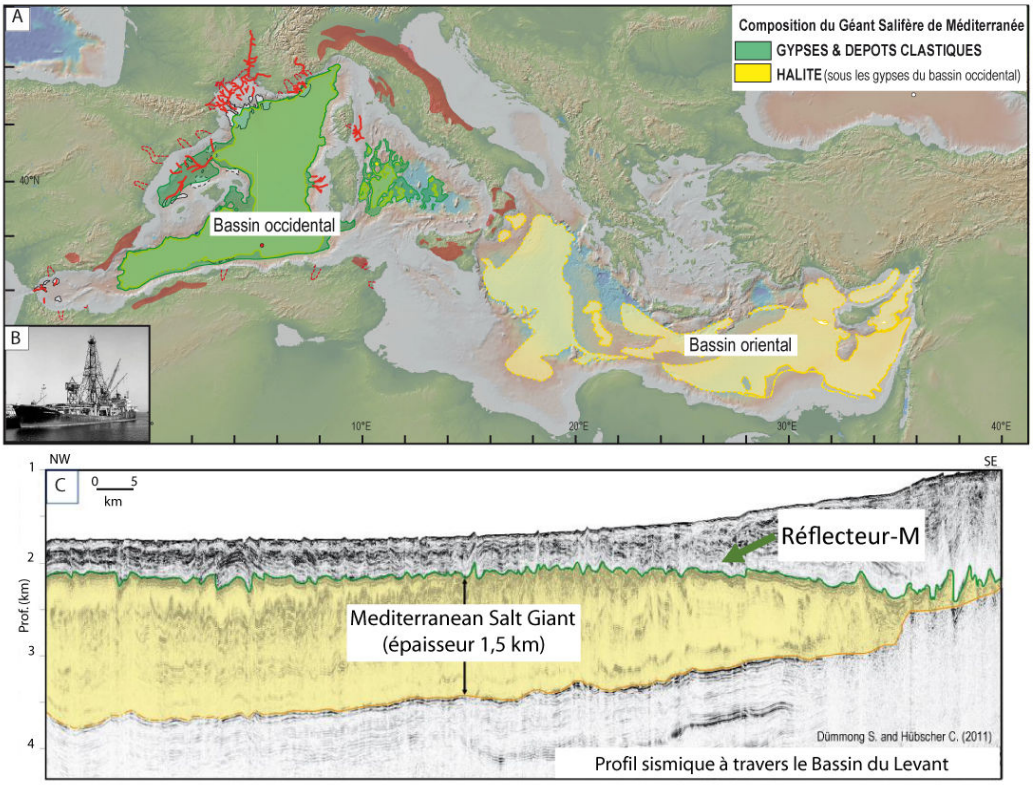


Figure 1.2 : A) Répartition des évaporites messiniennes en Méditerranée (d'après Lofi et al. 2011 ; Roveri et al., 2014). Les zones marron correspondent aux bassins marginaux B) Photographie du navire Glomar Challenger. C) Profil sismique à travers le Bassin du Levant, en Méditerranée orientale (Dümmong and Hübscher, 2011). Le réflecteur M est représenté en vert et la couche formée principalement de halite en jaune.

En 1970, lors de la campagne de forage scientifique Deep Sea Drilling Project (DSDP) Leg 13 sur le navire Glomar Challenger, la présence du réflecteur M a été confirmée sur des grandes portions de la Méditerranée (Ryan, 1973). Les puits de forage qui ont suivi ont traversé le réflecteur M, montrant qu'il s'agissait en effet de la limite lithologique entre des dépôts évaporitiques et les sédiments pélagiques qui les superposent (Ryan, 1973, 2009). À partir de cette découverte majeure s'est développé un effort scientifique international, qui dure jusqu'à

présent, pour déchiffrer la suite de processus géologiques, hydrologiques et géochimiques qui ont amené à la formation de cette accumulation exceptionnelle d'évaporites.

Des nombreuses questions posées par le GSM, notamment celle de son environnement de dépôt, ont rapidement suscité un grand intérêt, ainsi qu'une controverse entre scientifiques. Plusieurs scenarios ont été avancés pour expliquer la formation du GSM, dont voici les trois principaux. Un **premier** (modèle «shallow basin, shallow water») suggère qu'avant la crise, le bassin méditerranéen était peu profond, puis des mouvements tectoniques verticaux au cours du Pliocène sont à l'origine de la profondeur actuelle du bassin (Nesteroff, 1973). Un **second** scenario propose une formation des évaporites en bassin profond, et propose une forte chute du niveau d'eau méditerranéen pendant la CSM (« deep-dessicated basin », Hsu et al., 1973, Fig.1.3, A). Ce scenario est soutenu par la présence de dépôts caractéristiques de milieux profonds (marnes pélagiques, présences ce foraminifères benthiques profonds, ostracodes) précédant les évaporites, ce qui exclut la possibilité que la Méditerranée était peu profonde avant la CSM. Un **troisième** groupe de scenarios suggère un bassin profond mais une très faible (ou aucune) baisse du niveau marin de la Méditerranée (Clauzon et al., 1996 ; Roveri et Manzi, 2006 et Krijgsman et Manzi, 2008 ; Fig.1.3, B et C).

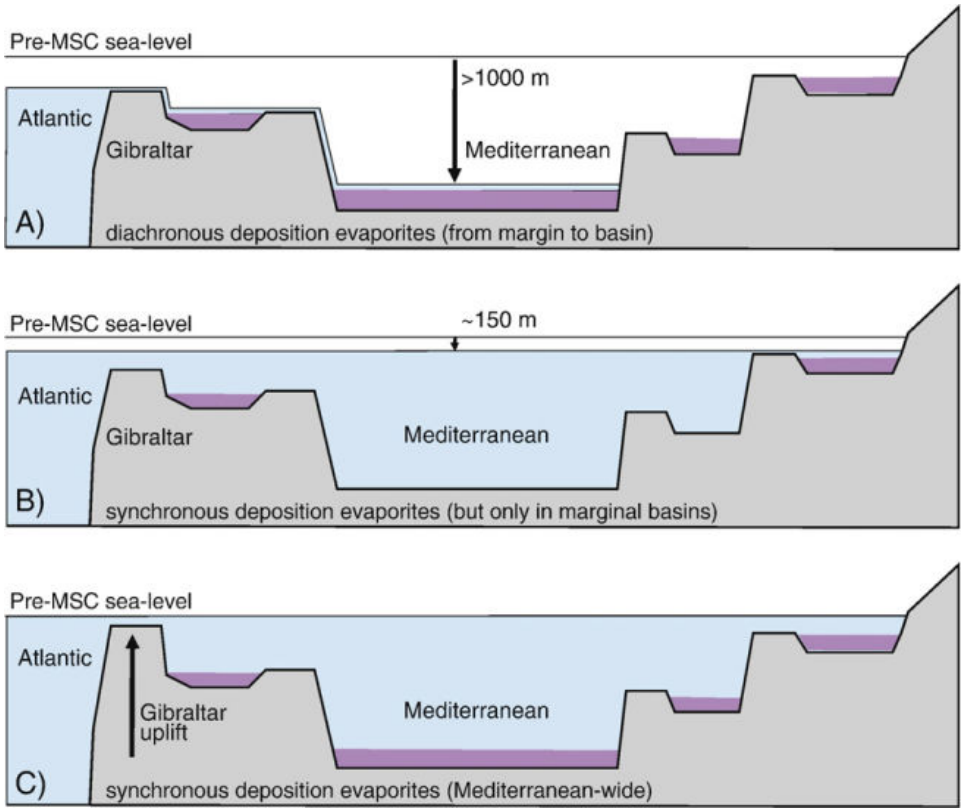


Figure 1.3 : Quelques exemples de scenarii proposés pour expliquer le dépôt des évaporites (Krijgsman et Meijer, 2008) dans un bassin Méditerranée profond. Le scenario A suggère une forte baisse du niveau marin en Méditerranée pour expliquer la formation d'évaporites dès le début de la CSM en bassin marginal et profond (Hsu et al., 1973). Les scenarii B et C, proposent une faible diminution ou quasiment nulle (Krijgsman et Meijer, 2008) à la mise en place de la CSM (Roveri et Manzi, 2006 ; Roveri et al., 2014).

La formation du GSM survient dans un contexte géodynamique particulier de la région méditerranéenne. Celui-ci est contrôlé par deux processus : la convergence entre l'Afrique et l'Eurasie et la subduction vers le nord de la plaque africaine ; puis, le retrait du slab et simultanément l'ouverture du bassin arrière-arc (Jolivet et al., 2006). En effet le bassin méditerranéen est un héritage de la Téthys en voie de disparition le long des zones de subduction (Arcs helléniques, Chypre) (Jolivet et al., 2006; Ryan, 2009; Govers et al., 2009a; Bache et al., 2012).

Le rôle de la tectonique dans l'initiation de la CSM est établi (Rouchy and Caruso, 2006). Seulement, seule la tectonique ne semble pas pouvoir expliquer l'initiation de la crise de salinité (Rouchy and Saint-Martin, 1992). L'augmentation du volume des glaces en Antarctique identifié à la fin du Messinien (Hodell and Kennett, 1986; Hodell et al., 2001) et la mise en place de la CSM pendant une période glaciaire (TG32, Manzi et al., 2013) suggèrent une diminution du niveau globale des océans de quelques dizaines de mètres. Combinés, la tectonique et l'eustatisme auraient causé la restriction hydrologique du bassin méditerranéen (Hodell et al., 2001 ; Rouchy et Caruso, 2006).

Dans ce contexte de fermeture de la Téthys et de baisse du niveau marin global, les échanges d'eau entre Atlantique et Méditerranée sont plus difficiles. Le bilan hydrologique étant négatif en Méditerranée (la perte d'eau par évaporation est plus grande que l'apport d'eau douce par les rivières), la réduction et, par moments, l'interruption de l'entrée d'eaux atlantiques en Méditerranée a conduit à 1) l'augmentation de la salinité et le dépôt d'évaporites dans les bassins marginaux, en périphérie de le Méditerranée 2) une chute du niveau marin, estimée à 1500 m (Ryan and Cita, 1978) à l'origine d'une phase majeure d'érosion des marges et le développement de canyon subaériens, 3) l'accumulation de produits d'érosion dans les domaines plus profonds (Rizzini et al., 1978; Lofi et al., 2005) et 4) le dépôt d'une séquence évaporitique très épaisse (plus d'1 km d'épaisseur) en domaine marin profond (Montadert et al., 1970; Hsü et al., 1973). La mise en évidence des fortes incisions sur les marges du bassin méditerranéen est un élément majeur dans la compréhension de la crise de salinité (canyons de 1500 m de profondeur dans les vallées du Rhône et du Nil). En effet, ces réseaux de canyons remplis de sédiments pliocènes marins (Clauzon, 1974) témoignent d'une forte chute du niveau marin et appuient le modèle de bassin profond asséché (*deep dessicated basin*, Hsü et al., 1973; Cornée et al., 2006).

1.2. Les évaporites des bassins marginaux de Méditerranée

Dans cette thèse, je propose une étude de dépôts de gypse évaporitiques d'âge messinien qui se sont accumulés dans deux bassins marginaux (aussi dit « périphériques ») de Méditerranée lors de la Crise de Salinité (Fig.1.4). Les évaporites accumulées dans des bassins en position marginale par rapport à la Méditerranée profonde sont observables soit à l'affleurement ou par des puits. Les bassins marginaux peuvent être peu profonds (de 0 à 200 m) à profonds (de 200 à 1000 m). Il s'agit par exemple des bassins de Sicile, de Chypre, ou du sud de l'Espagne (Cordillères bétiques). Ils s'opposent aux bassins profonds (plus de 1000 m) comme le bassin ionien et la Méditerranée orientale (Fig.1.4).

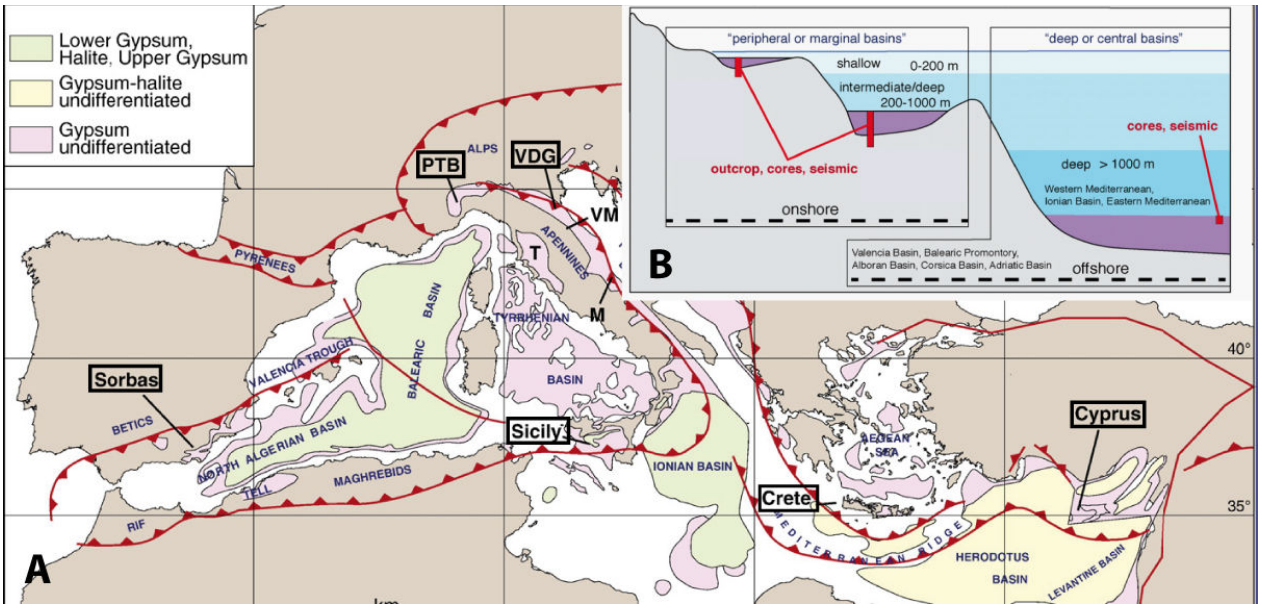


Figure 1.4 A) Distribution des sédiments associés à la CSM dans le bassin méditerranéen et les principaux bassins marginaux (encadrés), d'après Lugli et al. (2010). PTB : Piedmont Tertiary Basin, VDG : Vena del Gesso. B) Les différents types de bassins d'accumulation des évaporites, dits évaporitiques (Roveri et al., 2014).

Dans ces bassins, les dépôts marquant la CSM sont caractérisés par des alternances entre des niveaux évaporitiques et des niveaux marneux et/ou argileux (Lugli et al., 2010). Les minéraux évaporitiques sont essentiellement sous la forme de sulfate de calcium (gypses et anhydrite, et sous la forme de halite en Sicile, (Schreiber, 1978). L'observation des successions sédimentaires

relativement peu déformées à travers les bassins marginaux messiniens a permis d'identifier les unités lithologiques suivantes :

(1) Les gypses inférieurs primaires (Primary Lower Gypsum, PLG): constitués d'alternances de gypses massifs (sélénites) et de marnes ou de calcaires, marquant le début de CSM,
(2) Les gypses inférieurs resédimentés (Resedimented Lower Gypsum, RLG): il s'agit de gypses PLG, érodés lors de phase majeur d'érosion qui a suivi le dépôt des PLG, accumulé dans les parties les plus profondes des bassins,
(3) Unité de halite : présente uniquement en Sicile. Cette caractéristique du bassin de Caltanissetta en Sicile en fait un des meilleurs analogues des évaporites des bassins profonds difficilement accessibles (Rouchy et Caruso, 2006)
(4) Les évaporites supérieures (Upper Gypsum, UG) : constitués de gypses sélénites et souvent finement lités. Elles affleurent à peu d'endroits : en Sicile, Crète, à Chypre et dans les îles Ioniennes (Rouchy et Caruso 2006). Dans les régions Nord et Ouest de la Méditerranée, cette unité est corrélée à des sédiments terrigènes (conglomérats, grès, argiles).

La signification chronologique des alternances PLG et UG a longtemps été une énigme, du fait de l'absence de marqueurs biostratigraphiques ou magnétostratigraphiques continus dans les dépôts évaporitiques pour permettre un calage chronostratigraphique (Sierro et al., 2001). Toutefois, de telles études ont été effectuées sur les séries messiniennes pré-évaporitiques affleurant dans les bassins de Sorbas (S-Espagne), de Gavdos (en Grèce) et à Caltanissetta (en Sicile) (Hilgen et al., 1995 ; Krijgsman et al., 1999, Manzi et al., 2013) (figure 1.5). Ces études ont révélé que les cycles sédimentaires pré-évaporitiques sont contrôlés par les changements climatiques de la région méditerranéenne, induits par la précession (Sierro et al., 1995, Hilgen et al., 1995 ; Krijgsman et al., 1999). Les variations de précession influencent la distribution globale, saisonnière et latitudinale du taux d'insolation reçue à la surface de la Terre et provoquent des changements climatiques conséquents qui se répercutent dans les bassins sédimentaires sous forme d'alternances lithologiques.

L'organisation en cycles des dépôts pré-évaporitiques a été transposée sur les dépôts évaporitiques. Il a donc été proposé qu'un cycle de terrain constitué d'un niveau de marnes et d'un niveau d'évaporites correspondait à un cycle de précession de 20 ka environ (Krijgsman et al., 1999; Hilgen et al., 1999, 2007). Celui-ci comprend une période humide et une période aride, les gypses se formant lors de la période aride du cycle de précession (Krijgsman et al., 1999). Sur le terrain, le nombre de cycle de dépôts correspond bien au nombre de maxima de précession (Krijgsman et al., 1999). Le temps correspondant au nombre total des cycles sédimentaires PLG (370 ka) et UG (175 ka) est en accord quasi parfait avec la durée totale de la Crise de Salinité (avec une période de hiatus de 90 ka ; Krijgsman et al., 1999).

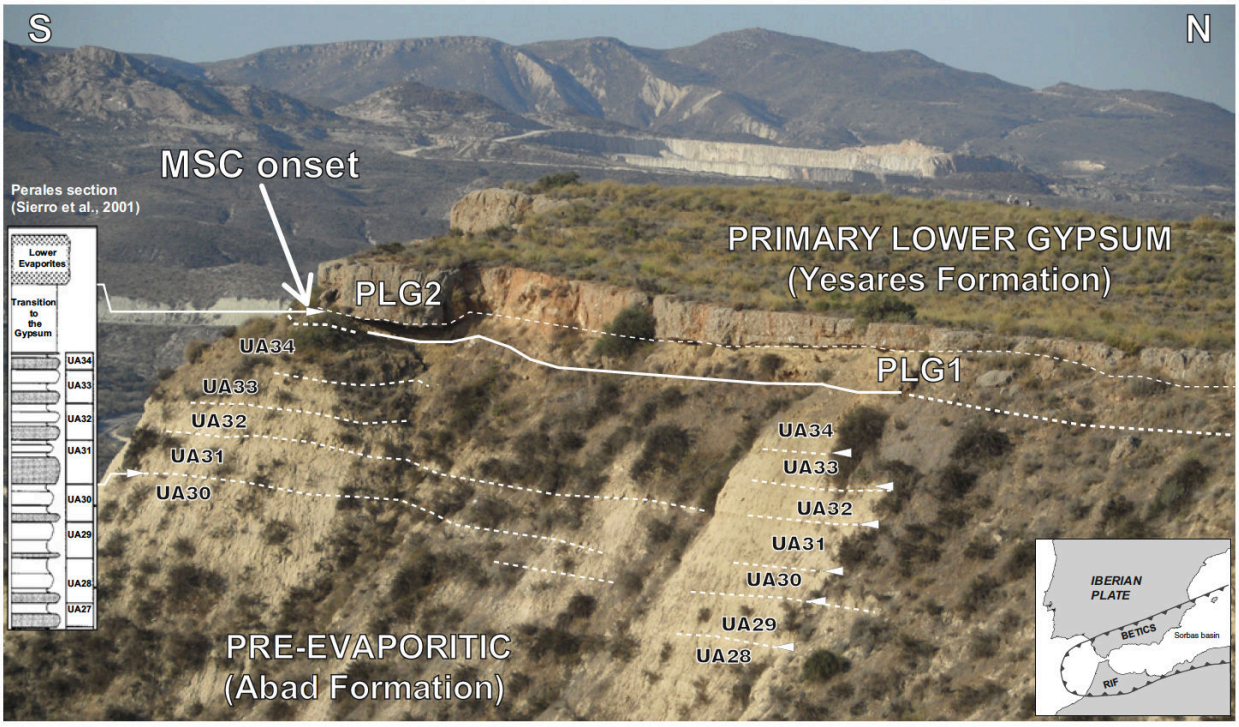


Figure 1.5: Bassin de Sorbas, coupe de Perales, où des études magnetostratigraphiques, cyclostratigraphiques en biostratigraphiques ont permis de dater le début de la Crise de Salinité (Espagne, Sierro et al.,2001 ; Manzi et al., 2013).

Avant de venir au cœur de mon sujet de thèse dans la prochaine section, j'expose rapidement un problème ouvert qui montre à quel point la Crise de Salinité Messinienne reste un des phénomènes plus intéressant et mal compris en Sciences la Terre. En effet, nonobstant les

avancées décrites auparavant, une des plus grandes interrogations qui restent concerne la corrélation entre les séries évaporitiques qui affleurent à terre et les séries qui sont actuellement en domaine offshore, plus difficilement accessible. L'ensemble des hypothèses de corrélation entre les séries en bassins marginaux et en bassins profonds qui existaient jusqu'en 2007 sont exposés dans la figure 1.6.

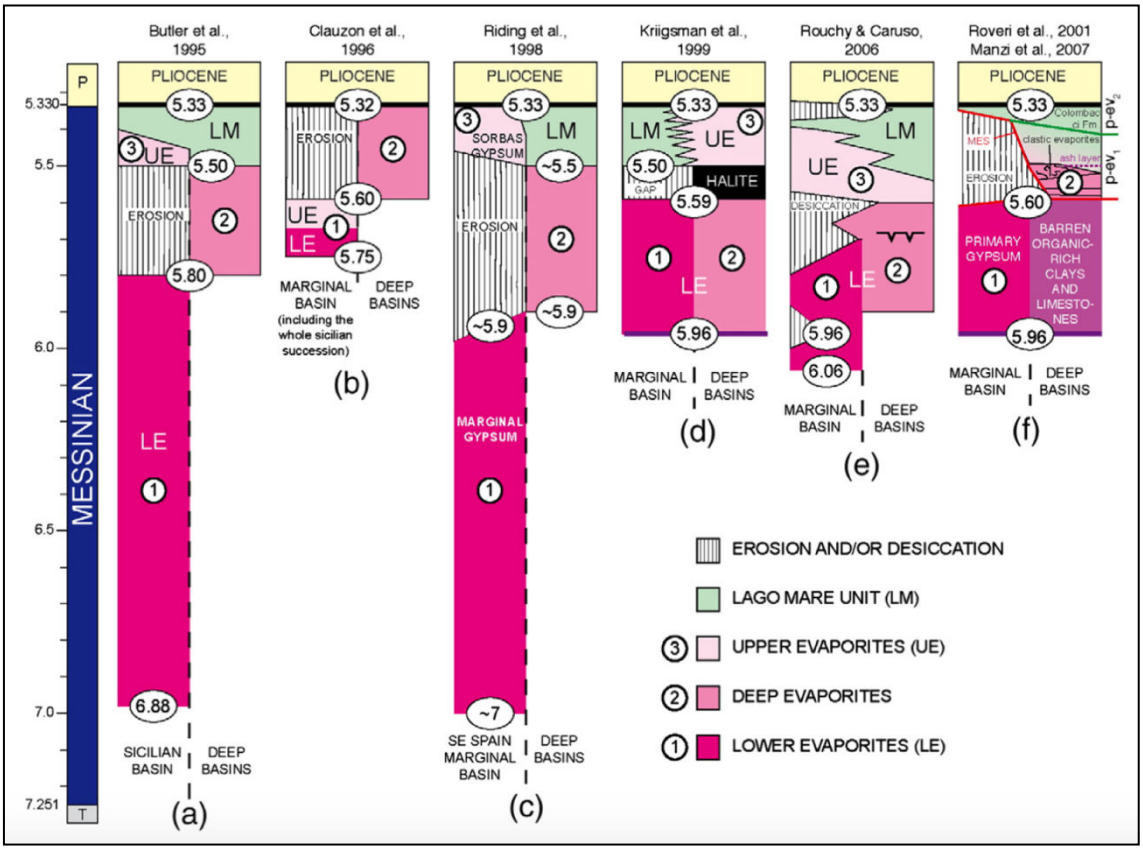


Figure 1.6 : Différents schémas interprétatifs des relations stratigraphiques entre le Évaporites Inferieures et Supérieures, en relation avec leur environnement de dépôt (marginal ou profond). (Roveri et al., 2014). (a, b, c, e) – scénarios diachrones qui prévoient un démarrage de la sédimentation évaporitique à des moments différents dans les bassins marginaux et profonds ; (d, f) – scénarios synchrones qui prévoient un démarrage de la sédimentation évaporitique synchrone dans les bassins marginaux et profonds.

En 2008 à Almeria (Espagne), se sont réunis des scientifiques sur la question de la Crise de Salinité Messinienne pour proposer un scénario intégré pour le déroulement de la crise de

salinité (Fig.1.7), et trancher sur les différentes hypothèses qui existaient dans la littérature (figure 1.6). Dans ce scénario, accepté par une partie de la communauté scientifique, trois étapes ont été identifiées : 1) le dépôt d'évaporites inférieures (gypses de type sélénite) en domaine marginal (Fig. 1.7, unité rose) et d'argiles en domaine profond, suivi de 2) l'érosion des marges avec remobilisation d'évaporites inférieures (il s'agit de l'unité des RLG, Roveri et al., 2014) et du dépôt de halite dans les bassins profonds (Fig. 7, unité verte), et 3) la dernière phase est caractérisée par des évaporites supérieurs (sélénites et gypses laminés) à certains endroits et des apports riverains croissants, associés aux dépôts des *Lago Mare* (Fig.1.7).

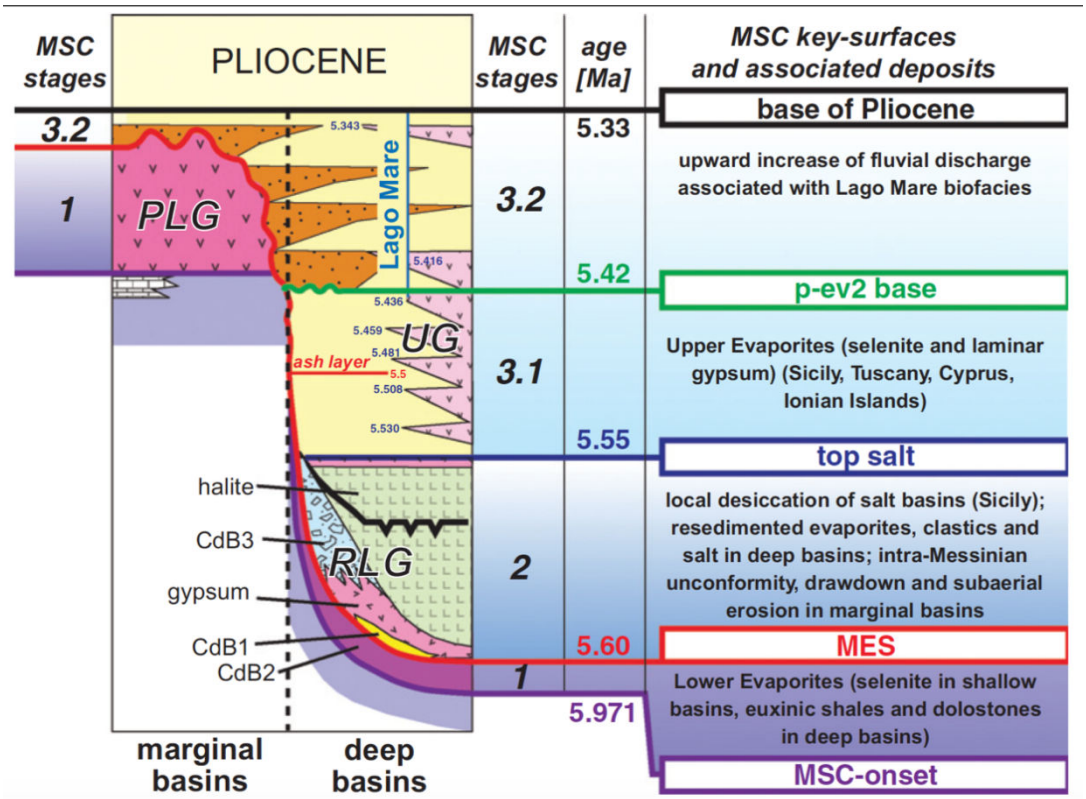


Figure 1.7: Scenario consensuel proposé par La CIESM pour expliquer les dépôts associés à la Crise de Salinité Messinienne (CIESM, 2008), modifié d'après Manzi et al., 2013.

Très récemment, deux forages industriels dans le bassin levantin ont fourni les premières données lithostratigraphiques couvrant l'entière Crise de Salinité dans le bassin profond. Selon Meilijson et al. (2018), le dépôt de la halite dans le bassin profond levantin démarre en même temps que le dépôt du gypse dans les bassins marginaux. Leurs observations bouleversent donc

le schéma interprétatif de CIESM (2008). Une observation radicalement différente est faite par Manzi et al., (2018). Basant leurs conclusions sur des données fournis par un puits de forage peu distant de celui utilisé par Meilijson et al. (2018), Manzi et al. (2018) concluent que la succession sédimentaire évaporitique du bassin levantin rentre parfaitement dans le schéma interprétatif présenté dans CIESM (2008) (figure 1.7) - la diatribe est loin d'être résolue.

Un effort international se met en place depuis 4 ans visant à conduire des forages scientifiques dans le cadre du programme International Ocean Discovery Program (IODP) (Lofi et al., 2017). L'accès à des échantillons conçus à des fins scientifiques sur toute l'épaisseur des évaporites en mer profonde, incluant les dépôts sous-jacents, devrait pouvoir fournir les réponses à de multiples questions qui restent ouvertes depuis plus de 40 ans.

1.3. Les bassins marginaux : processus et question scientifiques de cette thèse

Comme nous avons pu le voir dans la section précédente, de nombreuses questions concernant les processus de formation et d'accumulation des évaporites restent mal comprises. Dans cette section j'exposerai plus en détail deux questions spécifiques à la formation des évaporites dans les bassins marginaux : celles du cycle hydrologique et celle du cycle biogéochimique du soufre.

Le cycle hydrologique dans les bassins marginaux

Question scientifique 1 : Quel cycle hydrologique a régi la formation des dépôts de gypse dans les bassins marginaux de Caltanissetta et du Piedmont ?

De façon générale, la composition des minéraux évaporitiques précipitant chimiquement d'une solution saline dépend directement de la composition chimique de la solution mère et du degré de concentration de celle-ci (Harvie and Weare, 1980; Hardie, 1991). **Dans le cas le plus simple**, celui d'une masse d'eau marine complètement déconnectée de l'océan et ne recevant pas d'apports d'eau météoriques, le dépôt de minéraux évaporitiques est liée uniquement au degré de concentration de l'eau de mer par évaporation (figure 1.8).

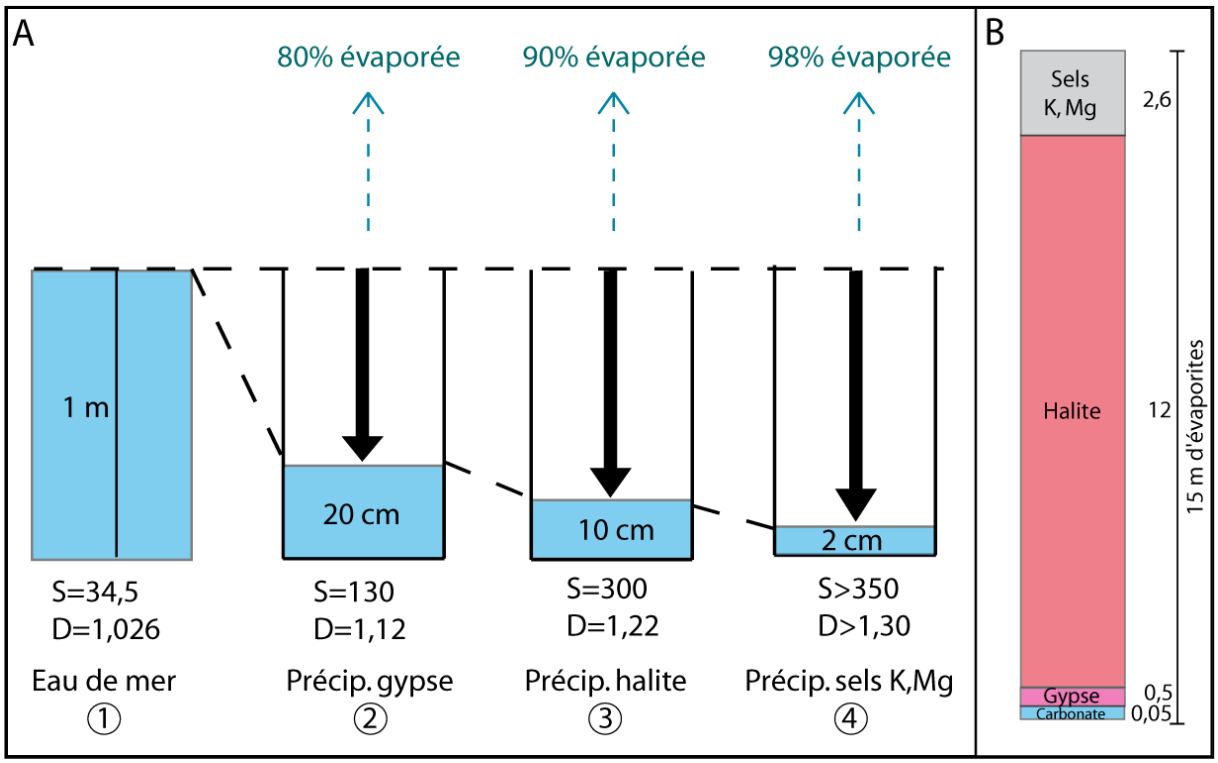


Figure 1.8 : A) Schéma théorique de la réduction du volume d'eau et d'augmentation de la salinité au cours de l'évaporation d'un mètre d'eau de mer (S : salinité en g/L et D : densité) ; (B) épaisseur théorique des évaporites formée par l'évaporation d'une colonne d'eau de mer de mille mètres de hauteur (Rouchy and Blanc-Valleron, 2006).

En effet, la précipitation chimique d'un minéral à partir d'une solution saline se produit lorsque son produit d'activité ionique (PAI) dépasse sa solubilité, autrement dit lorsque la solution est sursaturée par rapport à l'espèce minérale en question. Dans ce cas très simple, la saturation par rapport à un minéral évaporitique donnée dépend essentiellement du degré de concentration de la solution acquis par évaporation (outre que par la température qui influence la solubilité des minéraux).

Les minéraux cristallisent dans l'ordre de solubilité du minéral et donc de concentration (salinité) croissantes de la solution. Dans ce cas d'évaporation de l'eau de mer avec abaissement du niveau du plan d'eau (ou *evaporative drawdown*), la séquence de précipitation de minéraux évaporitiques type est représentée dans la Figure 1.8 B. Le sulfate de calcium commence à précipiter (sous forme de gypse) à une salinité approximative de 130 g/L, puis précipite la halite

à une salinité appoximative de 290 g/L et enfin les sels de potassium et magnésium au-delà d'une salinité approximative de 350 g/L (Rouchy et Blanc-Valleron, 2006).

Le cas d'un bassin marginal est cependant différent de ce cas très simpliste. La figure 1.9 récapitule l'ensemble des facteurs contrôlant la salinité des masses d'eau et la sédimentation évaporitique dans un bassin marginal évaporitique. Le bassin marginal est alimenté par de l'eau de mer et de l'eau d'origine continentale alors que des flux d'eaux sortent du bassin marginal vers la Méditerranée et sous la forme de flux évaporatif. Dans ce cas, plus réaliste, le taux de saturation du bassin marginal par rapport aux minéraux évaporitiques dépend, outre l'évaporation, des échanges avec l'extérieur du bassin à travers un seuil, et des apports d'eaux douces (somme des précipitations et des rivières). Si le bilan hydrologique est positif (i.e. si l'évaporation excède les apports d'eau douce continentale), la salinité dans ce bassin marginal pourra augmenter sans que le bassin ne perde de l'eau.

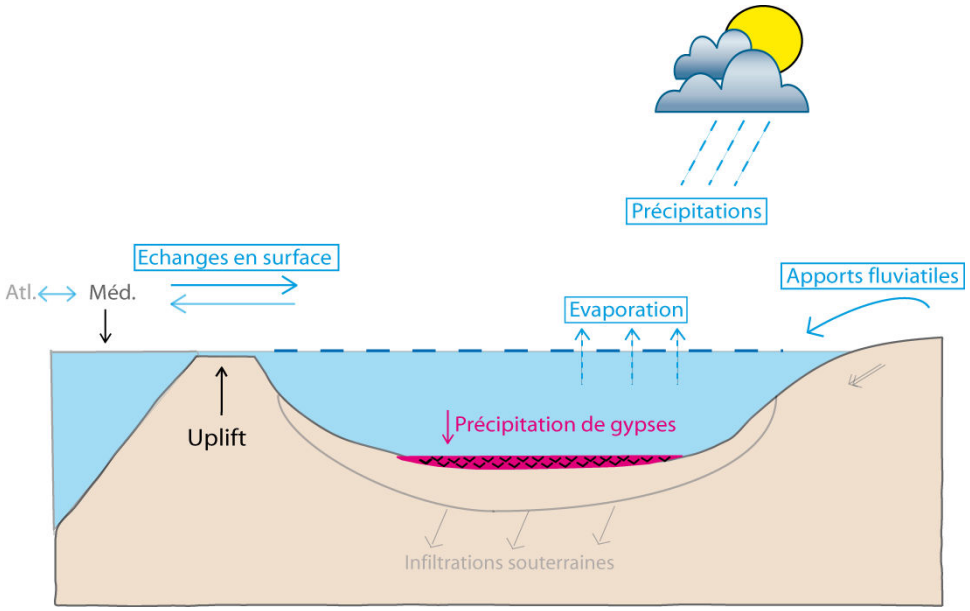


Figure 1.9 : Principaux facteurs de la sédimentation évaporitique.

Dans un bassin marginal tel que celui de la fig. 1.9, deux facteurs permettent d'établir des conditions propices à la précipitation de sels par concentration en solution : la restriction du bassin et l'aridité climatique. *La restriction du bassin* est assurée par une barrière, dont les caractéristiques vont définir le volume d'entrée des eaux (largeur de la barrière et réseau de

porosité). L'absence d'exutoire (endoréisme) est un facteur majeur, mais pas strictement nécessaire, de développement de conditions évaporitiques. Sur la figure 1.9, nous voyons que la restriction du bassin marginal est assurée par un seuil, dont la profondeur peut diminuer par élévation de cette barrière (uplift) et ainsi favoriser la restriction du bassin marginal. Après la restriction, *l'aridité* est le second facteur conditionnant le degré de concentration des solutions à volume constant. La différence entre évaporation et précipitations, appelée aussi déficit hydrique, conditionne le degré de concentration des solutions du bassin. La température, par contre, n'est pas un facteur de développement des conditions évaporitiques.

Le cas des bassins marginaux de Méditerranée semble cependant être plus complexe. En effet des études d'inclusions fluides primaires de gypses messiniens, déposés dans le bassin italien du Piémont et le bassin espagnol de Sorbas (resp. Natalicchio et al., 2014; Evans et al., 2015) ont montré que les salinités de ces bassins étaient bien plus faibles que la salinité théorique à laquelle débute la précipitation du gypse d'un bassin qui s'évapore en continue (le cas numéro 1 expliqué précédemment). Il semblerait donc que dans ces bassins marginaux le taux de saturation des eaux du bassin par rapport au gypse était découplé de la salinité.

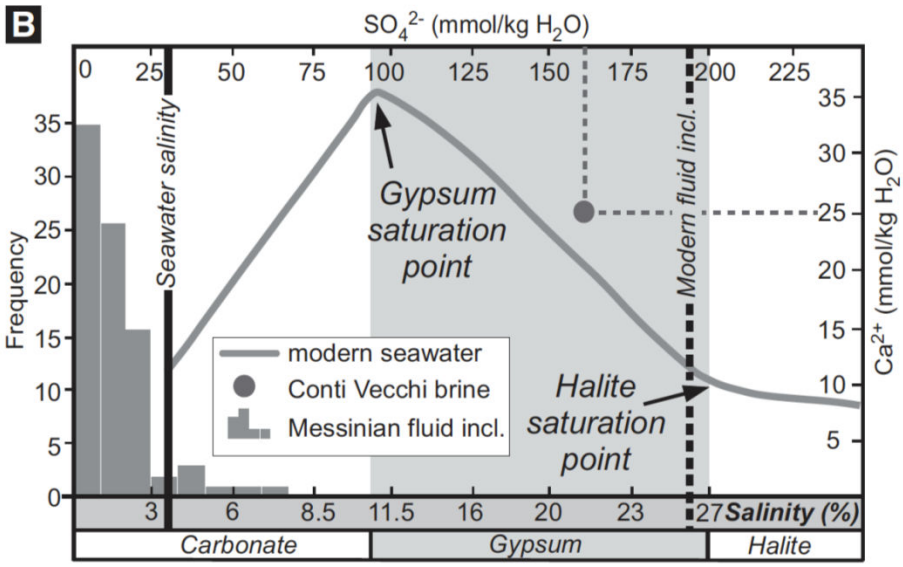


Figure 1.10 : Simulation de la salinité de l'eau de mer évaporée. Les barres à gauche représentent les données d'inclusions fluides de gypses messiniens avec l'indication du point de saturation en gypse et en halite, ainsi que les salinités mesurées dans des inclusions fluides du gypse du bassin du Piémont (barres veritcales sur la gauche de la figure) (Natalicchio et al., 2014).

À travers mes travaux de thèse, portant sur le bassin piémontais (avec plus d'une centaine d'échantillons) et le bassin de sicilien de Caltanissetta (plus d'une cinquantaine d'échantillons), nous avons cherché à reconstituer la contribution des différents flux dans le cycle hydrologique qui aboutit à la formation du gypse. Nous avons notamment étudié successions gypsifères du bassin de Caltanissetta pour lequel il n'y pas de donné de salinité publiée. L'objectif est celui de confirmer, ou pas, la formation de gypses « de faible salinité » dans des bassins marginaux de Méditerranée, et de fournir des données quantitatives sur l'état du cycle hydrologique qui a régi la formation de ces dépôt évaporitiques énigmatiques.

Le cycle biogéochimique du soufre dans les bassins marginaux

Question scientifique 2 : La restriction hydrologique induit-t-elle un cycle biogéochimique du soufre actif, qui laisse une empreinte isotopique dans les dépôts de gypse?

Outre la précipitation de minéraux évaporitiques, la restriction des bassins marginaux par rapport à la Méditerranée a comme conséquence l'instauration des phénomènes d'anoxie dans le bassin marginal (Pierre, 1982, Lu et al., 2001). Ceci se produit en réponse à la diminution des échanges hydrologiques avec l'océan ouvert qui favorise la stratification de la colonne d'eau (Dela Pierre et al., 2014) et la consommation de l'oxygène dissout par les microorganismes (Rouchy and Pierre, 1979b; Pierre, 1982). Une fois l'oxygène consommé, les voies métaboliques successive (réduction du NO_3, des oxydes de FeIII et des oxydes de MnIV) n'ayant globalement, sauf cas particulier, qu'un faible pouvoir oxydant, la réduction du sulfate fournit l'accepteur d'électrons pour l'oxydation de substrats carbonés réduits. Le cycle biogéochimique du soufre est alors actif dans le bassin marginal.

Il existe différentes sortes d'évidences soutenant l'idée que les bassins marginaux constituent des milieux où le cycle biogéochimique du soufre est très actif. Notamment, des filaments d'origine bactérienne ont été retrouvés dans des gypses du Piémont (Dela Pierre et al., 2012,

2014). Ces filaments sont très probablement les restes de bactéries oxydant le soufre réduit (H_2S), et donc le témoin indirect de la réduction du sulfate qui est le processus qui génère l'H_2S. Par ailleurs, les biomarqueurs organiques (Dela Pierre et al., 2015; Natalicchio et al., 2017), ou encore des marqueurs isotopiques (composition isotopique des sulfates de gypses, Lu et al., 2001; Evans et al., 2015), mettent en évidence pour les bassin de Sorbas et du Piémont l'intervention de processus d'oxydo-réduction synchrones au dépôts des gypses (Fig.1.11).

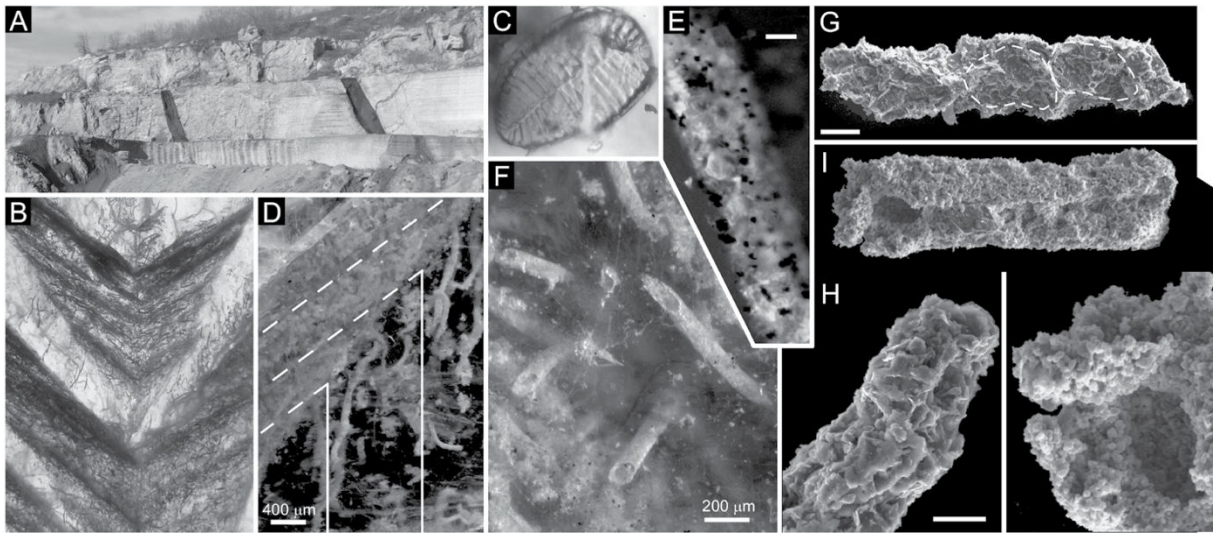


Figure 1.11 : Photo de filaments bactériens dans les cristaux de gypses issus de la section de Banengo (Dela Pierre et al., 2015).

L'intérêt de comprendre le cycle biogéochimique du soufre dans les bassins évaporitiques gypsifères relève à la fois d'intérêts scientifiques fondamentaux et appliqués. D'une part, la sulfato-réduction produit de l'H_2S qui est un gaz corrosif et toxique (« sour gas »), qui crée des soucis majeurs pendant l'exploitation minière du gypse et dans les forages pétroliers (Machel and Foght, 2000). D'autre part, la présence de gypse dans une succession sédimentaire fournit une source d'oxydant - l'ion sulfate SO_4^{2-} - énorme pour des communautés profondes de bactéries sulfato-réductrices dont le métabolisme est basé sur l'oxydation de substrats carbonés réduits comme le méthane, les hydrocarbures et la matière organique d'origine pélagique (Ziegenbalg et al., 2011; Aloisi et al., 2013). Il est possible que ce processus fournisse de

l'énergie pour le développement d'une biosphère microbienne profonde dans le Géant Salifère de Méditerranée, ainsi que dans d'autres géants salifères (figure 1.1).

Le cycle biogéochimique du soufre dans un bassin marginal est résumé dans la figure 1.12. Les sources de soufre au bassin marginal sont : (1) l'apport de SO_4^{2-} associé au flux hydrologique provenant de la Méditerranée, (2) le flux de sulfate associé au flux hydrologique des rivières, et (3) le flux de SO_4^{2-} produit par oxydation de l'H_2S. Les puits de soufre sont : (1) la perte de SO_4^{2-} associée au flux hydrologique sortant du bassin marginal vers la Méditerranée, (2) la précipitation de gypse, et (3) la réduction du sulfate et l'enfouissement successif de pyrite dans les sédiments.

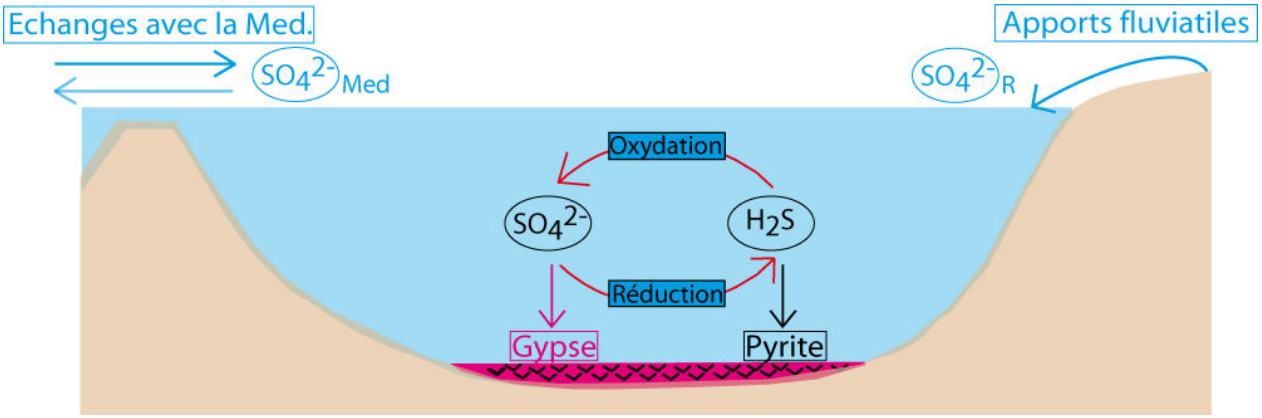


Figure 1.12 : Cycle biogéochimique simplifié du soufre dans un bassin marginal. Une partie des flux de soufre, notamment ceux en relation avec l'apport riverain et les échanges avec l'océan, sont directement liés aux flux hydrologiques respectifs.

Du fait du couplage entre certains flux hydrologiques et des flux de soufre, l'état du cycle hydrologique du bassin marginal influencera probablement les cycles biogéochimiques du soufre. Le sulfate dissout dans le bassin marginal est témoin des cycles biogéochimiques qui vont avoir lieu dans une configuration hydrologique particulière. Je vais donc m'intéresser à voir comment le fonctionnement hydrologique des bassins marginaux contribue à contrôler les processus du cycle biogéochimique du soufre.

1.4. Approche de la thèse et organisation du manuscrit

Au cours de ma thèse je me suis intéressée aux dépôts des gypses constituant des unités évaporitiques messiniennes présentes à l'affleurement dans le bassin de Caltanissetta (BC, Sicile) et le bassin du Piedmont (BP, nord-ouest de l'Italie) (Fig.1.4). Ces deux bassins marginaux contiennent tous les deux des gypses de l'unité des PLG. Dans le bassin de Caltanissetta affleure aussi des gypses de l'unité supérieure (UG). L'étude géochimique de ces deux bassins marginaux nous donne accès aux conditions paléohydrologiques à deux moment clé de la CSM : 1) à la mise en place des conditions évaporitiques et 2) à la fin de la CSM. Par ailleurs, ces deux bassins marginaux diffèrent par leur position géographique. Le BC, plus méridionale, se situe à proximité directe avec la mer Méditerranée, alors que le BP est d'influence plus continentale.

Le gypse, de formule chimique $CaSO_4$, $2H_2O$ contient deux molécules d'eau dans son réseau cristallin, qui dérivent de l'eau à partir de laquelle le gypse a précipité chimiquement. La précipitation chimique peut avoir lieu dans la colonne d'eau, sur le fond du bassin ou encore dans les sédiments (Orti and Shearman, 1977; Pierre, 1982; Rouchy and Blanc-Valleron, 2006). En étudiant la composition isotopique de la molécule d'eau, nous avons accès à celle de l'eau du bassin, qui elle-même continent une information précieuse sur l'état du cycle hydrologique lors de la formation du gypse. Au cours de ma thèse j'ai mesuré la composition isotopique de l'eau de plus de 200 échantillons de gypse provenant des deux bassins mentionnés. Ces résultats isotopiques m'ont permis de mettre en évidence certains aspects du fonctionnement hydrologiques de ces deux bassins marginaux.

Nous avons aussi travaillé sur un modèle hydrologique de bassin marginal. Ce modèle réalisé par G. Aloisi, simule les compositions isotopiques de l'eau à partir de plusieurs paramètres qui réprésentent des processus clef du cycle hydrologique (importance du flux riverain, conditions d'évaporation, efficacité des échanges d'eau au seuil…). L'objectif est de comprendre comment ces processus contrôlent la composition isotopique de l'eau et, in fine, de comprendre leur importance relative dans le cycle hydrologique des bassins marginaux que nous étudions.

Le réseau cristallin du gypse contient également l'ion sulfate (SO_4), qui lui dérive du sulfate dissout dans les eaux du bassin marginal. La mesure de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène de l'ion sulfate dans le réseau cristallin du gypse renseigne donc sur la composition isotopique de l'ion sulfate dissout dans le bassin marginal. Du fait que les processus microbiens du cycle du soufre se produisent avec un fractionnement isotopique pour le soufre et l'oxygène qui sont caractéristiques, l'ion sulfate du gypse contient potentiellement le signal isotopique d'un cycle biogéochimique du soufre actif. Au cours de ma thèse j'ai mesuré la composition isotopique de l'ion sulfate de 80 échantillons de gypses provenant des deux bassins mentionnés. Ces résultats isotopiques ont mis en évidence un cycle du soufre très actif dans les deux bassins. Le fait que les isotopes de l'eau de cristallisation et ceux du sulfate soient mesurés sur les mêmes échantillons, m'a permis, dans certains cas particuliers, de mettre en évidence un lien entre le fonctionnement hydrologique du bassin marginal et le cycle biogéochimique du soufre.

Cette étude n'est possible que si le caractère primaire (et non diagénétique) des dépôts de gypse est vérifié. Bien que des travaux précédents (par exemple, Fontes and Gonfiantini, 1967; Longinelli, 1979, Pierre, 1982 à Evans et al., 2015) nous confortent dans cette idée, j'ai entrepris une étude le microfaciès des gypse par analyse des lames minces pour m'en assurer. Cette étude, basée sur un nombre limité d'échantillons, confirme l'état primaire des gypses que j'ai étudiés.

Dans le but de répondre au mieux aux problématiques abordées dans cette thèse, l'organisation du manuscrit sera la suivante :

Le **chapitre 1** est constitué de cette introduction,

le **chapitre 2** présente les deux bassins marginaux étudiés de Caltanissetta (Sicile) et du Piémont (nord de l'Italie) dans leur contexte géologique, ainsi qu'une description sédimentologique des coupes stratigraphiques étudiées et de l'échantillonnage,

le **chapitre 3** est une brève introduction sur l'outil isotopique, axée sur les systèmes isotopiques d'intérêt pour cette thèse,

le **chapitre 4** présentera les résultats de l'étude de la composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) de l'eau de cristallisation du gypse, et inclut une interprétation préliminaire de ces résultats.

Le **chapitre 5** présentera les résultats de l'étude de la composition isotopique ($\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$) de l'ion sulfate dans le réseau cristallin du gypse, et inclut une interprétation préliminaire de ces résultats.

Le **chapitre 6** présente les résultats de l'étude de modélisation numérique du cycle hydrologique d'un bassin marginal idéalisée, qui m'as permis de proposer une interprétation plus poussée concernant l'état du cycle hydrologique régissant la formation des gypses.

Le **chapitre 7** présentera un bilan des observations et interprétations que j'ai pu proposer à l'issue de l'étude combinée des différents outils isotopiques et de modélisation ainsi que les perspectives s'ouvrant à l'issue de cette thèse.

Chapitre 2 : Présentation des zones d’étude

CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION DES ZONES D'ETUDE

Ma thèse porte sur l'étude de la composition isotopique du gypse messinien affleurant dans deux bassins marginaux de Méditerranée : le bassin de Caltanissetta en Sicile et le bassin du Piémont dans le nord-ouest de l'Italie. Dans ce chapitre je vais (1) introduire le contexte géologique de ces deux bassins, et (2) décrire les sections lithostratigraphiques qui affleurent dans ce bassins et font l'objet de cette étude.

2.1. Le bassin de Caltanissetta (BC)

2.1.1. Le contexte géodynamique du Bassin de Caltanissetta

Au sud de la Sicile, le bassin Néogène de Caltanissetta occupe une grande partie de l'île dans un allongement NE-SW (Figure 2.1). L'île de Sicile se trouve sur la frontière entre les plaques africaine et européenne à l'ouest de la Méditerranée. À l'Oligo-Miocène, cette zone a été soumise à un régime tectonique compressif par la rotation antihoraire du bloc Corso-Sarde, donnant naissance à un arc volcanique actif, dont le volcan de l'Etna est la l'expression la plus évident (Catalano and D'Argenio, 1978, 1982; Catalano et al., 1996). Dans ce contexte géodynamique régional complexe contrôlé par la compression (Antonioli et al., 2009), trois domaines structuraux s'individualisent (Fig.2.1):

(1) un domaine d'avant-pays pélagién-hybléen, affleurant au sud-est de l'île,

(2) l'avant-fosse de Gela-Catane, bassin flexural d'avant-pays plio-pléistocène,

(3) la chaîne siculo-maghrébine, qui représente une très grande partie de l'île et comprend le bassin de Caltanissetta et la série évaporitique, qui fait l'objet de cette étude.

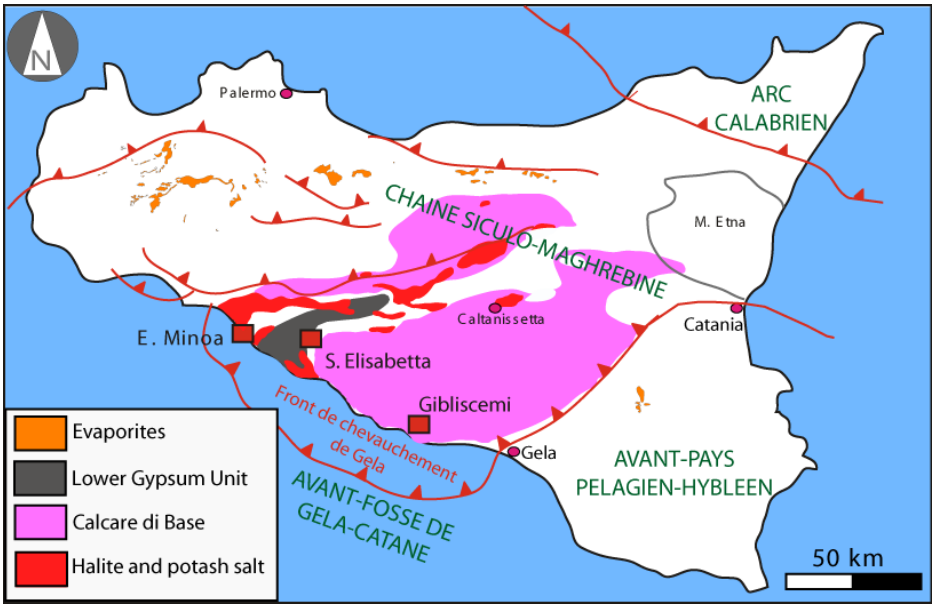


Figure 2.1: Carte géologique simplifiée de la Sicile, d'après Catalano et al. (1996) ; Caruso et al. (2015). La position des trois sections siciliennes étudiées dans le cadre de cette thèse est indiquée par un carré rouge.

La chaîne siculo-maghrébine est constituée de nappes de chevauchements d'âge Miocène inférieur, à vergence sud (Fig.2.1). Au cours du Néogène, puis du Quaternaire, les nappes subissent une rotation vers l'est suite à l'ouverture du Bassin tyrrhénien (Catalano et d'Argenio 1982). Depuis le Miocène inférieur, des bassins syn-tectoniques sont créés au front et à l'arrière de la chaine Siculo-Maghrébine (Catalano et D'Argenio, 1978 ; 1982 ; Catalano et al., 1996), dont le bassin de Caltanissetta, qui occupe la partie centrale de la Sicile. Dans ce bassin, constitué de dépôts du Miocène moyen au Quaternaire, se trouve la *série de Gessoso Solfifera*, qui est la succession sédimentaire messinienne la plus épaisse et complète des séries messiniennes émergés de Méditerranée (Decima and Wezel, 1973; Rouchy and Caruso, 2006). Cette série évaporitique, qui comprend des dépôts de gypse, d'halite et de sels de potasse, est considérée comme l'analogue la plus proche de la succession sédimentaire des bassins méditerranéens profonds (Rouchy, 1982; Rouchy et Caruso, 2006).

2.1.2. Stratigraphie des dépôts du bassin de Caltanissetta

Dans le bassin de Caltanissetta se trouve la série messinienne sicilienne la plus complète à l'affleurement (Decima et Wezel, 1973). En partant du Miocène pré-évaporitique, pour terminer au Pliocène basal post-évaporitique, cette série comprend les formations suivantes :

(A) la formation pré-évaporitique de ***Tripoli*** (de 6,9 à 5,97 Ma), d'une épaisseur de 20 à 10 m selon la section considérée, est constituée de diatomites et de carbonates. Par ailleurs, La présence des foraminifères planctoniques (principalement *Globigerina quinqueloba*) et benthiques (*Rectuvigerina* et *Bolivina*), avec un rapport de foraminifères planctoniques sur benthiques égal à 1, indique un milieu marin profond, faiblement oxygéné (Roveri et al., 2014; Caruso et al., 2015).

(B) La formation de ***Gessoso Solfifera*** (de 5,97 à 5,33 Ma) regroupe les dépôts caractéristiques de la Crise de Salinité Messinienne en Sicile. Elle a été classiquement divisée en deux unités (Évaporites Inférieures et Évaporites Supérieures) séparées par une discordance appelée la Messinian Erosional Surface (MES) (Ryan and Cita, 1978; Decima and Wezel, 1973; Keogh and Butler, 1999) :

(B.1) Les **Évaporites Inferieures** (Lower Evaporites, LE) sont composées :

- du **Calcare di Base**, une formation carbonatée complexe composée de calcaires en partie d'origine microbienne (Bellanca et al., 2001; Rouchy and Caruso, 2006; Caruso et al., 2015).

- les **Gypses de Cattolica**, composés de bancs de gypses sélénites massifs, de 250 à 300 m d'épaisseur, et parfois, d'alternance de bancs fins de sélénite et de calcaires laminés avec des intercalations de marnes bitumineuses.

- des **Gypses turbiditiques** riches en sable d'une épaisseur atteignant jusqu'à 150 m, en alternance avec des niveaux pélitiques. L'épaisseur de ces turbidites (jusqu'à 15 m) attestent selon les auteurs du caractère proximal de ces dépôts (Decima & Wezel, 1973).

- d'une **unité salifère** localement déformée par le diapirisme et constituée de halite et de sels de potasse, atteignant une épaisseur de 670 m à Agrigente et 800 m à Porto Empedocle.

(B.2) les **Évaporites supérieures** (Upper Evaporites, UE), composées :

- des **Gypses de Pasquasia**, constitués de 6 à 7 bancs de gypses finement laminés (dit « balatino ») et de sélénite alternant avec des marnes,

- des sables **d'Arrenazzolo**, constitués de dépôts clastiques,

- des dépôts **Lago Mare**, constitués de dépôts contenant une faune paratéthysienne, interprétés comme s'étant déposés dans un environnement majoritairement influencé par les apports d'eaux douces à saumâtres (Cita et al., 1978; Orszag-Sperber et al., 1980; Rouchy and Caruso, 2006).

© la Formation de ***Trubi*** (de 5,33 à 3,2 Ma, Hilgen, 1991), composées calcaires et de marnes témoignant d'une colonne d'eau profonde et d'un environnement marin ouvert et oxygéné.

La coupe stratigraphique de la figure 2.2 met en évidence la géométrie des différentes unités messiniennes du bassin de Caltanissetta selon Decima et Wezel (1973).

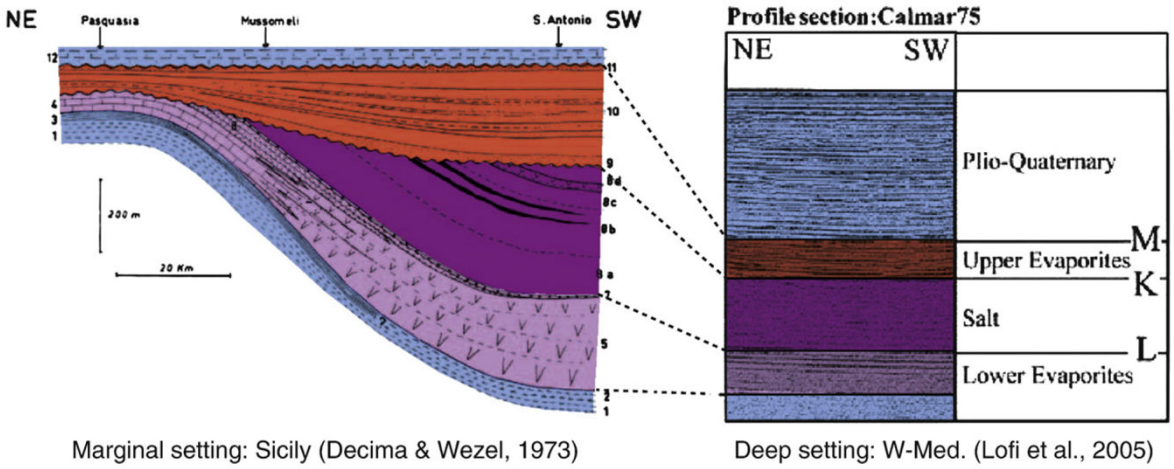


Figure 2.2 : Coupe stratigraphique synthétique du bassin de Caltanissetta montrant l'interprétation des relations stratigraphiques des différentes formations de la série Messinienne du Bassin de Caltanissetta, selon ces auteurs. Unité **pré-évaporitique** : 1-3 – Marnes messiniennes pré-évaporitiques (dont le *Tripoli* [3]). **Évaporites Inferieures (PLG)** : 4 – *Calcare di Base* ; 5-7 – Gypses inferieurs ; 8 – Halite et sels de potasse. **Évaporites supérieures (UG)** : 9-10 – Gypses supérieurs ; 11 – Formation de *Arenazzolo*. **Post-évaporitique** : 12 – Formation de *Trubi*.

Depuis Decima et Wezel (1973), l'interprétation de la stratigraphie évaporitique sicilienne a, été de nombreuses fois critiquée et revisitée (Butler et al., 1995; Clauzon et al., 1996; Riding et al., 1998; Krijgsman et al., 1999; Rouchy and Caruso, 2006; Manzi et al., 2007; Roveri et al., 2001)(Fig 2.3). Les points soumis le plus souvent a discussion ont été (1) la succession temporelle de la déposition évaporitique, se déroulant selon Decima et Wezel (1973) avec la succession : gypses inferieurs – halite – gypses supérieurs et (2) les relations stratigraphiques et lithologiques latérales entre les domaines marginaux et le domaine profond du bassin de Caltanissetta (Rouchy et Caruso, 2006 ; Roveri et al., 2008).

Pour encadrer les sections siciliennes présentées dans cette étude dans la littérature complexe et souvent contradictoire sur les dépôts messiniens de Sicile, j'utiliserai le schéma présenté dans un récent travail de synthèse (Roveri et al., 2014) (Fig. 2.3). Ce schéma interprète la succession évaporitique du bassin de Caltanissetta dans le contexte plus général de la mise en place du Géant Salifère de Méditerranée (GSM) (CIESM, 2008).

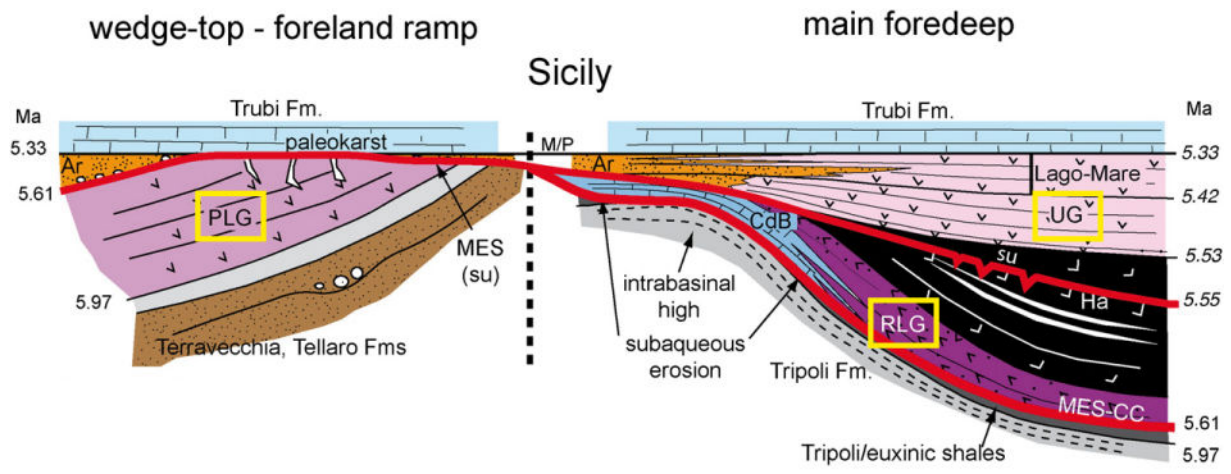


Figure 2.3 : Schéma interprétatif des relations stratigraphiques et structurelles entre les différentes formations et unités sédimentaire évaporitiques du bassin de Caltanissetta (Roveri et al., 2014). Notes : La section de SE est considérée comme un bloc de PLG ayant glissé vers la partie plus profonde du bassin (main foredeep, Roveri et al., 2014). La portion de la section d'Eraclea Minoa que nous avons étudié est constituée des UG. Enfin, la section de Gibliscemi est considérée comme étant constituée de gypse de l'unité PLG par Caruso et al. (2015) alors que selon Roveri et al. (2014) cette section est constituée de gypses UG, se superposant aux Calcare di Base et à un horizon de gypse laminé (« cumulate », Roveri et al., 2014)

Dans le schéma interprétatif de Roveri et al. (2014) (Fig. 2.3) :

(A) Les gypses faisant partie des évaporites inferieurs selon Decima et Wezel (1973) sont soit (1) en place dans les parties marginales du bassin (« wedge-top – foreland ramp ») – il s'agit du Primary Lower Gypsum (PLG : 5.97 – 5,60 Ma) -, soit (2) re-sédimentés et mis en place dans la partie la plus profonde du bassin (« main foredeep ») après l'érosion qui a donnée lieu à la MES – il s'agit ici du Resedimented Lower Gypsum (RLG),

(B) Lors de la mise en place des PLG dans les parties marginales (« wedge top – foreland ramp ») du bassin de Caltanissetta, dans le bassin profond se déposent uniquement des argiles euxiniques,

© L’halite et les sels de potasse se mettent en place uniquement dans le bassin profond, ou ils postdatent les gypses re-sédimentés (RLG),

(D) Les gypses supérieurs, la formation Arenazzolo et le Lago Mare couvrent le PLG dans les parties marginales du bassin (« wedge-top – foreland ramp ») ou la halite et les Calcare di Base dans le bassin profond (« main foredeep »).

Dans la suite de cette section j’introduirai brièvement les caractéristiques lithostratigraphiques des trois sections étudiées dans le bassin de Caltanissetta.

2.1.2.1. La section de Santa Elisabetta (bloc de PLG faisant partie du RLG, sensu Roveri et al., 2014)

La section de ***Santa Elisabetta*** est située au centre du bassin de Caltanissetta (Caruso et al., 2015) (Fig. 2.1). Dans le contexte du schéma interprétatif de Roveri et al. (2014), celle-ci est constituée d’un bloc géant de PLG transporté vers la partie profonde du bassin par un glissement gravitaire lors de la phase post-MES de mise en place du RLG (Fig. 2.4). D’après Roveri et al. (2014) cette section doit donc être incluse dans l’unité RLG (voir aussi Manzi et al., 2007; Roveri et al., 2008). L’imposante taille de ce bloc glissé, qui a gardé intacte sa succession de cycles lithologiques, rend cependant possible l’étude géochimique des dépôts de gypse qui le constituent en obtenant la signature primaire des gypses du PLG.

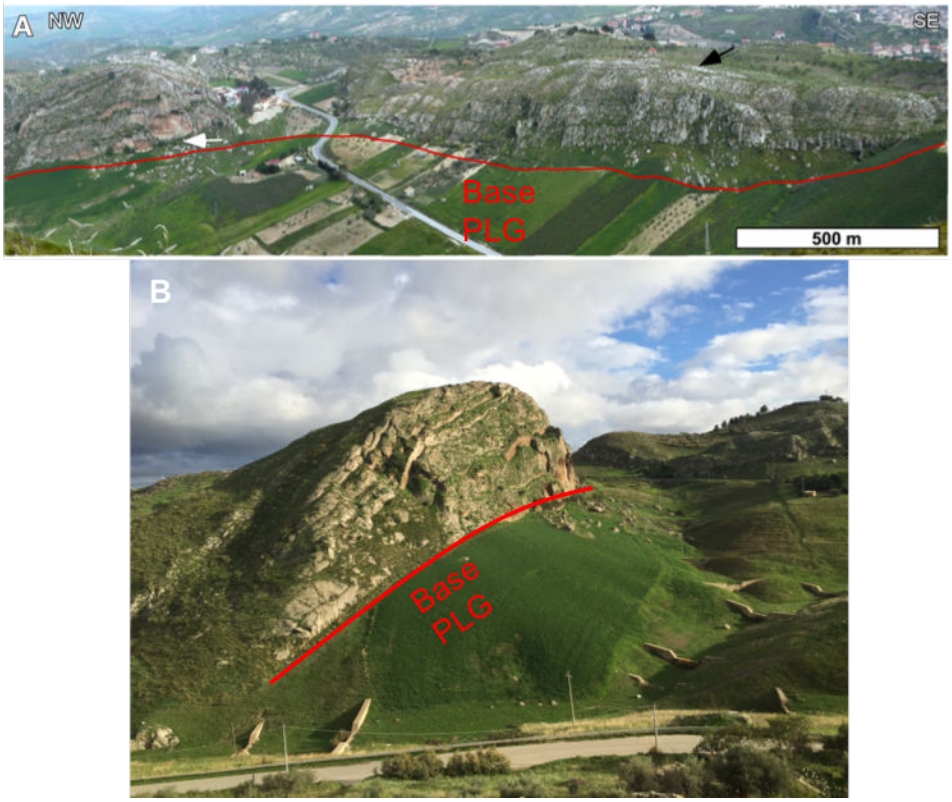


Figure 2.4 : Affleurement de l'unité de Primary Lower Gypsum dans la section de Santa Elisabetta (photo A issue de Caruso et al., 2015, photo B campagne de terrain). Les premiers niveaux de gypse constituent des bancs très massifs (de l'ordre de la dizaine de mètres).

La section de Santa Elisabetta comprend à sa base un niveau dolomitique centimétrique dont l'enrichissement en ^{18}O et la structure cristalline (fines laminations des dépôts et petits cristaux) indiquent une origine primaire et une précipitation en lagons hypersalins (Caruso et al., 2015). Ce niveau dolomitique témoigne de la dégradation de la connexion entre le bassin et la Méditerranée ouverte et constitue la transition vers l'environnement de dépôt du gypse. Le passage du niveau carbonaté au dépôt de gypse massif est interprété comme étant indicateur de la mise en place d'une période longue et stable, où l'eau du bassin est concentrée en saumures (Lugli et al., 2010; Caruso et al., 2015).

Après le niveau dolomitique, 10 cycles se développent, composés chacun de gypse PLG surmontés par un niveau de carbonate (Fig., 2.5). À la base de la coupe, les deux premiers cycles sont à dominante gypsifère et composées de niveaux de gypse sélénite de 6 mètres d'épaisseur

avec des cristaux de gypses verticaux qui peuvent atteindre jusqu'à 50 cm de hauteur. L'épaisseur des cycles diminue vers le haut de la coupe alors que la teneur en carbonates augmente (Caruso et al., 2015, Fig. 2.5).

2.1.2.2. La section de Gibliscemi (PLG)

La section *de **Gibliscemi***, d'une dizaine de mètres d'épaisseur (Fig. 2.5), est située dans la partie Sud du bassin de Caltanissetta (Fig. 2.1). Elle est composée d'une première partie de gypse très fin calcaire (d'aspect proche des balatino, indiqués «laminated balatino gypsum» dans la figure 2.5), intercalés par un niveau de marnes de 1.50 m d'épaisseur, à son tour surmonté de plusieurs mètres de gypse sélénite (« massive selenite » dans la figure 2.5) (Caruso et al., 2015). La figure 2.5 présente la corrélation stratigraphique proposée par Caruso et al. (2015), entre les sections de Gibliscemi et Santa Elisabetta avec la courbe astronomique d'insolation (de Laskar et al., 2004).

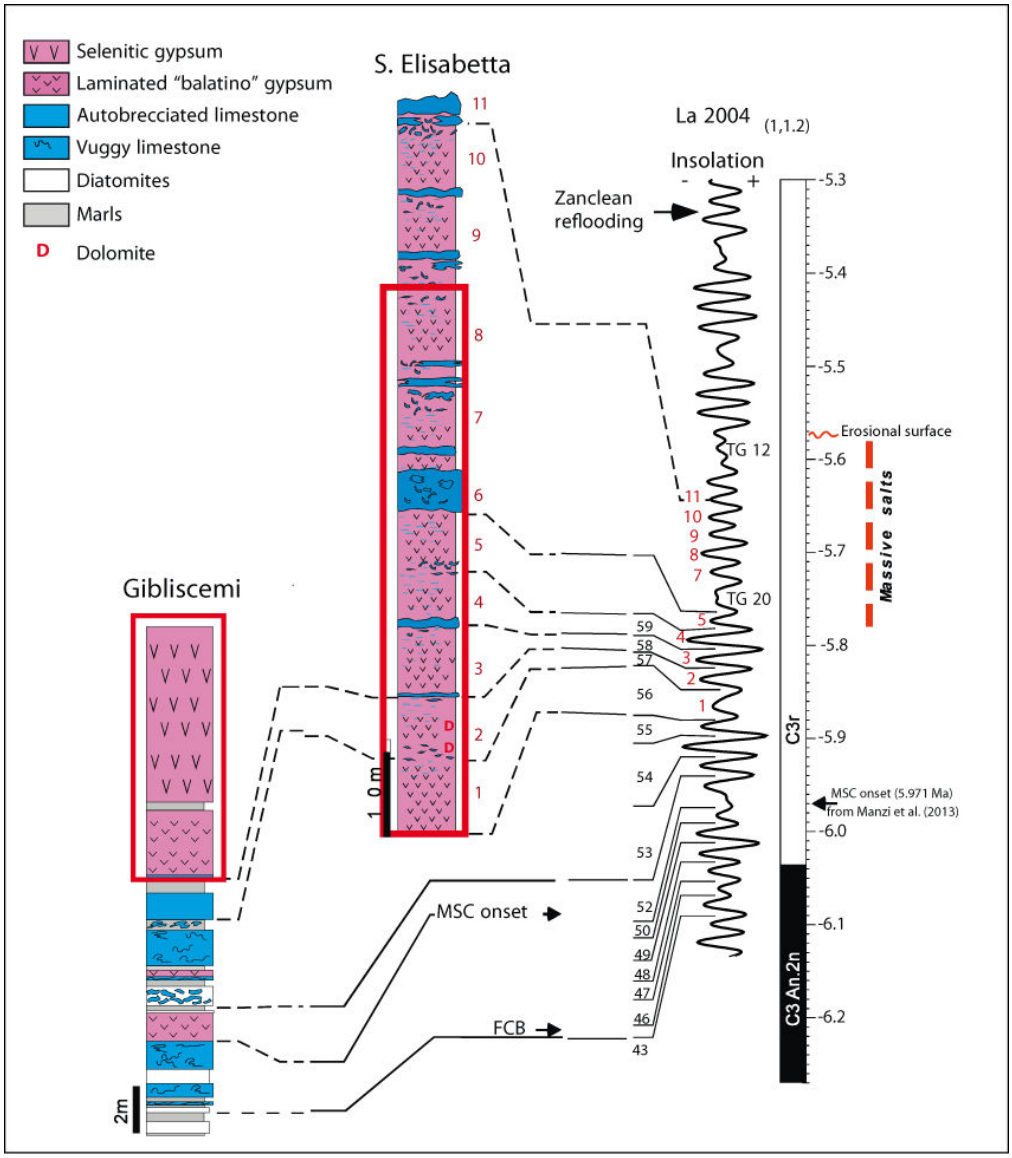
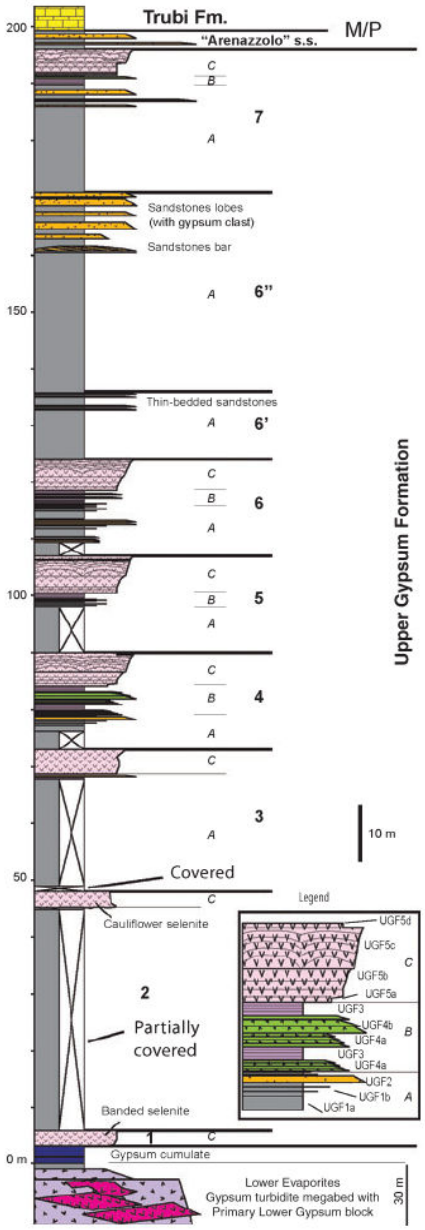


Figure 2.5 : Corrélation cyclostratigraphique des cycles sédimentaires de PLG des sections de Santa Elisabetta et Gibliscemi du bassin de Caltanissetta (Caruso et al., 2015). En rouge est encadrée la partie étudiée au cours de cette thèse. Les chiffres indiquent le numéro du cycle de dépôt associé aux cycles de précession/insolation (courbe d'insolation à droite, calculé par Laskar et al., 2004). À droite, il s'agit de l'échelle magnétostratographique. TG : étage glaciaire.

2.1.2.3 La section d'Eraclea Minoa (UG)

La section d'***Eraclea Minoa*** est située à l'ouest de Santa Elisabetta, sur la côte. Cette section, faisant partie de l'unité des gypses supérieurs, a une épaisseur maximale de 195 m et est



constituée de sept cycles (Manzi et al., 2009). Un cycle évaporitique est composé par la succession de dépôts clastiques (argiles/silts), de calcaire laminé, et de gypse alternant avec des marnes. Nous avons étudié dans la formation des gypses supérieurs (UG) le sixième cycle de la coupe d'Eraclea Minoa (Fig.2.6).

Figure 2.6 : Section stratigraphique de la coupe d'Eraclea Minoa (Manzi et al., 2009). Les chiffres de 1 à 7 correspondent à la numérotation des cycles de dépôts.

Entre les gypses de l'unité supérieure, des niveaux terrigènes (à grains fins) sont identifiés parfois même des sables (Manzi et al., 2009). Le rapport 87/86 Sr de ces gypses ainsi que la faune plutôt caractéristique d'un milieu saumâtre contenue dans les niveau terrigènes intercalés, reflètent un environnement alimenté par des apports d'eau continentale parfois importants (Manzi et al., 2009).

2.2. Le bassin du Piémont (BP)

2.2.1. Évolution géodynamique du bassin Piémontais

Le Bassin Piémontais (BP) est localisé dans la partie interne des Alpes du Sud-Ouest (Fig.s 2.7). Il est composé de dépôts Éocène à Miocène, reposant en discordance sur un prisme d'unités plus anciennes - les unités ligures, alpines et adriatiques - elle mêmes juxtaposées lors de l'orogenèse Alpine (Roure et al., 1996; Bertotti and Mosca, 2009; Dela Pierre et al., 2011). La succession Eocène-Oligocène est composée de dépôts continentaux et marins proximaux, superposées par des turbidites. À la fin du Burdigalien (20,6-16 Ma), le BP est un grand bassin d'accrétion bordé au Nord par l'arc surélevé de Monferrato (situé entre Turin et Monferrato). À la fin du Miocène, la compression appenine à vergence Nord impacte la zone de Turin. Le raccourcissement crustal d'axe N-S qui en résulte est accommodé par de l'élévation des zones Sud du BP et par la mise en place de deux zones subsidantes, les bassins de Savigliano et d'Alesssandria, bordés au sud par l'arc tectonique Monferrato-Turin. Les unités messiniennes, peu déformées, sont déposées dans un bassin (de type « wedge top ») limité au Nord par les chevauchements apennins les plus externes (Bertotti and Mosca, 2009; Dela Pierre et al., 2011, 2007)(Fig. 2.7 et 2.8). .

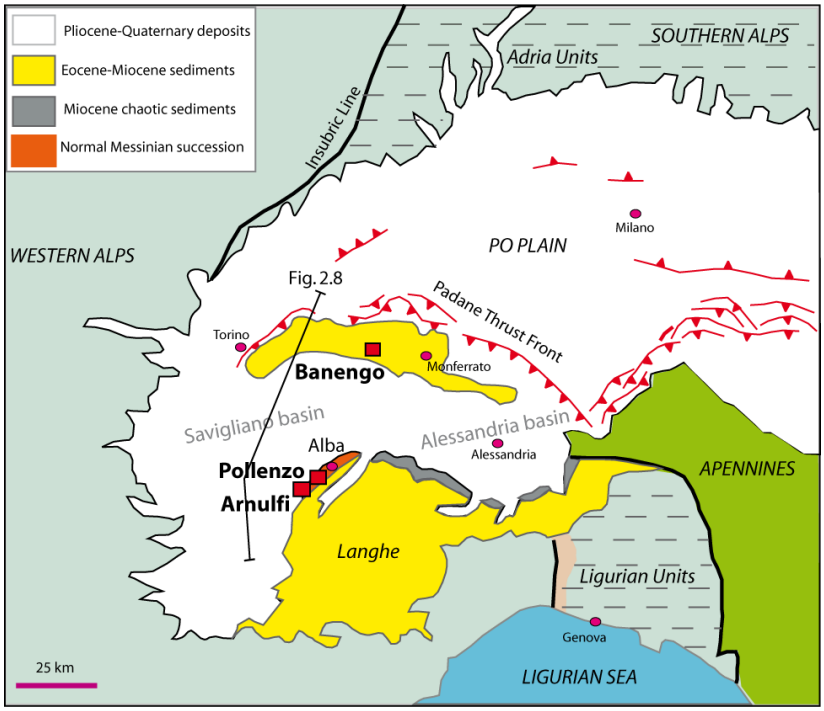


Figure 2.7: Carte géologique simplifiée et coupe régionale simplifiée du Bassin piémontais (modifiée d'après Dela Pierre et al., 2014). Le trait de coupe fait référence à la figure 2.8.

Actuellement, seules les unités messiniennes marginales du BP sont exposées dans ses parties nord et sud. La partie centrale du bassin est recouverte par les dépôts Plio-Quaternaire dans les régions de Savigliano (au Sud de Turin) et du bassin d'Alessandria (Bertotti et Mosca, 2009) (Fig. 2.7). Les premiers affleurements au nord-est du BP sont exposés à Banengo, alors que dans la partie sud du BP les dépôts messiniens affleurent aux sections d'Arnulfi et Pollenzo, dans la région des Langhe (Fig.2.7).

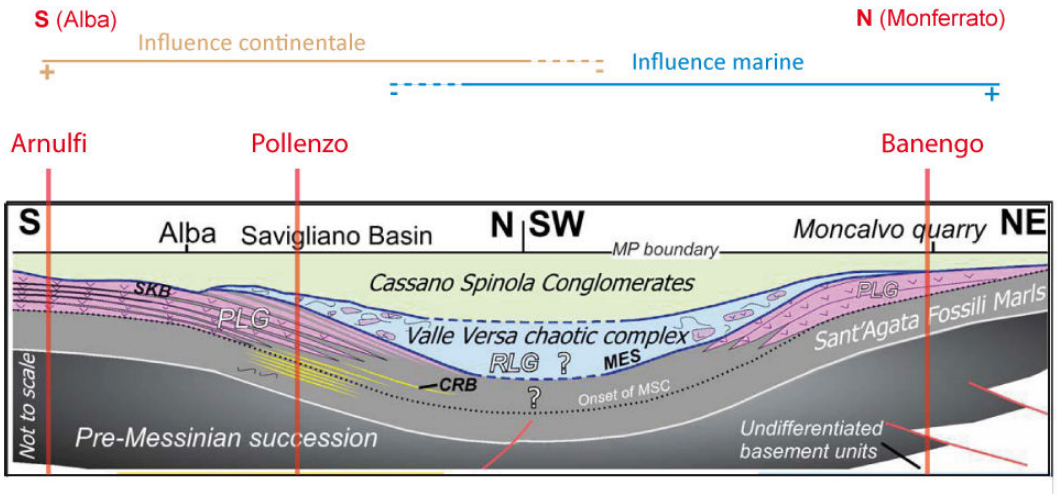


Figure 2.8: Coupe schématique régionale du bassin piémontais (modifiée d'après Dela Pierre, 2014 ; 2016). PLG : Primary Lower Gypsum, RLG : Resedimented Lower Gypsum, CRB : Carbonate-Rich Bed, SKB : Sturani Key-Bed, MES : Messinian Erosion Surface. La localisation des trois sections étudiées est représentée par les lignes rouges. Note : d'après les indices sédimentologiques et stratigraphiques (voir section 2.2), Banengo est en position plus distale dans le BP par rapport à Pollenzo et Arnulfi plus proches des apports continentaux.

Une reconstitution paléo-bathymétrique du BP a été réalisé par (Amadori, 2018, Fig.2.9). Celle-ci nous permet de visualiser la géométrie des sous-bassins nord-piémontais, au moment de la chute maximale du niveau de la mer, lorsque les gypses PLG se sont déjà deposés.

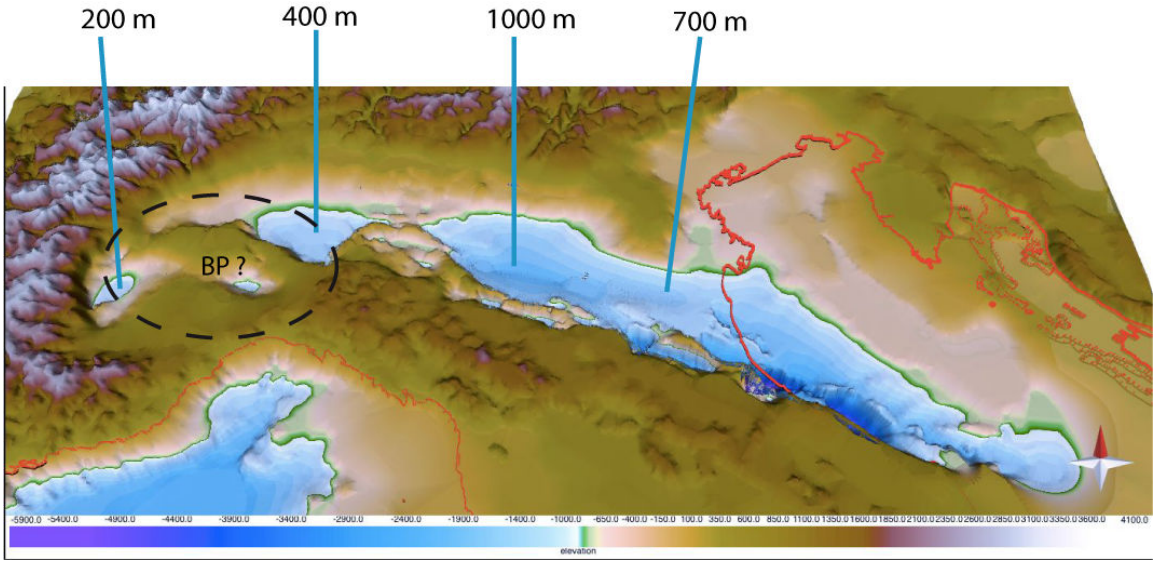


Figure 2.9: Reconstitution bathymétrique de la plaine du Po (N-Italie) à la fin du Messinien, modélisée en réponse à la chute du niveau marin méditerranéen maximum de 1500 mètre, associé à la surface d'érosion messinienne-MES (par Amadori, 2018). La position du bassin piémontais est approximative. Note : les PLG sont alors déjà formés dans le bassin du Piémont

2.2.2. Stratigraphie des dépôts messiniens du Bassin Piémontais.

La succession messinienne du BP a été étudiée en détail par Sturani en 1973 dans la région d'Alba. Sturani distingue trois subdivisons majeures dans cette succession (Fig. 2.10) :

(1) La formation des marnes de Sant'Agata Fossili (Tortonien inf.-Messinien, Fig.2.10, unités TO et 1). Il s'agit d'une succession de couplets d'argile et de marne déposée en eau profonde, suggérant des conditions progressivement restrictives (Sturani, 1973). Des fluctuations d'associations à foraminifères indiquent des changements climatiques contrôlées par la précession (Dela Pierre et al., 2016).

(2) Les gypses inférieurs primaires (Primary Lower Gypsum) de la Formation Gessoso Solfifera (Fig.2.10, unités de 2 à 4a). Il s'agit de la partie constituée de dépôts évaporitiques, sous la forme de cycles orbitalo-dépendants considérés comme étant déposés dans un bassin peu profond (probablement <200 m). La présence de foraminifères planctoniques et de diatomées marines dans les marnes intercalées avec les gypses indique que le BP est connecté à une masse d'eau marine de façon ponctuelle ou continue (Dela Pierre et al., 2014). Dans la partie la plus profonde du bassin (zone-dépocentre) l'équivalent stratigraphique des évaporites primaires est constitué d'argiles/marnes (Irace et al., 2009). Dans ce bassin un cycle de PLG est formé par un couplet argile-gypse (Dela Pierre et al., 2011).

(3) Le complexe chaotique de Valle Versa (Fig.2.10, unité 5). Il s'agit d'évaporites chaotiques re-sédimentées (Dela Pierre et al., 2007), équivalents des Resedimented Lower Gypsum (RLG, sensu Roveri et al., 2008). Les RLG sont suivis des conglomérats de Cassano-Spinola, unité post-évaporitique composée de dépôts fluvio-deltaiques à lacustres. D'après les assemblages

fossiles, appartenant au faciès Lago Mare, il semblerait que les sédiments se soient déposés en eau saumâtre. Il s'agit de la troisième étape dans la chronologie messinienne (CIESM, 2008). Cette unité est donc corrélée avec les dépôts Lago Mare retrouvés dans le pourtour méditerranéen, représentant les derniers dépôts avant la fin de la MSC. La fin de la MSC, datée de 5.33 Ma, est marquée par les dépôts zancléens de marnes et argiles marines (Formation Argille Azzurre) (Violanti et al., 2011).

La combinaison des observations lithologiques et fossilifères ont permis de mettre en évidence des fluctuations de salinité au cours du dépôt de la succession messinienne dans la région d'Alba (Fig.2.10). Plus haut dans la succession stratigraphique (mais avant la formation évaporitique), il y a de plus en plus d'indicateurs continentaux (végétaux ou « poissons » d'eau douce). Le BP montre une influence grandissante par les eaux douces. Ces informations sont représentées dans la figure 2.10.

La prochaine section introduit plus en détail les sections que j'ai étudiées.

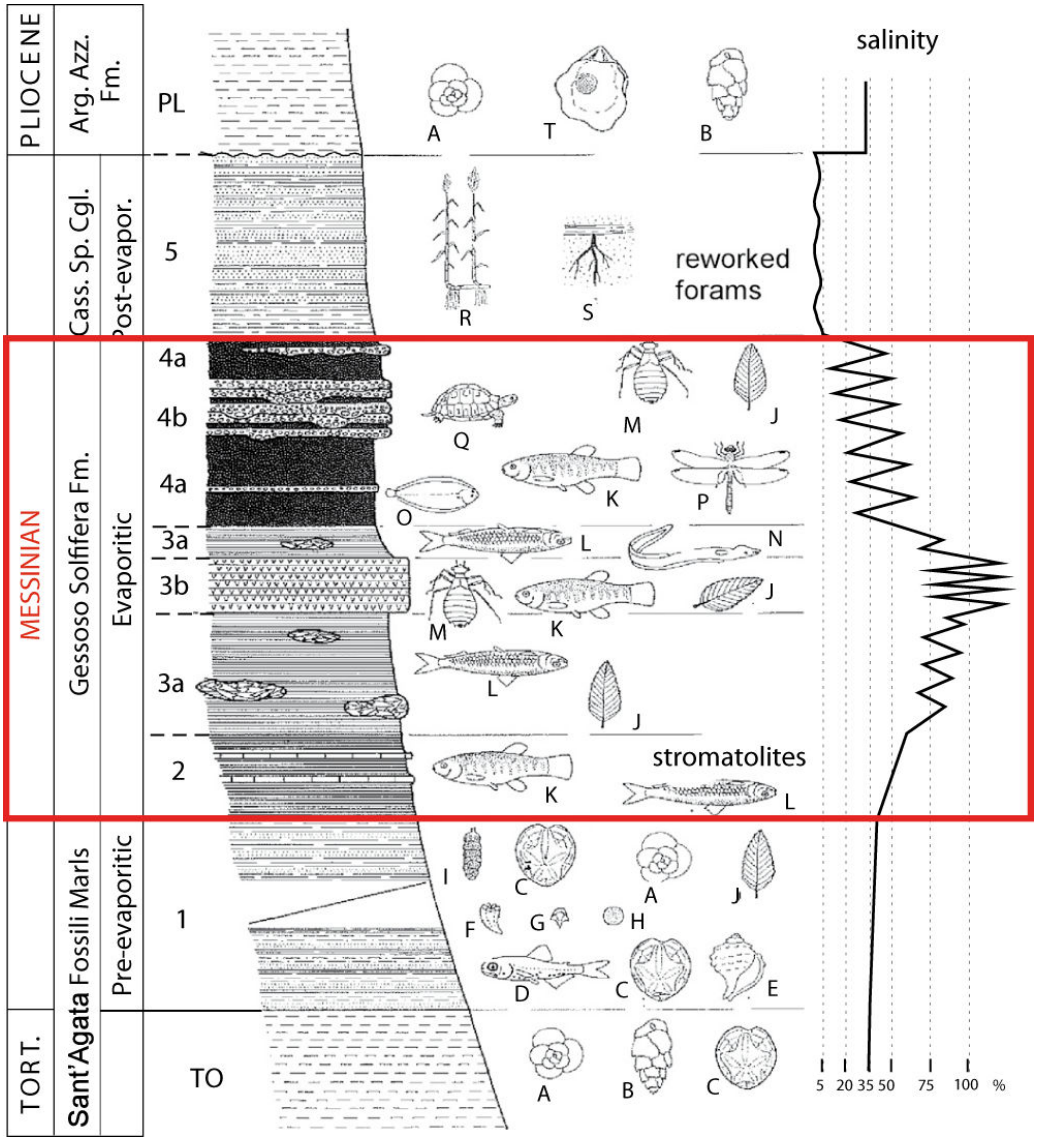


Figure 2.10: Section messinienne composite de la région d'Alba par Sturani 1973 et variations de salinité. Les lettres indiquent les espèces fossiles présentes dans les dépôts de la section (foraminifères, échinidés, végétaux, insectes et « poissons », voir Sturani, 1973). TO : marnes et calcaire du Tortonien supérieur, 1 : silts et argiles, 2 : argiles finement laminées avec lits de stromatolites calcaires, 3a : argiles euxiniques avec lentilles de sélénites diagénétiques, 3b : niveaux de gypse primaire laminé microcristallin, 4a : silts laminés et marnes silteuses, 4b : niveaux épais de conglomérats de sélénite, 5 : sable laminé de courants et argiles massives, PL : argiles et marnes marines du Pliocène.

2.2.2.1. Section de Banengo

La section de ***Banengo*** est située sur la marge nord du BP, entre Turin et Monferrato (Fig.2.7). Elle fait partie de la section composite de Moncalvo qui compile les observations de plusieurs affleurements (Dela Pierre et al., 2016). Les PLG de *Banengo* sont composés d'alternances entre gypse massif et des niveaux d'argiles bien plus étroits (Fig. 2.11). Le banc de gypse du premier cycle (noté Mg1, Fig.2.11) mesure 20 m. La base du niveau de marnes marque le début du cycle suivant.

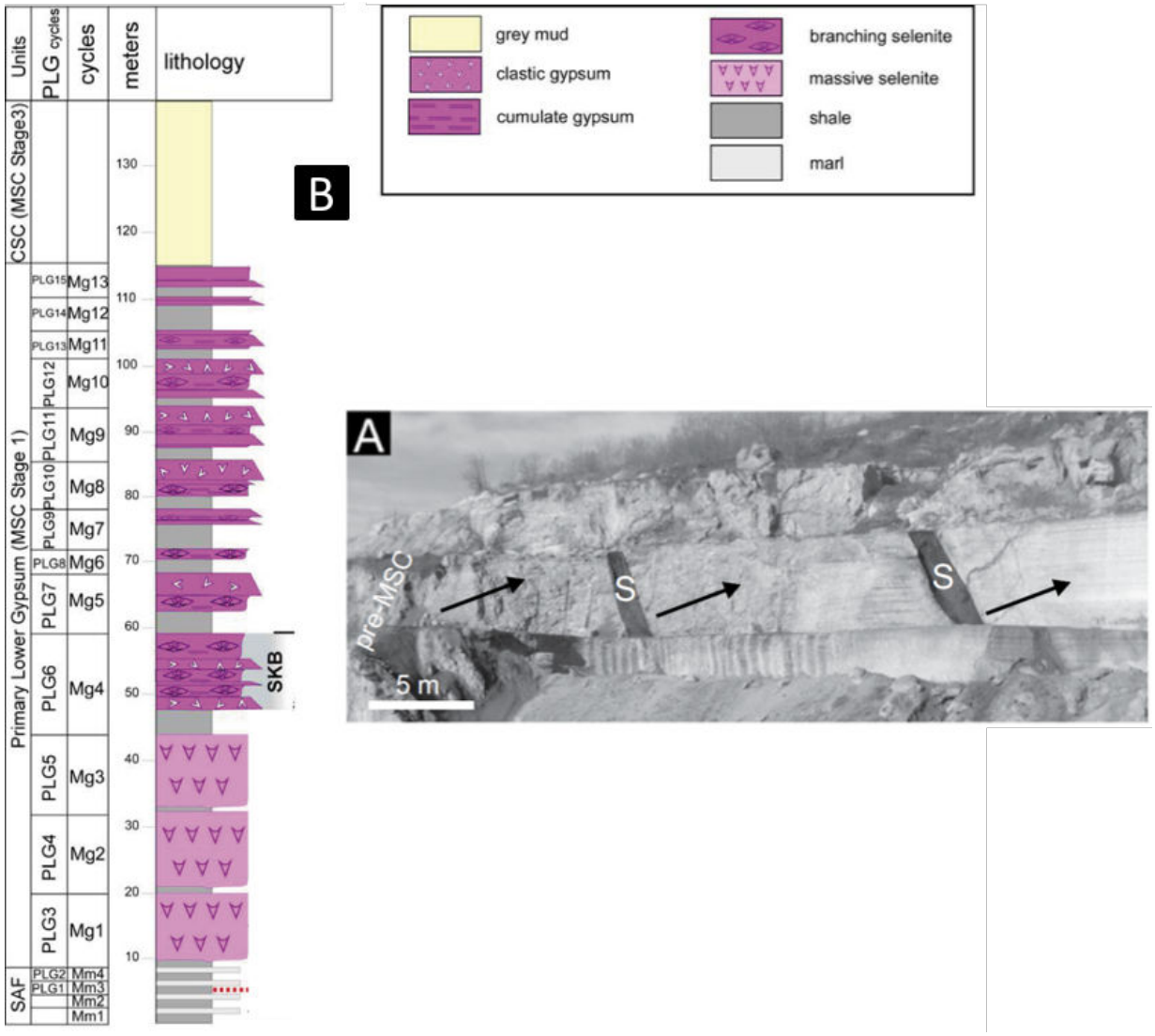


Figure 2.11 : A) Transition entre les cycles 1 et 2 inclinés de la section de Banengo indiqués par une flèche noire (Dela Pierre et al., 2015). S : niveau d'argiles (shales) et B) Log stratigraphique de la section composite de Moncalvo (Dela Pierre et al., 2011) faite à partir de l'observation de plusieurs affleurements dans différentes carrières de gypse (dont Banengo).

Par ailleurs, des filaments produits par les bactéries sulfo-oxydantes (de type *Beggiatoa*) ont été observées dans la section de Banengo (Dela Pierre, 2009 ; 2011, 2015). Leur présence au sein même des cristaux de sélénite, croissant sur le fond du bassin (voir chapitre 1) laisse penser que toute la colonne d'eau est oxique lorsque le gypse précipite (Dela Pierre et al., 2014, 2015).

2.2.2.2. Section d'Arnulfi

La section d'***Arnulfi*** est située sur les marges sud du Bassin piémontais (région d'Alba, Fig.2.7), où six cycles de PLG ont été reconnus (Figure 2.13). D'après le contenu fossilfifère, il semblerait que la région d'Alba au sud du Piémont soit plus proximale (Dela Pierre et al., 2011). Les trois premiers niveaux de gypse sont sous la forme de sélénite massive, avec des cristaux dont la croissance est verticale (Dela Pierre et al., 2011, Fig.2.12). Les marnes intercalaires contiennent des fossiles continentaux (végétaux, « poissons » d'eau douce, insectes) indiquant que le BP est fortement influencé par les apports continentaux. Les niveaux 4 et 5, sont des niveaux de gypse lité (banded selenites) composés de petits cristaux (de 5 à 10 cm de longueur), alternant avec des niveaux argileux fins. Ces gypses se déposent dans un bassin où il y a des fluctuations des conditions de saturation en gypse à la surface (Lugli et al., 2010).

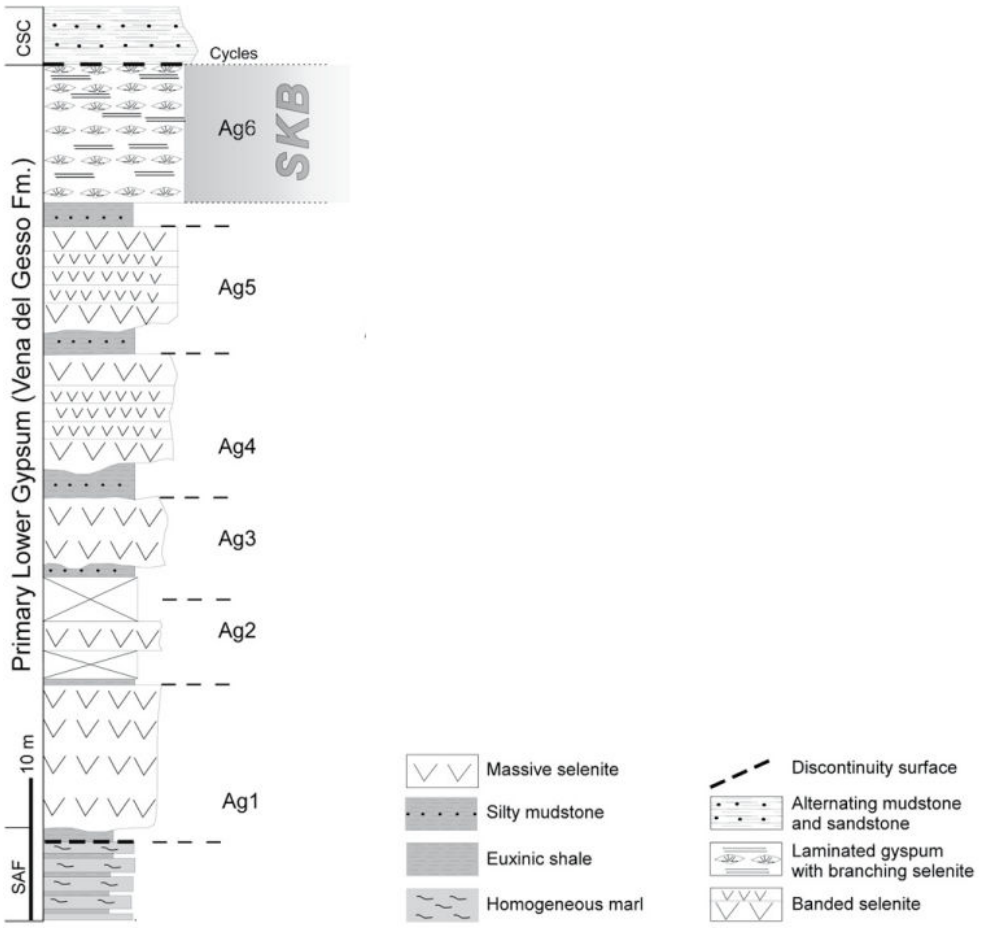


Figure 2.12: Log stratigraphique de la section d'Arnulfi (Dela Pierre et al., 2011)

2.2.2.3. Section de Pollenzo

La section de ***Pollenzo***, située au bord de la rivière de Tanaro (région d'Alba, Fig.2.7), est constituée de 10 cycles de PLG (Fig.2.13). Cette section présente des faciès de gypse diversifiés. Les premiers bancs de gypse (Pg 1 à 3, Fig.2.13) sont composés de sélénites massives alors que progressivement, les bancs s'affinent et deviennent plus lités.

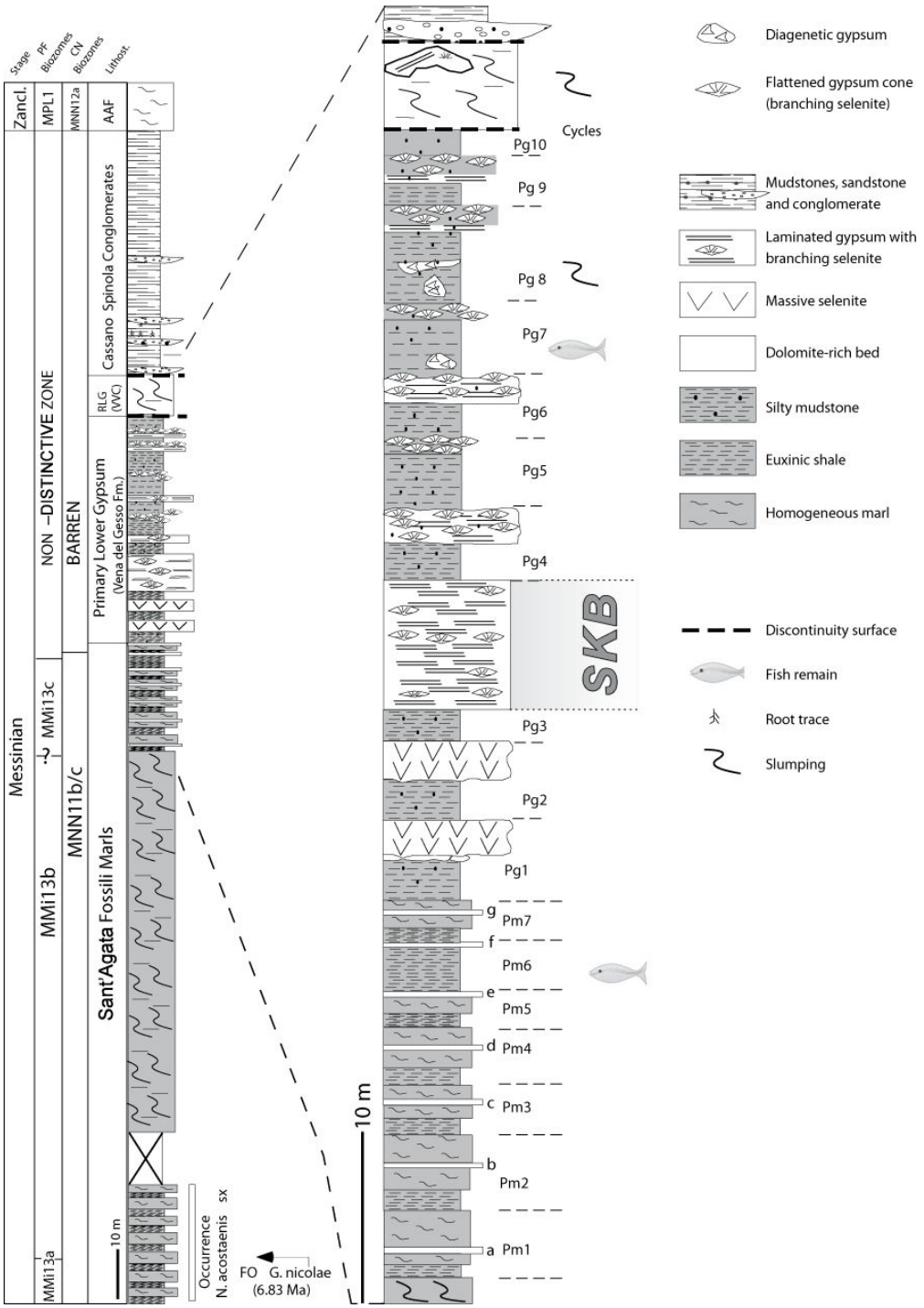


Figure 2.13: Log stratigraphique de la succession messinienne de la section de Pollenzo (Dela Pierre et al., 2011) avec le détail de l'unité PLG à droite.

Le niveau Sturani

Un niveau de gypse est reconnaissable et repérable partout dans le Bassin piémontais : le niveau clé-Sturani, nommé ainsi en hommage à Carlo Sturani, premier géologue à avoir proposé une succession messinienne complète pour le BP (Sturani, 1973, 1976). Il correspond au sixième cycle de dépôt de PLG et est caractérisé par des structures coniques aplaties formées de gypse (Fig.2.14).

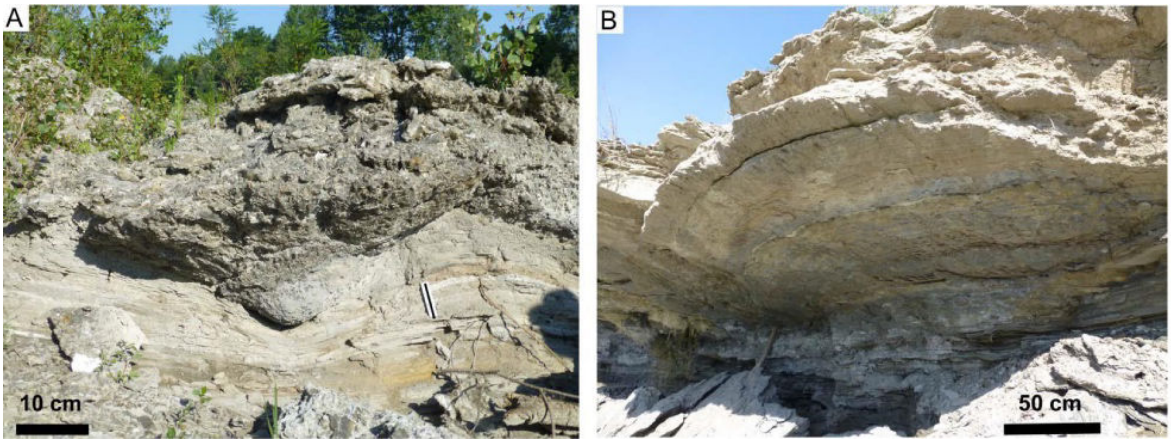


Figure 2.14: A) Structure conique (formée de cristaux de gypse) à la base du sixième cycle PLG à Pollenzo B) Niveau 6 (Sturani Key-Bed, SKB) des gypses inférieurs (PLG) du BP exposé à Pollenzo. Il est reconnaissable par sa structure conique aplati (d'après Dela Pierre et al., 2016).

Ces cristaux de sélénite mesurent de quelques millimètres à centimètres. Certains auteurs corrèlent ce niveau 6 à travers les successions PLG de l'ensemble des bassins évaporitiques méditerranéens (Manzi et al., 2013). Le marnes du sixième cycle contiennent des poissons sténohalins (faible tolérance aux variations de salinité) et des diatomées marines témoignant d'une connexion de la région d'Alba avec la mer (Sturani, 1973 ; Dela Pierre, 2011).

Corrélation entre les 2 sections d'Alba : Pollenzo et Arnulfi

La figure 2.15 présente la corrélation des cycles de dépôts entre les sections de Pollenzo et Arnulfi. La corrélation des cycles de dépôts entre Pollenzo et Arnulfi (et les autres sections de la région d'Alba, Dela Pierre et al., 2011, Fig.2.15) repose sur la reconnaissance du cycle 6 (niveau

Sturani) à travers ces sections. Cette corrélation met en évidence l'absence de gypse dans les cycles de dépôts 1, 2, et 3 à Pollenzo, caractérisés par des niveaux marno-calcaires (Dela Pierre, 2011).

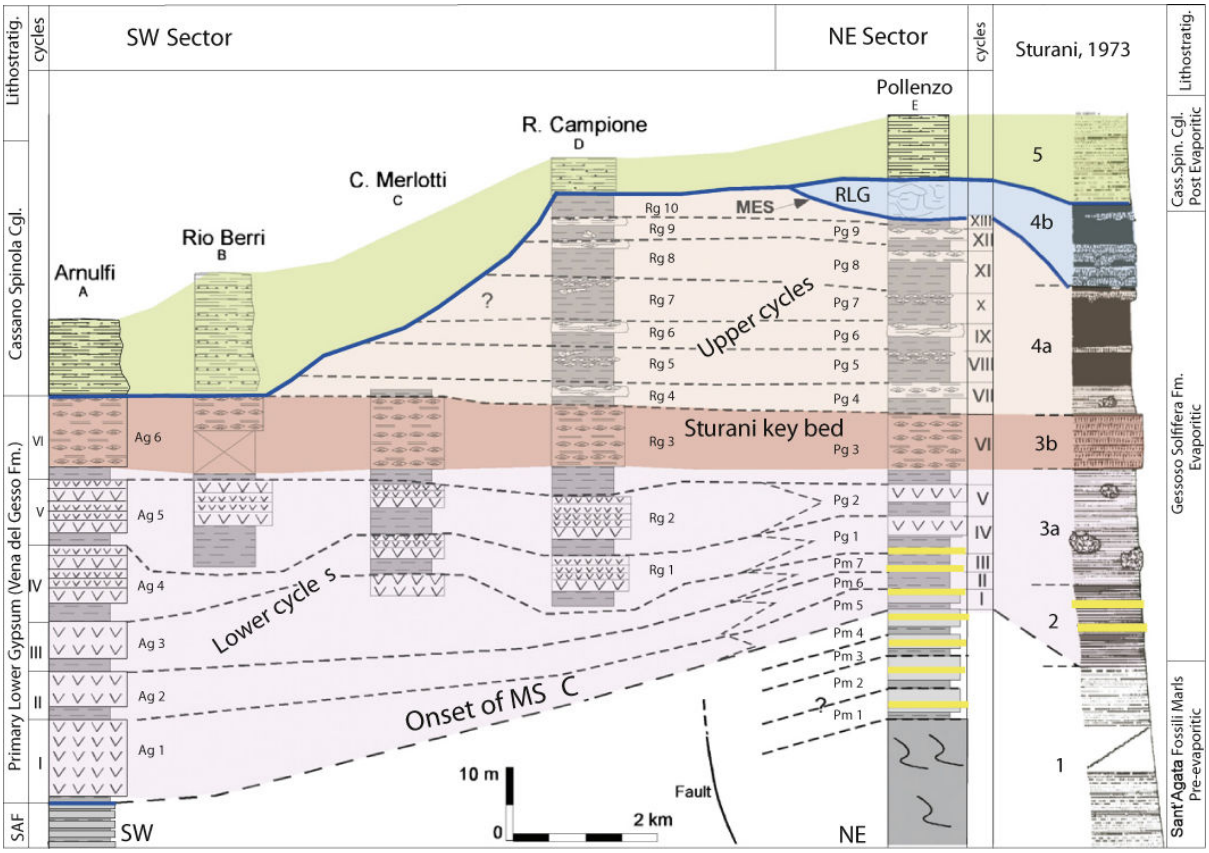


Figure 2.15 : Corrélation stratigraphique entre les sections de la région d'Alba (Dela Pierre et al., 2011).

2.3. Stratégie d'échantillonnage

Tous les échantillons sur lesquels j'ai travaillé sont répertoriés en annexe.

Les échantillons étudiés dans cette thèse ont été prélevés lors de trois missions de terrain :

(1) une mission dans le Bassin de Caltanissetta en 2013 à laquelle ont participé G. Aloisi, C. Pierre, J.-M. Rouchy et A. Caruso. Au cours de cette mission, ils ont prélevé des échantillons de

gypse de l'unité Inférieure de la coupe de Santa Elisabetta (PLG) et de l'unité supérieure (UG) d'Eraclea Minoa (j'ai analysé 55 échantillons prélevés pendant cette mission).

(2) une mission dans le Bassin du Piémont en octobre 2015, à laquelle j'ai participé avec G. Aloisi, F.Dela Pierre, M.Natalicchio. Lors de cette mission, nous avons prélevé 150 échantillons de gypse de l'unité inférieure du BP, avec un échantillonnage à haute-résolution (tous les 0.50 à 1 m, dans les parties difficilement atteignables, par exemple à Arnulfi). Tous ces échantillons ont été analysés, soient 147 échantillons de gypses.

(3) une mission dans le Bassin de Caltanissetta en novembre 2015, à laquelle j'ai participé accompagnée de G. Aloisi et A. Caruso. Au cours de celle-ci, nous avons échantillonné les gypses PLG à plus haute résolution des coupes de Santa Elisabetta, Gibliscemi et Sutera (80 échantillons ont été prélevé, seuls 6 de Santa Elisabetta et de Gibliscemi ont pu être analysé).

2.3.1. Échantillonnage des coupes du bassin de Caltanissetta

2.3.1.1. Échantillonnage de la section de Santa Elisabetta

L'échantillonnage a été réalisé de façon à recouvrir l'ensemble de la coupe de S. Elisabetta et les différents types de faciès qui la caractérisent.

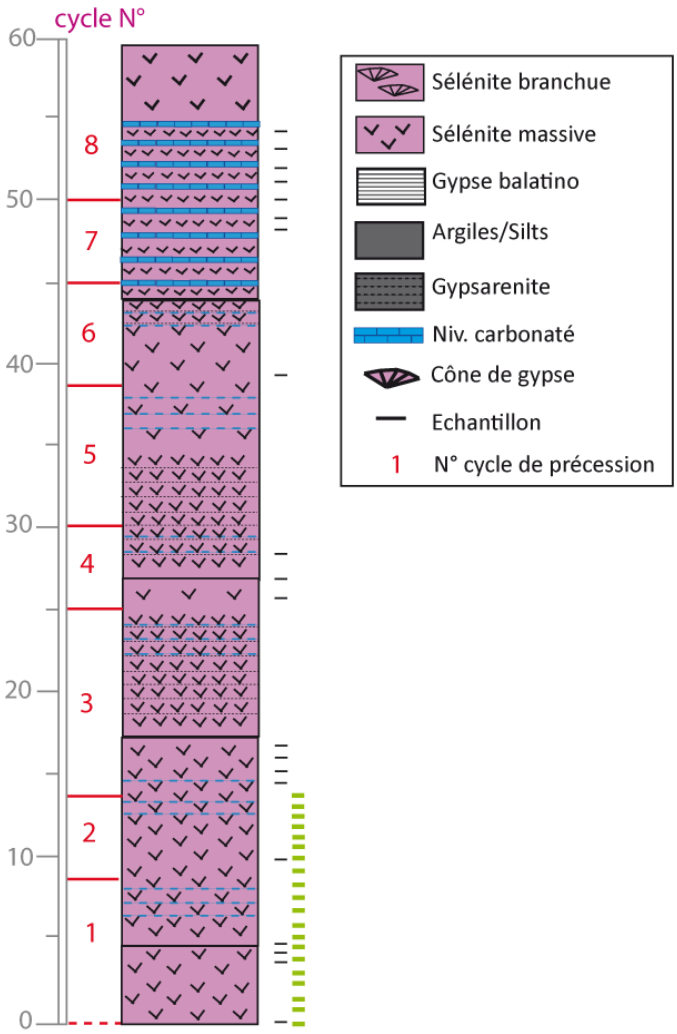


Figure 2.16: Log stratigraphique de sections de Santa Elisabetta montrant les niveaux échantillonnés (traits horizontaux à la droite de la coupe) en noir ceux issus de la première mission et en vert ceux de la mission suivante.

Vingt échantillons de gypses ont été collectés au cours de la première mission en 2013. J'ai ensuite pu en prélever 20, avec A. Caruso et G. Aloisi en 2015. Ces vingt échantillons sont répartis dans les deux premiers cycles de la section. Au total, j'ai analysé 28 échantillons (20 de la première mission et 8 de la seconde). La provenance des échantillons est indiquée par des traits horizontaux dans la figure 2.16.

2.3.1.2. Échantillonnage de la section de Gibliscemi

Nous avons échantillonné dans le premier cycle, les gypses « balatino » sous le niveau de marnes ainsi que les gypses sélénites (Fig.2.17). Nous avons prélevé 20 échantillons. Cependant, je n'ai pu analyser que 6 échantillons faute de temps. Toutefois, les six échantillons que j'ai décidé d'analyser recouvrent l'ensemble de la coupe : 3 sont des gypses sélénites et 3 sont de type balatino.

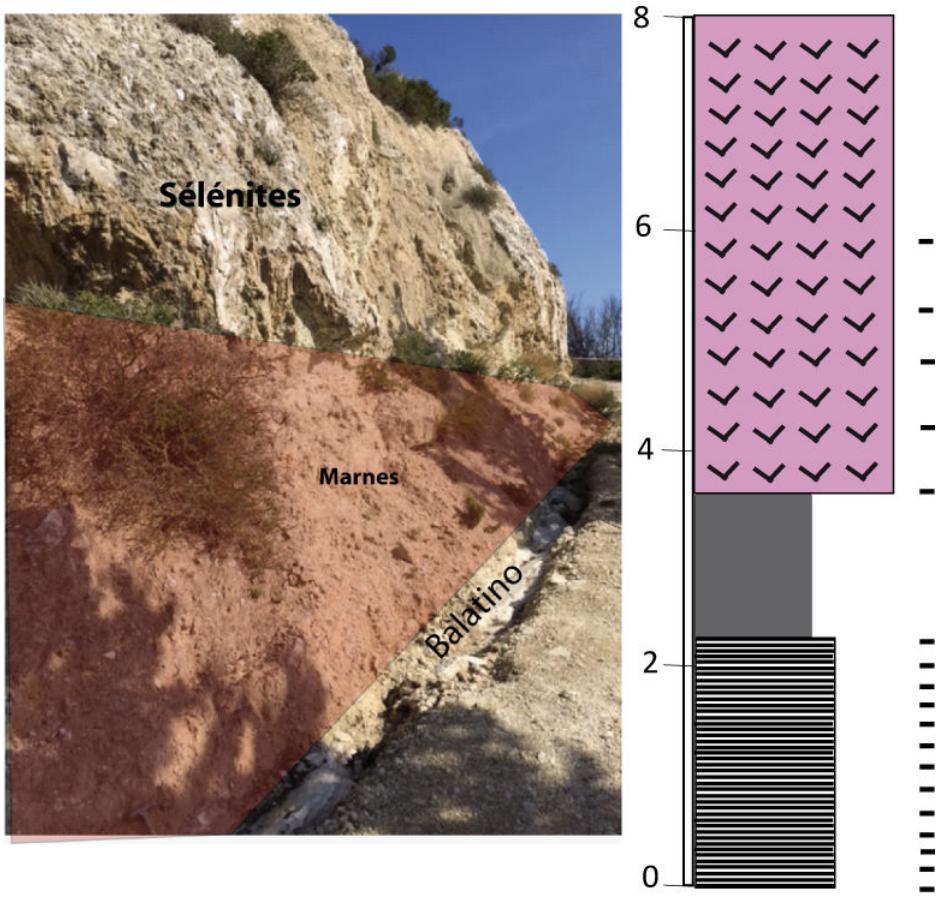


Figure 2.17: Log stratigraphique de la section de Gibliscemi avec les points d'échantillonnage marqués par les traits noirs horizontaux à droite du log.

2.3.1.3. Échantillonnage de la section d'Eraclea Minoa

L'échantillonnage a été réalisé sur le sixième et dernier cycle des gypses supérieurs. Au total, trente-cinq échantillons ont été prélevés. Les gypses du sixième et dernier cycle sont des

niveaux très fins (de l'ordre du centimètre) de balatino (gypse très finement laminé) surmontés de cristaux de sélénite, comme le montre la figure 2.18.

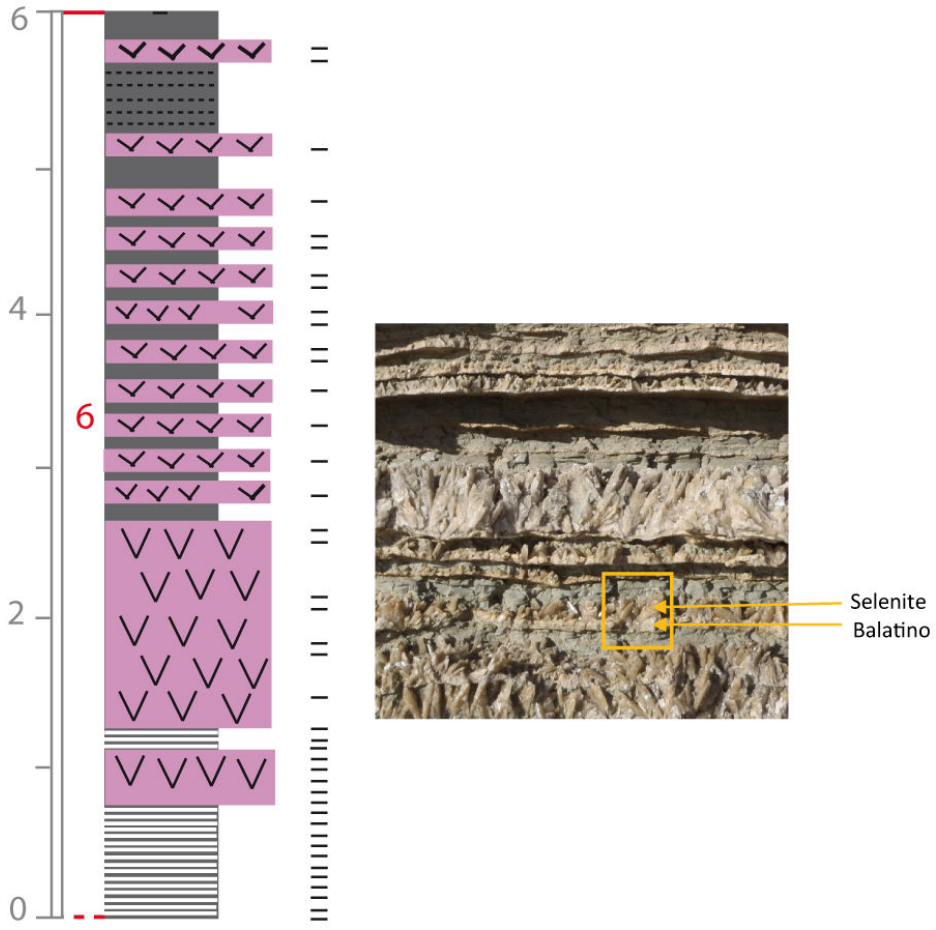


Figure 2.18: Log stratigraphique du sixième cycle de dépôt d'Eraclea Minoa et photo de l'alternance entre faciès de gypse balatino et sélénite (au niveau du premier mètre).

2.3.2. Échantillonnage des sections du bassin du Piémont

Dans le cadre de cette thèse, nous avons échantillonné les gypses de PLG dans la région de l'arc Monferrato-Torino au nord (section de Banengo) puis au sud dans la région d'Alba (les sections d'Arnulfi et Pollenzo). Les niveaux que nous avons étudié sont représentés dans les logs stratigraphiques de la figure 2.19, 2.20 et 2.21 sont représentés les niveaux que nous avons étudié.

2.3.2.1. Échantillonnage de la section de Banengo

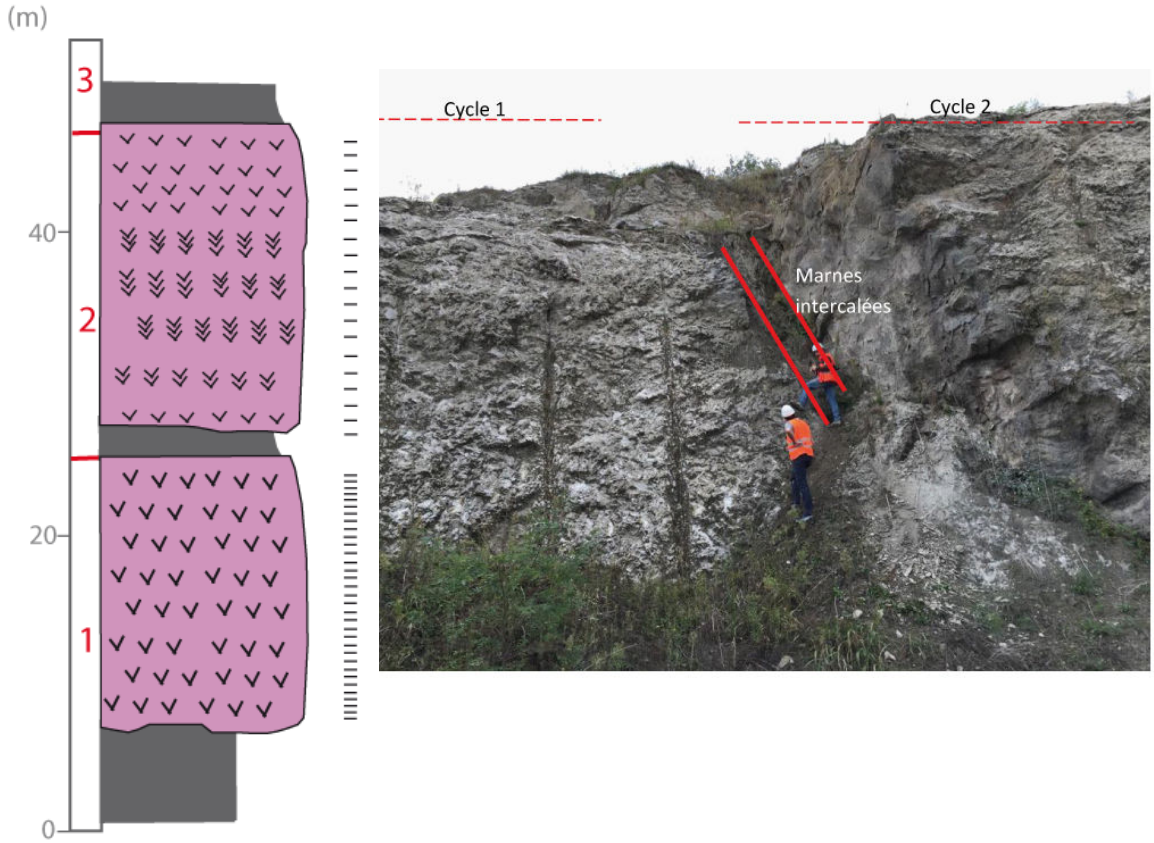


Figure 2.19: Log stratigraphique des deux premiers cycles de dépôt de Banengo et position des échantillons (traits horizontaux à droite du log). À droite, photographie de la succession des cycles 1 et 2 (campagne de terrain 2015).

Nous avons échantillons le premier cycle (40 m de d'épaisseur) tous les 50 cm, puis le second cycle (20 m) avec un pas d'échantillonnage de 1 m (Fig.2.19). Sur la figure 2.19, les échantillons sont marqués par des traits horizontaux noirs, à droite des bancs de gypse. Au total, nous avons prélevé 53 échantillons.

2.3.2.2. Echantilonnage de la section d'Arnulfi

La section d'Arnulfi, nous a permis d'accéder aux cycles de 1 à 6 du PLG dans le bassin du Piémont. Dans cette coupe, les couches sont plus détritiques et probablement plus altérées qu'à

Pollenzo. La présence des cycles 4, 5 et 6 à la fois à Pollenzo et Arnulfi nous permettra de comparer les valeurs isotopiques entre ces deux sections. Nous avons prélevé 29 échantillons dans cette section (Fig.2.20).

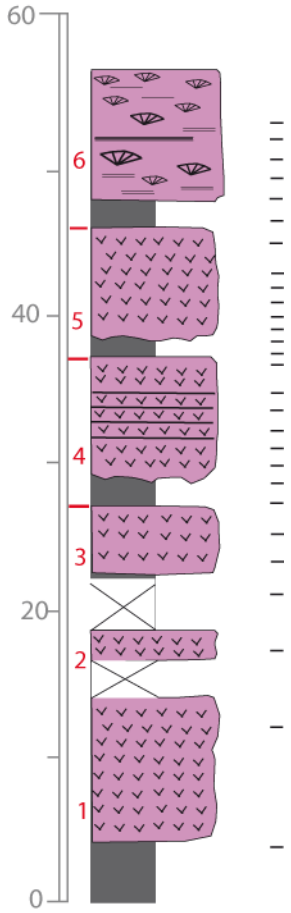


Figure 2.20: Log stratigraphique de la section d'Arnulfi et position des échantillons de gypse (traits horizontaux à droite du log).

2.3.2.3. Echantillonnage de la section de Pollenzo

La section de Pollenzo est située le long de la rivière Tanaro. Nous avons échantillonné les cycles 4 à 11. Différents faciès de gypses sont observés dans cette section, avec des faciès de gypse microcristallin à des gypses de l'ordre du mètre, plus haut dans la section.

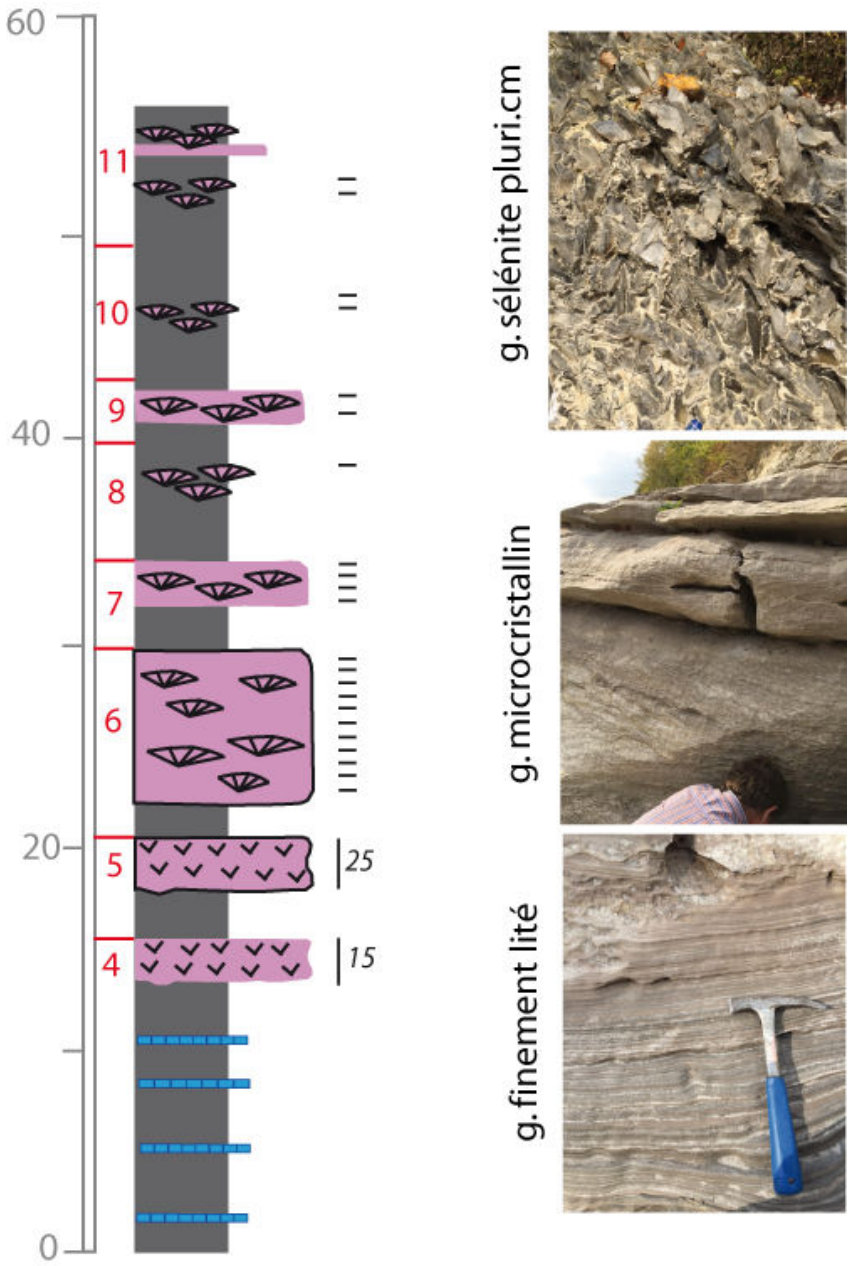


Figure 2.21: Log stratigraphique de Pollenzo et position des échantillons (traits horizontaux à droite du log). À droite, photo des faciès de gypse observés (finement lité, microcristallin et sélénites pluri centimétriques).

À travers notre échantillonnage nous avons pu prélever l'ensemble de ces faciès, soit 80 échantillons.

Au total, j'ai pu échantillonner 162 échantillons du bassin nord-piémontais ainsi que 75 du bassin de Caltanissetta.

Chapitre 3 : Introduction aux isotopes stables et à leur mesure dans le gypse

CHAPITRE 3 : INTRODUCTION AUX ISOTOPES STABLES ET A LEUR MESURE DANS LE GYPSE

3.1. Définition et propriétés des isotopes stables

Tout élément chimique possède un ou plusieurs isotopes stables. Deux isotopes du même élément ont le même nombre de protons mais un nombre de neutrons différent ; ils ont donc une masse différente. Les isotopes d'un même élément ont, de plus, la même configuration électronique. Ils participent donc aux mêmes réactions chimiques. Dans la nature les isotopes stables les plus lourds sont souvent très rares ; le rapport d'abondance des isotopes lourds sur les isotopes légers est donc très faible. De ce fait, pour exprimer de façon convenable la composition isotopique d'une substance donnée, les mesures des rapports isotopiques sont rapportées à celles d'un standard de référence et indiquées en pour mille (‰) à l'aide de la notation δ (delta) :

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{ech}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1\right) \times 1000 \qquad (3.1)$$

Où R_{ech} est le rapport de l'abondance de l'isotope lourd sur isotope léger dans l'échantillon et R_{std} est le même rapport pour le matériel standard. La composition isotopique des matériaux standards est établie par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (IAEA) de Vienne (IUPAC, 1998). Pour l'oxygène et l'hydrogène de l'eau le standard est le V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), qui est représentatif de la composition isotopique moyenne de l'eau océanique globale. Ce standard a été défini (Craig, 1961) en utilisant des échantillons d'eau de mer provenant des océans Atlantique, Pacifique et Indien, à différentes profondeurs. Pour les isotopes du soufre, le standard utilisé est le soufre contenu dans le minéral troïlite, composante de la météorite de Canyon Diablo (Canyon Diablo Troilite, abrévié V-CDT) (IUPAC, 1998).

Élément	*Nombre atomique*	*Nombre de masse*	*Abondance naturelle %*	*Matériel de référence*	*Rapport lourd/léger dans matériel référence*
H	1	1 2	99.98 0.0115	V-SMOW	$(1,5575\pm0,05).10^{-4}$
O	8	16 17 18	99.757 0.038 0.205	V-SMOW	$(2,0052\pm0,45).10^{-3}$
S	16	32 33 34 36	94.93 0.750 4.215 0.017	V-CDT météorites	(34/32) $(4,5005\pm0,01).10^{-2}$

Tableau 3.1: Abondance naturelle des différents isotopes existants pour les éléments hydrogène, oxygène et soufre ainsi que dans les standards isotopiques utilisés pour l'analyse isotopique de ces éléments dans cette thèse (IUPAC, 1998, Clark et Fritz, 1997).

3.2. Les fractionnements isotopiques

Du fait de leur différence de masse, les différentes formes isotopiques d'une espèce chimique (« espèces isotopiques ») ont des caractéristiques physico-chimiques légèrement différentes (Tableau 2). À cause de ces différences physico-chimiques, les différents isotopes d'un même élément se distribuent de façon inégale entre les réactifs et les produits d'une réaction chimique ou bien se séparent au cours d'un processus physique : c'est le fractionnement isotopique. Deux catégories fondamentales de processus produisent un fractionnement isotopique : (1) les échanges isotopiques à l'équilibre thermodynamique - on parle donc de *fractionnement à l'équilibre* et (2) les processus physico-chimiques unidirectionnels - on parlera dans ce cas de *fractionnement cinétique*.

Propriété	$H_2{}^{16}O$	$D_2{}^{16}O$	$H_2{}^{18}O$
Densité (20°C, g.cm^{-3})	0.997	1.1051	1.1106
Température de densité maximale (°C)	3.98	11.24	4.30
Température de fusion (°C)	0.00	3.81	0.28
Température d'ébullition (°C)	100.00	101.42	100.14
Pression de vapeur (Torr)	760.00	721.60	???
Viscosité (à 20°C, centipoise)	1.002	1.247	1.056

Tableau 3.2 : Exemple des propriétés physiques des différentes formes isotopiques de la molécule d'eau (Hoefs, 1997).

3.2.1. Fractionnement isotopique à l'équilibre

Le fractionnement isotopique à l'équilibre peut se produire dans le cas de réactions chimiques réversibles (si l'équilibre thermodynamique du système est atteint), et dans les changements de phase dans un système fermé à l'équilibre thermodynamique. Pour expliquer le lien entre propriétés physico-chimiques et fractionnement isotopique à l'équilibre, considérons le phénomène d'évaporation de l'eau. L'atmosphère au-dessus de l'eau est caractérisée par une pression de vapeur saturante. Celle-ci correspond à la pression à laquelle la phase gazeuse de l'eau est en équilibre avec l'eau liquide à une température donnée. Du fait que l'espèce isotopique la plus légère de l'eau ($H_2{}^{16}O$) a une pression de vapeur saturante plus grande que les espèces isotopiques plus lourdes (HDO et $H_2{}^{18}O$) (Tableau 3.2), la vapeur d'eau à l'équilibre avec l'eau liquide sera isotopiquement plus légère (appauvrie en ^{18}O et D) que la phase condensée de l'eau.

Du point de vue physique, le fractionnement isotopique à l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur d'eau peut être expliqué par la différence d'énergie du point zéro entre les différentes

espèces isotopiques de l'eau, comme expliqué dans la suite. La figure 3.1 représente de façon qualitative, l'énergie d'une molécule diatomique en fonction de la distance entre les deux atomes qui constituent la molécule. Autrement dit, cette figure représente l'énergie nécessaire pour séparer à une distance infinie deux atomes d'une même molécule.

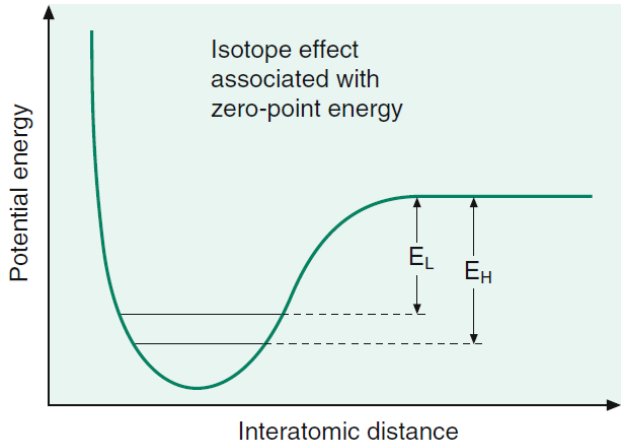


Figure 3.1 : Courbe de l'énergie potentielle de l'interaction entre deux atomes dans une molécule stable en fonction de la distance interatomique (Hoefs, 1997). E_H : intervalle d'énergie potentielle pour une molécule avec l'isotope lourd pour un élément donné, E_L : intervalle d'énergie potentielle pour la molécule avec l'isotope léger pour ce même élément donné.

E_x représente l'intervalle d'énergie entre l'énergie du point zéro et le niveau continu pour une molécule x. Pour une molécule, cet intervalle est de ½ hv, où h est la constante de Planck et v la fréquence de vibration d'un atome. À cause de sa fréquence de vibration plus basse (Hoefs, 1997), la molécule avec l'isotope lourd (H = heavy) a une énergie du point zéro plus basse (E_H sur la fig. w3.1) que la molécule plus légère (L = light) (E_L sur la fig.3.1). Il en résulte que les liaisons chimiques qui impliquent des isotopes lourds seront plus stables que celles qui impliquent des isotopes légers. Sachant que les systèmes à l'équilibre tendent vers un état de moindre énergie (principe général de thermodynamique), lors de l'équilibration de deux espèces moléculaires (par exemple l'eau liquide et la vapeur d'eau) l'énergie totale du système est minimisée par une substitution minimale d'isotopes lourds dans la phase dont les liaisons sont plus stables (dans notre exemple l'eau liquide). De ce fait, à l'équilibre thermodynamique, l'eau liquide sera enrichie en isotopes lourds ^{18}O et D par rapport à la vapeur d'eau.

Le coefficient de fractionnement isotopique

Considérons une réaction d'échange isotopique générique :

$$aA_1 + bB_2 \leftrightarrow cA_2 + dB_1 \qquad (3.2)$$

où les espèces chimiques A et B contiennent l'isotope léger (1) ou lourd (2). À l'équilibre thermodynamique les concentrations isotopiques des espèces isotopiques impliquées sont reliées par une constante d'équilibre, le coefficient de fractionnement isotopique :

$$\alpha_{A\text{-}B} = \frac{(A_2)^c \times (B_1)^d}{(A_1)^a \times (B_2)^b} \qquad (3.3)$$

Pour les échanges isotopiques entre un composé A et un composé B, nous parlerons donc de coefficient de fractionnement $\alpha_{A\text{-}B}$. Ce coefficient est défini comme le rapport de deux isotopes dans deux composés A et B :

$$\alpha_{A\text{-}B} = R_A / R_B \qquad (3.4)$$

Il est aussi courant d'utiliser la grandeur ε, le facteur d'enrichissement isotopique, qui est lié au coefficient de fractionnement isotopique par la relation suivante :

$$\varepsilon_{A\text{-}B} = (\alpha_{A\text{-}B} - 1) \cdot 1000 \qquad (3.5)$$

Pour des valeurs de ε petits, ε est proche numériquement de la différence de composition isotopique exprimé avec la notation δ :

$$\varepsilon_{A\text{-}B} \sim \delta_A - \delta_B \sim 1000 \ln \alpha_{A\text{-}B} \qquad (3.6)$$

Dans la suite nous parlerons donc de fractionnement isotopique à l'équilibre, qui aura pour conséquence un appauvrissement ou un enrichissement en isotopes lourds d'une espèce chimique dans un système où celle-ci a atteint des conditions d'équilibre thermodynamique.

3.2.2. Fractionnement isotopique cinétique

Les effets isotopiques cinétiques sont associés à des processus physiques unidirectionnels (p.e. l'évaporation), à la diffusion moléculaire et aux réactions biologiquement contrôlées (Hoefs, 1997). Dans des réactions chimiques, les fractionnements isotopiques cinétiques ont lieu du fait que les liaisons chimiques impliquant les isotopes légers sont plus facile à rompre que celles impliquant les isotopes lourds (Hoefs, 1997). Les produits des réactions seront donc enrichis en isotopes légers par rapports aux réactifs. Dans les processus diffusifs, le fractionnement isotopique cinétique a lieu car les isotopes légers sont plus mobiles que les isotopes lourds ; la substance se diffusant s'enrichit ainsi en isotopes légers dans la direction selon laquelle a lieu le flux diffusif. Dans le chapitre 4, je présenterai plus en détail le fractionnement isotopique d'équilibre et cinétique qui contrôlent la composition isotopique de la vapeur d'eau dans le processus d'évaporation. Les fractionnements contrôlant la composition isotopique du soufre et de l'oxygène de l'ion sulfate du gypse seront présentés dans le chapitre 5.

3.3. La composition isotopique de la molécule d'eau et l'ion sulfate du gypse : définitions

Dans cette section je présenterai les définitions de la composition isotopique de la molécule d'eau et de l'ion sulfate constituant le gypse.

3.3.1. La molécule d'eau

La molécule d'eau se compose de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. L'oxygène possède trois isotopes stables (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O) et l'hydrogène deux (^{2}H, noté D et ^{1}H, noté H). Sur Terre, la forme d'eau dominante est $H_2{}^{16}O$. Les autres formes telles que $H_2{}^{17}O$, $H_2{}^{18}O$ et $HD^{16}O$ existent en plus faible proportion. Leur abondance est présentée dans le tableau 3.3.

Molécule	*Masse atomique*	*Abondance*
$H_2{}^{16}O$	18	99,7 %
$H_2{}^{18}O$	20	0,2 %
$H_2{}^{17}O$	19	0,04 %
$HD^{16}O$	19	0,03 %
$D_2{}^{16}O$	20	Très faible

Tableau 3.3: Masse atomique et abondance naturelle des différentes formes isotopiques de la molécule d'eau (Criss, 1999).

La composition isotopique de l'oxygène de la molécule d'eau, $\delta^{18}O_{H2O}$, s'exprime de la façon suivante:

$$\delta^{18}O_{H2O} = \left(\frac{R^{O}{}_{ech}}{R^{O}{}_{SMOW}} - 1\right) \times 1000 \qquad (3.7)$$

avec $R^{O}{}_{ech}$ qui est le rapport du nombre d'isotopes lourds de l'oxygène (^{18}O) sur le nombre d'isotopes légers (^{16}O) et $R^{O}{}_{SMOW}$ est le même rapport dans le standard SMOW.

La composition isotopique de l'hydrogène de la molécule d'eau, δD_{H2O}, s'exprime de la façon suivante :

$$\delta D_{H2O} = \left(\frac{R^{D}{}_{ech}}{R^{D}{}_{SMOW}} - 1\right) \times 1000 \qquad (3.8)$$

avec $R^{D}{}_{ech}$ qui est le rapport entre D/H de l'échantillon et $R^{D}{}_{SMOW}$ est le même rapport dans le standard SMOW.

3.3.2. L'ion sulfate

L'ion sulfate SO_4^{2-} contenu dans le gypse est constitué d'un atome de soufre et de quatre atomes d'oxygène liés par des liaisons chimiques S-O doubles. L'anion sulfate (2 charges négatives) possède un arrangement tétraédrique comme le la figure 3.2 :

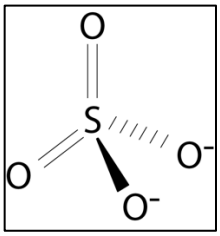


Figure 3.2: Schéma de l'arrangement tétraédrique de l'ion sulfate.

Il existe 4 isotopes stables du soufre dont la masse est 32, 33, 34 ou 36. La proportion des isotopes stables du soufre sur Terre est montrée dans le tableau 3.4 (Canfield, 2001a; Hoefs, 1997). Le plus abondant est l'isotope ^{32}S (95,02%), suivi par l'isotope ^{34}S (4,21%) et l'isotope ^{33}S (0,75%) ; l'isotope ^{36}S est présent à l'état de trace (0,0136%).

Isotopes stables du soufre	^{32}S	^{33}S	^{34}S	^{36}S
Proportion sur Terre	95,02 %	0,75%	4,21%	0,0136%

Tableau 3.4 : Proportion des isotopes du soufre sur Terre (Hoefs, 1997; Canfield, 2001a).

La composition isotopique de l'oxygène de l'ion sulfate, $\delta^{18}O_{SO4}$, s'exprime de la façon suivante:

$$\delta^{18}O_{SO4} = \left(\frac{R^{O}_{ech}}{R^{O}_{SMOW}} - 1\right) \times 1000 \qquad (3.9)$$

avec R^{O}_{ech} qui est le rapport du nombre d'isotopes lourds de l'oxygène (^{18}O) sur le nombre d'isotopes légers (^{16}O) et R^{O}_{SMOW} est le même rapport dans le standard SMOW.

La composition isotopique du soufre de l'on sulfate, $\delta^{34}S_{SO4}$, s'exprime de la façon suivante :

$$\delta^{34}S_{SO4} = \left(\frac{R^{S}_{ech}}{R^{S}_{CDT}} - 1\right) \times 1000 \qquad (3.10)$$

avec R^{S}_{ech} qui est le rapport entre ^{34}S et ^{32}S de l'échantillon et R^{S}_{CDT} est le même rapport dans le standard CDT.

3.4. Mesure de la composition isotopique du gypse

3.4.1. Analyse isotopique de l'eau de cristallisation du gypse

Pour analyser l'eau de cristallisation des gypses il a fallu extraire dans un premier temps l'eau de ces derniers. Le protocole d'extraction de l'eau est celui de Fontes (1966) dont voici la description. La ligne d'extraction comporte deux parties (Fig.3.3). Une première partie, reliée à une pompe, permet de réaliser le vide dans la ligne d'extraction. Cette partie de pompage est reliée à la partie où se fait l'extraction via un robinet. Ce robinet est ouvert au début lorsque l'on fait le vide, afin d'éviter toute pollution due à l'humidité ambiante, puis fermé au cours de l'extraction. Un manomètre permet de contrôler la qualité du vide au début et au cours de l'extraction, lorsque la vapeur se forme.

De chaque échantillon de gypse, 20 grammes de gypse sont prélevés puis grossièrement broyés. Ils sont ensuite insérés dans un porte échantillon. Le porte-échantillon est placée dans un four dont la température s'élève jusqu'à 400°C progressivement, sur une durée de 40 minutes. Cette durée de chauffage permet un rendement optimal de l'extraction afin d'éviter de potentiels fractionnements (Fontes, 1966; Pierre, 1982). La masse molaire du gypse étant égale à $M_{Ca}+M_{S}+4*M_{O}+2*M_{H2O}=172$ g.mol^{-1}, la part de H_2O en masse est de 36/172, soit 21% de la

masse du gypse. Pour 20 g de gypse, nous pouvons donc recueillir 4,2 g d'eau. La vapeur d'eau qui est dégagée en chauffant le gypse est piégée à l'état solide grâce à un piège d'azote liquide.

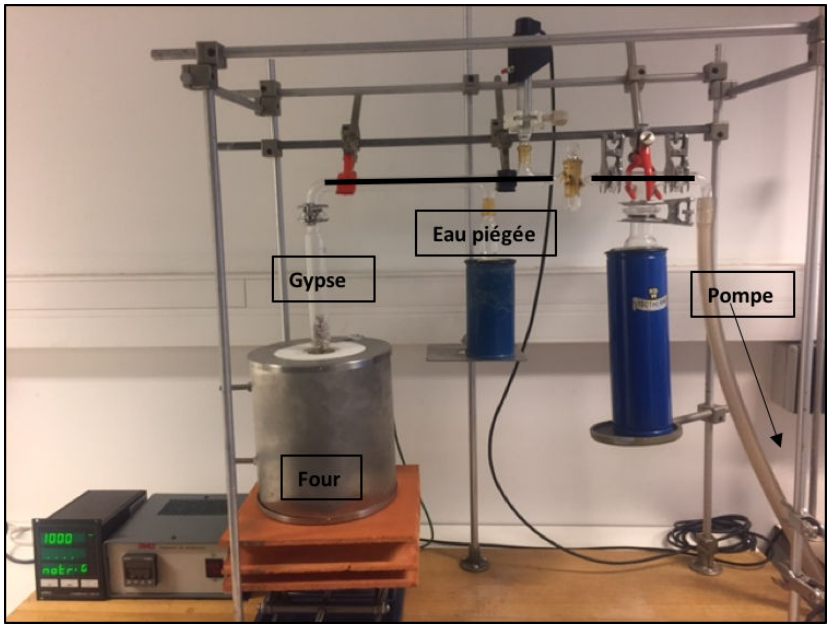


Figure 3.3 : Photo de la ligne d'extraction de l'eau de cristallisation des gypses. La ligne d'extraction est reliée à une pompe (partie de droite). Le gypse, placé dans un four, libère de la vapeur d'eau au cours de son chauffage progressif. Cette vapeur d'eau est piégée grâce à de l'azote liquide.

Le calcul du rendement est effectué à la fin de chaque extraction. La masse du gypse, mesurée avant l'extraction, doit avoir diminué de 21%. Si l'eau est perdue par condensation sur les parois de la ligne, l'extraction est considérée comme ayant mal fonctionnée puis est répétée. L'eau piégée est transposée, une fois fondue, dans trois petits vials d'un volume de 2 mL qui sont placés dans le spectromètre Picarro laser L2130-i pour la mesure de leur composition isotopique.

Le principe de la mesure de la composition isotopique de l'eau par spectrométrie laser est expliqué en détail par Crosson, (2008) et Gupta et al. (2009). Voici une brève présentation du principe de mesure en utilisant le spectromètre laser Picarro L2130-i du pôle de géochimie isotopique du laboratoire LOCEAN (Fig.3.4).

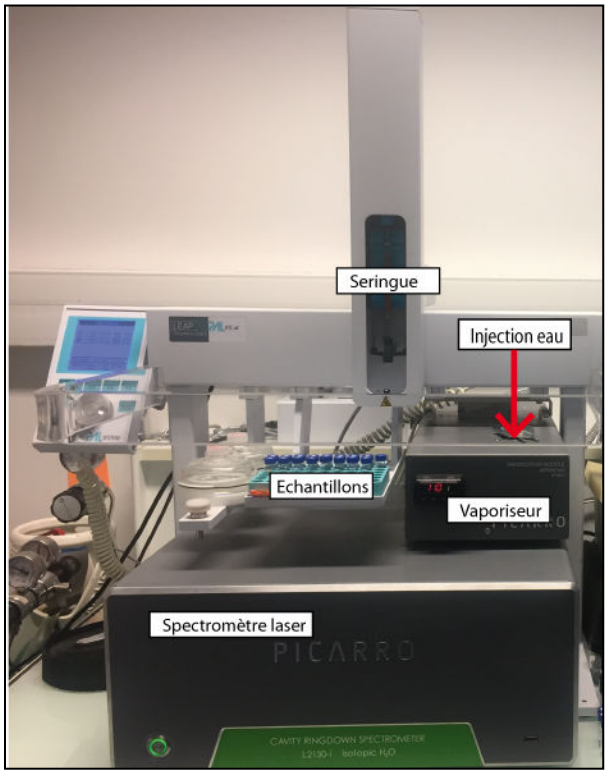


Figure 3.4 : Photographie du spectromètre Picarro laser L2130-i.

L'eau contenue dans les vials de 2ml est prélevée par une seringue et injectée dans un vaporiseur. (Fig.3.4). La vapeur ainsi formée est transférée dans une cavité optique de 25 cm de long dans laquelle traverse un faisceau lumineux (dans le moyen-proche infrarouge), émis par un laser. Le faisceau lumineux traverse la cavité sur une distance de 20 km par réflexion sur trois miroirs. Dans cette cavité, les molécules d'eau absorbent la lumière et un photo-détecteur mesure la décroissance exponentielle de la lumière au cours du temps. Cette durée de décroissance est caractéristique du type de molécule présente dans la cavité et, notamment, de sa composition isotopique. Le spectromètre mesure ainsi la concentration de chacun des isotopes dans l'échantillon par comparaison à la durée de décroissance dans une cavité vide. Les résultats sont donnés avec une notation en delta (δ).

Pour une même injection, nous obtenons ainsi simultanément une valeur de $\delta^{18}O$ et une de δD représentant une moyenne de 10 minutes de mesures. Pour un échantillon donné d'eau de

cristallisation de gypse, et donc pour un vial de 2ml donné, nous avons programmé 6 injections. Les données de $\delta^{18}O$ et δD présentées dans cette thèse, ainsi que les écarts-type pour chaque donnée, sont la moyenne des trois dernières injections. Les trois premières injections ne sont pas prises en compte pour s'assurer que la mesure ne soit pas affectée par l'effet mémoire de l'échantillon précédent.

Pour calibrer les mesures isotopiques, trois standards isotopiques internes ont été mis en place au LOCEAN et calibrés par rapport au standard international V-SMOW. Le choix de ces standards internes permet d'encadrer au mieux les mesures de cette étude. Ces matériaux de références sont de l'eau du robinet de Paris (EDP 2012), de l'eau de mer dessalée provenant d'Hawaï (la « KONA ») ainsi que de l'eau évaporée (EVAP). Pour réaliser cette calibration, ces trois eaux ont été analysées de nombreuses fois (pour la calibration des standards internes EDP2012 et Kona, voir thèse de Benetti, 2014). Ces eaux ont été conservées dans des bombonnes en acier pour assurer une conservation hermétique (afin d'éviter des échanges avec l'humidité ambiante). Les trois standards internes ont des compositions isotopiques très différentes, brassant donc une large gamme de valeurs (Tab. 3.5), encadrant au mieux nos données.

Standard	*$\delta^{18}O$(‰SMOW), précision*	*δD standard (‰SMOW), précision*
EDP2012	-6.61 (0,03)	-44.32 (0,24)
KONA	-0.05 (0,03)	0.45 (0,23)
EVAP	12.91 (0,03)	18.31 (0,09)

Tableau 3.5: Composition isotopique $\delta^{18}O$ et δD des trois standards internes, calibrés par rapport au SMOW. Les valeurs entre parenthèse correspondent à l'écart type de nombreuses mesures d'un standard interne donné réalisées sur une période de plusieurs mois (Benetti, 2015).

Les trois standards sont passés en début, au milieu et à la fin d'une série d'analyses. Neuf injections sont faites pour chacun des standards et 6 pour les échantillons. Dans ces conditions,

la précision des mesures isotopiques obtenues, correspondant à l'écart type entre les 3 dernières injections d'un vial donné, est de 0,05 ‰ pour les $\delta^{18}O$ et 0,2 ‰ pour le δD.

3.4.2. Analyse isotopique de l'ion sulfate du gypse

L'analyse de la composition isotopique des sulfates a été réalisée sur les gypses « déshydratés » produits au cours de l'extraction de l'eau pour l'analyse $\delta^{18}O_{H2O}$ et δD_{H2O}. Les compositions isotopiques de l'ion sulfate et de la molécule d'eau de cristallisation sont donc issues des mêmes échantillons de gypses. Pour analyser les compositions isotopiques du soufre $\delta^{34}S$ et de l'oxygène $\delta^{18}O$ de l'ion sulfate du gypse, une première étape de transformation des gypses en sulfate de baryum ($BaSO_4$) est réalisée en utilisant le protocole expérimentale de (Filly et al., 1975). Pour cette étape de transformation**,** 250 mg de gypse sont broyés. Le gypse est dissout dans une solution d'eau déminéralisée (800 mL) et d'acide chlorhydrique à 35% (1 mL) qui est mise à ébullition pendant une dizaine de minutes. Une première filtration est ensuite réalisée pour séparer d'éventuels minéraux argileux. Après filtration, le filtrat recueilli contenant le sulfate dissout est mélangé à 150 mL d'une solution de $BaCl_2$ (0,1 N) et porté à ébullition. Dans cette étape, l'ion sulfate précipite sous forme de $BaSO_4$. Une seconde filtration permet de recueillir le filtre avec le $BaSO_4$ formé. Celui-ci est ensuite mis à l'étuve à 60°C pour obtenir du $BaSO_4$ sec qui peut alors être analysé par spectrométrie de masse.

Compte tenu de l'importance du temps de préparation requis avant les analyses de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ (1 heures par échantillon), ce travail sur les sulfates de gypse a été réalisé sur 114 échantillons (sur un total de 208 échantillons, dont l'eau de cristallisation a été analysée) recouvrant la totalité des sections étudiées. La position de chacune des mesures est précisée sur les figures de logs stratigraphiques de chacune des sections (voir chapitre 2).

L'analyse de la composition isotopique du $BaSO_4$ se fait avec un spectromètre de masse isotopique (ThermoScientific Delta V Advantage, LOCEAN-Paris) couplé à un analyseur élémentaire (EA-IRMS). Pour la mesure du $\delta^{34}S$ du $BaSO_4$, nous réalisons la combustion de ce

dernier pour produire du SO_2 (qui sera analysé isotopiquement). La formation de SO_2 est réalisée en trois étapes dans un réacteur. Voici les trois réactions (Sajjad et al., 1994):

$$BaSO_4 \rightarrow BaO + SO_2 + 1/2O_2$$
$$BaSO_4 \rightarrow BaO + SO_3 \qquad (3.11)$$
$$SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2\ O_2$$

La figure 3.5 représente le réacteur utilisé lors de la combustion du $BaSO_4$.

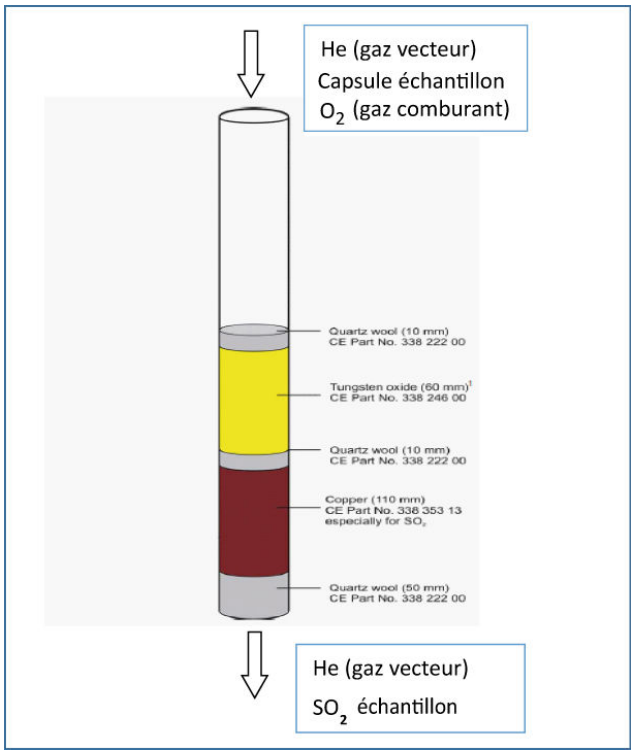


Figure 3.5: Schéma du réacteur de combustion NCS Thermo Scientific où a lieu la décomposition thermique du sulfate de baryum $BaSO_4$.

La préparation de l'échantillon à analyser consiste à mettre 250 µg de poudre de l'échantillon dans une capsule en étain avec 1 mg de pentoxyde de vanadium. Ce dernier permet d'abaisser la température de décomposition du $BaSO_4$ de 1400°C à 900°C (Yanagisawa et Sakai, 1983 ; Sajjad et al., 1994). La capsule est introduite dans un réacteur (NCS Thermo Scientific), traversé par un gaz vecteur (flux d'hélium). Ce dernier permet de retirer les potentiels résidus d'eau ou

d'azote. L'étain provoque une combustion brusque (Dynamic Flash Combustion) qui permet à l'échantillon de fondre à une température de 1020°C. Après cette étape, le soufre est obtenu sous forme de SO_2. Le spectromètre de masse à rapport isotopique mesure la quantité relative de molécules de SO_2 de masse 66 et 64 pour déduire la grandeur isotopique $\delta^{34}S$.

La mesure du $\delta^{18}O$ des sulfates (de Groot, 2008) se fait par pyrolyse à haute température du sulfate de baryum, selon la réaction suivante :

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow 4CO + [BaS] \qquad (3.12)$$

Le carbone qui intervient dans cette réaction est issue des granules de carbones (glassy carbon granulate) situés dans le réacteur OH Thermo Scientific, comme le montre la figure 3.6.

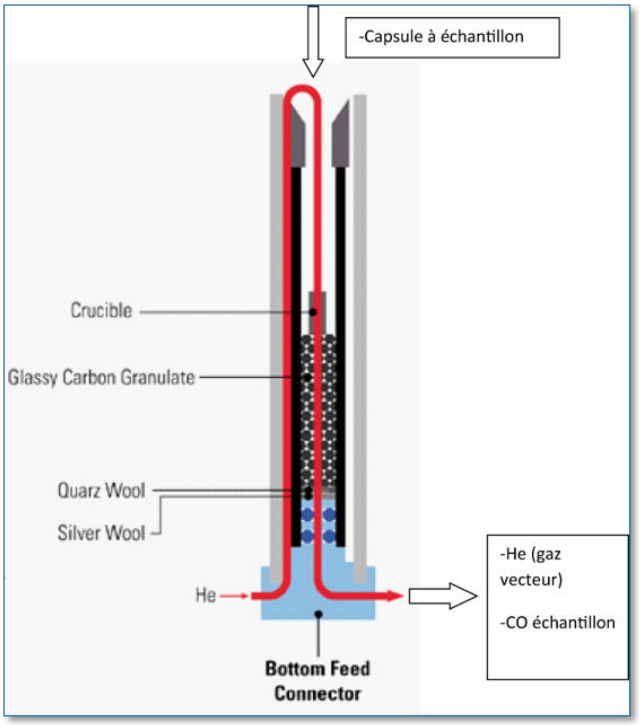


Figure 3.6: Schéma du réacteur de pyrolyse OH Thermo Scientific

La procédure consiste à insérer successivement 150 µg de poudre de l'échantillon puis 1 mg de chlorure d'argent dans une capsule en argent. Le sulfate de baryum est transformé en sulfate

d'argent. Le contenu de la capsule subit une conversion à haute température (1400°C). Le gaz CO (monoxyde de carbone) formé est transféré au spectromètre de masse à ratio isotopique, qui détecte et mesure les molécules CO de masses 28, 29 et 30 pour déduire la grandeur isotopique $\delta^{18}O$.

L'analyse de la composition isotopique du SO_2 (pour le $\delta^{34}S$) et du CO (pour le $\delta^{18}O$) est effectuée dans le spectromètre de masse dont les éléments essentiels apparaissent dans la figure 3.7:

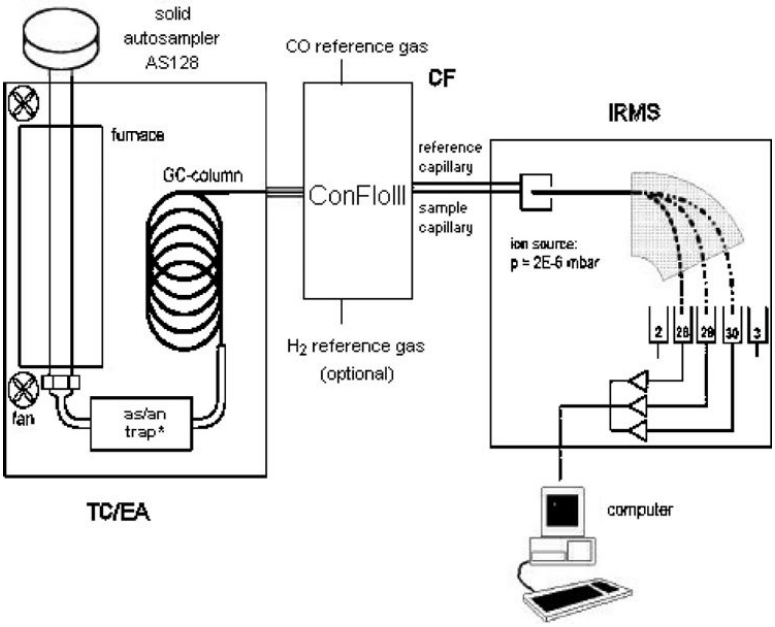


Figure 3.7: Schéma simplifié du principe de détection d'un spectromètre de masse des différents isotopes d'un même élément (Gehre et Strauch, 2003; modifié par Boschetti et Iacumin, 2005)

Le principe de détection des différents isotopes qui constituent la molécule de CO ou de SO_2 est issu de Flowers et al. (2015). Les molécules sont bombardées par un faisceau d'électrons à haute énergie : il s'agit de l'ionisation. L'échantillon est transformé en ions chargés positivement (cations) qui seront accélérés par un champ électrique, puis déviés par un champ magnétique. Les ions sont déviés proportionnellement à leur vitesse et à leur charge. Les ions lourds se déplacent plus lentement que les ions légers et seront alors moins déviés par le champ magnétique. Le spectromètre de masse enregistre *in fine* la valeur du rapport de la masse (m) sur la charge (z) pour chaque ion détecté. L'abondance relative de chaque ion de l'échantillon

correspond au rapport du nombre d'ion léger sur le nombre total d'ions déviés. L'appareil fournit alors un spectre de masse de l'échantillon. Le spectre de masse est un graphique représentant l'abondance relative du nombre d'ions produits en fonction de leur rapport masse/charge. Chaque pic du spectre de masse est proportionnel à la fraction d'ions ayant ce rapport masse/charge.

Les mesures isotopiques de l'ion sulfate des gypses sont calibrées par rapport au standard interne «Edm-Tyr » utilisé au LOCEAN. Ce standard interne a été obtenu en effectuant le même protocole de transformation de barytine à partir des sulfates dissouts de l'eau de mer Tyrrhénienne. Pour ce qui est de mes échantillons, des mesures de $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ ont été réalisées en triplicat pour tous les échantillons. Une série de mesures est constituée donc de la succession suivante : 3 standards internes LOCEAN (Edm-Tyr), six échantillons (x3) et à nouveau 2 mesures du standard interne (Edm-Tyr). Le standard interne Edm-Tyr a été à son tour calibré par rapport au standard international IAEA-NBS-127 dont les relations avec le standard SMOW et CDT sont données dans le tableau 3.6.

	$\delta^{18}O$	$\delta^{34}S$
Edm-Tyr	8,60 ‰SMOW (0,5)	20,2 ‰ CDT (0,1)
IAEA-NBS-127	8,6 ‰SMOW (0,4)	20,3 ‰ CDT (0,4)

Tableau 3.6 : Compositions isotopiques (et écart-type) des standards interne Edm-Tyr et international IAEA-NBS-127. Note : La nouvelle valeur de $\delta^{34}S$ (depuis 2001, Halas and Szaran, 2001) est de 21,0 ‰ CDT, mais nous avons choisi de garder l'ancienne valeur pour effectuer des comparaisons avec les travaux précédents.

L'écart entre la valeur moyenne des mesures du standard interne et le standard international (V-SMOW pour $\delta^{18}O$ et IAEA-NBS-127 pour $\delta^{34}S$), pour chaque série, permet de corriger les mesures obtenues pour les échantillons. De façon générale, les écarts-types sur les trois réplicas de mesure sont inférieurs à 0,50‰ pour le $\delta^{18}O_{SO4}$ et inferieurs à 0.10‰ pour le $\delta^{34}S_{SO4}$.

Chapitre 4 : Les isotopes de l’eau de cristallisation des gypses

CHAPITRE 4 : LES ISOTOPES DE L'EAU DE CRISTALLISATION DES GYPSES

Le gypse, dont la formule chimique est $CaSO_4.2H_2O$, incorpore dans son réseau cristallin des molécules d'eau qui composent la masse d'eau à partir de laquelle il précipite chimiquement. Le gypse peut précipiter à partir de la colonne d'eau du bassin, ou bien à partir des eaux interstitielles des sédiments accumulés dans le bassin. Dans les deux cas, l'état du cycle hydrologique dans le bassin marginal va conditionner la composition isotopique de l'eau du bassin, et donc la composition isotopique de l'eau de cristallisation du gypse. Les différences hydrologiques entre les bassins de Caltanissetta et du Piémont sont assez intuitives à première vue. En effet le bassin sicilien se situe en Méditerranée occidentale proche de le Méditerranée centrale, alors que le bassin piémontais est en position plus continentale au pied de la chaîne alpine (Fig.1.4). Nous pouvons donc soupçonner une influence plus continentale de la composition isotopique de l'eau du bassin piémontais. Mesurer la composition isotopique de l'eau des gypses nord-piémontais et siciliens (et donc de l'eau de ces bassins) nous permettra de reconstituer le cycle hydrologique des bassins marginaux et, notamment de tester l'hypothèse d'une plus forte continentalité du bassin piémontais.

4.1. Le cycle hydrologique dans les bassins marginaux

La composition isotopique de l'eau dans un bassin marginal est le résultat de l'interaction de nombreux processus du cycle hydrologique. Il est donc nécessaire d'introduire dans un premier temps les processus qui ont lieu dans le cycle hydrologique d'un bassin marginal et les flux d'eau qu'ils génèrent. De façon schématique, les bassins marginaux sont alimentés par l'eau de ruissellement régional, ils échangent de l'eau avec la Méditerranée (ou avec un autre sous-bassin séparé de la Méditerranée par un seuil) et perdent de l'eau par évaporation et, de façon mineure, par la précipitation de dépôt de gypses (figure 4.1). La composition isotopique de l'eau du bassin reflète la combinaison de ces processus qui font intervenir des processus de mélange, ainsi que des fractionnements isotopiques. Chacun de ces processus sont décrits dans la partie suivante.

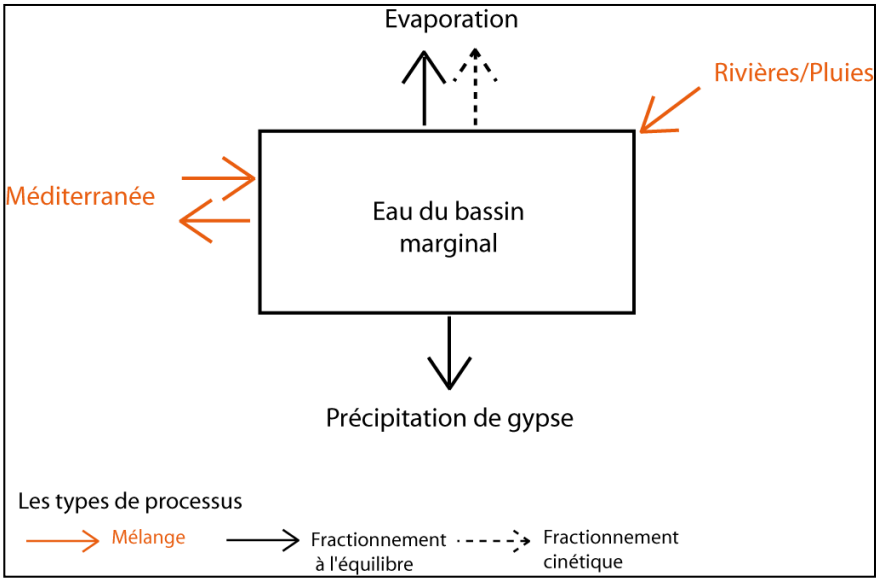


Figure 4.1 : Schéma simplifié du cycle hydrologique et des processus qui influencent la composition isotopique de l'eau dans un bassin marginal.

4.1.1. Le processus d'évaporation

L'évaporation est le transfert net d'eau de la phase liquide à la phase vapeur atmosphérique qui a lieu lorsque l'atmosphère est sous-saturée en vapeur d'eau. Ce processus a lieu à l'interface entre la masse d'eau et l'atmosphère et est contrôlé principalement par la température et la vitesse du vent (Craig et Gordon, 1965). En effet la température détermine la pression de vapeur saturante, c'est à dire la capacité de l'air à être chargé en humidité. Plus la température de l'air est élevée et plus la capacité de l'air à contenir de la vapeur d'eau (et donc la pression de vapeur saturante) est grande (Clark et Fritz, 1997). Les températures océaniques moyennes annuelles de surface sont comprises entre environ 0°C aux pôles et 29°C aux basses latitudes. C'est justement les zones de basses latitudes plus chaudes (zones équatoriales), où l'évaporation est très forte, qui constituent un des plus grands réservoirs de vapeur d'eau atmosphérique (Clark et Fritz, 1997). Pour mieux appréhender l'évolution de la composition isotopique dans le cycle de l'eau, il est donc fondamental de comprendre le processus d'évaporation et les paramètres qui le contrôlent.

Le flux évaporatif net, soit la quantité d'eau évaporée par unité de surface par unité de temps, ($kg/m^2/s$) dépend de la vitesse du vent à la surface de l'eau ainsi que du gradient vertical d'humidité spécifique dans l'atmosphère en contact avec l'eau. Le transport des molécules d'eau de la surface de l'océan vers l'atmosphère s'accompagne d'un transfert de chaleur (Katsaros, 2001). Le calcul du flux d'évaporation est déduit de façon empirique avec la suivante paramétrisation (appelée en anglais « bulk formula ») :

$$F_{BULK} = \rho \,.\, u \,.\, CE_a \,.\, (q^{SST}_{sat} - q_s) \qquad (4.1)$$

Où F_{BULK} est le flux évaporatif ($kg.m^{-2}.s^{-1}$), ρ est la densité de l'air (en $kg.m^{-3}$), CEa (-) est le coefficient d'échange entre la vapeur et l'eau, dont la valeur (pour une vitesse de vent inférieure à 18 m/s, Katsaros, 2001) est de $1{,}1.10^{-3}$, u est la vitesse du vent (en m/s), q^{SST}_{sat} est l'humidité spécifique à saturation normalisée par la température de surface de l'océan (en kg/kg, soit le rapport de la masse d'eau dans l'air sur la masse d'air humide) et q_s est l'humidité spécifique de l'atmosphère (en kg/kg). La grandeur du flux évaporatif dépend donc essentiellement du taux de saturation en vapeur d'eau de l'atmosphère (qui dépend de la température) et de la vitesse du vent. La détermination de la composition isotopique du flux évaporatif fait intervenir d'autres paramètres qui sont présentés ci-après.

L'évaporation affecte de façon fondamentale la composition isotopique d'un bassin marginal car elle extrait préférentiellement les isotopes légers de l'eau. La composition isotopique du flux évaporatif est contrôlée par un fractionnement à l'équilibre thermodynamique et un fractionnement cinétique (Craig et Gordon, 1965). Ces deux types de fractionnement sont considérés par le modèle de Craig et Gordon (1965) qui est encore largement utilisé. Ce modèle est schématisé dans la figure 4.2.

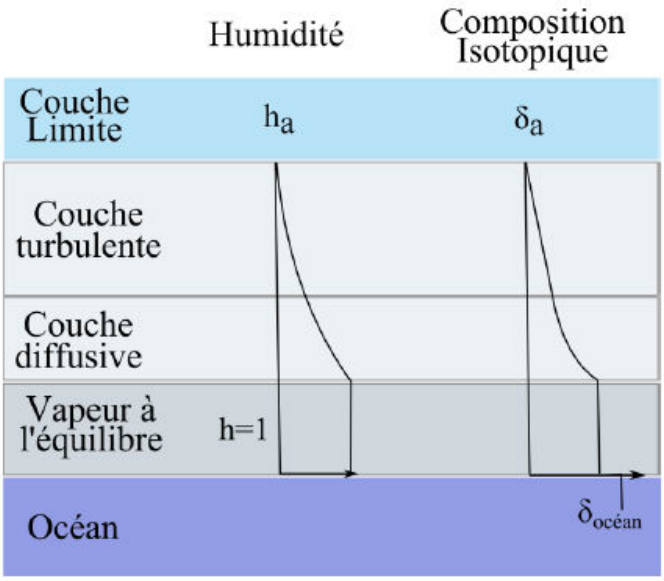


Figure 4.2 : Schéma du model de Craig et Gordon (1965) décrivant le comportement des isotopes de l'eau lors du processus d'évaporation. Dans ce modèle, la partie basse de l'atmosphère qui intervient dans l'échange isotopique entre l'océan et l'air est divisée en quatre parties : une couche de vapeur d'eau à l'équilibre avec l'eau de surface, une couche diffusive, une couche turbulente puis une couche limite bien mélangée.

Ce modèle est constitué de plusieurs couches superposées, dont voici les caractéristiques. Premièrement, une couche de quelques microns au-dessus de l'eau est saturée en eau ; son humidité relative normalisée à la température de surface est donc égale à 100%. Cette couche de vapeur d'eau atmosphérique est en équilibre isotopique avec l'eau liquide sous-jacente. La composition isotopique de la vapeur d'eau dans cette couche sera donc dictée par l'équilibre thermodynamique (Craig et Gordon, 1965 ; Clark et Fritz, 1997). À partir de l'interface supérieure de cette couche, le transport de l'eau se fait par diffusion moléculaire et après par transport turbulent. C'est dans la couche de diffusion moléculaire que, du fait de la différente diffusivité des différentes espèces isotopiques, la vapeur d'eau subit un fractionnement supplémentaire, cinétique (hors-équilibre). Le fractionnement isotopique total qui a lieu entre l'eau et l'atmosphère (à partir de la couche limite) sera donc la somme des fractionnements thermodynamique et cinétique. Aucun fractionnement isotopique n'a lieu dans la couche turbulente.

Selon cette schématisation du processus d'évaporation au-dessus d'une surface d'eau, Craig et Gordon proposent de calculer la composition isotopique du flux évaporatif selon la relation suivante (Craig and Gordon, 1965) :

$$1+\delta_E = \frac{1}{\alpha_k} \times \frac{\alpha_{eq,l/v} \times (1+\delta_w) - RHS \times (1+\delta_a)}{1-RHS} \quad (4.2)$$

Dans cette équation, rhs est l'humidité relative normalisée à la température de surface, calculée avec la relation suivante :

$$RHS = RHA \times \frac{qsat(Ta)}{qsat(SST)} \quad (4.3)$$

où RHA est l'humidité relative de l'air environnant (%), qsat est l'humidité spécifique à saturation (kg/kg), Ta est la température de l'air environnant (°C) et SST celle de l'interface eau-air (°C). De plus, dans l'équation de Craig et Gordon (1965) interviennent les coefficients de fractionnement à l'équilibre entre la vapeur et l'eau liquide, $\alpha_{eq,l/v}$, le coefficient de fractionnement cinétique, α_k, la composition isotopique de l'eau de mer, δ_{SW}, ainsi que celle de la vapeur d'eau dans la couche limite atmosphérique, δ_a. Tous ces paramètres vont donc contrôler la composition isotopique du flux évaporatif. Lorsque l'air est saturé en vapeur d'eau (rhs=1), l'eau liquide et la couche d'air sont en équilibre isotopique (par exemple, à la base des nuages, entre la goutte de pluie qui tombe et l'air ascendant (Gat, 1996). Dans ce cas, la composante cinétique du fractionnement isotopique est absente. Cependant dans une atmosphère sous-saturée, une évaporation nette se produit, favorisant le transport de molécules dans le sens de l'eau liquide vers l'atmosphère. Dans la partie restante de cette section, je vais introduire plus en détail le fractionnement à l'équilibre et le fractionnement cinétique tels qu'ils sont abordés dans le modèle de Craig et Gordon (1965) (éq. 4.3).

4.1.1.1. Le fractionnement à l'équilibre thermodynamique

La différence de pression de vapeur saturante entre la molécule $H_2{}^{16}O$ et les molécules $H_2{}^{18}O$ et DHO implique que la vapeur d'eau en équilibre thermodynamique avec une phase liquide aura une composition isotopique différente que celle de la phase liquide. A température égale, les isotopes légers de l'eau ont une pression de vapeur saturante plus importante que les isotopes lourds. Les molécules les plus lourdes resteront alors préférentiellement dans la phase condensée à l'état d'équilibre thermodynamique et la vapeur ainsi formée est isotopiquement plus légère que l'eau. La pression de vapeur saturante étant exclusivement dépendante de la température, le fractionnement à l'équilibre est dépendant de la température. Ce dernier est d'autant plus important que la température est faible.

Les coefficients de fractionnement à l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur ont été établis par(Majoube, 1971) de façon expérimentale. Les expressions pour le coefficient de fractionnement à l'équilibre entre le liquide et la vapeur, $\alpha_{eq,l/v}$, pour le $\delta^{18}O$ ainsi que le δD et des températures comprises entre 0 et 100°C sont:

$$\alpha_{eq,l/v}^{18O} = \exp\left(-2.0667.10^{-3} - \frac{0.4156}{(T+273.15)} + \frac{1137}{(T+273.15)^2}\right)$$

$$\alpha_{eq,l/v}^{D} = \exp\left(52.612.10^{-3} - \frac{76.248}{(T+273.15)} + \frac{24844}{(T+273.15)^2}\right) \quad (4.4)$$

Dans le modèle de Craig et Gordon (1965), la composition isotopique de la vapeur d'eau calculée avec ces formules (eq.4.4) est attribuée à la couche de vapeur à l'équilibre avec l'eau (Fig. 4.2). Le rapport d'enrichissement en isotopes légers ^{16}O et ^{1}H est approximativement égal à 8. La figure 4.3 montre la relation de dépendance existant entre le coefficient de fractionnement à l'équilibre et la température.

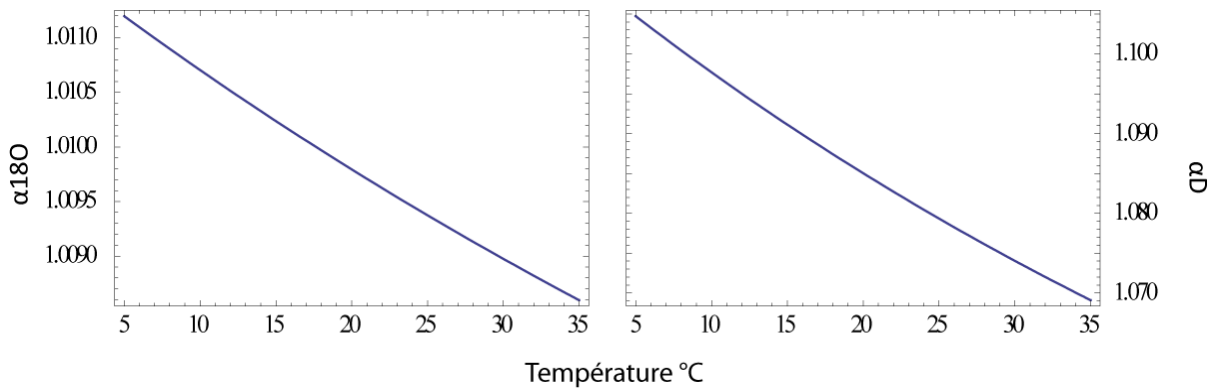


Figure 4.3 : Relation entre coefficient de fractionnement à l'équilibre $\alpha_{eq,l/v}$ et la température de l'eau de surface. Le coefficient $\alpha_{eq,l/v}$ pour l'oxygène et l'hydrogène est calculé avec les équations 4.4 (Majoube, 1971).

Dans les couches suivantes du modèle de Craig and Gordon (1965), l'humidité de l'air décroît avec la hauteur entraînant un flux net d'évaporation. Les molécules d'eau sont transportées par diffusion moléculaire de façon unidirectionnelle, ce qui implique un fractionnement cinétique (Fontes and Gonfiantini, 1967). Le fractionnement cinétique est expliqué dans la section suivante.

4.1.1.2. Le fractionnement cinétique

Il s'agit d'un fractionnement unidirectionnel, se produisant dans la couche diffusive du modèle de Craig et Gordon (1965) (Fig.4.2), résultant de la différence de diffusivité entre les isotopes lourds et les isotopes légers. En effet, les molécules légères $H_2{}^{16}O$ diffusant plus rapidement que les molécules lourdes $H_2{}^{18}O$ et $HD^{16}O$, le flux évaporatif s'enrichit en isotopes légers dans la couche de diffusion moléculaire. Le coefficient de fractionnement cinétique, noté α_k, a été estimé expérimentalement par (Merlivat, 1978b, 1978a) ainsi que(Merlivat and Jouzel, 1979). Voici l'expression du coefficient de fractionnement cinétique α_k:

$$\alpha_k = \frac{(1+\varepsilon_D)^n - 1}{(1+\varepsilon_D)^n + \frac{\rho_t}{\rho_m}} + 1 \qquad \text{avec } \varepsilon_D = \frac{D}{Di} - 1 \tag{4.5}$$

Dans cette équation, D/D_i représente le rapport des coefficients de diffusions moléculaire de l'espèce isotopiquement légère (D) sur celle de l'espèce lourde (Di). Le rapport $\rho t/\rho m$ est le

ratio de la résistance turbulente sur la résistance moléculaire de l'air. Comme la puissance n, ce rapport est fonction de la vitesse du vent (Brutsaert, 1975). Le coefficient de diffusion moléculaire, exprimé en m^2/s, dépend de la température de l'air. L'augmentation de la température entraîne une croissance de la diffusivité de la molécule d'eau. α_k dépend donc de la température de surface, et indirectement de la vitesse de vent de surface(Clark and Fritz, 1997, p. 199).

Le contrôle du vent

La vitesse du vent entre en jeu dans la formulation du fractionnement cinétique via son effet sur le rapport $\rho t/\rho m$. Cette relation a été observée par plusieurs études (Benetti et al., 2014; Gat, 1996; Gat et al., 2003; Merlivat and Jouzel, 1979; Uemura et al., 2008). Les figures suivantes montrent l'influence de la vitesse du vent sur l'amplitude du fractionnement cinétique sur l'oxygène et l'hydrogène (Fig.4.4).

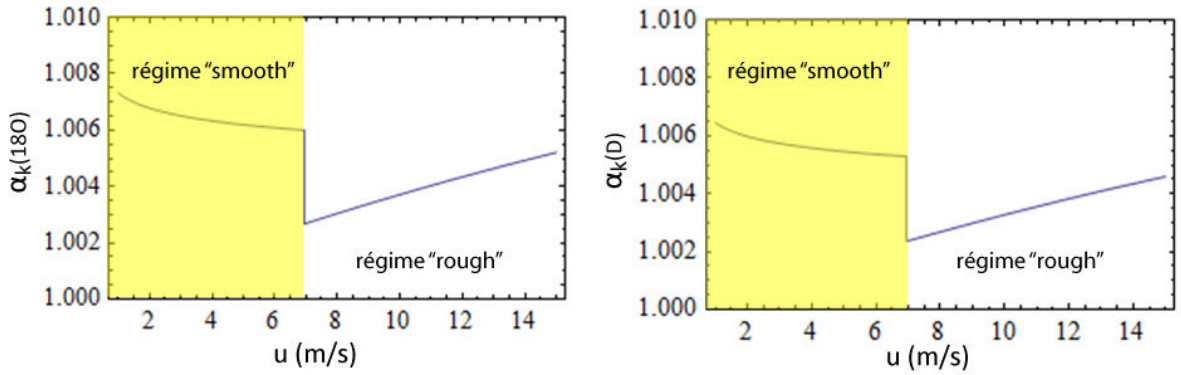


Figure 4.4 : Évolution du coefficient de fractionnement cinétique de l'oxygène et de l'hydrogène au cours de l'évaporation en fonction de la vitesse du vent (m/s), à température de l'air égale à 25°C (calculs effectués avec l'équation 4.5).

Ces figures montrent aussi qu'il existe deux régimes de vent. À vitesse de vent inférieure à environ 7 m/s, α_k décroît faiblement, jusqu'à atteindre une valeur de 1,006 pour l'oxygène et autour de 1,0055 pour l'hydrogène (Fig.4.4). Lorsque la vitesse du vent excède ce seuil, la valeur du coefficient de fractionnement décroit d'abord brusquement et augmente avec la vitesse du vent pour des vents > 7 m/s. Ceci correspond au passage d'un régime de transport de l'air

laminaire (dit « smooth ») à un régime de transport turbulent (dit « rough ») (Merlivat et Contiac, 1975 ; Cappa et al., 2003). En Méditerranée, la vitesse du vent dépend fortement de la topographie de la région, contrôlée par les larges barrières formées par les chaînes de montagnes surplombant le bassin. Sur le pourtour méditerranéen, la vitesse moyenne du vent est environ autour de 4-5 $m.s^{-1}$ (Koletsis et al 2016, Le Cam et Baraer 2012) et jusque 7-8 m/s en hiver (données CNES www.aviso.altimetry.fr). Du fait de ce régime de vent (<7 m/s), j'ai décidé de considérer seulement le cas du régime « smooth » dans cette thèse.

Le contrôle de l'humidité relative

L'humidité relative (rhs) n'intervient pas directement dans l'équation du coefficient de fractionnement cinétique (équation 4.3). Seulement, l'humidité relative de l'air est le moteur du flux évaporatif et influence directement les flux diffusifs de $H_2{}^{18}O$ et HDO. En effet, à faible humidité, la part de fractionnement cinétique au cours du processus d'évaporation augmente en importance, et ceci de façon plus marquée pour D que pour ^{18}O. De ce fait, à *rhs* faible (condition aride), le flux évaporatif s'enrichi plus en isotopes lourds de l'hydrogène (deutérium) par rapport aux isotopes lourds de l'oxygène (oxygène 18) (Fig.4.5). Cet excès en deutérium par rapport au ^{18}O du flux évaporatif est quantifié par le paramètre d-excess, expliqué dans la prochaine section.

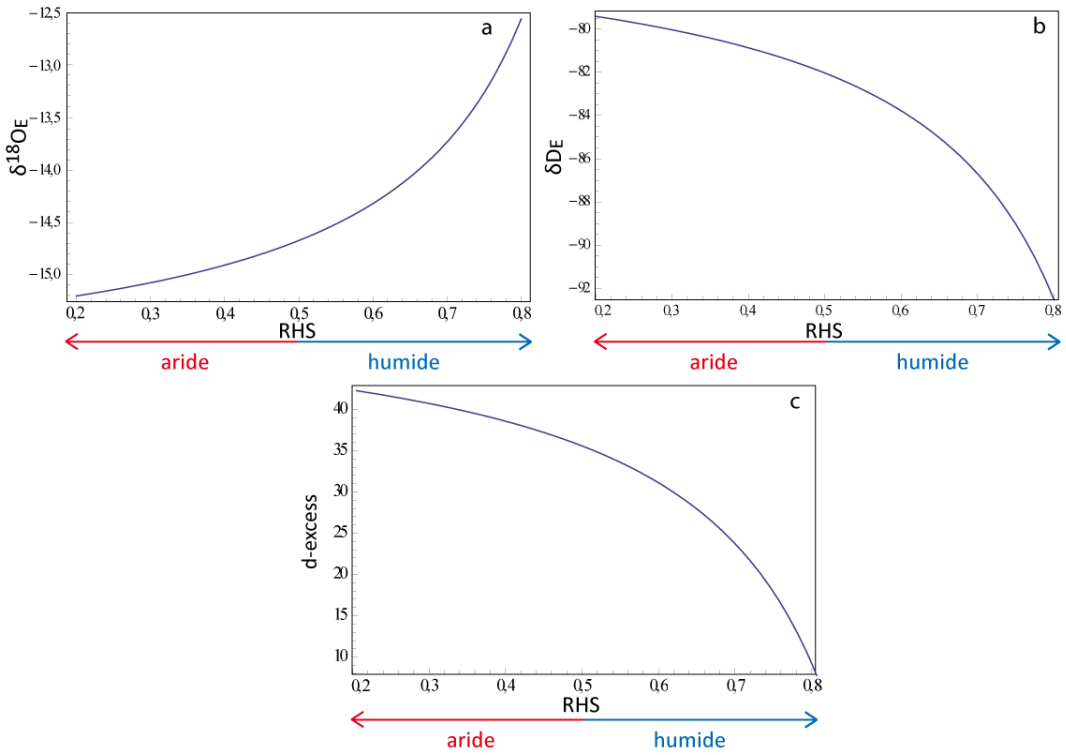


Figure 4.5 : Évolution de (a) la composition isotopique de l'oxygène du flux évaporatif ($\delta^{18}O_E$), (b) la composition isotopique de l'hydrogène (δD_E), et (c) du d-excess du flux évaporatif en fonction de l'humidité relative de l'air (rhs). Les courbes résultent de l'équation 4.5, Craig et Gordon, 1965. Voici les paramètres utilisés : vitesse du vent, u=5 m/s ; pression atmosphérique, P_{atm}=1022 hPa ; températures de l'eau et de l'air, T_{eau}=T_{air}=25°C ; composition isotopique de l'eau du bassin, $\delta^{18}O_w$=0‰ et δD_w=0‰ vs SMOW ; composition isotopique de l'atmosphère, $\delta^{18}O$=-10 ‰ et δD=-70 ‰ vs SMOW. À noter que $\delta^{18}O_E$ et δD_E évoluent de façon opposé en fonction du rhs car, avec la paramétrisation choisie de l'équation de Craig and Gordon (1965), les gradients entre la composition isotopique de la vapeur de la couche d'équilibre et la vapeur dans la couche limite de diffusion sont opposés pour ^{18}O et D.

4.1.1.3. Le deutérium excess de la vapeur d'eau océanique

Le d-excess (Dansgaard, 1964) est un paramètre qui mesure l'importance des effets isotopiques cinétiques lors de l'évaporation ; il est calculé avec la formule suivante :

$$\text{d-excess} = \delta D - 8x\ \delta^{18}O \qquad (4.6)$$

où les valeurs delta sont ceux du flux évaporatif. En effet, le facteur de variations entre δD et $\delta^{18}O$ est d'autant plus petit (inférieur à 8) que les effets cinétiques sont importants (Craig and Gordon, 1965). Ceci conduit alors à une forte valeur de d-excess. Alors qu'en absence d'effet cinétique le d-excess est proche de 0, en présence de forts effets cinétiques, le d-excess est supérieur à 0. Les effets cinétiques étant inversement proportionnels à l'humidité relative, le d-excess est lui aussi inversement proportionnel à l'humidité relative.

Les compositions isotopiques mesurées dans la vapeur d'eau issus de l'évaporation océanique montrent bien cette dépendance du d-excess à l'humidité relative de l'atmosphère(Benetti et al., 2014; Craig and Gordon, 1965; Steen-Larsen et al., 2014) (Fig. 4.6). Plus l'humidité de l'air est faible et plus l'excès en deutérium de la vapeur est important. Ces données obtenues en Atlantique justifient l'utilisation du paramètre de d-excess de la vapeur pour évaluer l'intensité des effets cinétiques (dus à *rhs* essentiellement) au cours de l'évaporation (Benetti et al., 2014).

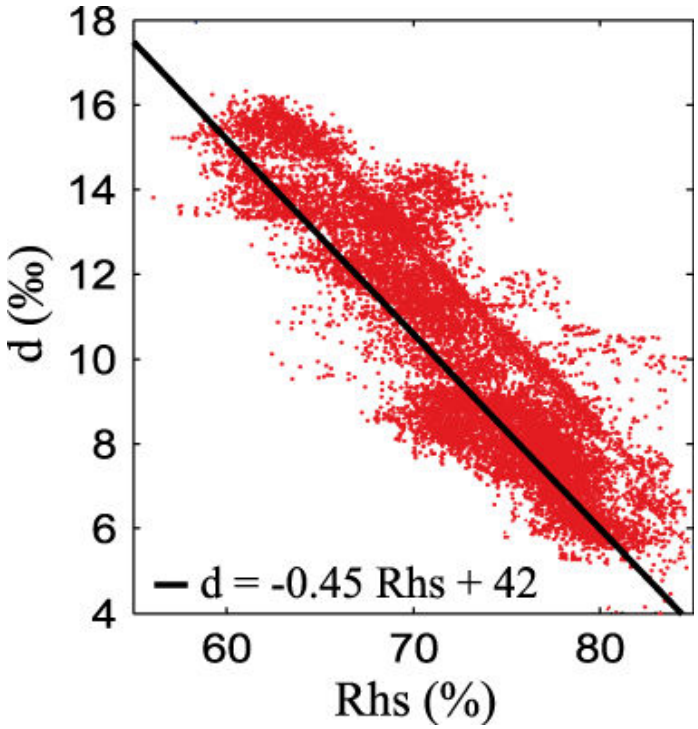


Figure 4.6 : Variation du d-excess de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative de l'air (d'après Benetti et al., 2014) mesurés au cours de la campagne STRASSE (Atlantique).

Pour résumer les effets isotopiques à l'équilibre et les effets isotopiques cinétiques lors de l'évaporation, la figure 4.7 isole l'influence de la température et de l'humidité relative sur la composition isotopique du flux évaporatif. L'évaporation d'un plan d'eau dont la composition est proche du SMOW entraine une vapeur avec une composante à l'équilibre (carré bleu) faisant intervenir un fractionnement à l'équilibre (α_{eq} équation 4.4) et une composante cinétique faisant intervenir un fractionnement cinétique (carrés rouges) (α_k équation 4.5). La température de surface est le paramètre qui contrôle la part de fractionnement se faisant à l'équilibre lors de l'évaporation, dans la couche d'air juste à la surface de l'eau (Fig.4.3). Il en ressort que la vapeur formée à plus haute température est plus enrichie en isotopes lourds à cause d'un fractionnement isotopique qui décroit avec la température (Fig.4.3 et 4.6). L'humidité relative, quant à elle, contrôlera les effets cinétiques et l'enrichissement en D par rapport au ^{18}O du flux évaporatif (figure 4.7).

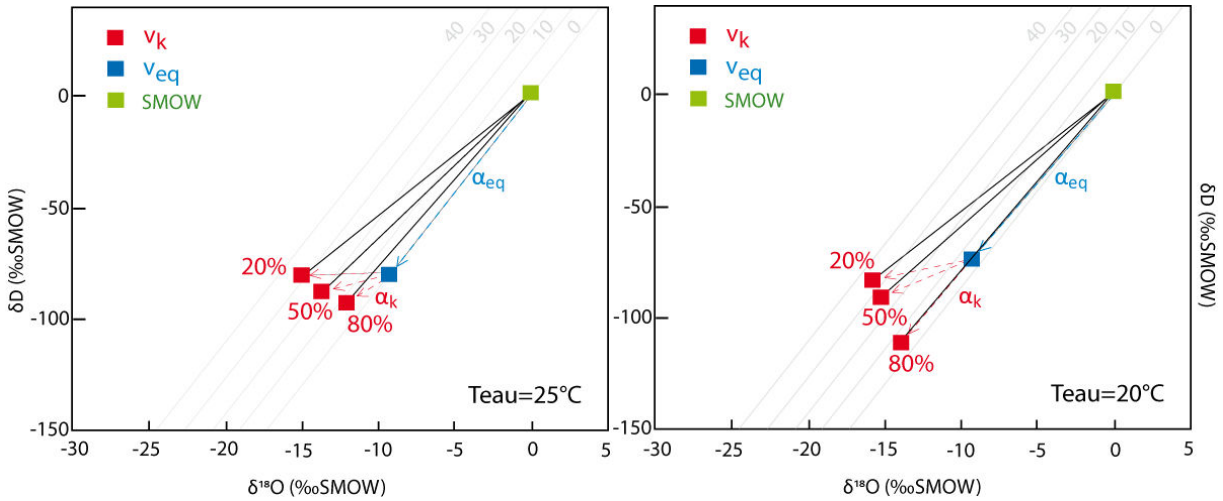


Figure 4.7 : Diagramme illustrant la composante de fractionnement à l'équilibre (α_{eq}, carré bleu) et cinétique (α_k, calculé pour des valeurs d'humidité relative de l'air différente, 20, 50 et 80 %, carrés rouges) au cours de la formation de vapeur à partir de l'évaporation d'eau de composition isotopique égale au SMOW (soit $\delta^{18}O_w$=0‰ et δD_w=0‰ vs.SMOW). À gauche, la température de l'eau est de 25°C et à droite de 20°C. Toutes les valeurs des autres paramètres sont identiques à celles de la figure 4.5. Les lignes grises indiquent les lignes de même valeur de deutérium-excès.

4.1.1.4. L'effet de l'évaporation sur la composition isotopique de l'eau du bassin

Le flux évaporatif est appauvri en isotopes lourds ^{18}O et D par rapport à l'eau du bassin. De ce fait, l'eau du bassin qui subit l'évaporation sera enrichie en isotopes lourds ^{18}O et D. Cet effet sera d'autant plus fort que les échanges entre bassin marginal et océan seront limités. De plus, plus l'aridité est importante (*rhs* faible) et plus le flux évaporatif aura un fort d-excess ; parallèlement l'eau sera caractérisée par un déficit en deutérium (faible d-excess). Ces effets sont illustrés dans la Fig. 4.8 (Gonfiantini, 1986 ; Clark et Fritz, 1997) qui montre l'évolution théorique de la composition isotopique d'eau douce (de composition isotopique indiquée par le point rouge, Fig. 4.8) soumis à une évaporation avec des valeurs d'humidité relative variables. Cette figure montre que l'évaporation dans des conditions d'aridité croissante d'une eau dont la composition isotopique initiale est proche de la droite des eaux météoriques (GMWL, cf section 1.2.b ci-après), entraîne un enrichissement en ^{18}O et en D de l'eau restante dans le bassin le long d'une pente, dans le diagramme $\delta^{18}O$-δD, de plus en plus faible d'autant plus que l'humidité relative est faible (Fig. 4.8).

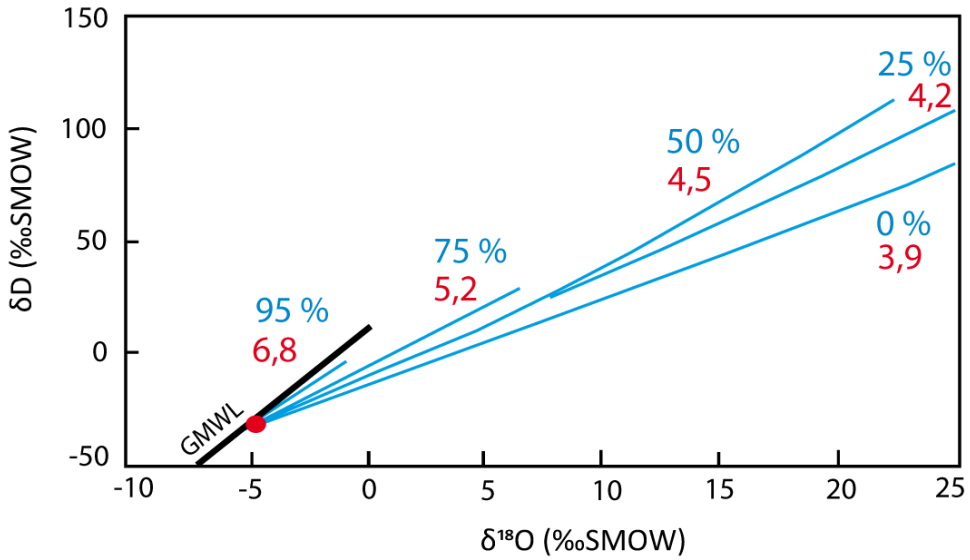


Figure 4.8: Modélisation de l'influence de l'humidité de l'air lors de l'évaporation d'eau douce, sur la composition isotopique de l'eau. L'humidité de l'air est écrite en bleu et en rouge la pente associée (Clark and Fritz, 1997; Gonfiantini, 1986).

Ces observations peuvent être traduites en termes de d-excess. À faible humidité de l'air, la vapeur d'eau est enrichie en deutérium, relativement à l'oxygène 18. Simultanément, l'eau restante est déficitaire en deutérium, et la pente ($\delta^{18}O$ vs. δD) plus faible (Fig.4.8). Cette relation suggère le potentiel du d-excess d'un bassin marginal à fournir des informations sur le d-excess du flux évaporatif, et donc sur les conditions d'évaporation, notamment l'humidité relative de l'air ambiante dans laquelle a lieu l'évaporation.

L'exemple montre dans la figure 4.8 s'applique aux eaux douces ; l'eau de mer, par contre, s'éloigne de ce comportement idéal au fur et à mesure que sa salinité augmente sous l'effet de l'évaporation. En effet, des expériences sur des bassins à forte évaporation ont été effectuées par différents auteurs (Fontes, 1966, 1976 ; Pierre, 1989 ; et Sofer et Gat, 1975). Les observations ont mis en évidence un comportement particulier de la composition isotopique de l'eau de ces bassins à forte salinité. Lorsqu'il ne reste plus que 20% du volume initial d'eau de mer, alors la composition isotopique de l'eau du bassin atteint un une composition maximale (approximativement $\delta^{18}O$=9 ‰ et δD=40 ‰, Sofer et Gat, 1975). À partir de ce point, la composition du bassin décroît fortement (Fig.4.9) (Fontes et Gonfiantini, 1967 ; Sofer et Gat, 1975 ; Pierre, 1989).

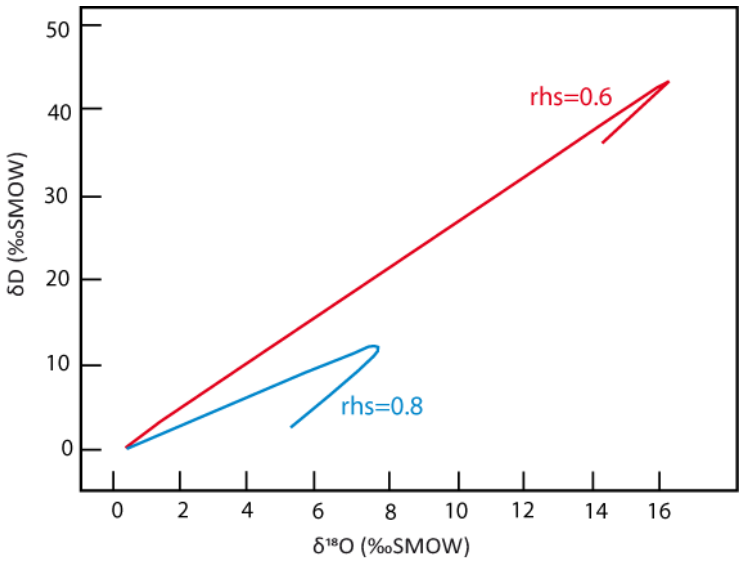


Figure 4.9 : Evolution théorique de la composition isotopique d'une eau riche en sel (NaCl), calculée en tenant compte du fractionnement isotopique entre l'eau libre et l'eau dans la sphère d'hydratation des

ions (d'après Sofer et Gat, 1975, modifié d'après Pierre, 1989). Dans ce modèle la composition isotopique du flux evaporatif est calculée avec l'équation de Craig et Gordon (1965).

Ce phénomène s'explique par l'existence d'un fractionnement isotopique (de l'oxygène et du deutérium) ayant lieu entre l'eau libre et l'eau de la sphère d'hydratation des ions présents en solution (Sofer et Gat, 1972, Pierre, 1979). Ceci a lieu dans une eau fortement évaporée, où les ions présents en solution sont à très fortes concentration et la quantité d'eau libre diminue considérablement. Le comportement montré dans la figure 4.9 a lieu à des salinités très élevées, auxquelles correspondent des compositions isotopiques de l'eau très enrichies en ^{18}O et D. Dans le cas de cette thèse, les eaux mère des gypses messiniens ne s'approchent jamais de telles valeurs isotopiques. J'ai n'ai donc pas dû tenir compte de ce phénomène dans l'interprétation de mes données.

4.1.2. Les processus de mélange

Le processus de mélange fait référence aux variations isotopiques dues aux échanges d'eaux liquides entre le bassin marginal et les masses d'eau extérieures au bassin marginal. Les processus de mélange ne font pas intervenir de fractionnement isotopique (Craig et Gordon, 1965 ; Fairbanks, 1982 ; Pierre, 1982). Dans ce terme sont compris les échanges entre le bassin marginal et la Méditerranée, ainsi que les apports riverains. Il est donc nécessaire de préciser dans un premier temps les compositions isotopiques qui caractérisent ces deux pôles de mélange.

4.1.2.1. La composition isotopique de la Méditerranée actuelle

Actuellement, le bassin méditerranéen connait un bilan hydrologique négatif avec des apports d'eau douce par ruissèllement et pluie qui ne compensent pas les pertes via l'évaporation(Béthoux, 1984; Bethoux and Gentili, 1999; Mariotti et al., 2002a). La Méditerranée est donc caractérisée par (1) une entrée nette d'eau atlantique à Gibraltar, (2)

une salinité plus importante que celle de l'Atlantique et (3) un composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) plus lourde de celle de l'Atlantique.

La distribution spatiale du $\delta^{18}O$ de de la surface (entre 0 et 50 m de profondeur) dans l'océan Atlantique et en la Méditerranée est montrée dans la figure 4.10. En Atlantique le $\delta^{18}O$ varie de -2 ‰ à +1 ‰ (Benetti, 2015 ; Benetti et al., 2014 ; Bigg et Rohling, 2000 ; Pierre, 1999; Schmidt et al., 1999). Les valeurs les plus appauvries se situent aux hautes latitudes, où l'évaporation est relativement moins importante qu'aux basses latitudes et/ou à l'embouchure des fleuves, qui sont une source d'eau isotopiquement légère pour l'océan. Les compositions les plus enrichies sont aux basses latitudes ou les pluies sont relativement moins appauvries en ^{18}O et l'évaporation y est intense. La Méditerranée, dont le bilan hydrologique est négatif, est plus salée et enrichie en ^{18}O par rapport à l'Atlantique (figures 4.10 et 4.11).

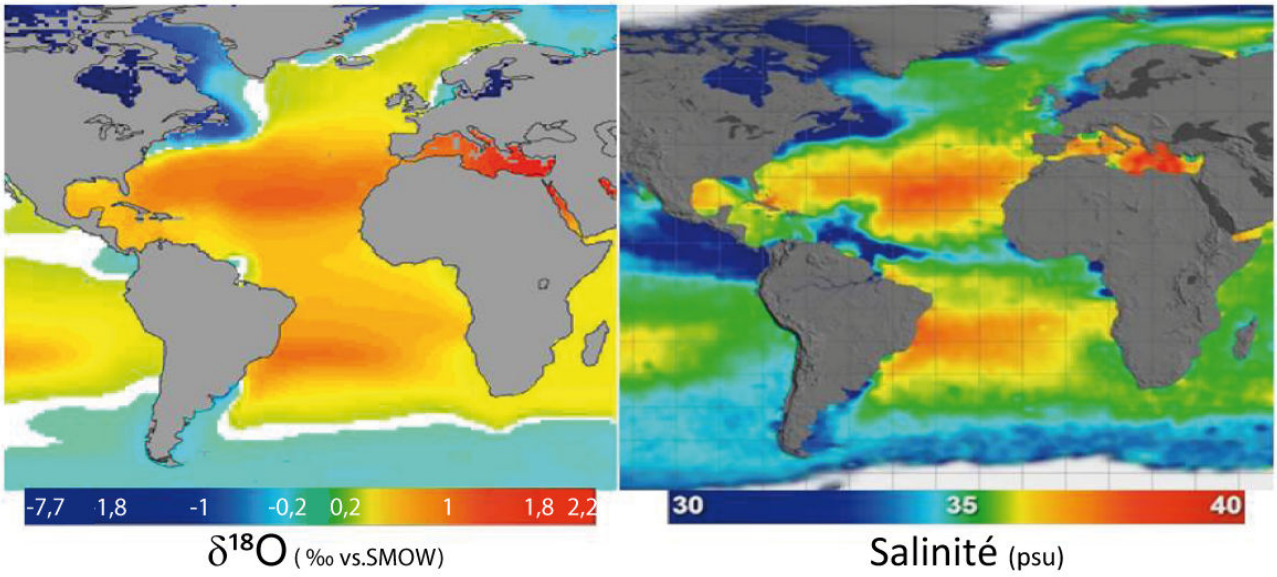


Figure 4.10 : Distribution spatiale globale de la composition isotopique de l'oxygène $\delta^{18}O$ (à gauche, ‰) et salinité (à droite, en psu) dans les eaux océaniques superficielles, entre 0 et 50 m de profondeur. Compilation de mesures réalisées depuis 1950 par (Bigg et Rohling, 2000 ; Schmidt, 1999).

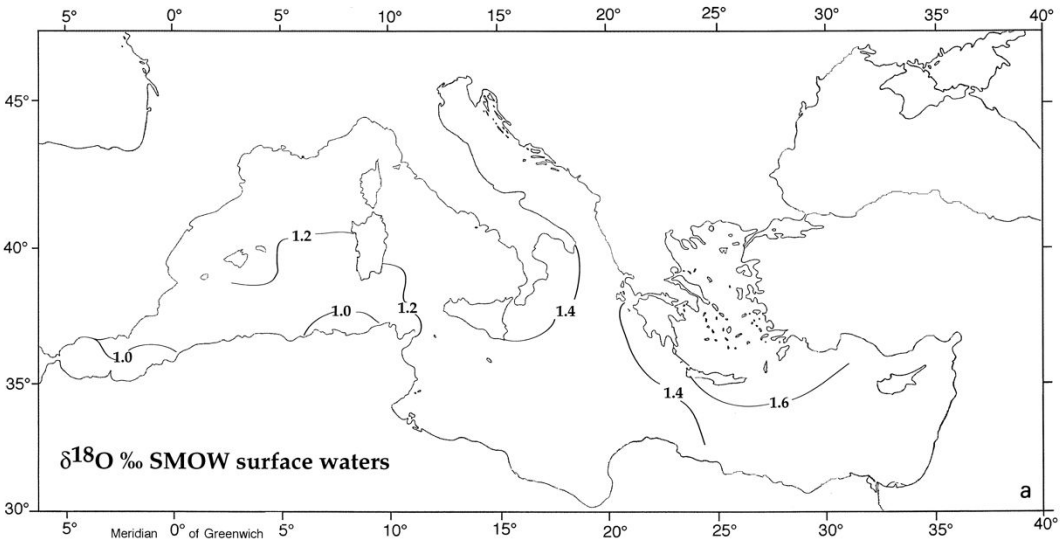


Figure 4.11 : Distribution spatiale de la composition isotopique de l'oxygène d^{18}O de l'eau de surface en Méditerranée (Pierre, 1999).

La salinité, le δ^{18}O et le δD de l'eau de surface sont étroitement liées. Les maxima de salinité de surface correspondent aux maxima de δ^{18}O des eaux de surface (Fig. 4.10). En effet, l'évaporation va favoriser la concentration ionique ainsi que la concentration des isotopes lourds dans l'eau résiduelle (Gonfiantini, 1986 ; Fritz et Fontes, 1989) (voir section précédente sur l'évaporation).

Il en résulte que la Méditerranée est une des masses d'eau parmi le plus salées et riches en ^{18}O de l'océan global, avec en moyenne S=39 psu (« practical salinity unit », qui est équivalent à la masse de sel - en g - contenu dans 1 kg d'eau) et δ^{18}O compris entre 1 et à 1,6 ‰ vs SMOW (Fig.4.10). La figure 4.11 nous permet de voir plus dans le détail la distribution spatiale de la composition isotopique de l'oxygène en Méditerranée. Il en ressort un gradient longitudinal avec un enrichissement en ^{18}O vers l'est du bassin. Cet enrichissement est le reflet des conditions climatiques particulières dans cette région (Gat et al., 2003; Pierre, 1999), où l'évaporation excède les précipitations comme nous l'avons présenté précédemment. Les données de δD de l'océan de surface sont beaucoup moins fréquentes que pour δ^{18}O. Le δD est cependant bien corrélé au δ^{18}O et la salinité (Benetti et al., 2017).

4.1.2.2. La composition isotopique des eaux de pluie et de rivières

Les rivières apportent de l'eau douce d'origine météorique, et donc appauvrie en ^{18}O et en deutérium, au bassin marginal. L'appauvrissement en isotopes lourds est acquis lors de l'évaporation de l'océan qui est la source des eaux météoriques. Les apports riverains ont donc comme effet de diminuer la salinité et la teneur en ^{18}O et D des bassins marginaux. Depuis les années 60, la mise en place du réseau mondial de collecte de précipitation GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation) par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique a permis de mesurer la composition isotopique des pluies à travers le globe pour comprendre leur répartition spatiale. Globalement, les eaux météoriques sont très appauvries en isotopes lourds par rapport à l'eau de mer, avec en moyenne $\delta^{18}O$ = -4‰ vs SMOW et δD = -22‰ vs SMOW (Craig et Gordon, 1965). Les régions chaudes et froides montrent des signatures isotopiques opposées (Fig.4.12). En effet, la vapeur d'eau se formant au-dessus des océans équatoriaux, va s'appauvrir, par distillation de Rayleigh, en isotopes lourds au cours de leur évolution vers les plus hautes latitudes, (Craig et Gordon, 1965 ; Rozanski et al., 1993). La figure suivante est une compilation de nombreux ces jeux de données de composition isotopique de la pluie effectuée par Rozanski et al. (1993) :

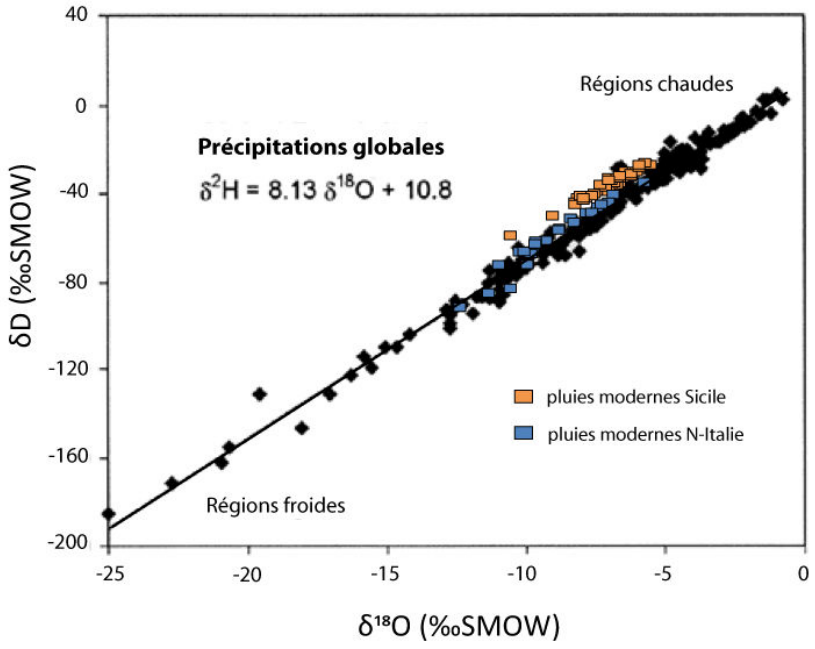


Figure 4.12 : Relation entre $\delta^{18}O$ et δD dans les eaux météoriques globales (Craig et Gordon, 1965 ; données compilées par Rozanski et al., 1993). Les carrés oranges et bleus représentent la composition isotopique des pluies modernes respectivement en Sicile (Liotta et al., 2013) et au nord de l'Italie (Longinelli et al., 2006).

En 1961, Harmon Craig (Craig, 1961) a observé une corrélation entre le $\delta^{18}O$ et δD des eaux météoriques globales. La droite de régression de ces jeux de données, appelée droite des eaux météoriques globales (Global Meteoric Water Line, GMWL), s'approche de l'équation suivante :

$$\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10 \qquad (4.7)$$

Cette droite est en réalité une moyenne de droites régionales dont la pente et l'ordonnée à l'origine peuvent varier en fonction des conditions géographiques et climatiques locales (Clark and Fritz, 1997). En effet, la relation entre $\delta^{18}O$ et δD de l'eau de pluie dépend de plusieurs facteurs tels que les conditions à l'évaporation - dont l'humidité relative atmosphérique et la température - ainsi que du parcours de la vapeur d'eau dans le cycle hydrologique – dont l'altitude et l'effet de continentalité, (Dansgaard, 1964 ; Gat, 1980).

La pente de la droite GMWL est due au fait que, à une température atmosphérique positive, le fractionnement en deutérium lors de la formation des pluies par condensation, qui est un phénomène qui se produit à l'équilibre thermodynamique, est huit fois plus important que celui en ^{18}O (équation 4.7, Craig, 1961). Au fur et à mesure que la vapeur d'eau océanique transite des basses latitudes vers les hautes latitudes, elle perd des isotopes légers dans ces proportions, ce qui fait évoluer la composition isotopique des pluies successives le long de la GMWL. L'ordonnée à l'origine égale à 10 de la GMWL, correspondant à une valeur moyenne de d-excess des eaux météoriques de 10, montre l'empreinte du fractionnement isotopique cinétique moyen dans le phénomène évaporatif à l'échelle globale.

La composition des eaux de rivières dépend des précipitations ayant alimentées le bassin versant, ainsi que de l'apport au bassin versant provenant des eaux souterraines (Kendall and Coplen, 2001). La contribution relative de ces sources dépend de la morphologie, de la géologie du bassin versant ainsi que des paramètres climatiques (taux de précipitation, variabilité saisonnière de précipitations, température, etc.). Il existe une corrélation entre la composition des eaux météoriques et les eaux de rivières du même bassin versant. Dans le bilan

hydrologique du bassin marginal, nous avons choisi d'englober les apports de rivières et les pluies dans la catégorie de flux riverain. Ce choix discutable, sera plus argumenté à la lumière des résultats de la modélisation hydrologique.

En ce qui concerne les zones géographiques étudiées dans cette thèse, la composition isotopique de l'eau de pluie de Sicile et du nord de l'Italie se retrouvent aussi sur la droite de GMWL, avec des valeurs relativement proches des valeurs caractérisant les pluies des régions chaudes (Fig.4.12). Longinelli et Selmo (2003) ont étudié la répartition de la composition isotopique des pluies en Italie. La différenciation observée au sein des mesures reflète en grande partie la topographie. Les zones où les rivières sont les plus appauvries en ^{18}O et D sont le nord de l'Italie (sud des Alpes) et la zone centrale (les Apennins). Ces mesures illustrent bien l'effet d'altitude, qui entraîne une diminution de la teneur en ^{18}O et D des eaux des pluies (fig.4.13).

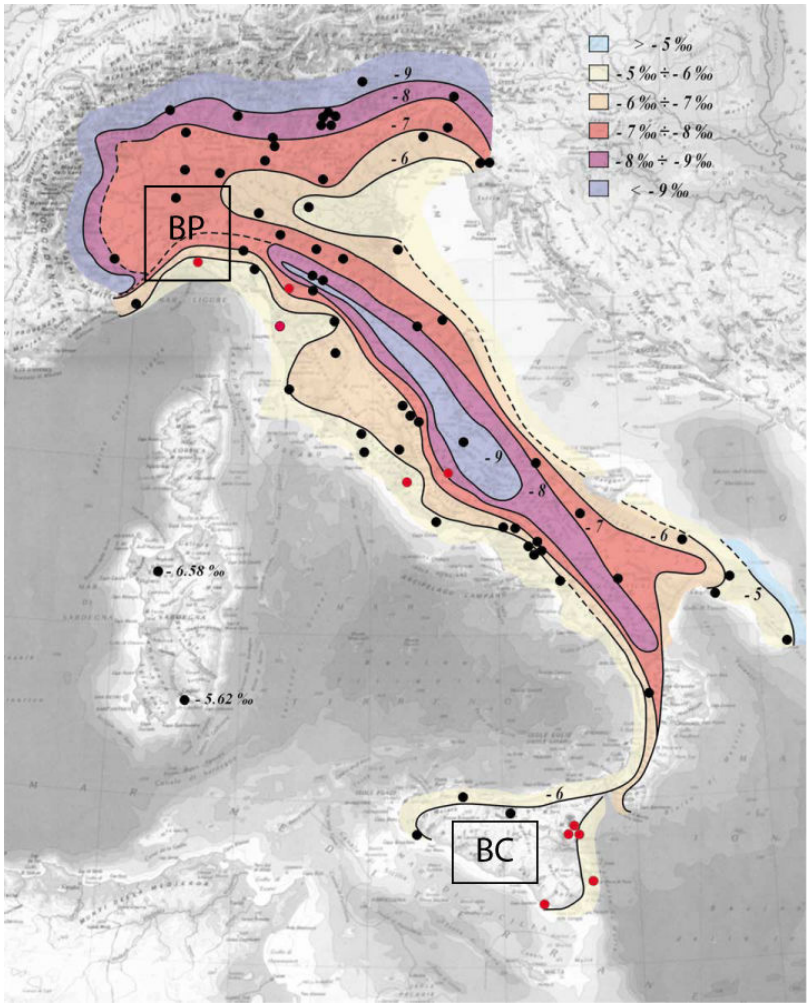


Figure 4.13 : Distribution des compositions isotopique de l'oxygène des eaux de rivières en Italie (Longinelli and Selmo, 2003). Les compositions sont représentées sous la forme de contour de même valeur de $\delta^{18}O$. BP= Bassin piémontais ; BC= Bassin de Caltanissetta.

De plus, les pluies de Sicile ont un d-excess (Fig. 4.12) supérieurs à celui du nord de l'Italie (Fig.4.13). Cette différence de d-excess pourrait refléter différentes valeurs d'humidité de l'air dans les zones sources de la vapeur d'eau (Craig et Gordon, 1965). En effet, la formation d'une vapeur d'eau dans une atmosphère à faible humidité implique plus de fractionnement cinétique qui se traduiront par un d-excess de la vapeur plus grand. Les pluies se formant par condensation à l'équilibre isotopique avec la vapeur, le d-excess de la pluie reste le même que celui de la vapeur (des complications surgissent si l'evaporation de la pluie devient importante). Cette différence de d-excess pourrait aussi refléter un gradient latitudinal d'humidité existant entre le

Nord et le sud de la Méditerranée (Lionello, Malanotte-Rizzoli, et Boscolo, 2006 ; Mariotti et al., 2002b).

4.1.3. La précipitation de gypse

La précipitation du gypse a lieu lorsque l'eau du bassin marginal est sursaturée en gypse ($CaSO_4.2H2O$)(Sofer, 1978; Sofer and Gat, 1975). L'incorporation d'eau dans la maille cristalline du gypse s'accompagne d'un fractionnement isotopique d'équilibre qui est, dans la gamme des températures sédimentaires qui nous intéressent, indépendant de la température (Fontes, 1966, Pierre, 1982). L'eau de cristallisation du gypse est enrichie de 4‰ en ^{18}O et appauvrie de 16‰ en D par rapport à l'eau à partir de laquelle ce-dernier précipite (Fontes and Gonfiantini, 1967). Si la précipitation de gypse se fait dans un système fermé et que la quantité d'eau piégée dans le gypse est non-négligeable par rapport à celle présente au départ, ces fractionnements isotopiques feront évoluer la composition isotopique de l'eau du bassin vers des valeurs appauvris en ^{18}O et enrichis en D.

4.1.4. Le cycle hydrologique et les isotopes de l'eau dans les bassins marginaux de Méditerranée au Messinien : quelques considérations et beaucoup d'incertitudes

Au Messinien, le mélange avec les eaux méditerranéennes et avec les apports riverains sera également à prendre en compte dans le bilan hydrologique des bassins marginaux (Fig. 4.1). Seulement, la composition isotopique de l'eau méditerranéenne et des rivières étaient-elles identiques au Messinien ? Cette question est à considérer afin d'interpréter au mieux les résultats obtenus au cours de ma thèse.

La Méditerranée au Messinien

La composition isotopique de l'oxygène de l'eau de mer dans le passé peut être étudiée à partir de la composition isotopique de la calcite des foraminifères, dont le squelette calcitique contient de l'oxygène qui a échangé isotopiquement avec l'oxygène de l'eau. Les foraminifères

benthiques vivant en profondeur dans l'océan, le signal isotopique obtenu permet de reconstituer le $\delta^{18}O$ de l'eau de fond de l'océan, censé représenter un signal isotopique global à l'échelle de l'océan (Zachos et 2001, 2008). Ces données ont permis de proposer une courbe globale de $\delta^{18}O$ marin servant de cadre global à de nombreuses études paléoclimatiques (voir Chapitre 1 Introduction). Cette courbe met en évidence une augmentation de la composition isotopique de l'oxygène des foraminifères dès la fin du Miocène supérieur. L'augmentation de $\delta^{18}O$ reflète d'une part la diminution de la température de l'océan et d'autre part la mise en place progressive des calottes glaciaires de l'hémisphère nord, qui extraient les isotopes légers ^{16}O de l'océan. La valeur moyenne de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}O$) des foraminifères benthiques à la fin Miocène est proche de 3 ‰. Aujourd'hui cette valeur est entre 4 et 5‰ (Zachos et al., 2001, 2008). Nous pouvons en déduire que l'océan était appauvri en ^{18}O et moins salé au Messinien par rapport à l'actuel.

Par rapport à l'océan global, la question de la composition isotopique et de la salinité de l'eau de mer méditerranéenne pendant la Crise de Salinité est compliquée du fait de la restriction hydrologique à Gibraltar. Si la salinité de la Méditerranée augmente à l'interruption de la connexion avec l'océan Atlantique, alors sa composition isotopique devrait aussi augmenter (les deux étant couplés, Craig et Gordon, 1965 ; Sofer et Gat, 1972). Pour résumer, l'océan global était isotopiquement plus léger en oxygène au Messinien qu'actuellement, mais la restriction hydrologique de la Méditerranée pendant la Crise de Salinité a pu favoriser l'augmentation de sa composition isotopique et de sa salinité. De ce fait la composition isotopique de la Méditerranée au Miocène supérieur est difficilement quantifiable.

De la même façon, nous pouvons nous demander si la composition des eaux de rivières était significativement différente à la fin du Miocène. Considérant l'influence de la topographie et l'effet de continentalité sur la composition isotopique des rivières (Longinelli et Selmo, 2003), il est important de considérer la paléogéographie à la fin du Messinien. Or depuis 6 Ma, le paysage méditerranéen connu aujourd'hui est déjà bien établi (Govers, Meijer, et Krijgsman, 2009 ; Ryan, 2009). Dans un premier temps nous pouvons donc assimiler la composition des

rivières messiniennes à celle des rivières d'aujourd'hui. Cependant, le climat passé va influencer la composition isotopique des rivières drainant ses bassins versants (Kendall et Coplen, 2001). Il est donc très difficile d'estimer la composition isotopique des rivières au Messinien.

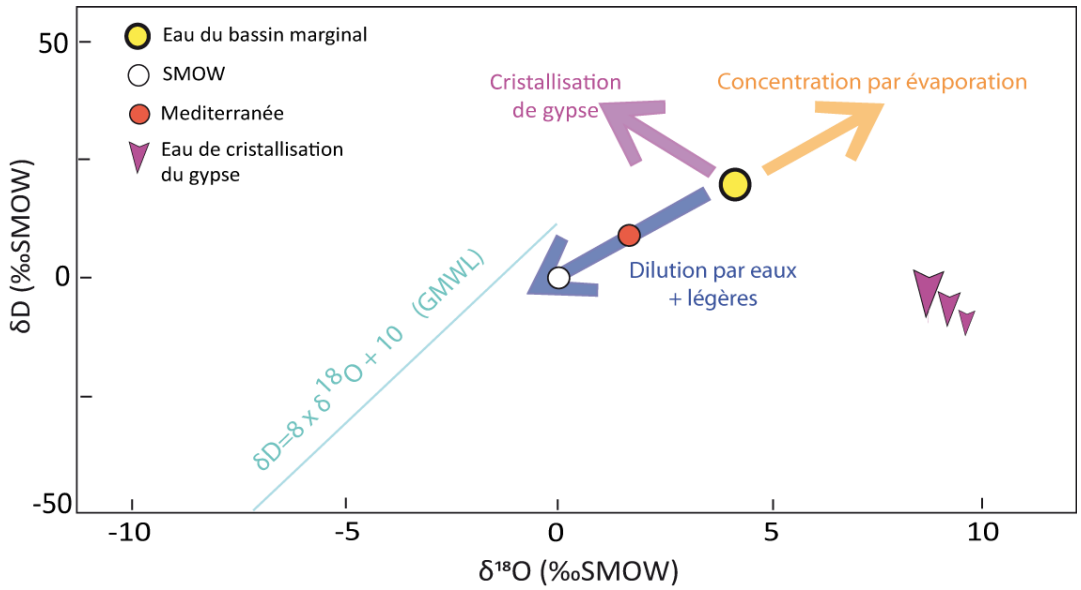


Figure 4.14. : Evolution schématique de la composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) de l'eau d'un bassin marginal sous l'influence des processus d'évaporation, de mélange avec l'océan et les apports riverains, et de précipitation du gypse. Ces évolutions sont tracées en tenant compte des facteurs de fractionnement rapportés dans ce chapitre. La composition de la Méditerranée représentée est une moyenne des données acquises au cours de la campagne MOOSE 2017 (Benetti et al., 2017).

Pour résumer, dans la figure 4.14, est représentée de façon schématique l'évolution de la composition isotopique d'un bassin marginal qui résulte des processus introduit dans cette section. Dans cette figure, la composition isotopique initiale de l'eau du bassin marginal est représentée par un cercle jaune. L'apport d'eaux douces (pluies et rivières) entraîne une diminution du $\delta^{18}O$ et δD de l'eau du bassin et l'évolution du bassin suit la flèche bleue. Au contraire, au cours de l'évaporation du bassin, qui extrait préférentiellement les isotopes ^{16}O et H, l'eau du bassin sera enrichie en ^{18}O et D (flèche orange). Suite à la cristallisation de gypse à partir de l'eau du bassin, celui-ci évoluera selon la flèche violette. Ce schéma simplifié servira de

base pour une première interprétation des données de composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) de l'eau de cristallisation du gypse obtenues au cours de ma thèse.

4.2. Résultats isotopiques

4.2.1. Relation $\delta^{18}O$- δD

Un total de 147 échantillons de gypses issus des sections du Piémont ainsi que 60 du bassin de Caltanissetta ont été analysés au cours de la thèse. Les résultats sont présentés ici par bassin dans l'espace $\delta^{18}O$-δD. Nous avons choisi de montrer dans les graphiques la composition isotopique de l'eau du bassin où précipitent les gypses étudiés pour pouvoir interpréter les données en termes de cycle hydrologique. Pour ce faire nous avons appliqué le facteur de fractionnement lors de la précipitation du gypse à partir de l'eau. Les coefficients utilisés sont ceux de Fontes (1979) : α_{18O}=1,0041±0,0004 et α_D=0,981±0,01 (à 25°C) (Fig. 4.17).

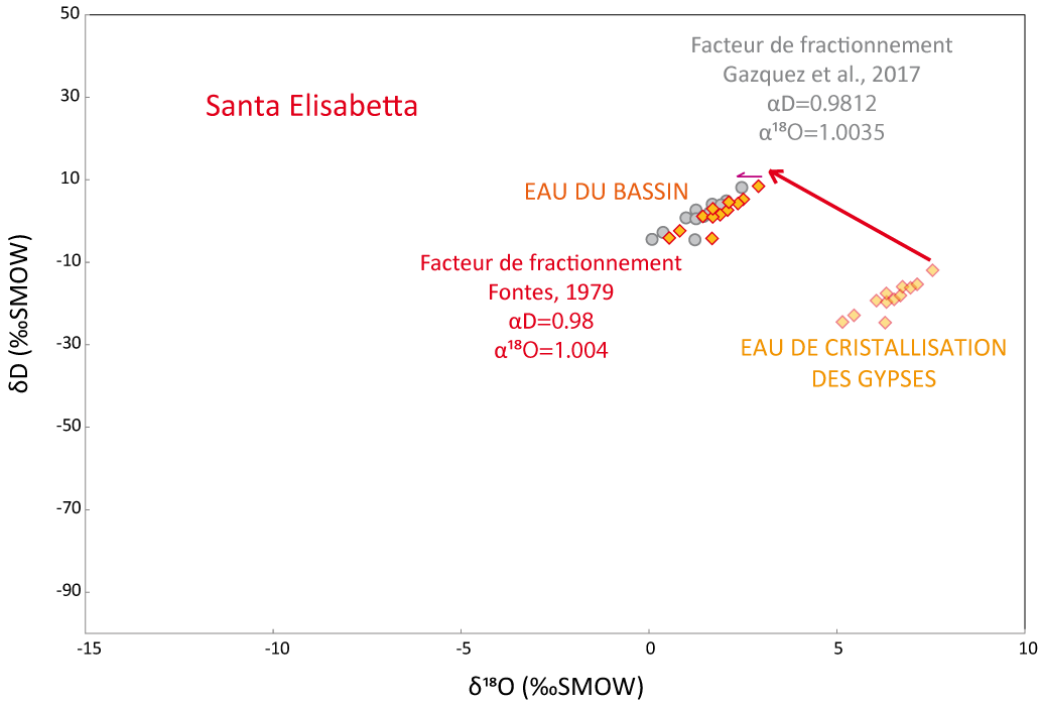


Figure 4.17: Composition isotopique de l'eau du bassin calculé à partir de la composition de l'eau de cristallisation des gypses. Avec la valeur de coefficient de fractionnement issu de Fontes (1979) nous obtenons les compositions pour l'eau du bassin représentées en losange oranges ; avec celui de Gazquez et al (2017) nous obtenons des compositions représentées en cercles gris.

Ces facteurs de fractionnement ont été recalculés récemment par Gazquez et al., (2017) (Gázquez et al., 2017) avec plus de précision, tel que α_{18O}=1.0035 ±0.0002.et α_D=0,9812±0,0007. Ceci revient à retirer 0,59 au $\delta^{18}O$ de l'eau du bassin corrigé via le coefficient de Fontes. Le δD se trouve inchangé. Par soucis de cohérence, nous avons choisi de garder le facteur de Fontes pour pouvoir comparer nos données avec les études antérieures à 2017 (notamment Pierre, 1982 et Evans et al., 2015).

L'ensemble des résultats de composition isotopique des eaux mères du gypse obtenues dans cette thèse sont présentées dans la figure 4.18. Globalement, les eaux mères des gypses étudiés ont une composition isotopique qui varie considérablement : -7,5 < $\delta^{18}O$‰ vs. SMOW < 5,28 et -59,23 < δD‰ vs. SMOW < 25,25. Toutefois, des différences se dégagent considérant les deux sections siciliennes et le bassin du Piémont :

- Dans la section sicilienne de Santa Elisabetta, les valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau mère sont comprises entre -0,61 et 3,10 ‰ vs. SMOW et δD entre -5,39 et 11,08 ‰. Ces points sont rassemblés le long d'une ligne de pente de 5,2, avec un coefficient de corrélation de 0,74.

- Dans la section d'Eraclea Minoa, les valeurs de $\delta^{18}O$ sont comprises entre 2,42 et 5,28 ‰ et les valeurs de δD entre 12,65 et 25,25 ‰. Les résultats décrivent une droite de pente plus faible de 4,2 (avec un coefficient de corrélation de 0,90). Les valeurs pour cette coupe sont enrichies en deutérium et en oxygène 18 par rapport aux gypses de l'unité inférieure du même bassin (section de Santa Elisabetta).

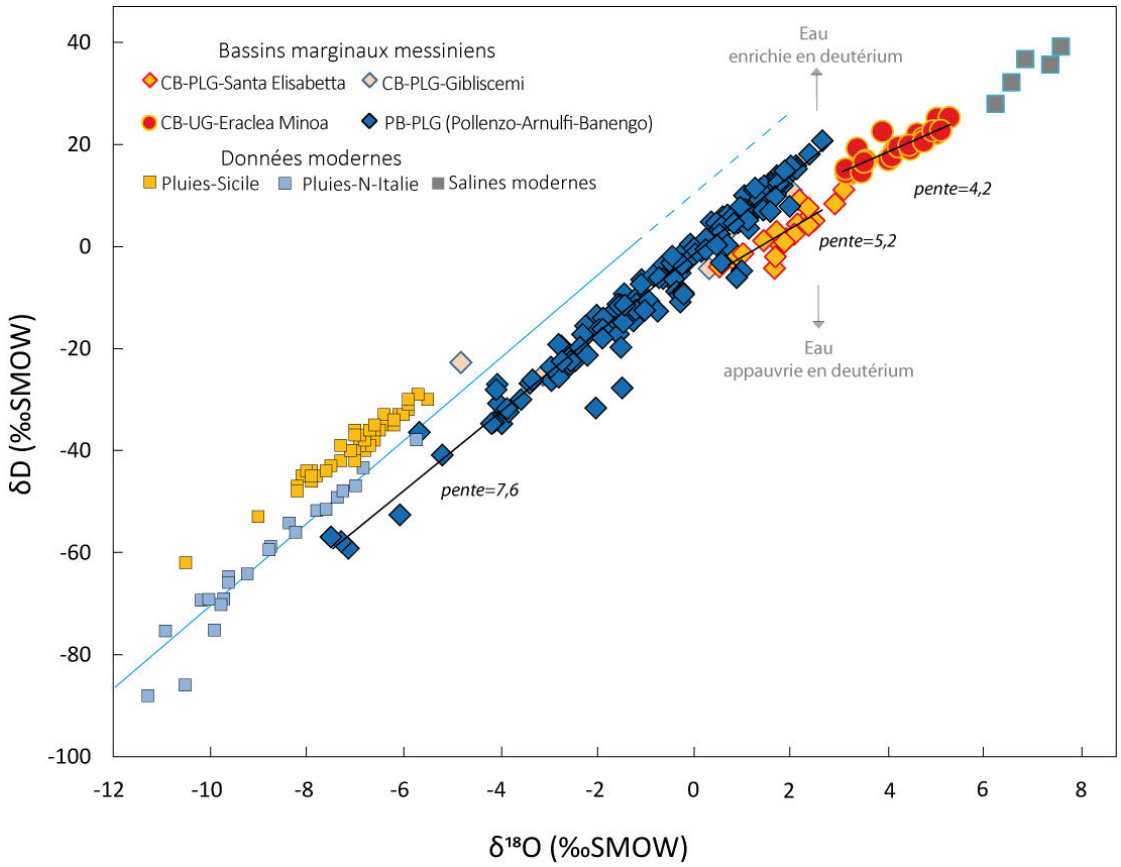


Figure 4.18 : Composition isotopique de l'eau des bassins marginaux d'après la composition isotopique de l'eau d'hydratation des gypses messiniens. Les résultats de la coupe de Santa Elisabetta sont en losange orangé, ceux des gypses supérieurs d'Eraclea Minoa sont des ronds rouges. Les résultats des trois coupes du Piémont sont rassemblés en un set de données, représenté ici en losanges bleus. La droite des eaux météoriques est représentée en bleu clair, $\delta D=10 + 8 \times \delta^{18}O$ (Craig, 1961). La composition isotopique des eaux de pluies en Sicile (Liotta et al., 2013) et au nord de l'Italie sont représentées par des carrés, respectivement oranges et bleus. Les carrés gris représentent la composition isotopique de l'eau de bassins (marais salants) où des gypses ont précipité (Evans et al., 2015).

- Les valeurs isotopiques de l'eau du bassin déduites des trois sections du bassin nord-piémontais forment une droite de pente de 7,6 (avec un coefficient de corrélation de 0,96). Cette pente est plus grande que celles des gypses inférieurs et supérieurs du bassin de Caltanissetta. De plus, les compositions isotopiques du bassin piémontais sont (1) décalées vers de plus faibles $\delta^{18}O$ et δD (jusqu'a -7,5 ‰ et -60‰, respectivement)

que pour le bassin de Caltanissetta (minimum de -0,61 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et de –5,39 ‰ pour le δD), et (2) marquées par un plus faible déficit en deutérium (≈ -2) par rapport au bassin de Caltanissetta (≈ -14, Tabl.4.1).

Section	S.Elisabetta	E.Minoa	Arnulfi	Pollenzo	Banengo
d-excess	-14,22	-13,86	-2,37	-1,65	-1,04

Tableau 4.1 : Valeurs moyennes de d-excess pour chacune des sections étudiées.

Par ailleurs, il est important de souligner la grande gamme de valeurs des compositions isotopiques de l'eau du bassin piémontais allant de valeurs très négatives (proches de la composition isotopique d'eau de pluies, voir Fig.4.18 et 19) à des valeurs enrichies en ^{18}O et D. Dans cette large gamme de valeurs, quelques différences ont été notées entre les trois sections du bassin piémontais (Fig. 4.19). *La section de Banengo* présente des valeurs de $\delta^{18}O$ comprises entre -0,64 et 2,65 ‰ et des valeurs de δD entre 1,19 et 20,68 ‰.

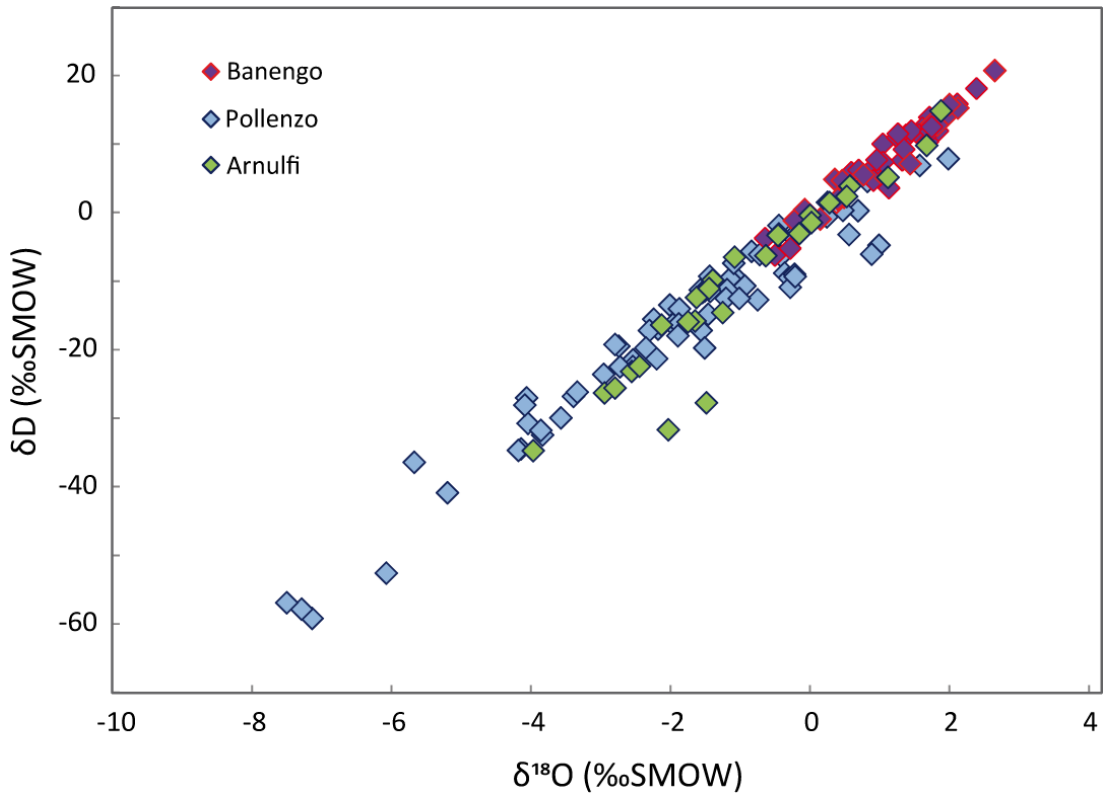


Figure 4.19: Compositions isotopiques de l'eau du bassin Nord-Piémont déduit des compositions isotopiques de l'eau d'hydratation des gypses des sections de Banengo (losanges violets), Arnulfi (losanges verts) et Pollenzo (losanges bleus).

L'eau mère des gypses de la section de Banengo est plus enrichie en ^{18}O et en D que celles des gypses issus d'Arnulfi et Pollenzo. À Pollenzo, la composition isotopique de l'eau mère des gypses peut atteindre des valeurs très négatives (jusqu'à -7,5‰ pour $\delta^{18}O$ et -60‰ pour δD). L'eau mère des gypses issus de la section d'Arnulfi présente des valeurs intermédiaires, avec $-3,97 < \delta^{18}O$‰ vs. SMOW < 1,88 et -34,76 < δD‰ vs. SMOW < 14,79.

Pour résumer, l'eau des deux bassins messiniens considérées se distinguent clairement par :

(1) leur gamme de compositions isotopiques, les eaux mère du bassin de Caltanissetta étant isotopiquement plus lourdes que celles du bassin piémontais, et
(2) par leur déficit en deutérium, l'eau du bassin de Caltanissetta étant caractérisée par un déficit en deutérium plus important que le bassin piémontais.

4.2.2. Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau des bassins marginaux messiniens

L'évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du bassin peut nous informer sur les variations temporelles que le bassin a pu connaître au cours du dépôt des gypses.

4.2.2.1. Le bassin de Caltanissetta

Les valeurs de compositions isotopiques de l'eau du bassin pour la section de Santa Elisabetta (gypses inferieurs, PLG) montrent deux tendances (Fig. 4.20). Le bas de la section montre une diminution (jusqu'au sommet du deuxième cycle) des valeurs de $\delta^{18}O$ et de δD de l'eau du bassin, avec cependant des excursions positives. Au passage entre le deuxième et le troisième

cycle le $\delta^{18}O$ et δD augmentent de façon abrupte et restent autour de 2,5 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et entre 4-6 ‰ pour δD jusqu'au cycle 8.

L'évolution stratigraphique de la section de Gibliscemi ne sera pas présentée car peu d'échantillons ont été analysés.

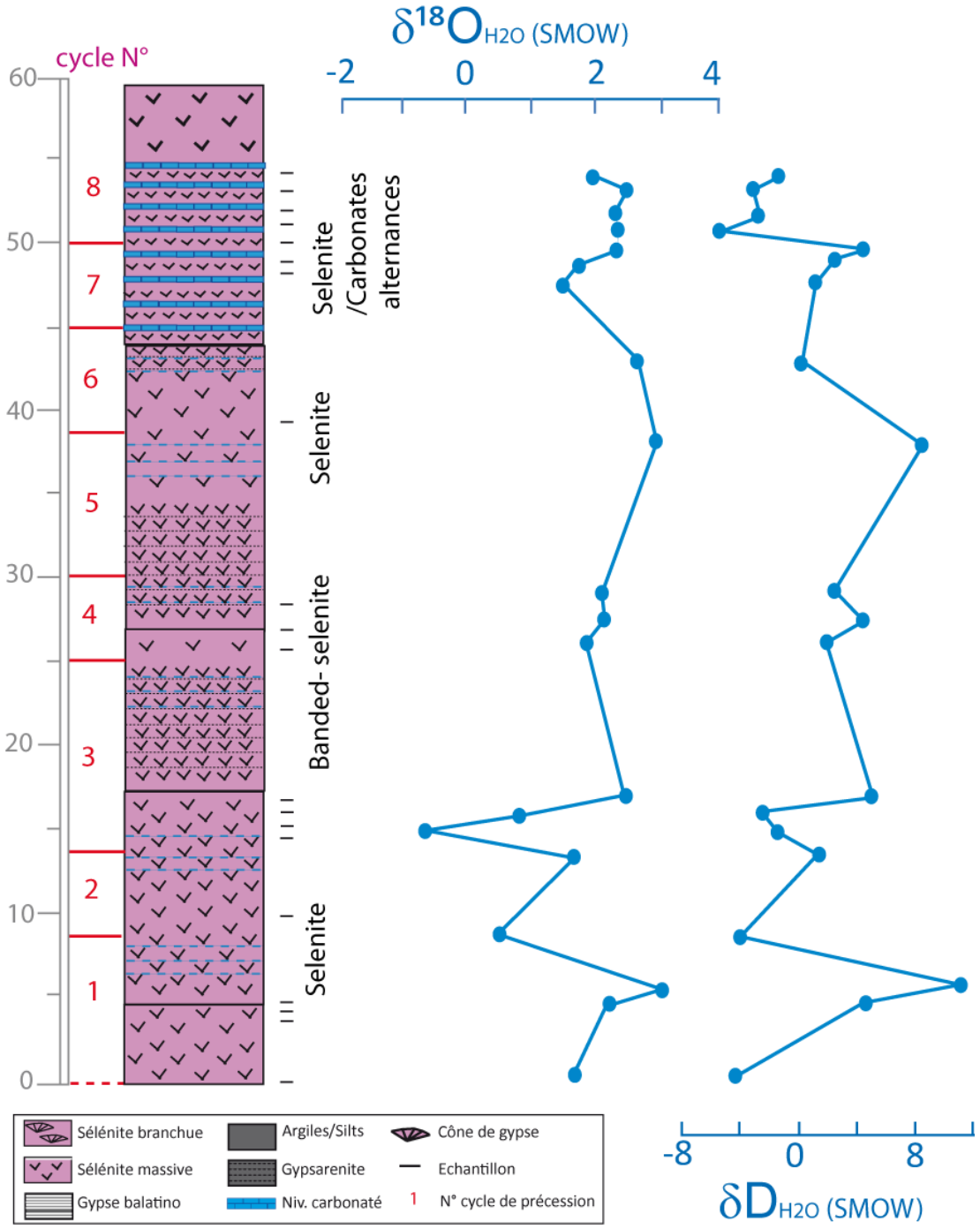


Figure 4.20: Evolution de la composition isotopique de l'eau du bassin d'après l'eau de cristallisation des gypses de la section de Santa Elisabetta.

Les gypses de l'unité supérieure (UG) de la section d'Eraclea Minoa (Fig. 4.21) montrent un enrichissement progressif en ^{18}O et en D de l'eau mère des gypses. L'eau du bassin en bas de coupe constituée de gypses balatino est relativement plus légère que l'eau du bassin au moment du dépôt des sélénites. Les échantillons 19 et 20 constitués d'une première partie de gypses fin (balatino, points roses-Fig.4.21), surmonté de gypses sélénite (points verts, Fig.4.21) montrent bien cette différence isotopique. Cette observation a été faite par Pierre (1982) sur d'autres cycles de cette même section.

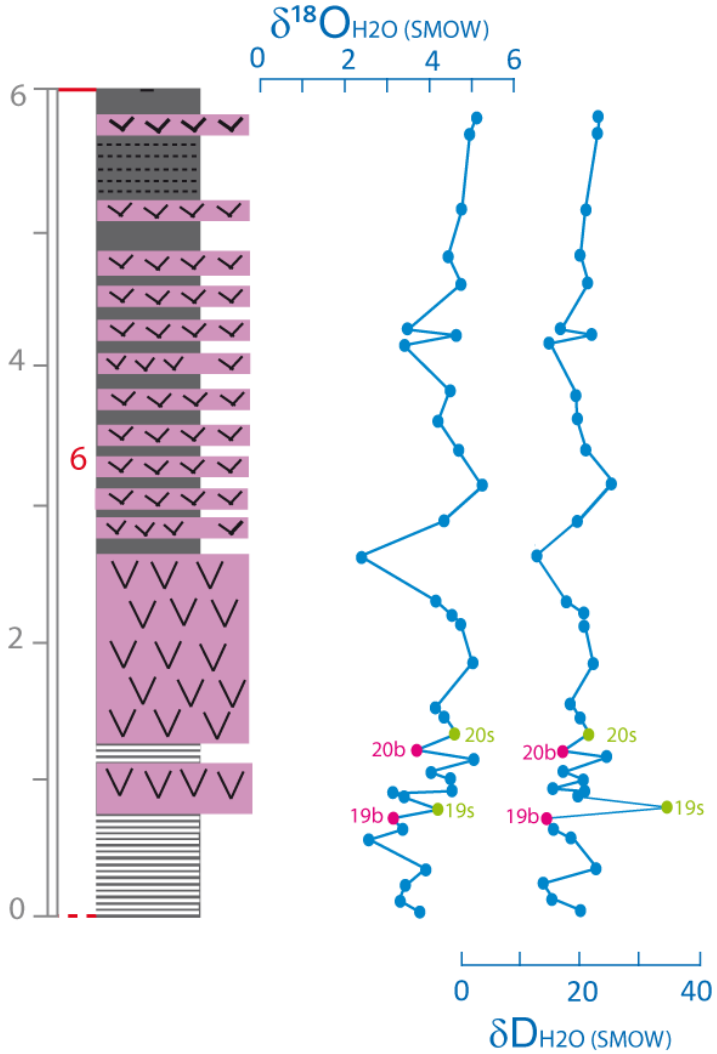


Figure 4.21 : Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du bassin d'après l'eau de cristallisation des gypses de la section d'Eraclea Minoa. s=gypse sélénite, b=gypse balatino.

4.2.2.2. Le bassin du Piémont (PLG)

L'échantillonnage haute-résolution que nous avons effectué dans la coupe de Banengo nous permet de visualiser des cycles très rapides de variations dans la composition isotopique de l'eau du bassin au cours du dépôt du cycles lithologique 1, ainsi qu'un enrichissement progressif de l'eau en ^{18}O et D dans le cycle lithologique 2 (Fig.4.22).

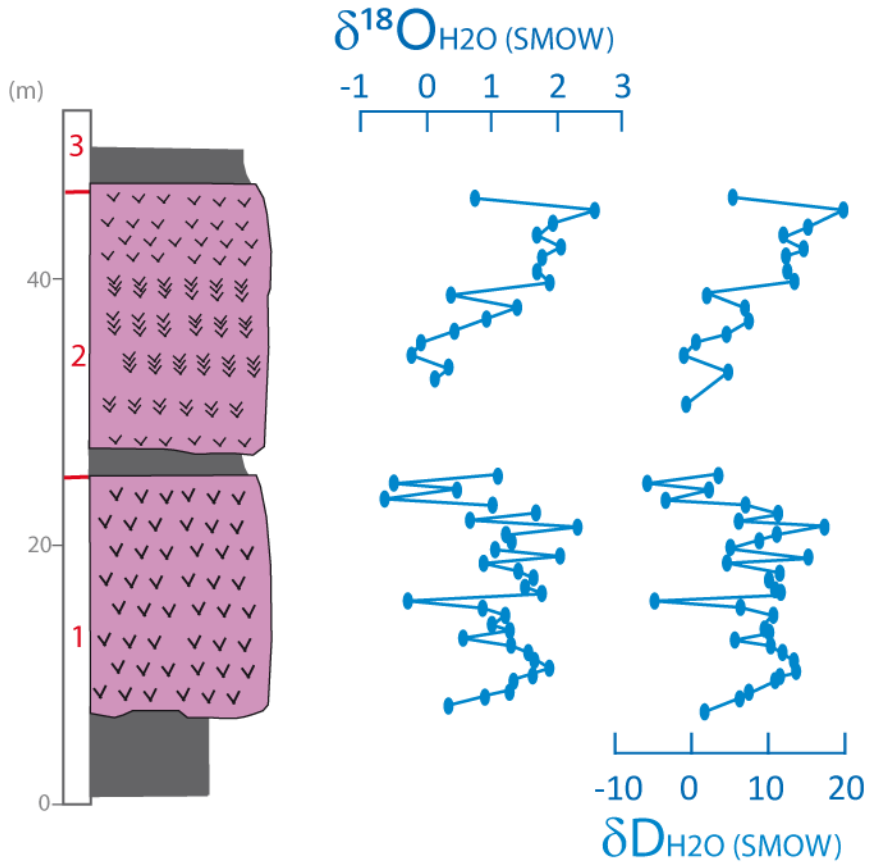


Figure 4.22 : Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du bassin d'après l'eau de cristallisation des gypses de la section de Banengo.

Les cycles 4 et 5 de la section de Pollenzo montrent une grande variabilité de la composition isotopique de l'eau (Fig.4.23). Le cycle 5 montre globalement une diminution des teneurs en ^{18}O

et D. À partir du sixième cycle, les données montrent un enrichissement en ^{18}O et D au cours du temps.

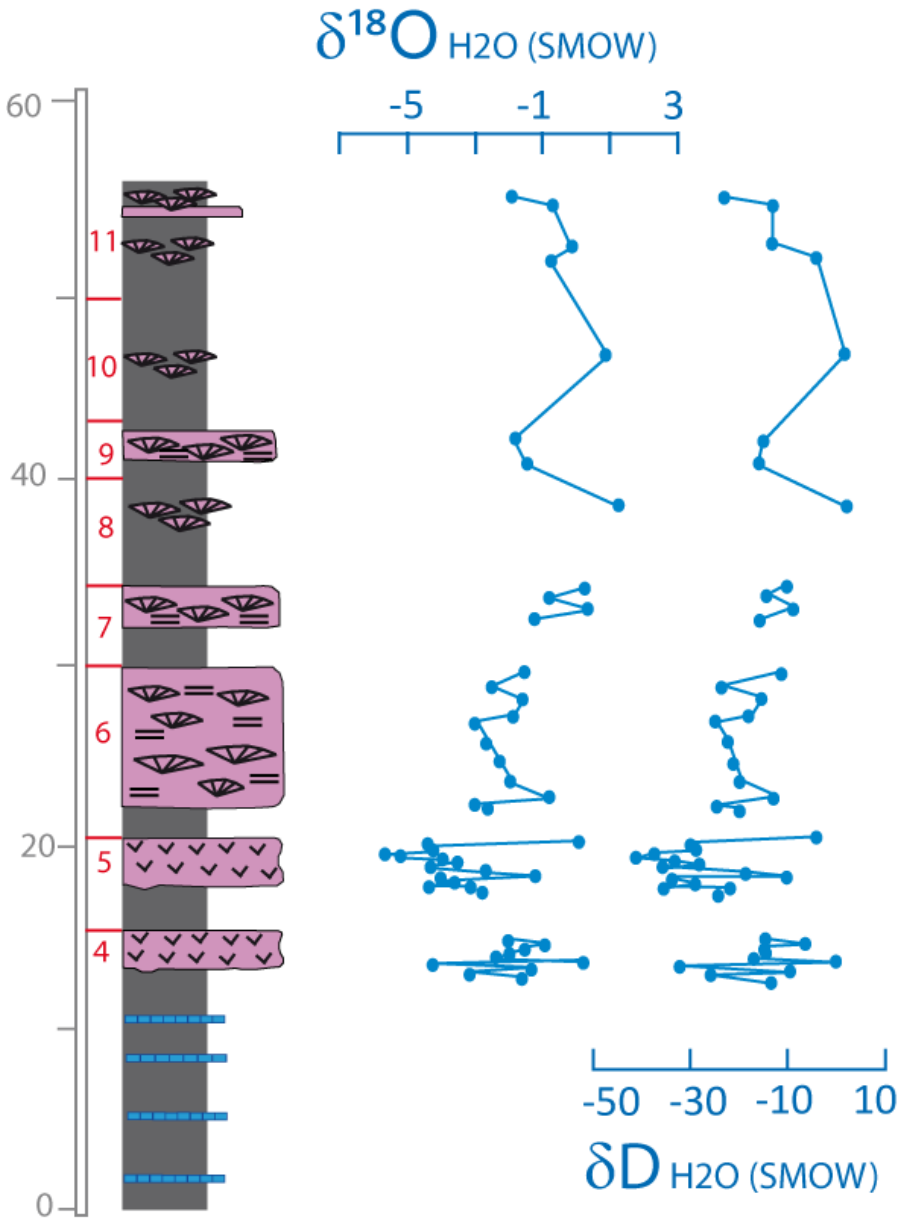


Figure 4.23 : Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du bassin d'après l'eau de cristallisation des gypses de la section de Pollenzo.

La section d'Arnulfi, les teneurs en ^{18}O et D diminuent légèrement des cycles 3 à 6 (Fig.4.24). Les valeurs de $\delta^{18}O$ de l'eau restent négatives tout au long du dépôt des gypses.

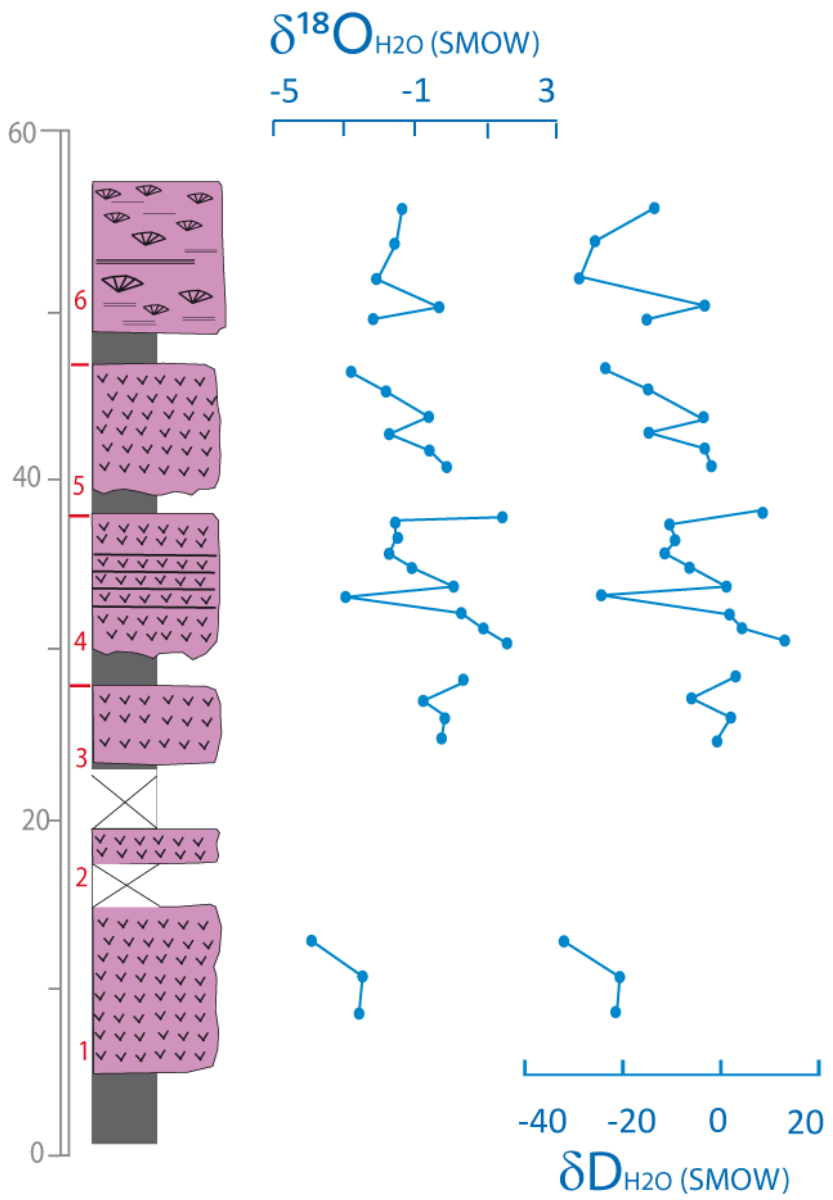


Figure 4.24 : Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du bassin d'après l'eau de cristallisation des gypses de la section d'Arnulfi.

4.3. Interprétations préliminaires

4.3.1. Relation $\delta^{18}O$- δD

La première étape de l'interprétation est aussi la plus logique : il s'agit de comparer la composition isotopique des eaux mère des gypses messiniens avec celle des gypses précipitant

à partir de l'eau de mer actuelle. Dans cet exercice, les gypses formés dans les salines fournissent un bon référentiel marin actuel. L'analyse des compositions isotopiques d'eau de cristallisation de gypses précipitant dans des salines ont été mesurées par (Longinelli, 1979 ; Pierre, 1982 et Evans et al., 2015). Les mesures de $\delta^{18}O$ obtenues sont comprises entre 6 et 8 ‰ et entre +20 et +40‰ pour δD (Figure 4.18). Une première observation intéressante est qu'aucune des compositions des eaux mère des gypses messiniens décrites précédemment ne tombe dans cette gamme (fig. 4.18). En effet, la plupart des compositions isotopiques de l'eau des bassins marginaux messiniens mesurées au cours de ma thèse sont considérablement plus appauvries en isotopes lourds par rapport à celles des salines dans lesquelles précipitent les gypses. Il se pose donc la question fondamentale de l'origine de cet appauvrissement en ^{18}O et D.

La première hypothèse que j'ai testée est celle d'une recristallisation tardive du gypse suite à des phénomènes de dissolution/précipitation à l'affleurement sous l'action des pluies. Les gypses espagnols des bassins de Lorca et de Abanilla, étudiés par Pierre et Fontes (1979) et Pierre (1982), ont notamment été interprétés comme étant déposés dans des bassins très peu profonds et ayant subi une forte diagenèse (présence de structures nodulaires, recristallisations nodulaires). L'hypothèse de diagenèse post-formation des gypses est notamment avancée par Pierre (1982) pour expliquer leur composition appauvrie en ^{18}O et D (Fig.4.27). La diagénèse tardive des gypses aurait une implication très importante pour mon travail, car dans ce cas le signal isotopique des gypses ne représenterait pas la composition isotopique de l'eau du bassin marginal, mais celle des pluies : les gypses seraient donc inutilisables comme indicateurs des processus paléo-hydrologiques dans le bassin marginal.

Pour tester cette hypothèse, j'au étudié des lames minces (au MNHN, avec l'aide de M. V. Rommevaux et M. J.M. Rouchy) sur quelques échantillons messiniens (7 échantillons) de Sicile et du Piémont. Les figures 4.25 et 4.26 illustrent bien les principales caractéristiques de microfaciès des gypses observés.

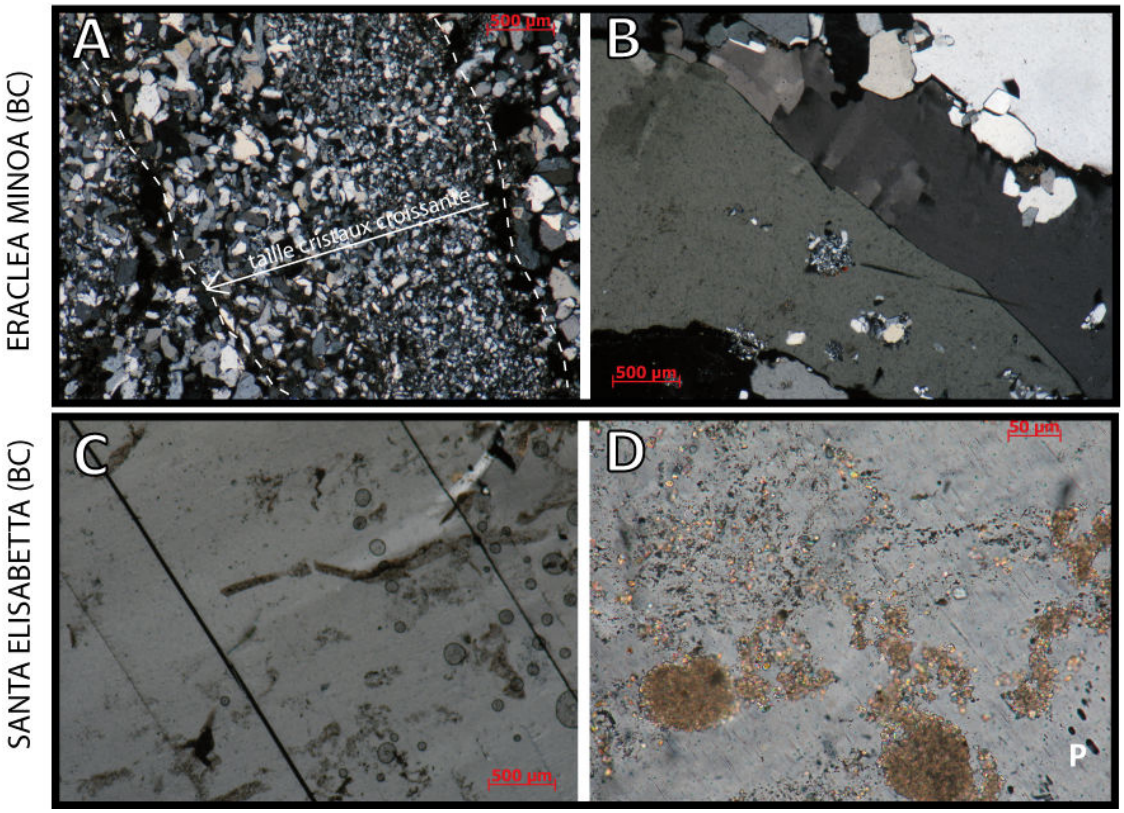


Figure 4.25 : Photographies de lames minces de gypses observées au microscope optique, à partir des échantillons du bassin de Caltanissetta (A-C : en LPA, D : en LPNA). P : peloïdes.

En particulier, les lames minces de gypses de Caltanissetta et du Piémont ne montrent pas de recristallisations de cristaux de gypses secondaires. Voici les principales caractéristiques pour chacune des sections :

Les lames minces d'EM, (Fig.4.25, A) mettent bien en évidence le faciès de type balatino, avec la superposition de séquences dans lesquelles nous pouvons observer l'augmentation relativement progressive des cristaux. EM et SE présentent des faciès de gypses sélénites (Fig.4.25, B-C). L'échantillon de Santa Elisabetta est riche en cristaux de carbonates (Fig.4.25, D), avec parfois des traces de péloïdes ou des filaments (Fig.4.25, C et D).

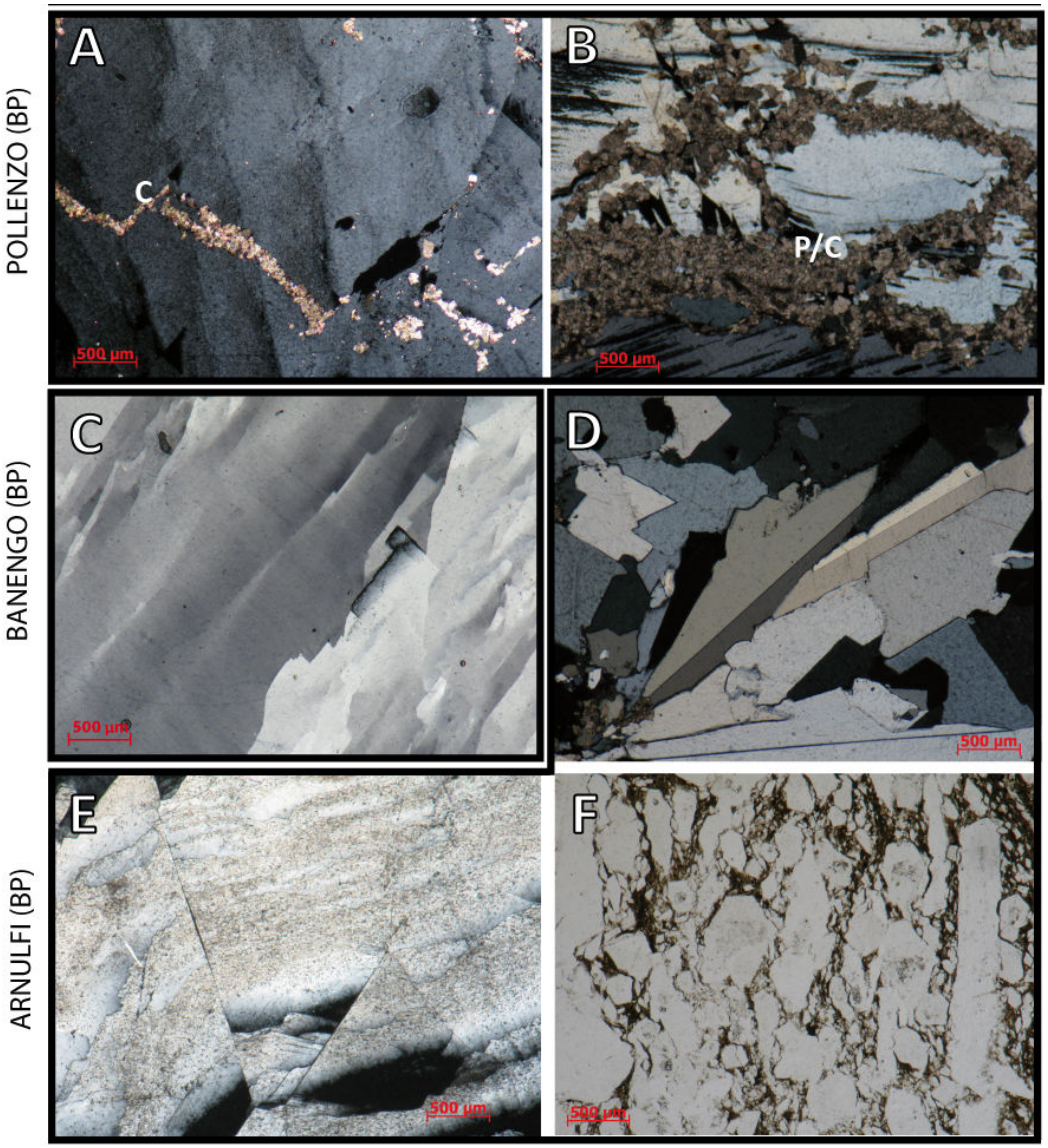


Figure 4.26 : Photographies de lames minces de gypses observées au microscope optique, à partir des échantillons du Bassin du Piémont (A-E : en LPA, F : en LPNA). C : carbonates, P : péloïdes.

Banengo est caractérisé par des plages de gypses très limpides (Fig.4.26, C). Les sections de Pollenzo et Arnulfi présentent un autre aspect. La section de Pollenzo montre des grandes plages de gypses contenant dans le long des plans de clivage des cristaux secondaires de carbonates (Fig.4.26, A et B). Les lames minces d'Arnulfi présentent des évidences de déformation et de transport attestés par la forme anguleuse des cristaux de gypse (Fig.4.26, D et E) et leur orientation préférentielle (parallèle à la stratigraphie, Fig. 4.26, F). Ceci atteste du caractère plus détritique de cette section par rapport à Pollenzo.

Pour résumer, l'observation microscopique des gypses du Piémont et de Caltanissetta n'indique pas de phase de recristallisation à l'origine de cristaux de gypses diagénétiques. Nous pouvons donc considérer comme Natalicchio et al., (2014) et Evans et al., (2015) que le signal isotopique mesuré est primaire. Par conséquent, la composition isotopiquement « légère » des eaux mère des gypses messiniens, primaire, laisse supposer un apport variable, et parfois important, d'eau continentale dans ces bassins marginaux.

Précédemment, l'eau de cristallisation de dépôts de gypses a été étudiée par Fontes et Pierre (1978) et Pierre (1982). Fontes et Pierre (1978) ont étudié des échantillons issus d'affleurements (Sicile, Espagne) ainsi que de carottes marines (DSDP). La figure suivante (Fig.4.27) compile les études isotopiques faites sur l'eau de cristallisation de gypse messiniens. Dans ces études, les isotopes de l'eau montrent globalement le mélange entre un pôle eau douce (très appauvrie en isotopes lourds) et un pôle composé d'eau marine évaporée (enrichi en isotopes lourds).

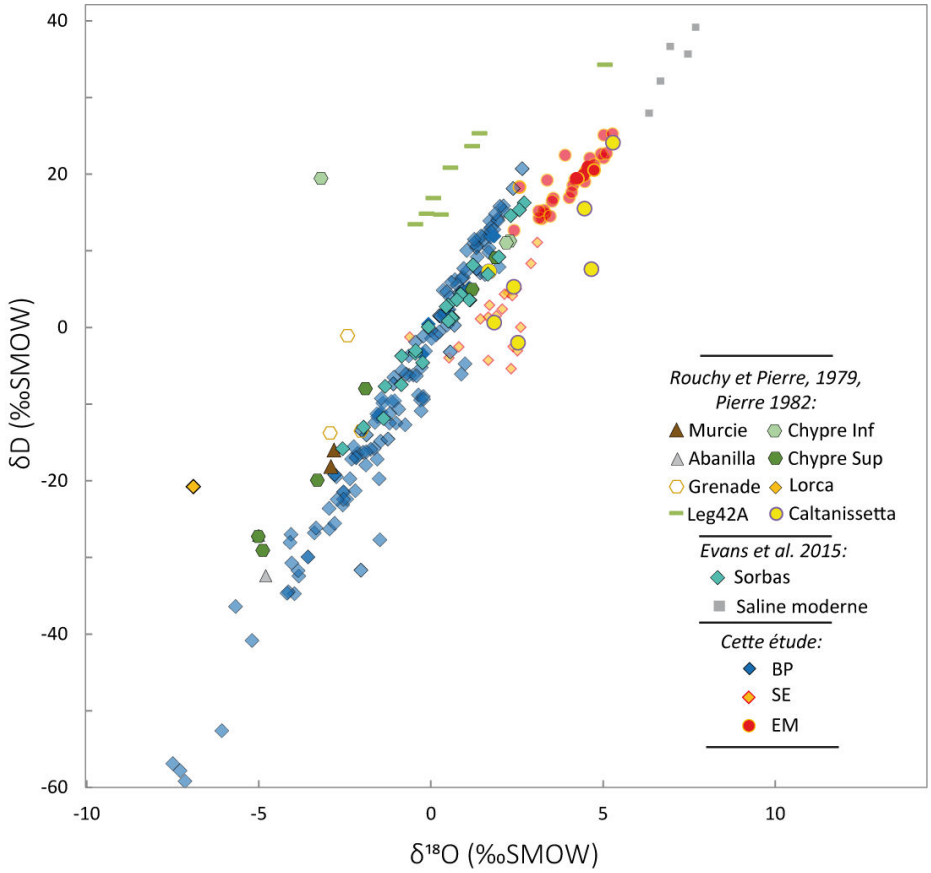


Figure 4.27 : Compilation de données isotopiques de l'eau mère de gypses messiniens issus de la littérature. Les données sont issues de Pierre et Fontes (1979), Pierre (1982), Evans et al., 2015.

Récemment, Natalicchio et al. (2014) et Evans et al. (2015), ont déduit la salinité des bassins marginaux messiniens en utilisant les inclusions fluides primaires de gypses. Ils ont pu confirmer ces observations isotopiques de façon indépendante. Les salinités déduites par ces auteurs sont extrêmement faibles (moyenne de 16 g/kg dans le bassin du Piémont ; Natalicchio et al. (2014) et de 36 psu en moyenne à Sorbas ; Evans et al. (2014)), c'est-à-dire égales ou inférieures à la salinité de l'océan.

Mes résultats, qui montrent une large gamme de valeurs de $\delta^{18}O$ et δD qui incluent les gammes de valeurs isotopiques de Evans et al. (2015) et Pierre et Fontes (1979) (figure 4.27), confirment que les eaux des bassins marginaux de Méditerranée au moment de la précipitation du gypse étaient constituées d'un mélange en proportions variable d'eaux marine évaporée et d'eaux continentales. Certes nous n'avons pas estimé la salinité de l'eau mère des gypses dans les bassins marginaux de façon indépendante (par exemple en étudiant les inclusions fluides). Cependant, la forte relation existante entre la salinité et la composition isotopique de l'eau (figure 4.10) implique que dans les bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont aussi, la salinité des masses d'eau était par moments faible, et plus particulièrement dans le bassin du Piémont où l'eau mer du gypse était particulièrement appauvrie en ^{18}O et D (Figure 4.18).

Il se pose donc le problème des conditions qui produisent la saturation en gypse (Ca^{2+} et SO_4^{2}) dans l'eau du bassin marginal. En effet, les valeurs de $\delta^{18}O$ et δD des eaux mère des gypses sont souvent plus faibles que la composition isotopique de l'eau de mer. Ceci laisse penser que la salinité du BP est inférieure à celle de l'eau de mer, et que la salinité a plusieurs moments pendant la formation des gypses de Caltanissetta est proche de celle de l'eau de mer, i.e. beaucoup plus faible que la saumure d'origine marine à partir de laquelle le gypse se forme par évaporation dans un système fermé (≈ 130 psu). Mais comment atteindre la saturation en $CaSO_4$, $2H_2O$ si la salinité du bassin marginal est inférieure à celle de l'océan ? Trois processus pourraient permettre de réaliser cela : 1) la dissolution de gypses anciens affleurant dans les

bassins versant (p.e. les gypses triasiques), 2) le recyclage de gypse messiniens pendant la Crise de Salinité et enfin 3) des apports de calcium et /ou de sulfates par les rivières entrant dans le bassin marginal.

La première hypothèse est vérifiable via les signatures isotopiques des sulfates de gypses, car la composition isotopique de l'ion sulfate a varié au cours du passé géologique de la Terre (voir chapitre 5). Nous verrons dans le chapitre 4 comment nos données excluent un processus de recyclage de gypses anciens (par exemple triasiques) dans les bassins messiniens. Le recyclage de gypses messiniens (**seconde hypothèse**) impliquerait que les premières couches de gypses formées au début de la crise de salinité soient exposées sur le continent pour subir une dissolution, et ceci dans plusieurs bassins de la région méditerranéenne. Également, ce processus devrait être très efficace au Piémont, où les couches de gypse « à faible salinité » sont très épaisses. J'estime cette hypothèse difficilement vérifiable et peu probable. **La troisième hypothèse** me semble la plus vraisemblable. En effet, les rivières européennes sont particulièrement riches en calcium dissout du fait de l'abondance de roches carbonatées à l'affleurement sur le pourtour septentrional de la Méditerranée (Gaillardet et al., 1999). De plus, les évaporites messiniennes sont précédées de dépôts calcaires (voir les formations de Calcare di Base en Sicile ou les marnes calcaires de Sant'Agata Fossili Marls, chapitre 2). Cette hypothèse doit cependant être vérifiée, notamment avec des modèles géochimiques, pour estimer la composition chimique des rivières nécessaire pour saturer le bassin marginal en gypse tout en gardant sa salinité faible.

Une seconde observation isotopique nous semble particulièrement pertinente pour comprendre le cycle hydrologique qui a régi la formation des gypses dans les bassins de Caltanissetta et du Piémont : pour une valeur de $\delta^{18}O$ donnée, l'eau du bassin piémontais est caractérisée par un enrichissement en deutérium relativement à l'eau du bassin de Caltanissetta (Fig.4.18). Connaissant la relation qui existe entre la composition isotopique du flux évaporatif et celle du bassin (figure 4.8), ces différences observées entre l'eau du BP et le BC pourraient nous permettre potentiellement de reconstituer la composition du flux évaporatif et les

conditions d'évaporation (l'humidité par exemple). Comme nous l'avons vu précédemment, un fort déficit en deutérium de l'eau du bassin est la conséquence de la formation de vapeur avec un fort d-excess, et vice-versa. En effet, le contraste en contenu en deutérium des eaux des bassins de Caltanissetta et du Piémont est en accord avec la différence en d-excess des pluies modernes sur ces deux zones géographiques (voir section 4.1.2). Du fait du très fort contrôle exercé par l'humidité relative de l'atmosphère sur le d-excess du flux évaporatif (figure 4.7), nous pouvons donc avancer l'hypothèse qu'il existait au Messinien une différence d'humidité entre le nord de l'Italie (plus humide) et la Sicile (plus aride). Un modèle du cycle hydrologique dans un bassin marginal a été mis en place pour nous permettre d'estimer les conditions d'évaporation compatibles avec les valeurs trouvées de composition isotopique de l'eau du bassin. Cette approche sera exposée dans le chapitre 6.

4.3.2. Évolution stratigraphique de $\delta^{18}O$ et δD

4.3.2.1. Le bassin de Caltanissetta

La section de Santa Elisabetta montre deux ensembles isotopiques. Le bas de la section (du premier cycle au sommet du deuxième cycle lithologique) est caractérisé par une diminution de la composition isotopique de l'eau. Deux hypothèses sont possibles pour expliquer cette tendance : soit (1) les apports d'eau douce continentale augmentent avec le temps, ou bien (2), les connections entre le bassin marginal et la Méditerranée diminuent en efficacité dans une conformation du cycle hydrologique où les apports riverains sont plus importants que l'évaporation (bassin de dilution ; voir chapitre 6). Un mécanisme plausible pour diminuer l'efficacité de la connexion entre bassin marginal et Méditerranée au début de la Crise de Salinité serait une baisse du niveau marin qui diminuerait la profondeur d'eau au niveau du seuil, rendant les échanges hydrologiques plus difficiles. Cette hypothèse est plausible car une baisse de niveau marin d'environ 200 m par rapport au niveau global a été supposée pendant le dépôt du PLG dans les bassins marginaux (Roveri et al., 2014). À partir du troisième cycle, $\delta^{18}O$ et δD ne varie que très peu. En comparaison, les cycles successifs au 2, dont la composition

isotopique plus enrichie en ^{18}O et D (respectivement 2‰ et 4-8‰ vs.SMOW) ne varie que très peu, indique soit une diminution des apports riverains, soit un rétablissement des échanges avec la Méditerranée.

L'enrichissement en ^{18}O et D des gypses d'Eraclea Minoa laisse penser que le BC est un bassin marginal d'évaporation, dans lequel les pertes par évaporation sont plus importantes que les apports riverains (voir chapitre 6). Dans ce contexte, l'enrichissement progressif en ^{18}O et D observé dans la section d'E. Minoa au cours du dépôt des gypses du cycle 6 témoigne soit d'une diminution dans le temps des apports riverains, soit d'une réduction de l'efficacité des échanges hydrologiques entre le bassin marginal et la Méditerranée.

4.3.2.2. Le bassin du Piémont

Les sections de Pollenzo et Arnulfi montrent des valeurs plus appauvries en isotopes lourds ^{18}O et D que Banengo, d'influence plus marine. Ceci est en accord avec l'interprétation paléogéographique de ces trois sous-bassins données par Dela Pierre et al. (2011 ; 2014). Ces auteurs reconstituent la position relative de chacune de ces coupes au sein du bassin du Piémont (Figure 4.28). Les dépôts de la section de Banengo se sont formés en milieu plus distal par rapport aux apports d'eau douce (et donc plus en proximité de l'océan) que Pollenzo et Arnulfi, dont le contenu fossilifère - présence de fossiles de vertébrés, mollusques d'eau douce - indique des conditions d'eau saumâtre.

Les sections observées séparément reflètent une évolution du bassin piémontais propre au nord (Banengo) et au sud (Arnulfi et Pollenzo). À Banengo, le second cycle montre des valeurs de $\delta^{18}O$ et δD croissantes, indiquant une diminution des apports riverains. La section de Pollenzo montre un enrichissement progressif en ^{18}O et D qui pourrait être dû à une diminution des apports riverains et/ou à une connection avec la Méditerranée (source d'isotopes lourds) plus efficace. À Arnulfi, cette tendance est visible surtout des cycles 4 à 5. La composition de l'eau du bassin piémontais très appauvrie en isotopes lourds indique une très forte influence des eaux

continentales. Cependant, il semblerait que cet appauvrissement ne soit pas le même pour les trois sections du BP (Fig.4.28). Les sections de Pollenzo et Arnulfi montrant des compositions plus appauvries en ^{18}O et D, il semblerait que les gypses du sud du BP se déposent en partie plus proximale par rapport aux gypses de Banengo. Ces différentes positions déduites de la composition isotopique de l'eau mère des gypses sont représentées schématiquement dans la figure 4.28.

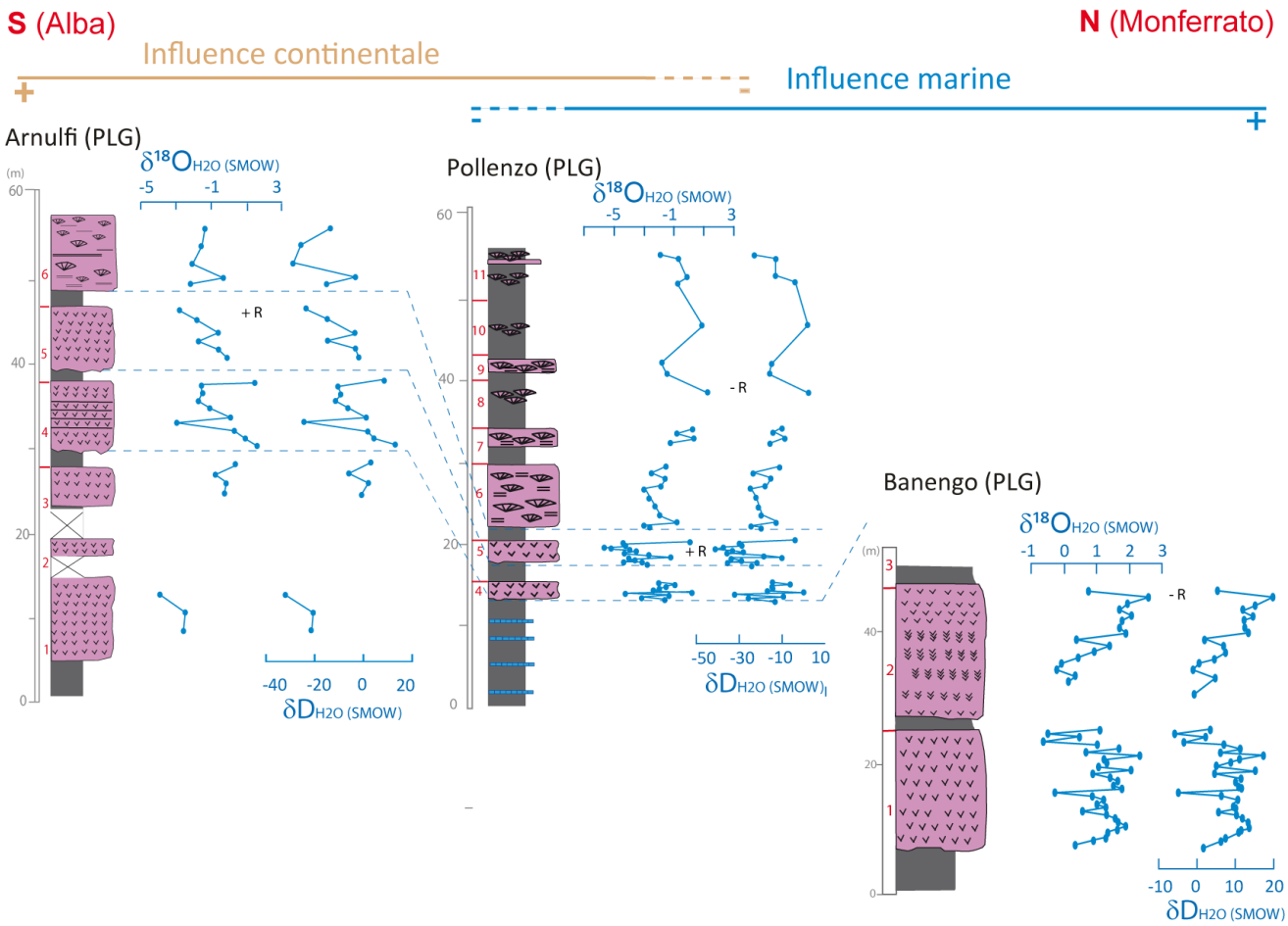


Figure 4.28 : Évolution stratigraphique de la composition isotopique de l'eau du BP et de l'influence continentale au cours du dépôt des PLG.

4.4. Conclusions préliminaires sur les isotopes de l'eau de cristallisation du gypse

Voici les principaux points qui ressortent de l'étude des données isotopiques de l'eau-mère des gypses des différentes sections étudiés dans cette thèse :

(1) Les gypses messiniens révèlent des compositions isotopiques très variables indiquant une large gamme de salinités des bassins marginaux. Un certain nombre de gypses, notamment du bassin piémontais, indiquent que la salinité était parfois plus faible que celle de l'eau de mer.

(2) La contribution des apports riverains dans le bilan hydrologique du bassin piémontais était plus importante que celle du bassin sicilien. Au sein du bassin piémontais, Arnulfi et Pollenzo recevaient plus d'apports d'eau douce que Banengo, temoignant de leur position respective par rapport à la source Méditerranéenne d'eau de mer.

(3) Si notre interprétation du d-excess des bassins est correcte, lors du dépôt des gypses PLG, l'humidité atmosphérique sur le bassin sicilien était probablement plus faible que celle sur le bassin Piémontais.

Deux questions ouvertes découlent de ces points :

***(A) La question de la salinité des bassins marginaux*.** Dans la mesure où nous n'avons pas d'indicateur indépendant de la paléosalinité (par exemple à travers l'étude des inclusions fluides), les données de composition isotopique de l'eau doivent être exploitées au maximum afin d'en tirer des informations quantitatives sur la paléosalinité.

***(B) La question des conditions d'évaporation*.** L'hypothèse du lien entre le déficit en deutérium des eaux-mère du gypse et le gradient d'humidité N-S dans la péninsule italienne au Messinien doit notamment être soumise à une validation quantitative.

Afin d’apporter des réponses à ces questions, j’ai simulé le cycle hydrologique et la composition isotopique d’un bassin marginal idéalisé ; ce travail sera présenté dans le chapitre 6, après l’étude des isotopes de l’ion sulfate des gypses (chapitre 5).

Chapitre 5 : Les isotopes de l'ion sulfate des gypses messiniens

CHAPITRE 5 : LES ISOTOPES DE L'ION SULFATE DES GYPSES MESSINIENS

Les isotopes du soufre et de l'oxygène de l'ion sulfate sont de bons indicateurs de l'origine de l'ion sulfate dissout. Ils peuvent donc être utilisés pour étudier l'origine des dépôts des minéraux sulfatés comme le gypse. En précipitant, le gypse piège le SO_4^{2-} dissout dans le fluide de précipitation. Dans le cas des évaporites marines, l'origine principale du sulfate est le sulfate dissout dans l'eau de mer. Cependant, les compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène de l'ion sulfate océanique ont varié au cours des temps géologiques (Claypool et al., 1980; Paytan et al., 1998). Ces variations doivent être connues. De plus, avant l'incorporation dans le réseau cristallin du gypse, l'ion sulfate peut subir des transformations biogéochimiques (cycles redox) et des mélanges avec du sulfate apporté par le ruissellement continental dont l'origine inclut la dissolution d'anciens dépôts de gypse. Ces processus, dont on parlera en détail dans la suite de ce chapitre, modifient la composition isotopique de l'ion sulfate, rendant l'interprétation de son origine plus complexe.

5.1. Le cycle du Soufre

Dans cette section je vais introduire le cycle géologique du soufre dont les processus contrôlent la concentration de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) océanique ainsi que la composition isotopique du soufre et de l'oxygène du SO_4^{2} (respectivement $\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$) au cours des temps géologiques. Dans un premier temps (section 5.1.1) je vais introduire le cycle du soufre dans l'océan global ; dans un second temps (section 5.1.2) je présenterai le cycle du soufre dans les bassins évaporitiques marginaux en présentant plus en détail les processus mis en jeu.

5.1.1. Le cycle géologique du soufre dans l'océan

La figure 5.1 montre le cycle géologique du soufre simplifié d'après Holser and Kaplan (1966). Les réservoirs principaux sont : (1) l'océan, qui contient 1.3. 10^{15} tonnes de soufre sous forme d'ion SO_4^{2-} dissout ; (2) les roches sédimentaires telles que les argiles, qui contiennent environ

$2.7.10^{15}$ tonnes de soufre sous forme de minéraux soufrés (p.e. la pyrite) ; et (3) les roches évaporitiques qui contiennent environ 5.10^{15} tonnes de soufre sous forme de minéraux sulfatés (p.e. le gypse et l'anhydrite).

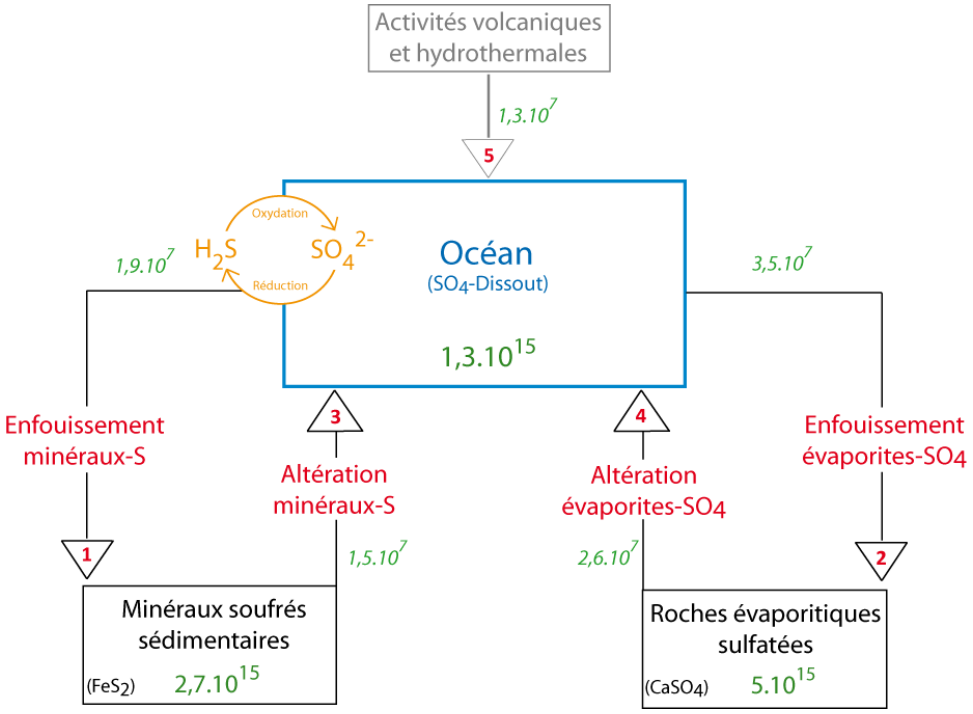


Figure 5.1 : Cycle géologique du soufre (simplifié d'après Holser et Kaplan, 1966). La taille des réservoirs de soufre est indiquée en tonnes, les flux de soufre sont indiqués en tonnes par an. Les numéros associés aux différents flux de soufre font référence à la description dans le texte.

La concentration du SO_4^{2-} de l'océan dépend de la grandeur des flux géochimiques du soufre qui soustraient du SO_4^{2-} de l'océan (puits de SO_4^{2-}) et de ceux qui apportent du SO_4^{2-} à l'océan (sources de SO_4^{2-}). Les puits de SO_4^{2-} sont : (1) l'enfouissement des minéraux soufrés (par exemple la pyrite, FeS_2) dans les sédiments marins, qui soustrait $1,9.10^7$ tonnes de soufre par an et (2) l'enfouissement de roches évaporitiques, qui soustrait $3,5.10^7$ tonnes S/an (Holser et Kaplan, 1966). Les sources de SO_4^{2-} sont : (3) l'altération continentale des roches contenant des minéraux soufrés, qui ajoute $1,5.10^7$ tonnes S/an ; (4) l'altération continentale de roches évaporitiques sulfatées, qui ajoute $2,6.10^7$ tonnes S/an, et (5) le volcanisme, qui ajoute $1,3.10^7$ tonnes S/an. À noter que le puits de S par enfouissement de pyrite est la différence entre le taux de sulfato-réduction bactérienne, qui transforme le SO_4 dissout en H_2S dissout, et le taux de re-

oxydation de l'H_2S, qui convertit une partie du H_2S formé par sulfato-réduction en SO_4. Nous verrons dans la suite (section 1.1.2) que cette précision est importante pour comprendre le fonctionnement des isotopes de l'oxygène le l'ion sulfate dissout ($\delta^{18}O_{SO4}$).

Actuellement, la concentration de SO_4^{2-} dans l'océan est égale à 28.9 mM litre^{-1}. À l'échelle des temps géologiques elle a varié de façon significative (Fig. 5.2, Hardie, 1996 ; Horita et al., 2002). Cette évolution a été reconstituée à partir de la chimie d'inclusions fluides et avec des modèles numériques du cycle du soufre (Hardie, 1996; Horita et al., 2002). La figure 5.2 présente en rouge la courbe de la meilleure estimation de la concentration des sulfates depuis 600 millions d'années déduite de la composition chimique des inclusions fluides dans la halite (Horita et al., 2002). Ces données suggèrent deux super-cycles de concentration en SO_4^{2-}, d'une durée de 300 Ma chacun, à l'échelle du Phanérozoïque, (Fig.5.2). Il a été possible d'émettre des hypothèses quant aux origines géochimiques des variations de concentration de l'ion sulfate dans l'océan au cours de l'histoire de la Terre (Fig.5.4). Les variations à cette échelle de temps de la concentration en sulfate de l'eau de mer sont dues à des phases de précipitation de gypses (ou anhydrites) ou de dissolution de ces minéraux (Holser et al., 1979 ; Claypool et al., 1980 ; Holland et Zimmerman, 2000), ainsi qu'à des phases d'enfouissement de soufre réduit, et donc d'activité bactérienne intense (Fischer, 1984 ; Horita et al., 2002).

Les données de concentration de l'ion SO_4^{2-} déduites à partir des inclusions fluides (Horita et al., 2002) sont très peu abondantes (12 données pour tout le Phanérozoïque, Horita et al., 2012), ne permettant pas d'appréhender l'échelle de temps à laquelle le SO_4^{2-} dissout varie. Il est cependant possible de déduire cette grandeur à partir de considérations simples se basant sur le temps de résidence du soufre dans l'océan, qui est une propriété du cycle géochimique du soufre. Le temps de résidence d'un élément dans un réservoir géochimique est égal à la taille du réservoir divisée par la somme des flux entrants (ou sortants) à l'état stationnaire (donc quand $d_{SO4}/dt = 0$). Avec un réservoir total de SO_4^{2-} océanique égal à $1{,}3.10^{15}$ tonnes, et avec la somme des sources de SO_4^{2-} égal à $5{,}4.10^{7}$ tonnes/an, le temps de résidence de l'ion sulfate est égal à environ 20 millions d'années (Holser et Kaplan, 1967). Ce temps de résidence très long implique

que les variations de la concentration de sulfate océanique ont lieu à des échelles de temps de l'ordre de plusieurs millions d'années. De plus, du fait que le mélange des masses d'eau océaniques est lui très rapide (environ 2500 ans) (Sasaki, 1972), il en résulte que la concentration de l'ion sulfate dans l'océan est spatialement homogène.

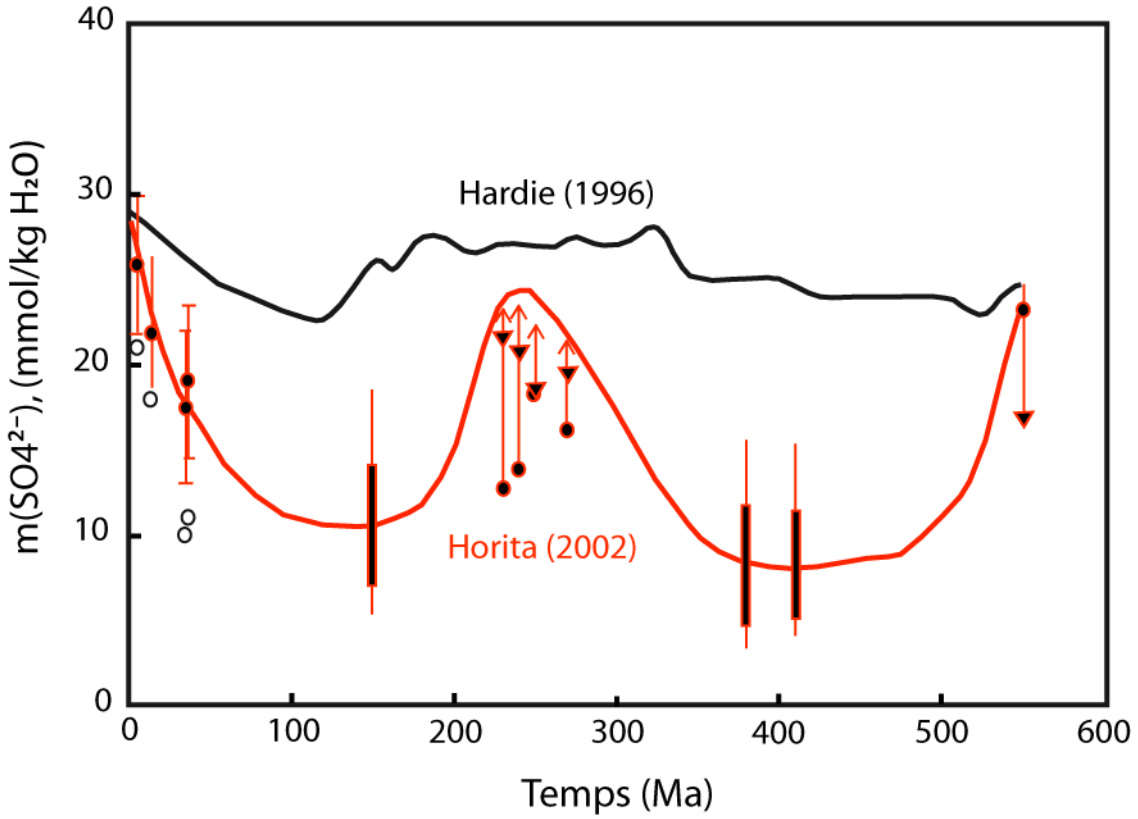


Figure 5.2 : Évolution de la concentration de sulfates océaniques dissouts depuis 600 Ma (d'après Horita et al., 2002). La courbe de Hardie (1996) en noir est issue de modélisation, la courbe de Horita et al. (2002) en rouge compile des données d'inclusions fluides de halite.

5.1.1.1. Les isotopes du soufre ($\delta^{34}S_{SO4}$) de l'ion sulfate océanique

Les processus du cycle du soufre introduits dans la section 1.1 influencent le $\delta^{34}S$ du SO_4 dissout dans l'océan de la façon suivante : 1) l'enfouissement sédimentaire de pyrite (FeS_2) appauvrie en ^{34}S par rapport au SO_4^{2-} océanique a tendance à augmenter le $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique par effet de

réservoir ; 2) l'altération chimique de dépôts continentaux de pyrite appauvris en ^{34}S et le transport riverain du SO_4^{2-} formé par ce processus vers l'océan a tendance à diminuer le $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique ; 3) la précipitation de minéraux évaporitiques (principalement gypses et anhydrites), qui concentre le ^{34}S dans la phase solide, a tendance à diminuer le $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique ; 4) l'altération chimique de dépôts évaporitiques sulfatés continentaux influencent le $\delta^{34}S_{SO4}$ en fonction de leur âge ; et 5) le volcanisme, qui injecte du SO_2 appauvri en ^{34}S a tendance à diminuer le $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique (Fig. 5.3). L'ensemble de ces mécanismes et leur influence sur le $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique sont représentés dans la figure 5.3.

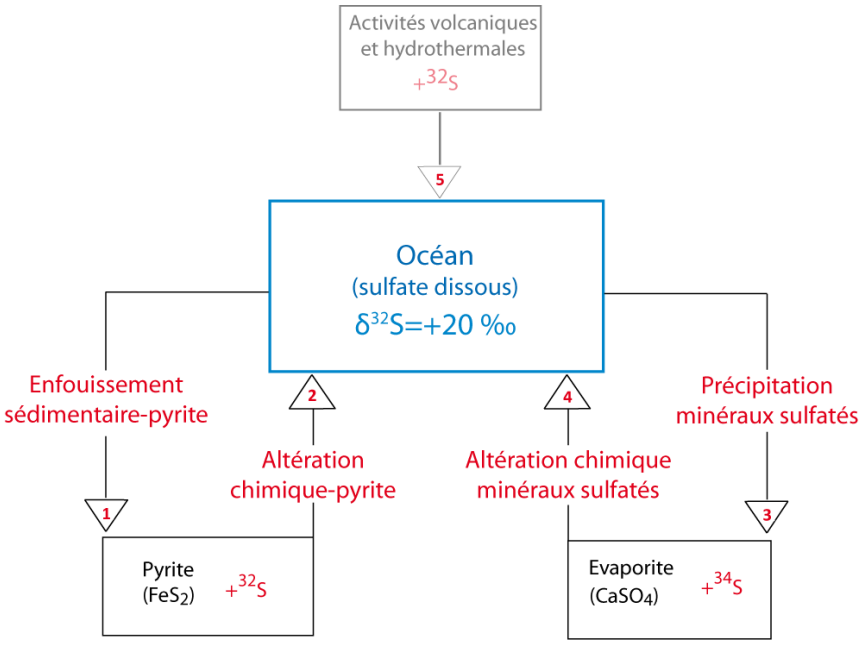


Figure 5.3 : Les réservoirs sédimentaires et les flux de S contrôlant les variations de $\delta^{34}S$ du sulfate océanique aux échelles de temps géologiques (Brunner et al., 2005; Paytan et al., 1998; Strauss, 1997). La numérotation de 1 à 5 correspond à la numérotation des processus dans le texte ci-dessus. La composition isotopique du soufre de l'ion sulfate de l'océan (20 ‰ vs CDT) correspond à la valeur actuelle.

En ce qui concerne les isotopes du soufre de l'ion sulfate ($\delta^{34}S_{SO4}$), leur temps de résidence est comparable à celui de l'ion sulfate. Il en découle que les teneurs en ^{34}S du sulfate océanique sont aussi homogènes à l'échelle de l'océan (Pierre, 1982) avec $\delta^{34}S$ = +20 ‰ vs. Canyon Diablo

Troilite (CDT) (Longinelli, 1979). Cependant, de grandes variations de $\delta^{34}S_{SO4}$ ont eu lieu sur des échelles de temps de l'ordre de millions d'années.

Des courbes de l'évolution de $\delta^{34}S$ de l'ion sulfate dissout dans l'eau de mer au cours des temps géologiques ont été établies à partir d'analyses isotopiques de minéraux sulfatés marins tels que la barytine ($BaSO_4$) (Claypool et al., 1980; Paytan et al., 1998) (Fig. 5.4-A). Ce minéral se forme dans la colonne d'eau et est relativement abondant dans les régions de forte productivité biologique telles que les zones d'upwelling (Dehairs et al., 1990). Son mode de formation est mal contraint (Paytan et al., 1993) ; cependant, il semblerait que sa précipitation, qui se fait via une activité biologique, soit favorisée par la présence de matière organique et de particules siliceuses, au sein de la colonne d'eau. Le fractionnement isotopique du soufre entre le sulfate dissout marin et la barytine étant très petit (< 0,4 ‰, Paytan et al., 1998), la composition isotopique de la barytine reflète la composition isotopique de l'ion sulfate dissout dans l'océan. À partir de ces travaux, une valeur de $\delta^{34}S$ peut donc être attribuée à l'ion sulfate dissout dans l'océan pour chacune des périodes de temps géologiques (Claypool et al., 1980 ; Paytan et al., 1998). La figure 5.4-A montre l'évolution du $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique au cours des temps géologiques.

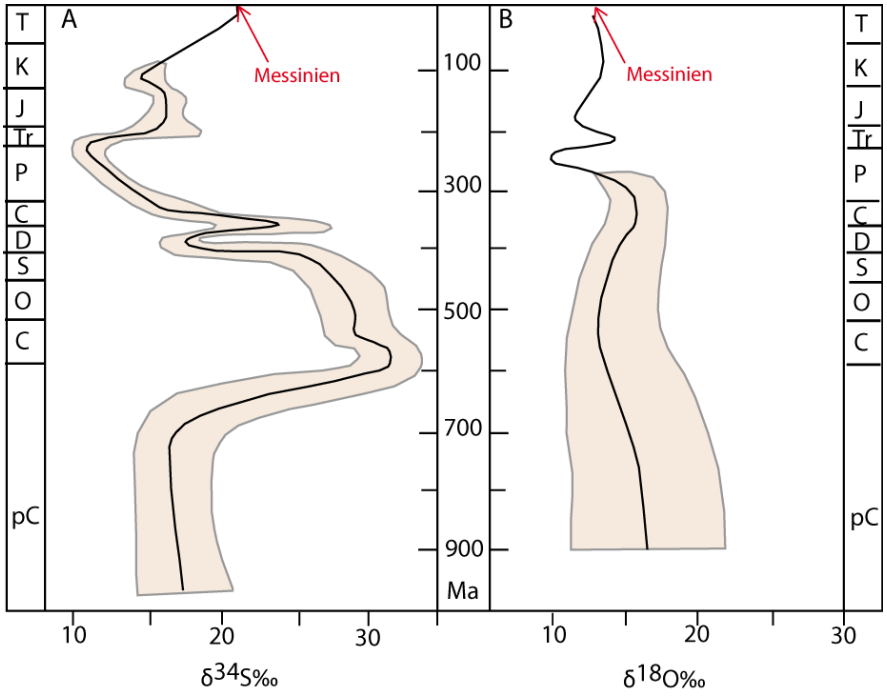


Figure 5.4 : Evolution des rapports $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ de l'ion sulfate dissout de l'océan global au cours des temps géologiques déduite à partir de mesures de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ de la barytine sédimentaire (modifiée par Rouchy et Blanc-Valleron, 2006, d'après Claypool et al., 1980). L'aire beige représente l'enveloppe des barres d'erreur. Celle-ci diminue pour les périodes de temps moins éloignées.

Ces courbes mettent en évidence une diminution progressive du $\delta^{34}S_{SO4}$ océanique (à l'exception d'un saut autour du Dévonien-Carbonifère) à partir du Cambrien, quand le $\delta^{34}S_{SO4}$ atteignait 30 ‰ vs CDT, jusqu'au Permien, quand le $\delta^{34}S$ atteignait un minimum de 10 ‰ vs CDT. Puis, depuis le Permien Supérieur, les teneurs en ^{34}S du sulfate océanique augmentent, jusqu'à atteindre la valeur de +20 ‰ vs CDT (valeur stable depuis la fin de l'ère Tertiaire) (Sasaki, 1972; Claypool et al., 1980; Pierre, 1982). Il y a 5,97 Ma, à la fin du Messinien, (indiqué par la flèche rouge dans la figure 5.4-A), la composition isotopique du soufre de l'ion sulfate océanique est donc très proche de la valeur actuelle.

La description des facteurs contrôlant le $\delta^{34}S$ permet d'expliquer les variations mesurées dans les sulfates marins à l'échelle des temps géologiques (Holser, 1977, Claypool et al., 1980 ; Strauss, 1997). Ces différents processus vont définir différents types de périodes à l'échelle des temps géologiques (Holser and Kaplan, 1966; Claypool et al., 1980). On peut ainsi identifier des périodes de stockage massif de sulfures sur les continents (à la base du Cambrien). Durant ces périodes d'importantes quantités de ^{32}S sont enfouies via la formation de dépôts de pyrite (lors de conditions favorables à la réduction de sulfates), entrainant un enrichissement en ^{34}S des sulfates marins résiduel. Viennent ensuite des périodes où se produit le recyclage par érosion de niveaux continentaux d'argiles ou de marnes riches en pyrite (représentant un réservoir de ^{32}S) qui fournissent au réservoir océanique des sulfates dissout du soufre léger. Ceci entraine une diminution du $\delta^{34}S$ (comme c'est le cas par exemple du Carbonifère au Permien). De façon symétrique, l'altération de minéraux évaporitiques (réservoirs de soufre isotopiquement lourd) entraine un enrichissement en ^{34}S ou au contraire un appauvrissement en ^{34}S du sulfate marin résiduel lors de la précipitation de minéraux évaporitiques. Le volcanisme est une source de soufre isotopiquement léger, avec un $\delta^{34}S$ variant entre 0 et 3,5 ‰ (Paytan et al, 1998). Certaines périodes marquées par de fortes baisses de $\delta^{34}S$ peuvent donc correspondre à une

activité volcanique intense (exemple du PETM (Paytan et al., 1998; Rea et al., 1990; Kennett and Stott, 1991).

5.1.1.2. Les isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}O_{SO4}$) de l'ion sulfate océanique

Les processus qui contrôlent le $\delta^{18}O$ de l'ion sulfate à l'échelle des temps géologiques sont les suivants (Lloyd, 1967; Holser et al., 1979; Claypool et al., 1980; Turchyn et Schrag, 2006): (1) la réduction bactérienne du SO_4 dissout, qui utilise de façon préférentielle le sulfate appauvri en ^{18}O ; (2) la re-oxydation de l'H_2S formé par sulfato-réduction, qui produit du SO_4 dont le $\delta^{18}O$ dépend du $\delta^{18}O$ de l'eau, du $\delta^{18}O$ de l'oxygène dissout et de la voie métabolique utilisée (Turchyn et Schrag, 2006) ; (3) l'oxydation de dépôts anciens de pyrite qui formera à nouveau du sulfate appauvri en ^{18}O (4) la précipitation de minéraux évaporitiques sulfatés (essentiellement du gypse et de l'anhydrite) impliquant préférentiellement les isotopes lourds du sulfate dissout, et (5) leur érosion chimique, source d'isotopes lourds au réservoir de sulfates dissouts marins. Les flux contribuant à modifier le $\delta^{18}O$ du sulfate océanique dissout sont présentés dans la figure 5.5.

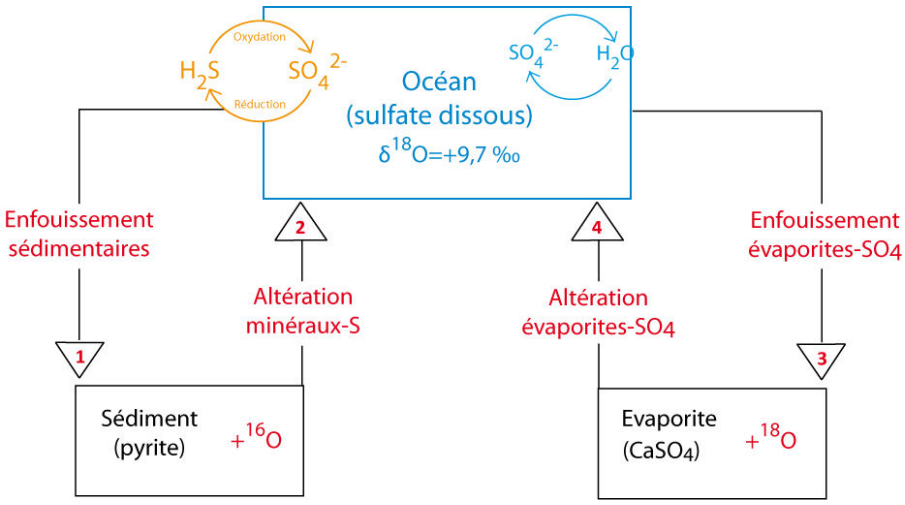


Figure 5.5: Les flux contrôlant les variations de $\delta^{18}O$ des sulfates océaniques dissouts à l'échelle des temps géologiques (Holser et al., 1979 ; Claypool et al., 1980, Paytan et al., 1998). Les boucles jaune et bleu indiquent le cycle redox (SO_4^{2-} ⇔ H_2S) et l'échange isotopique de l'oxygène de l'ion sulfate avec l'oxygène de l'eau.

Un point important pour la compréhension de l'évolution du $\delta^{18}O$ de l'ion sulfate océanique est la représentation du cycle redox du soufre sédimentaire. En effet, l'enfouissement de soufre réduit est la résultante d'une série complexe de processus biogéochimiques qui ont lieu lors de la diagenèse précoce des sédiments marins (voir section 1.2.3). Lors de la transformation du SO_4^{2-} en minéraux soufrés par réduction bactérienne du SO_4^{2-}, une partie importante du soufre réduit (H_2S) formé par réduction bactérienne est ré-oxydée en SO_4^{2-} et reste donc dans l'océan. Le flux d'enfouissement de minéraux soufrés est donc égal à la différence entre le taux global de réduction de SO_4^{2-} et le taux de ré-oxydation de l'H_2S. Dans la formation de SO_4 par ré-oxydation de l'H_2S, une partie importante (environ 2/3) de l'oxygène provient de l'eau, la partie restante (environ 1/3) provient de l'oxygène dissout. De ce fait, pour appréhender l'évolution du $\delta^{18}O_{SO4}$ il est nécessaire de considérer séparément les flux du cycle redox du soufre sédimentaire (réduction du SO_4^{2-} et oxydation de l'H_2S).

De Plus, du fait de cette source « externe » d'oxygène, et des taux redox SO_4-H_2S relativement élevés, le temps de résidence des isotopes de l'oxygène de l'ion sulfate est plus court que celui des isotopes du soufre (environ 1 Ma ; Turchyn and Schrag, 2004). Ils reste cependant plus élevé que le temps de mélange des masses d'eau océaniques (environ 2500 ans) (Sasaki, 1972). Il en découle que les teneurs en ^{18}O du sulfate océanique sont aussi homogènes à l'échelle de l'océan (Pierre, 1982) avec $\delta^{18}O_{SO4}$ = 9,5 ‰ vs. SMOW (Thode et al., 1961).

Par ailleurs, il faut considérer la question de l'échange isotopique inorganique de l'oxygène entre les sulfates dissouts et l'eau (Fig.5.5). La vitesse d'échange isotopique de l'oxygène entre le sulfate et l'eau de mer à des températures et pH de l'océan, qui était supposée être rapide (97% équilibration en 250000 ans) relativement au temps de résidence de l'ion sulfate (Lloyd, 1968), est en fait probablement très lente (10^9 ans ; Chiba and Sakai, 1985). Ce processus n'exerce donc pas un contrôle important du $\delta^{18}O_{SO4}$. En effet le $\delta^{18}O_{SO4}$ océanique a toujours été en fort déséquilibre avec l'oxygène de l'eau (Lloyd, 1968).

Le $\delta^{18}O$ du sulfate océanique a connu de plus petites variations que le $\delta^{34}S_{SO4}$ (Fig. 5.4-B).

Jusqu'au début du Permien, la teneur en ^{18}O varie relativement peu et le $\delta^{18}O_{SO4}$ reste autour de 15 ‰ vs SMOW. Puis, une importante diminution de $\delta^{18}O_{SO4}$ se produit au cours du Permien, avec un $\delta^{18}O$ qui atteint la valeur de 10 ‰ vs SMOW. Le Trias est marqué par une ré-augmentation du $\delta^{18}O_{SO4}$ jusqu'à 15 ‰ vs SMOW. Depuis le Crétacé, le $\delta^{18}O_{SO4}$ diminue très lentement jusqu'à atteindre la composition isotopique actuelle (9.5 ‰ vs SMOW). La teneur en ^{18}O du sulfate océanique est assez constante depuis le début de l'ère Tertiaire avec une valeur de 9,5 ‰ vs CDT. Il y a 5,97 Ma, à la fin du Messinien, (indiqué par la flèche rouge dans la figure 5.3), la composition isotopique de l'oxygène de l'ion sulfate océanique est donc très proche de la valeur actuelle.

5.1.2. Le cycle du SO_4^{2-} dans les bassins évaporitiques marginaux

Après avoir présenté les processus qui influencent le $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ du sulfate océanique dissout, j'introduirai ici plus en détail le fonctionnement de ces processus dans le contexte des bassins marginaux. Bien que les processus soient en grande partie le mêmes que pour l'océan, les échelles de temps seront plus courtes car le temps de résidence de l'ion sulfate est plus petit dans les bassins marginaux. Les processus considérés sont : (1) la contribution de sulfates continentaux apportés à l'océan par les rivières, (2) les effets réservoir associés à la formation de minéraux sulfatés et (3 et 4) les processus d'oxydo-réduction du cycle du soufre. L'effet de ces processus sur la composition isotopique de l'ion sulfate dissout dépend de l'intensité des processus en question et du fractionnement caractéristique qui leur est associé. L'évolution théorique de la composition isotopique $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ de l'ion sulfate dissout dans un système fermé en réponse à ces différents processus est présenté dans la figure 5.6.

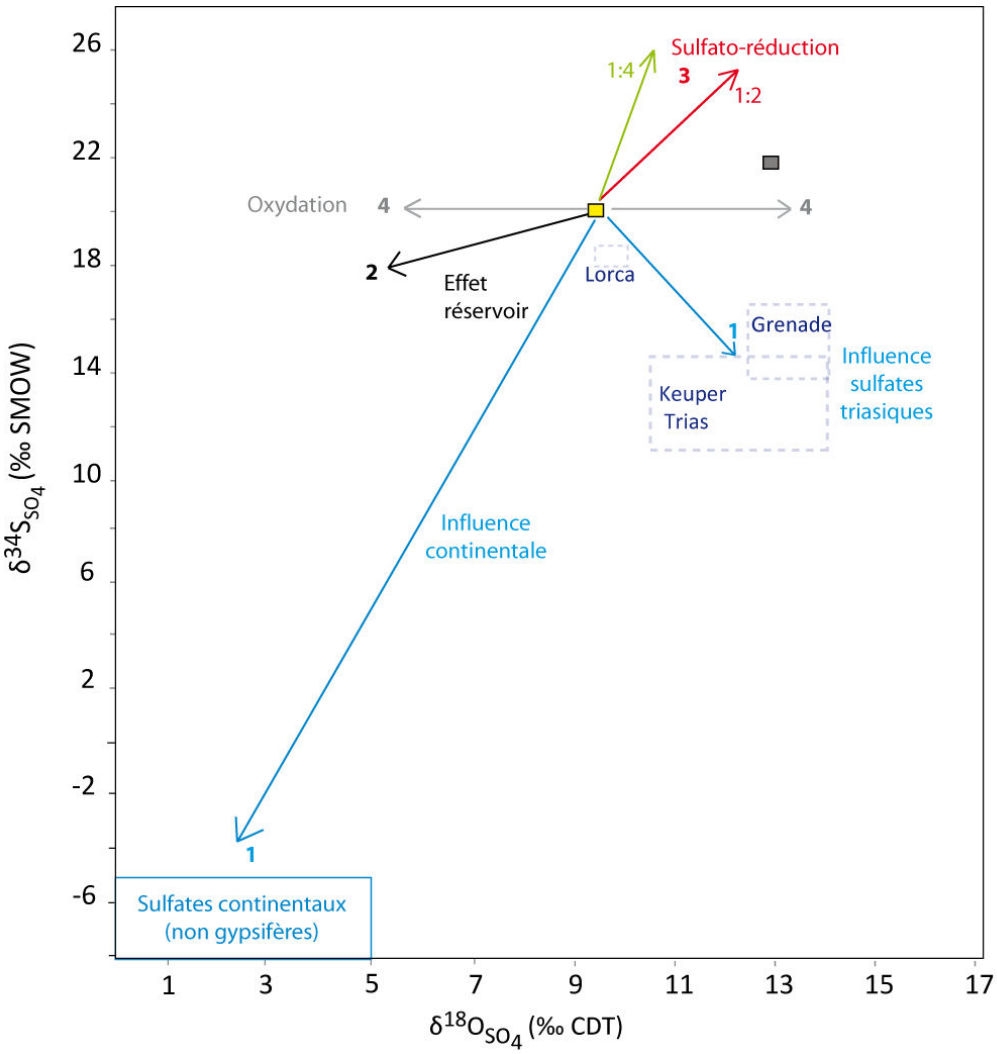


Figure 5.6: Schéma illustrant le contrôle respectif de différents processus abiotiques et biologiques sur la composition isotopique des sulfates marins dissouts. Les données de compositions isotopiques de gypses Messiniens de bassins espagnols (Lorca et Grenade, Pierre, 1982) et des gypses triasiques du Keuper (Pilot et al., 1972 et Pierre, 1982) sont représentées afin d'illustrer l'apport de 32S et l'apport de sulfates anciens. Le carré jaune représente la composition isotopique des sulfates océaniques dissouts actuels (δ18O d'après Thode et al., 1961 et δ34S d'après Longinelli, 1979). Le carré gris représente la composition de gypse qui a précipité à partir des sulfates dissouts océaniques (valeur obtenue après avoir ajouté 3,50 ‰ au δ18O des sulfates marins dissouts, Lloyd, 1968 et 1,65 ‰ au δ34S, Thode et Monster, 1965).

5.1.2.1. La contribution des sulfates et sulfures continentaux

Les rivières apportent des sulfates dissouts aux bassins marginaux dont l'origine est l'altération de dépôts soufrés ou sulfatés continentaux (Nielsen, 1972 ; Claypool et al., 1980 ; Pierre, 1982).

Les processus mis en jeux sont : 1) le recyclage par dissolution d'anciens dépôts composés de sulfates (gypses ou anhydrites) et 2) l'oxydation de dépôts continentaux argileux ou de roches ignées contenant de la pyrite (FeS_2). De façon générale, le sulfate d'origine non-gypsifère dissout dans eaux continentales est appauvri en isotopes lourds ^{34}S et ^{18}O par rapport à l'eau océanique actuelle (Holser and Kaplan, 1966; Nielsen, 1974; Claypool et al., 1980), avec les gammes de compositions isotopiques suivantes : $-10 < \delta^{34}S$ (‰ vs CDT) < 5 et $-5 < \delta^{18}O$ (‰ vs SMOW) $< +5$ (Nielsen, 1974). Ceci se produit car les sulfates des rivières proviennent principalement de l'altération des argiles riches en pyrite appauvries en ^{34}S, et dont l'oxygène provient des eaux météoriques, elles-mêmes appauvries en ^{18}O (Claypool et al., 1980).

Cependant, dans la région méditerranéenne, l'influence d'évaporites d'âge triasique a été mise en évidence en Espagne méridionale sur des gypses messiniens dans le bassin de Grenade (Rouchy and Pierre, 1979a; Pierre, 1982). Les valeurs de $\delta^{34}S$ et de $\delta^{18}O$ mesurées sont comprises respectivement entre 15,8 et 17,8 ‰ vs CDT et entre 16,3 et 17,7 ‰ vs SMOW. Les valeurs de $\delta^{34}S$ sont appauvries de -5 ‰, par rapport aux sulfates marins (Fig 5.6). Ceci a été justifié par l'influence de gypse triasique de l'unité stratigraphique du Keuper qui affleure au Nord et à l'Est du bassin par remobilisation dans le bassin de Grenade via les eaux continentales. En effet, les gypses du Keuper sont caractérisés par des compositions plus légères par rapport à la composition de l'ion SO_4 de l'océan actuel avec les gammes suivantes : $11< \delta^{34}S$ (‰ vs CDT) $<$ 17‰ et $13 < \delta^{18}O$ ‰vs SMOW $< 17,5$ (Pilot et al., 1972; Pierre, 1982). Dans le bassin de Lorca en Espagne étudié par Pierre (1982) les valeurs de $\delta^{34}S$ et de $\delta^{18}O$ mesurées sont comprises respectivement entre 19,8 et 21 ‰ vs. CDT et entre 13,4 et 14,2 ‰ vs SMOW. Cet appauvrissement en ^{34}S peut être expliqué par un apport de sulfure continental, riche en ^{32}S (issu de la série infra-gypseuse de Lorca ; Pierre, 1982). Ces apports continentaux sont d'ailleurs soutenus par la composition isotopique de l'eau de cristallisation des gypses de ce bassin, très appauvrie en oxygène 18 et deutérium. Ces différentes tendances sont représentées dans le diagramme isotopique de la Fig.5.6.

5.1.2.2. L'effet réservoir dû à la précipitation de gypse

La précipitation de gypse à partir de l'eau marine s'accompagne d'un fractionnement isotopique qui concentre les isotopes lourds du soufre et de l'oxygène dans la phase solide. Le facteur d'enrichissement à la cristallisation ε_{GYP} (=$\delta_{GYP} - \delta_{SO4}$) est de +1.65 ‰ pour le $\delta^{34}S$ et de +3.5 ‰ pour $\delta^{18}O$ par rapport aux sulfates dissouts marins (Thode and Monster, 1965; Lloyd, 1968). Au fur et à mesure que les isotopes lourds se concentrent dans la phase solide, le sulfate dissout s'appauvrit en isotopes lourds : il s'agit d'un effet de réservoir isotopique. De ce fait, si la précipitation de gypse se fait dans un système fermé ou partiellement fermé, les $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates précipités seront de moins en moins enrichies en isotopes lourds au fur et à mesure que la précipitation de gypse a lieu (Fig. 5.6, flèche 2). Cet effet a été évoqué (Holser and Kaplan, 1966) pour expliquer, dans la formation du Zechstein permienne en Allemagne, une décroissance des valeurs de $\delta^{34}S$ du gypse vers le haut de la séquence, avec une diminution de $\delta^{34}S$ de 1 ‰, lors du passage de niveaux constitués de minéraux sulfatés (magnésiens et potassiques) à celui de gypses et anhydrites (de 9 et 10 ‰). Ces auteurs interprètent ces variations isotopiques comme une cristallisation de minéraux sulfatés (gypses et anhydrites) qui aurait graduellement appauvri l'eau du bassin évaporitique en ^{34}S.

Alors que les facteurs de fractionnement isotopique du S et de l'O lors de la cristallisation du gypse sont faibles, ceux liés à la réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène (H_2S) et d'oxydation du sulfure d'hydrogène en sulfate (SO_4^{2-}) sont plus importants. L'impact isotopique de ces deux processus sera décrit dans le paragraphe suivant.

5.1.2.3. La réduction bactérienne du sulfate SO_4^{2-} en sulfure H_2S/S

Nous avons vu précédemment (section 1.1.1) qu'à l'échelle des temps géologiques, le taux d'enfouissement de la pyrite dans les sédiments marins influençait la composition isotopique du soufre et de l'oxygène du SO_4^{2-} dissout dans l'océan. A l'échelle du bassin marginal, nous devons donc considérer le processus de sulfato-réduction bactérienne dont l'enfouissement de la pyrite

est la résultante (Holser et Kaplan, 1966 ; Claypool et al., 1980). Ce processus joue un rôle important dans le cycle du S des bassins marginaux de Méditerranée pendant la Crise de Salinité (Pierre, 1982, Lu et al., 2001).

La réduction dissimilatrice des sulfates est un processus biogéochimique contrôlé par l'action d'organismes procaryotes sulfato-réducteurs (Canfield, 2001). Ces organismes (bactéries) sont répandus dans les environnements anoxiques contenant des sulfates et ont une large tolérance écologique (en termes de températures et de salinités). Le processus peut être représenté par la réaction générale suivante :

$$SO_4^{2-} + 2.CH_2O = 2HCO_3^- + H_2S. \qquad (5.1)$$

Dans la réaction 5.1, le sulfate réagit avec le carbone organique (de la matière organique, donneur d'électrons) pour produire du sulfure hydrogène H_2S. Dans ce processus le S passe d'un état fortement oxydé (le soufre de l'ion SO_4^{2-} a un état d'oxydation égal à + VI) a un état fortement réduit (le soufre de la molécule H_2S a un état d'oxydation égal à -II) (figure 5.7).

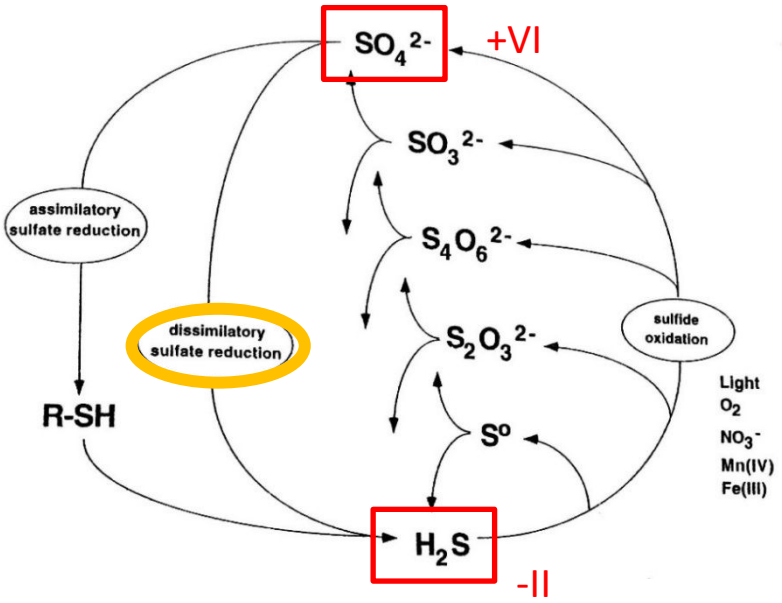


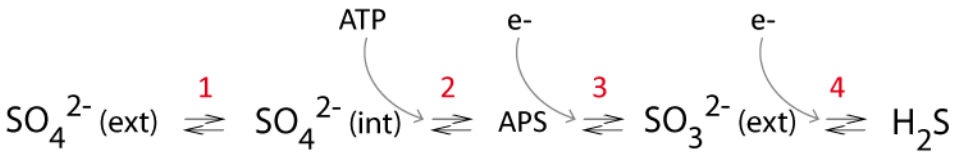
Figure 5.7: Schéma des processus redox et des produits soufrés de différents état d'oxydation qui peuvent se former dans le cycle biogéochimique du S (Canfield, 2001b). Les nombres en rouge indiquent

l'état d'oxydation des deux formes les plus extrêmes H_2S et SO_4^{2-}.

Le contrôle des processus d'oxydo-réduction sur la composition isotopique (S et O) de l'ion sulfate dissout a été largement étudié dans les milieux naturels ainsi que dans des expériences de laboratoire (Lloyd, 1968; Chiba and Sakai, 1985; Canfield and Thamdrup, 1994; Lu et al., 2001). Dans ce contexte, deux questions sont pertinentes : quels sont les mécanismes de fractionnement isotopique de l'O et du S de l'ion sulfate au cours de la réduction ? Qu'est-ce qui contrôle l'amplitude de l'effet isotopique ?

Fractionnement des isotopes du soufre

De façon générale, la réduction de l'ion sulfate isotopiquement léger ($^{32}S^{16}O_4^{2-}$) se réalise avec une cinétique plus rapide que celle des ions sulfate isotopiquement plus lourds ($^{34}S^{16}O_4^{2-}$ et $^{32}S^{18}O^{16}O_3^{2-}$) dont les liaisons S-O requièrent plus d'énergie pour être rompues (Hoefs, 1997). Les sulfures d'origine bactérienne sont donc enrichis en ^{32}S, alors que la phase résiduelle (ions SO_4^{2-}) sera enrichie en isotope lourd ^{34}S et ^{18}O. En réalité, la réaction 5.1 se produit en plusieurs étapes, avec des produits intermédiaires, et au cours de chacune d'elles il existe un facteur de fractionnement (Lloyd, 1967). Les différentes étapes de la réduction bactérienne (réaction 5.2) peuvent être simplifiées de la façon suivante (Harrison and Thode, 1958; Rees, 1973; Aharon, 1994) :



(Les étapes de 1 à 4 de la réaction de sulfato-réduction- 5.2.)

(1) Incorporation du soufre dans la cellule par transport transmembranaire actif, associé au transport de cations (typiquement H^+ dans les eaux douces, ou Na^+ en domaine marin). La cellule peut avoir une concentration en sulfate mille fois supérieure à la concentration de sulfates de l'environnement ambiant (Cypionca, 1995). L'enrichissement isotopique des sulfates dissouts (en ^{18}S) qui a lieu au cours de cette étape est petit (-3 ‰, Harrison et Thode, 1958 ;

Rees, 1973).

(2) Intervention du complexe enzymatique avant la rupture de la liaison S-O (SO_4^{2-} en SO_3^{2-}) : dans le cytoplasme, le sulfate se complexifie avec l'ATP (Adénosine TriPhosphate) afin de former un composé intermédiaire (APS pour Adénosine-5'-PhosphatoSulfate). Ce processus n'est pas associé à un fractionnement.

(3) La rupture de la liaison S-O et la formation de SO_3^2 à laquelle est associée un fractionnement isotopique. Le $\delta^{34}S$ des sulfites s'appauvrit de 22 ‰ par rapport à la valeur de $\delta^{34}S$ extérieur au cours de l'étape 3.
Les étapes 2 et 3 sont réversibles (Canfield, 2001).

(4) Formation de H_2S : cette dernière étape est associée à une large gamme de valeur d'appauvrissement isotopique vis-à-vis du soufre allant de 6 à plus de +30 ‰ pour le H_2S formé (Harrison et Thode, 1958 ; Kaplan et Rittenberg, 1964 ; Kemp et Thode, 1868 ; Habicht et al., 1998 ; Canfield, 2001). Cette différence de fractionnement isotopique pourrait être liée au type d'enzyme intervenant au cours de cette quatrième étape de réduction des sulfites (sulfite reductase dissimilatrice/assimilatrice, Canfield, 2001).

En théorie, le fractionnement maximal entre SO_4^{2-} et H_2S devrait être la somme des fractionnements qui ont lieu à chacune des étapes du processus de réduction du sulfate en sulfure (étapes de 1 à 4, soit au maximum 45-50 ‰ de différence de $\delta^{34}S$ entre les sulfates et les sulfures d'hydrogène) (Canfield, 2001). Les différences observées par rapport à cette valeur seraient liées en partie à la nature de l'étape qui est limitante (rate-limiting step). Notamment, dans le cas où l'étape d'incorporation de sulfate dans la cellule (étape 1) est limitante, peu ou pas de fractionnement sera observé entre SO_4^{2-} et H_2S, car dans ce cas tout le sulfate qui entre est réduit en soufre. De telles conditions peuvent se produire si la concentration en SO_4^{2-} est faible, diminuant ainsi le taux d'incorporation de sulfate dans la cellule et donc le taux de sulfato-réduction. Dans ce cas toutes les étapes de sulfato-réduction sont limitées et le

fractionnement est faible (Harrison et Thode, 1958 ; Kaplan et Rittenberg, 1964, Canfield, 2001).

L'amplitude de fractionnement maximale théorique, par contre, est observée dans le cas où l'échange entre sulfates externes et internes est à l'équilibre ou lorsque les étapes sont réversibles (étapes 2 et 3 de la réaction 5.2) (Canfield, 2001). Dans ce cas l'étape limitante sera la quatrième. L'échange à l'équilibre est favorisé lorsque le métabolisme cellulaire est lent, donc à faible taux de sulfato-réduction. En plus de ces facteurs qui jouent un rôle dans le fractionnement isotopique au cours de la sulfato-réduction, il faut ajouter l'état métabolique propre aux organismes (comme la température optimale de sulfato-réduction ou les propriétés de la membrane cellulaire, Canfield, 2001).

Ces fractionnements théoriques ont été comparés aux fractionnements observés en culture pure et dans des expériences avec des sédiments anoxiques contenant des populations de bactéries sulfato-réductrices. Detmers et al. (2001) ont étudié 32 organismes sulfato-réducteurs en culture et ont observé un appauvrissement isotopique en ^{34}S du H_2S produit compris entre 2 et 42 ‰ (figure 5.8, barres noires, « culture ») (Detmers et al., 2001). Il est très difficile d'exporter ces données en milieu naturel. L'étude du fractionnement isotopique par des populations naturelles d'organismes sulfato-réducteurs a été réalisée en prélevant du sédiment avec les organismes in situ, métabolisant à partir d'un substrat organique. Ces populations ont été prélevées en fond marin dans une aire hydrothermale du bassin de Gaymas (Golfe de Californie). Le sulfure produit est analysé (Habicht and Canfield, 1996, 1997, 2001; Canfield, 2001b). Les résultats sont reportés dans la Fig.5.8 (barres vertes, « nature »). Cette figure présente la variabilité des facteurs d'enrichissement isotopique du soufre qui ont été observés dans la nature et en culture (d'après Canfield 2001). Le facteur de fractionnement entre le sulfate dissout et la forme réduite (H_2S) est en fait très variable. On voit que les facteurs d'enrichissement isotopique déterminés dans des cultures en laboratoire (entre 2 et 47 ‰ et une moyenne de 16 ‰), sont en moyenne plus petits que ceux déterminés dans les milieux naturels (dont la valeur moyenne est de 30 ‰). Toutefois, la valeur maximale d'enrichissement isotopique en culture ou en milieu naturel est identique et est de 45 ‰. Il est vraisemblable que

cette valeur représente un maximum de différence isotopique entre le sulfate et le sulfure d'hydrogène (Canfield, 2001).

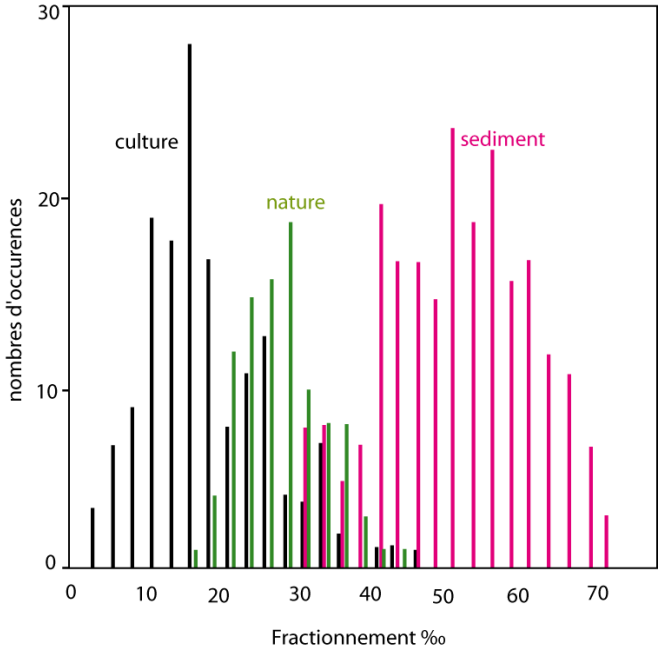


Figure 5.8: Compilation des différentes valeurs du facteur d'enrichissement isotopique du soufre (εSO_4-H_2S = $\delta^{34}S(SO_4)$ - $\delta^{34}S(H_2S)$) produit par la réduction des sulfates observées sur des populations bactériennes en milieu de culture, en milieu naturel ou estimées à partir de pyrites de sédiments marins, par rapport aux sulfates océaniques dissouts (d'après Habicht et Canfield, 1997 ; 2001; Canfield, 2001).

Pour tenter de comprendre ces variations, Habicht and Canfield (1997) proposent l'hypothèse suivante : il existe une relation entre le stock de sulfates, le taux de sulfato-réduction et l'amplitude du fractionnement isotopique du soufre. Les fractionnements sont alors plus grands (>22 ‰) si le sulfate est présent en quantité illimitée et si le taux de réaction de sulfato-réduction est faible (par exemple en conditions de limitation de matière organique), et vice-versa. En effet, d'après Leavitt et al. (2013), la réduction des sulfates est limitée par la présence de matière organique (donneurs d'électrons), plutôt que par la quantité de sulfates (accepteurs d'électrons). Pour d'autres auteurs, les caractéristiques métaboliques de chacune des espèces bactériennes vont jouer un rôle dans le fractionnement isotopique du soufre (Aharon and Fu, 2000; Wing and Halevy, 2014). Ceci va définir la part du fractionnement cinétique dans le fractionnement total qui a lieu au cours du processus de réduction des sulfates (Rees, 1973 ;

Aharon et Fu, 2000 ; Wing et Halevy, 2014).

Fractionnement des isotopes de l'oxygène

Les isotopes de l'oxygène fractionnent aussi au cours de la réduction des sulfates (Zak et al., 1980; Fritz et al., 1989; Böttcher et al., 2001), équation 5.5. De la même façon que les isotopes du soufre au cours de la sulfato-réduction, les bactéries vont préférentiellement consommer les ions $^{32}S^{16}O_4^{2-}$ plutôt que $^{32}S^{18}O^{16}O_3^{2-}$ (Lloyd, 1968 ; Mizutani et Rafter, 1969b ; Pierre, 1982 ; Fritz et al., 1989). La sulfato-réduction enrichi donc le sulfate résiduel aussi bien en ^{18}O qu'en ^{34}S. La relation entre l'enrichissement en ^{34}S et l'enrichissement en ^{18}O lors de la sulfato-réduction est complexe. Des observations notamment en milieu de culture (Mizutani et Rafter, 1969 ; Zak et al., 1980) montrent que le rapport de l'enrichissement de $\delta^{34}S$ et celui de $\delta^{18}O$ (i.e. le rapport $\varepsilon^{34}S$ /$\varepsilon^{18}O$) varie généralement entre 2 et 4 lors de la sulfato-réduction. Les gammes de valeurs pour $\varepsilon^{18}O$ en fonction de $\varepsilon^{34}S$ issues de la littérature sont récapitulées dans le Tableau 5.1.

$\varepsilon^{34}S/_{\varepsilon^{18}O} = 2$	$\varepsilon^{34}S_{SR}$	-25 ‰	Kemp and Thode, 1968; Zak et al., 1980; Pierre, 1989
	$\varepsilon^{18}O_{SR}$	De - 13 ‰ à -6 ‰	
$\varepsilon^{34}S/_{\varepsilon^{18}O} = 4$	$\varepsilon^{34}S_{SR}$	-45 ‰	Zack et al., 1980; Pierre, 1989
	$\varepsilon^{18}O_{SR}$	De -23 à -12 ‰	

Tableau 5.1: Gamme de valeurs pour le rapport $\varepsilon^{34}S$/ $\varepsilon^{18}O$ généralement utilisé (données compilées par Pierre, 1982 ; Lu et al., 2001)

Comment expliquer ces variations dans la pente $\delta^{34}S/\delta^{18}O$? La réduction bactérienne des sulfates est accompagnée d'un échange isotopique de l'oxygène indirect entre l'eau et les sulfates dissouts, catalysé par des processus biochimiques (Mizutani et Rafter, 1973 ; Fritz et al., 1989). Cet échange isotopique de l'oxygène entre l'eau et les sulfates se fait potentiellement lors d'un rapide rééquilibrage du complexe sulfate-enzyme ou pendant une rapide ré-oxydation des sulfites SO_3^{2-} en sulfate, i.e. au cours des étapes 2 et 3 de la réaction 5.2 (Mizutani et Rafter,

1973 ; Aharon et Fu, 2000). Selon Fritz et al (1989), qui observent un enrichissement en ^{34}S dans les sulfates résiduels accompagné d'un enrichissement en ^{18}O, ces échanges ont lieu principalement entre le complexe sulfate-enzyme et l'eau. La composition $\delta^{18}O$ de l'eau pourrait donc jouer un rôle important dans le contrôle de la pente $\delta^{34}S$/ $\delta^{18}O$.

Pour conclure, dans un espace $\delta^{18}O$-$\delta^{34}S$, la sulfato-reduction bactérienne fait évoluer la composition isotopique de l'ion sulfate le long d'une droite de pente de 2 à 4 (soit $\delta^{34}S = 4 \times \delta^{18}O$ à $\delta^{34}S = 2 \times \delta^{18}O$). Par conséquent, cette évolution permet potentiellement d'identifier des sulfates marins modifiés par la sulfato-réduction bactérienne (Rafter et Mizutani, 1967 ; Mizutanu et Rafter, 1969 et Sakai, 1971).

5.1.2.4. L'oxydation biologique ou abiotique du S (sous forme de H_2S ou S^{2-}) en milieu oxygéné

La présence d'oxygène permet l'oxydation des sulfures en sulfates (réactions 5.4, Fig.5.6). Ce processus est répandu dans les environnements marins et lacustres où il y a de la sulfato-réduction. Des organismes sulfo-oxydants comme *Beggiatoa sp.* et *Thioplaca sp.*, vivants dans ce type de milieu faiblement oxygéné (côtes péruviennes et chiliennes, (Fossing et al., 1995)), peuvent contribuer à l'oxydation des sulfures en sulfates (Canfield, 2001b). En effet, dans ces environnements, la plupart des sulfures formés par la réduction des sulfates sont re-oxydés en sulfates.

L'oxydation de l'H_2S génère des produits soufrés avec un état d'oxydation intermédiaire entre +VI et –II (ions sulfites SO_3^{2-}, tetrathionates $S_4O_6^{2-}$, thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ et du soufre élémentaire S^0, Fig.5.7) qui s'accumulent à faibles concentrations dans les milieux naturels, subissant à leur tour d'autres réactions d'oxydation ou de réduction (Fig. 5.7). Dans le cadre de ma thèse je me suis intéressée seulement aux deux formes extrêmes les plus communes de soufre : le sulfure d'hydrogène (H_2S, état d'oxydation -II) formé au cours de la sulfato-réduction et le sulfate (SO_4^2, état d'oxydation +VI). L'oxydation du sulfure d'hydrogène en sulfate a lieu en deux étapes (Lloyd, 1968) :

$$(1)\ S^{2-} + H_2O + O_2 \rightarrow SO_3^{2-} \qquad (5.4)$$

$$(2)\ SO_3^{2-} + 1/2O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$$

L'oxydation peut avoir lieu dans la colonne d'eau à partir du sulfure d'hydrogène (H_2S), dans le sédiment à partir de minéraux soufrés. Au cours de cette réaction très rapide, où est formé du sulfate, il n'y a pas de fractionnement notable pour les isotopes du soufre (Nakai et Jensen, 1964 ; Mizutani et Rafter, 1969). Ce n'est pas le cas des isotopes de l'oxygène. Expérimentalement, Lloyd (1967) observe que les échanges isotopiques de l'oxygène entre les sulfites et l'eau sont plus rapides qu'entre les sulfates et l'eau. Une compétition a lieu entre le taux d'échange isotopique entre les sulfites et l'eau (1) et le taux d'oxydation des sulfites en sulfates (2) (Lloyd, 1967). Cette compétition affecte la composition isotopique de l'oxygène des sulfates produits par l'oxydation des sulfites.

L'oxygène de la nouvelle molécule de sulfate (formée après oxydation de sulfure) dérive en partie de l'oxygène de l'eau et en partie de l'oxygène libre dissout (Lloyd, 1967). Des expériences d'oxydation de sulfure d'hydrogène, ont été réalisées en condition abiotique afin d'évaluer le coefficient de fractionnement entre le sulfate dissout et l'eau (Lloyd, 1967, 1968 ; Mizutani et Rafter, 1969). Ces expériences suggèrent que 2/3 de l'oxygène des sulfates sont issus de l'eau. Ceci suggère que la composition isotopique de l'eau exerce un fort contrôle sur la composition isotopique de l'oxygène des sulfates dissouts produits par oxydation de l'H_2S. Le $\delta^{18}O$ des sulfates formés par oxydation peut être calculé avec le bilan de masse isotopique suivant (Lloyd, 1967 ; Lu et al., 2001) :

$$\delta^{18}O\ (SO_4) = f_w\ (\delta^{18}O_w + \varepsilon_w) + f_o(\delta^{18}O_o + \varepsilon_w) \qquad (5.5)$$

où f_w et f_o représentent respectivement la fraction d'oxygène incorporé dans les sulfates issus de l'eau et du dioxygène dissout, ε_w est le facteur d'enrichissement isotopique entre l'eau et le sulfate dissout, $\delta^{18}O_w$ est la composition isotopique de l'oxygène de l'eau et $\delta^{18}O_o$ est celle du dioxygène dissout.

5.1.2.5. La disproportionation des composés intermédiaires du soufre

Un autre processus de recyclage anaérobique des composés soufrés intermédiaires (thiosulfite, sulfite et soufre élémentaire) peut être catalysé par les bactéries sulfato-réductrices (*Desulfovibrio sulfodismutans*) : il s'agit de la disproportionation des composés intermédiaires du soufre (Bak and Pfennig, 1987). Ce processus se produit sans donneur ni accepteur d'électron et peut être apparenté à une fermentation d'un substrat inorganique. La disproportionation du thiosulfate, par exemple, correspond au processus suivant (réaction 5.6) :

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2S + SO_4^{2-} \qquad (5.6)$$

Ces organismes pouvant effectuer la disproportionation des thiosulfates peuvent aussi réaliser la disproportionation des sulfites (réaction 5.7) et du soufre élémentaire (réaction 5.8). Ces réactions s'établissent de la façon suivante :

$$4SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S + 3SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (5.7)$$

$$4S^0 + 4H_2O \rightarrow 3H_2S + SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (5.8)$$

La figure suivante (Fig.5.9) permet de situer la réaction de disproportionation au sein des processus redox :

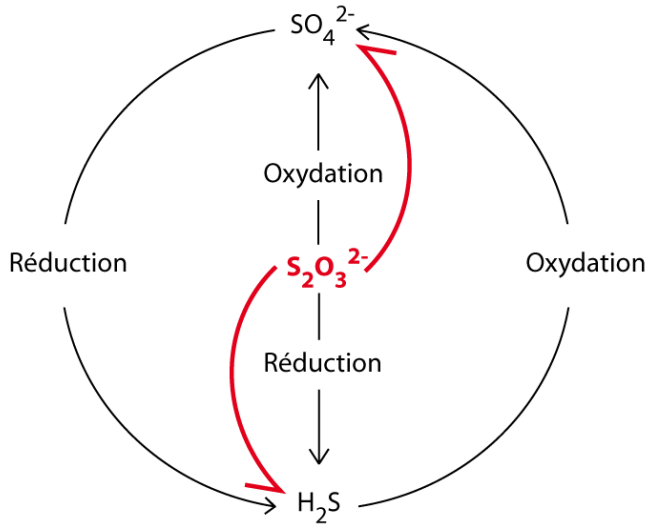


Figure 5.9 : Schéma de la disproportionation de l'ion thiosulfate en rouge (Finster et al., 1998). Les flèches noires représentent les réactions de réduction et d'oxydation présentées précédemment.

Pour certains organismes, la disproportionation est un processus vital qui génère la plupart de l'énergie que l'organisme requiert pour vivre (*Desulfocapsa sulfoexigens*), pour d'autres (p.e. *Desulfobulbus propionicus*) elle peut être une stratégie dans un milieu microoxique où la sulfato-réduction n'est pas favorisée (Canfield et al., 1998).

Les effets isotopiques en S et O au cours de la disproportionation sont différents pour les différents composés soufrés à état d'oxydation intermédiaire (Canfield et al., 1998). En culture, la disproportionation de l'ion thiosulfate (réaction 5.6) produit de faibles fractionnements pour le soufre (Habicht et al., 1998 ; Canfield et al., 2001). La disproportionation de l'ion sulfite, par contre, présente un fractionnement important, avec un appauvrissement des sulfures d'hydrogène autour de -25 ‰ et un enrichissement des sulfates autour de +10 ‰. Le rapport de 3 pour 1 entre les enrichissements de H_2S et de SO_4^{2-} est cohérent avec la stœchiométrie de la réaction de disproportionation des sulfites (réaction 5.7) (Habicht et al., 1998). La disproportionation du soufre élémentaire a montré un enrichissement de +18 ‰ pour les sulfates et de -6 ‰ pour le sulfure d'hydrogène (Canfield et al., 1998).

Le fractionnement qui intervient au cours de la disproportionation du soufre élémentaire pourrait expliquer les forts écarts observés entre la pyrite (dans les sédiments) et le sulfate dissout marin (fig.5.8, barres roses, « sédiment »). La multiplication d'occurrence de réactions d'oxydation de sulfure d'hydrogène suivie de disproportionation dans le sédiment peut fortement appauvrir en ^{34}S les pyrites sédimentaires (Fig.5.10).

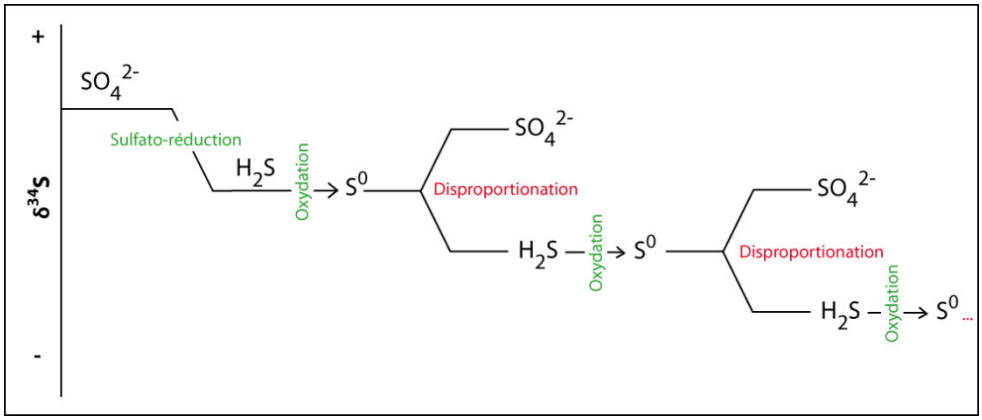


Figure 5.10: Schéma montrant l'appauvrissement en ^{34}S de la pyrite sédimentaire par multiplication d'oxydation-disproportionation (Canfield et Thamdrup, 1994)

Pour ce qui est des bassins évaporitiques, la restriction de ces derniers est favorable à l'installation de conditions sulfato-réductrices. En effet, la restriction s'accompagne souvent d'une forte productivité organique qui pourrait favoriser l'activité des bactéries sulfato-réductrices (Pierre, 1982). La sulfato-réduction peut avoir lieu dans la colonne d'eau anoxique, à l'interface eau-sédiment ou dans le sédiment. Plusieurs auteurs ont identifié des processus d'oxydo-réduction dans les gypses messiniens (Pierre, 1985; Pierre and Rouchy, 1990; Lu et al., 2001; Keogh and Butler, 1999). Des indices de réduction bactérienne sont donc importants à considérer dans une démarche de compréhension de la formation des gypses dans les bassins marginaux de Méditerranée lors de la Crise de Salinité du Messinien.

5.2. Résultats isotopiques

5.2.1. Les résultats isotopiques dans l'espace $\delta^{34}S$- $\delta^{18}O$

Dans un premier temps, je présenterai les résultats de l'analyse isotopique $\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$ que j'ai obtenu au cours de ma thèse dans l'espace $\delta^{34}S$- $\delta^{18}O$. Dans un second temps je présenterai les variations stratigraphiques des données de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ pour chacune des sections étudiées des bassins de Caltanissetta et du Piémont. Ces observations me permettront d'avancer des interprétations préliminaires sur les données acquises.

Nous avons utilisé les compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates de gypses afin de reconstituer le cycle de l'ion sulfate dans les bassins marginaux. Pour ce faire, les données de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ des sulfates de gypses ont été converties en $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ du sulfate dissout, de la manière suivante :

$$\delta^{18}O_{DIS} = \delta^{18}O_{GYP} - \varepsilon^{18}O_{GYP} \quad (5.9)$$

et

$$\delta^{34}S_{DIS} = \delta^{34}S_{GYP} - \varepsilon^{34}S_{GYP} \quad (5.10)$$

Avec, $\varepsilon^{18}O_{GYP}$ et $\varepsilon^{34}S_{GYP}$ respectivement égal à 3,50 ‰ (Lloyd, 1968) et 1,65 ‰ (Thode et Monster, 1965). Ainsi, les variations des valeurs de $\delta^{18}O$/ $\delta^{34}S$ pourront être comparées à des données présentes dans la bibliographie. Les résultats sont présentés dans la figure 4.11.

La composition isotopique des sulfates dissouts obtenue à partir des **gypses inferieurs** du bassin de Caltanissetta provenant de la section de Santa Elisabetta (ronds jaunes, fig.5.11) sont comprises pour l'oxygène entre 9,16 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW < 10,68 ‰ et entre 20,57 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CDT < 21,23‰ pour le soufre. Les variations de $\delta^{34}S$ sont donc très restreintes. Les valeurs de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ sont proches du gypse marin théorique (Pierre, 1982 ; Lu et al., 2001). Pour la section de Gibliscemi (fig.5.1, ronds beiges), les gammes de valeurs des compositions isotopiques des sulfates dissouts sont les suivantes : 9,68 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW < 14,58 pour l'oxygène et 20,56 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CDT < 22,49 pour le soufre. Ces valeurs sont plus enrichies en ^{18}O et en ^{34}S (quatre échantillons sur 6) que le sulfate marin dissout.

Les compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates dissouts déduites des **gypses inferieurs** du bassin piémontais, provenant de la section de Pollenzo (représentées par des losanges bleus) sont respectivement comprises entre 8,06 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW < 13,81 et 19.61 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CDT < 26,32. Certains points sont proches du sulfate marin dissout, alors que d'autres sont plus riches en ^{18}O (jusque 14 ‰) et ^{34}S (jusque 26 ‰). Dans la section d'Arnulfi (losanges verts), les compositions des sulfates dissouts varient entre 4,26 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW <

11,89 ‰ pour le $\delta^{18}O$ et entre 20,18 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CDT < 23,8 ‰ pour le $\delta^{34}S$. Ces points sont globalement relativement proches de la composition des sulfates marins dissouts. Certains points sont aussi enrichis en ^{18}O et ^{34}S comme les points de Pollenzo, et un échantillon est très appauvri en ^{18}O (avec 4 ‰ vs. SMOW). Dans la coupe de Banengo (losanges violets), les compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre des sulfates dissouts varient entre 6,58 < $\delta^{18}O$ ‰SMOW < 10,36 et le $\delta^{34}S$ entre 20,67 < $\delta^{34}S$ ‰CDT < 21,29, respectivement. Les sulfates dissouts déduits de Banengo sont très proches des points de S. Elisabetta et du sulfate marin.

Les sulfates dissouts issus des gypses de **l'unité supérieurs** (UG) de la section d'Eraclea Minoa (ronds rouges) sont caractérisés par les valeurs suivantes : 12,82 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW < 15,43 ainsi que 19,03 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CDT < 20,11. Ces points se distinguent bien des sulfates des gypses inférieurs (les bassins siciliens et N-italien) par des valeurs de $\delta^{18}O$ plus élevées. Le $\delta^{34}S$ de la coupe d'Eraclea Minoa est proche de la valeur du sulfate marin dissout (avec $\delta^{34}S$ = 20 ‰).

Pour guider l'interprétation de ce jeu de données, nous proposons d'identifier dans l'espace $\delta^{34}S$- $\delta^{18}O$, trois ensembles :

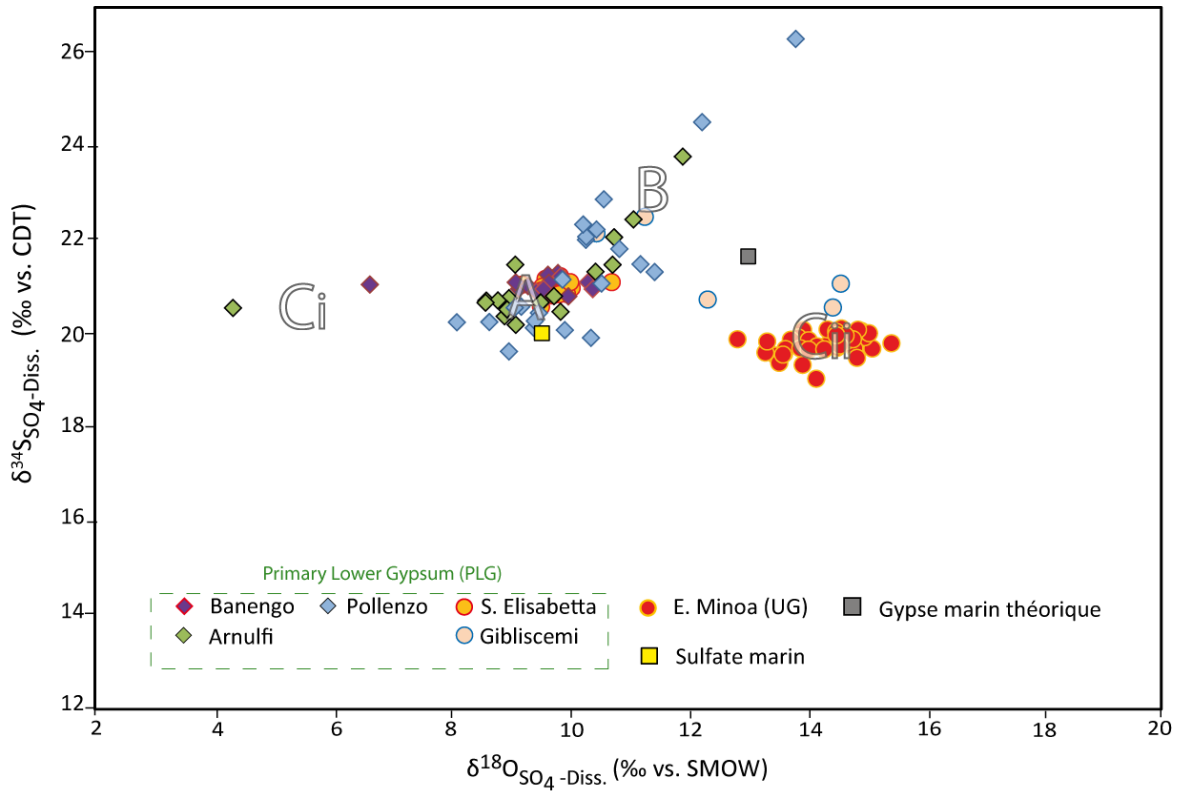


Figure 5.11: Composition isotopique du soufre et de l'oxygène de l'ion sulfate dissout à partir de la composition isotopique des sulfates des gypses étudiés.

A, le noyau central. Ce premier groupe est constitué d'une quarantaine d'échantillons qui ont une composition isotopique proche de la composition des ions sulfates marins actuels, avec des valeurs de $\delta^{18}O$ comprises entre 8 et 11 ‰, et des valeurs de $\delta^{34}S$ comprises entre 19,5 et 21,5 ‰, soit en moyenne 0,5 pour mille plus élevée que le sulfate marin dissout actuel. Ces points sont issus des gypses inférieurs PLG de Caltanissetta (la majorité des échantillons issus de la section de Santa Elisabetta) et du Bassin du Piémont (les échantillons de Banengo et quelques-uns d'Arnulfi).

B, les points enrichis en ^{18}O et ^{34}S. Il existe un second groupe de points, enrichi en ^{18}O et ^{34}S par rapport aux sulfates marins. Ces points sont plus enrichis en isotopes lourds ^{34}S (jusqu'à $\delta^{34}S$=26 ‰) et en ^{18}O que le sulfate dissout marin. Il s'agit en grande partie des points issus des sections de Pollenzo et Arnulfi du Bassin du Piémont et 2 points de Gibliscemi (BC). La distribution de ces points décrit une relation particulière entre $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$, puisqu'ils se répartissent globalement

sur une droite de pente 2.

C, les points enrichis/appauvris en ^{18}O. Une troisième catégorie de points est caractérisée par un appauvrissement ou un enrichissement en ^{18}O mais avec un $\delta^{34}S$ similaire à celui du sulfate marin dissout avec des valeurs de $\delta^{34}S$ qui restent entre 20 et 21 ‰. Dans cette catégorie, deux tendances se distinguent (Ci et Cii). Une première tendance (ensemble Ci) montre des valeurs faibles de $\delta^{18}O$ (jusqu'à 4 ‰), soit un écart avec la valeur de $\delta^{18}O$ du gypse marin qui peut aller jusque 5 ‰. Dans cet ensemble, il y a des sulfates issus des gypses des coupes d'Arnulfi, Pollenzo et Banengo. Une seconde tendance (Cii), est caractérisée par un enrichissement en ^{18}O jusqu'à 16 ‰ : il s'agit des sulfates dissouts issus des gypses de la section UG de Eraclea Minoa et trois points issus de Gibliscemi (PLG).

5.2.2. Évolution stratigraphique de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$

Dans cette partie sont présentées les variations verticales des compositions isotopiques des sulfates de gypses pour chacune des sections étudiées afin de voir l'évolution du cycle de l'ion sulfates dans les deux bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont.

5.2.2.1. Le bassin de Caltanissetta

La composition isotopique des sulfates dissouts déduite des gypses de la section de Santa Elisabetta ne montre pas de tendance globale nette à l'enrichissement (ou à l'appauvrissement) en ^{18}O et ^{34}S, du premier au huitième cycle (Fig.5.12). Les maxima (minima) de $\delta^{18}O$ ne correspondent pas forcément aux maxima (minima) de $\delta^{34}S$. Le $\delta^{34}S$ est quasiment constant à la base de la section. Le dernier cycle présente une forte augmentation ponctuelle de la teneur en ^{18}O, parallèlement un faible enrichissement en ^{34}S est à noter.

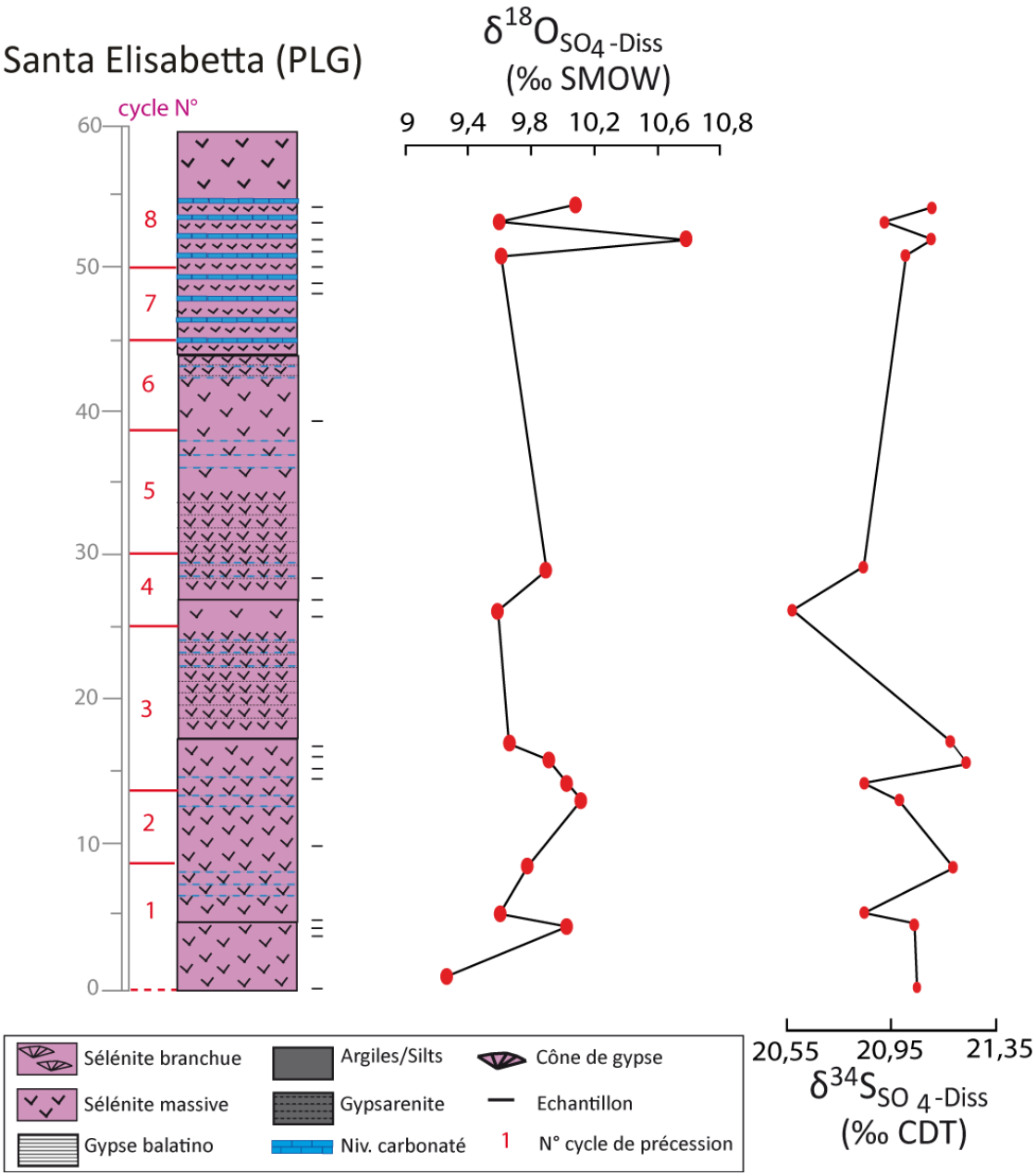


Figure 5.12 : Variations stratigraphiques du $\delta^{18}O$ et du $\delta^{34}S$ des sulfates dissouts déduits à partir de sulfates de gypses de la section de Santa Elisabetta, des cycles 1 à 8 (détermination des cycles d'après Caruso et al., 2015). La légende est la même pour tous les logs stratigraphiques des sections étudiées.

La section d'Eraclea Minoa montre des variations assez grandes des compositions isotopiques de l'oxygène des sulfates dissouts, à l'échelle du cycle 6 (par rapport à la gamme de variabilité du $\delta^{18}O$ des sulfates des 8 cycles de SE). Une légère tendance à la diminution de la teneur en ^{18}O

est observée, avec 15 ‰ à la base du cycle et 13,5 ‰ (vs. SMOW) à la fin du cycle. Une très faible diminution de la teneur en ^{34}S est aussi observée. Ces diminutions sont progressives. La base de la section constituée des gypses de faciès balatino, est caractérisée par une forte teneur en ^{18}O et une faible teneur en ^{34}S (par rapport au sulfate dissout marin) qui augmente rapidement à partir de la base du cycle 6. La teneur en ^{34}S est marquée par une variabilité plus grande que pour les sulfates dissouts de S. Elisabetta (Fig.5.13).

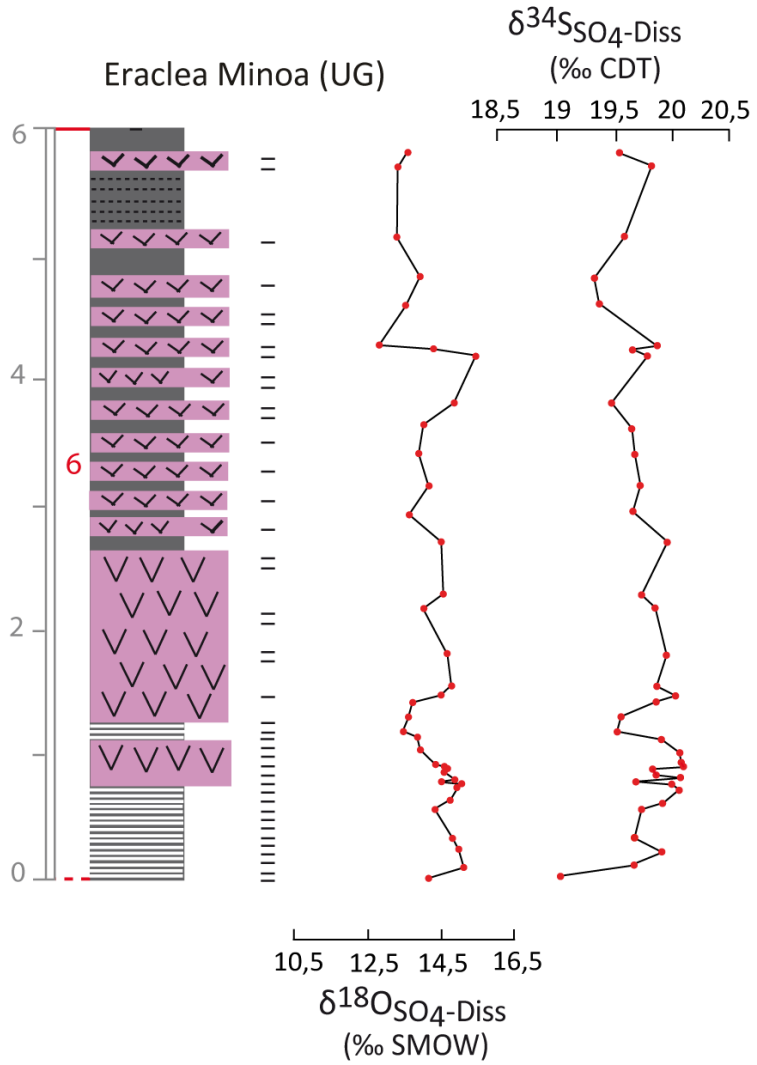


Figure 5.13: Variations stratigraphiques des $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates dissouts de la section d'Eraclea Minoa, Bassin de Caltanissetta, déduits de l'analyse isotopique du gypse.

5.2.2.2. Le Bassin du Piémont

La section de Banengo (Fig.5.14).

Via la section de Banengo, nous avons accès au premier cycle de gypse de l'unité des gypses inférieurs (PLG). A la base du premier cycle de gypse, le $\delta^{18}O$ montre une excursion négative (de 12 à 6,5 ‰ vs. SMOW). Ensuite les valeurs varient un peu autour de 10,5 ‰, avec une très légère augmentation de $\delta^{18}O$. Le $\delta^{34}S$ des sulfates montre une diminution des valeurs de la base du premier à la moitié du premier cycle de 21,4 à 20,6 ‰ vs.CDT. Puis les valeurs oscillent autour de 21 ‰.

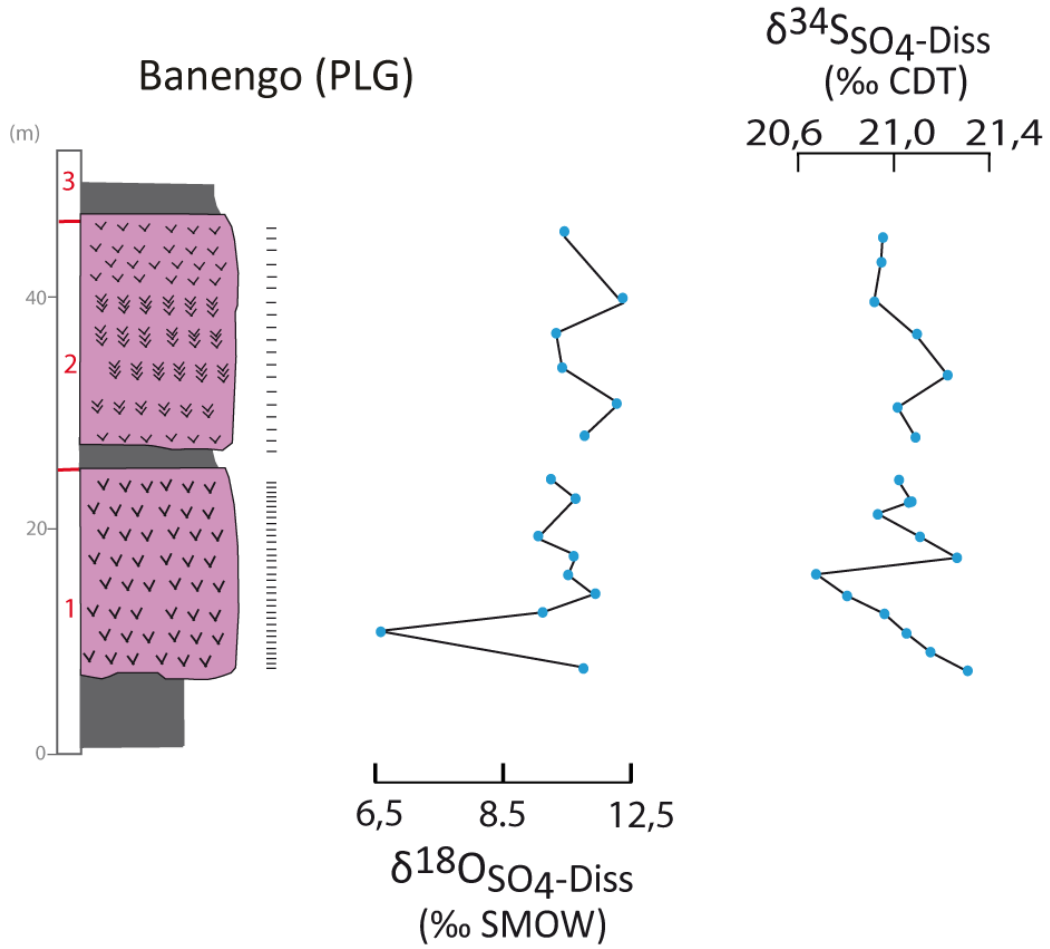


Figure 5.14: Variations stratigraphiques des $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates dissouts des PLG de la section de Banengo, Bassin du Piémont.

La section de Pollenzo (Fig.5.15)

Les compositions isotopiques montrent une variabilité importante en $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ (avec 6 ‰ en $\delta^{18}O$ et 8 ‰ en $\delta^{34}S$), par rapport aux autres sections étudiées. Il y a une tendance globale à l'enrichissement en ^{18}O et ^{34}S des sulfates dissouts, qui se fait progressivement du cycle 6 au cycle 10. Le haut de la section présente les valeurs les plus enrichies en ^{18}O et ^{34}S, avec des maxima respectivement de 14 et 26 ‰. Toutefois, entre les cycles 10 et 11, il y a une chute brusque de $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ qui se rapprochent de la composition isotopique des sulfates dissouts marins avec un $\delta^{18}O$ vs. SMOW et un $\delta^{34}S$ vs. CDT de 10 et 21,5 ‰, respectivement.

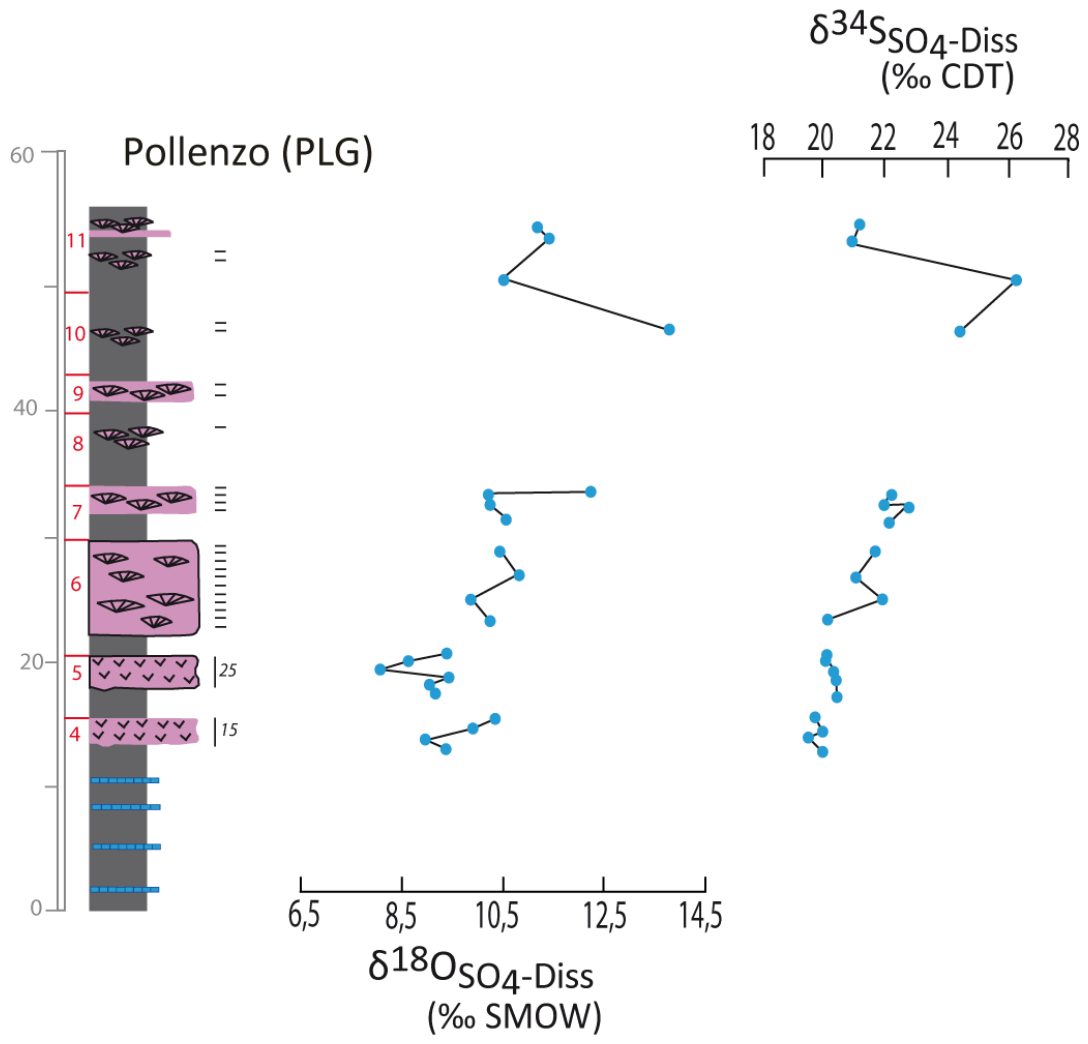


Figure 5.15: Variations stratigraphiques des $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates dissouts des PLG de la section de Pollenzo, Bassin du Piémont.

La section d'Arnulfi (Fig.5.16)

Globalement pour le soufre et l'oxygène, du cycle 1/2 au cycle 5, la composition isotopique varie très peu (entre respectivement 20<δ^{34}S ‰ vs. CDT<21 ‰ vs. CDT et 8<δ^{18}O ‰ vs. SMOW<9,5). Cependant une légère tendance à la diminution de δ^{34}S et de δ^{18}O est observable du cycle 3 au 5. Le dernier cycle montre des valeurs de δ^{34}S et δ^{18}O plus élevées que les cycles de dépôt précédents (jusque 24 ‰ vs. CDT et 12 ‰ vs. SMOW).

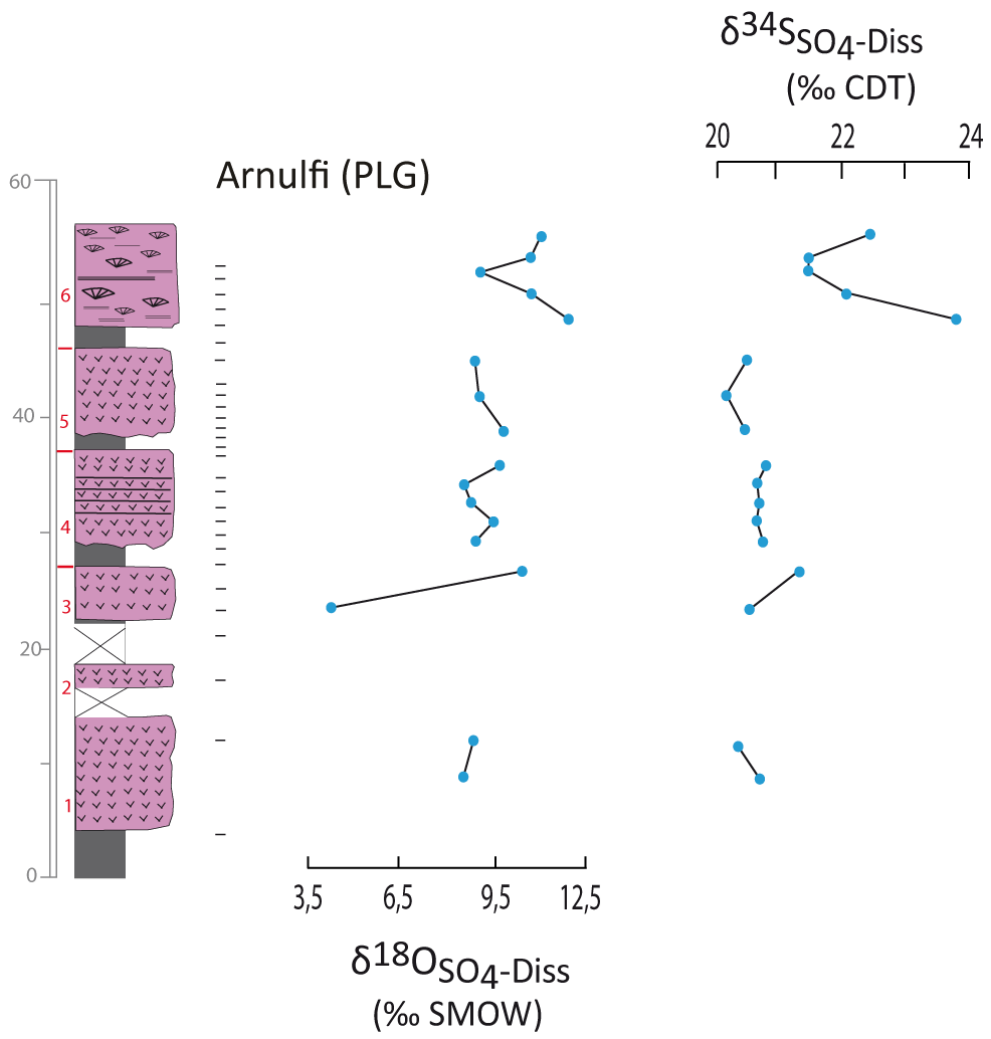


Figure 5.16: Variations stratigraphiques des δ^{18}O et δ^{34}S des sulfates dissouts des PLG de la section d'Arnulfi, Bassin du Piémont.

Les cycles 4, 5 et 6 ont été échantillonnés sur les sections de Pollenzo et Arnulfi. Ceci nous

permet de comparer les compositions isotopiques des sulfates à deux endroits différents du même bassin lors d'une même période de dépôt. Le cycle 4 présente les mêmes compositions isotopiques avec 9,5 ‰ vs. SMOW pour le $\delta^{18}O$ et 20,5 ‰ vs.CDT pour le $\delta^{34}S$. Le cycle 6 est caractérisé par une nette augmentation de la composition isotopique des sulfates dissouts à travers ces deux sections du sud du BP. Ces deux localités du Bassin piémontais semblent donc évoluer de façon parallèle lors du dépôt des gypses des cycles 4, 5 et 6.

5.3. Interprétations préliminaires

5.3.1. Relation $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$

Pour mieux comprendre l'origine des différences qui existent entre ces groupes et l'impact des différents processus vus précédemment sur l'évolution des sulfates dissouts messiniens, nous avons tracé l'évolution théorique des sulfates sous l'influence des différents processus du cycle du S, connaissant leur fractionnement respectif (Fig.5.17).

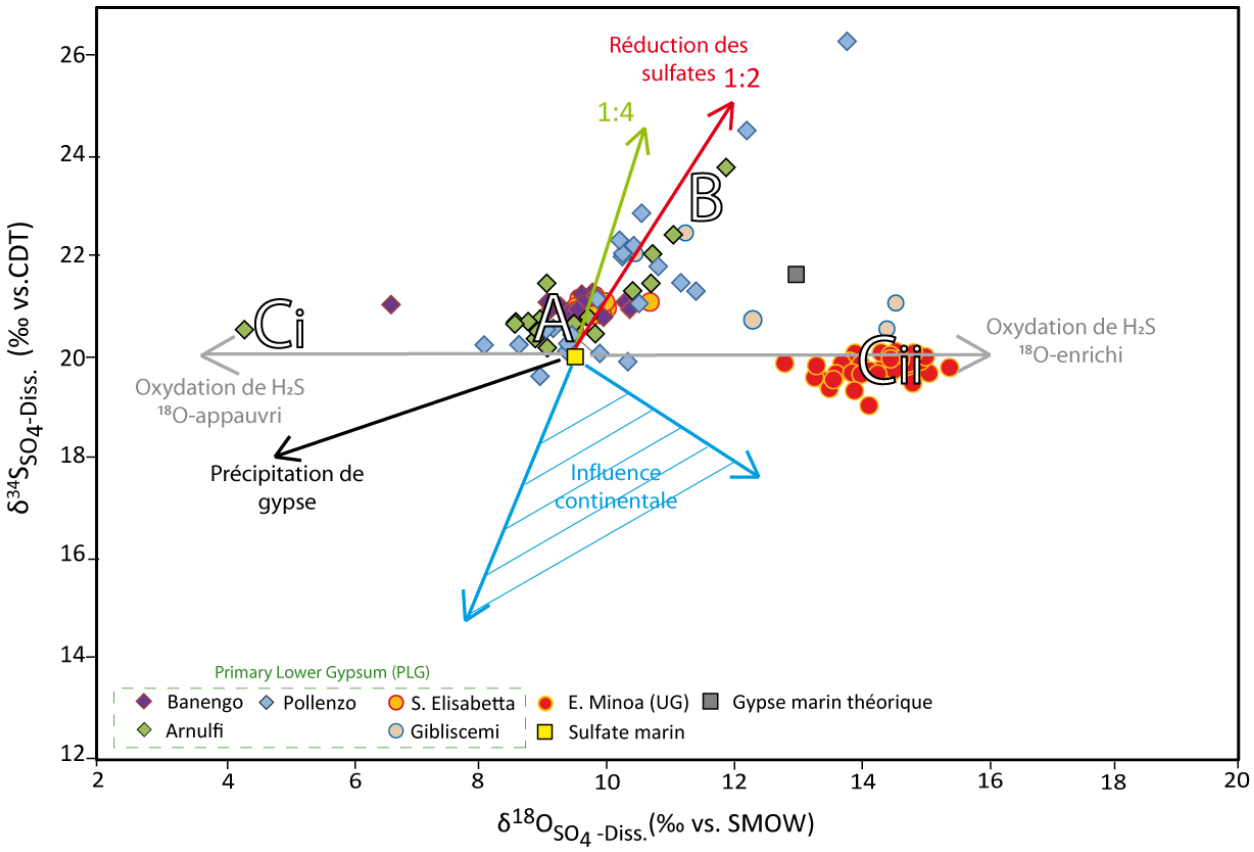


Figure 5.17: Schéma représentant l'évolution des sulfates résiduels après réduction bactérienne (flèche rouge et verte), après précipitation de gypse à partir de ces sulfates résiduels (flèche noire), ré-oxydation de l'H_2S (flèches grises), avec la contribution de sulfates triasiques ou de sulfures (flèches bleues).

L'influence d'eau continentale dans le bassin marginal est identifiable par un appauvrissement en ^{18}O et ^{34}S des sulfates dissouts. L'apport en sulfates triasiques continentaux dans un bassin (Claypool et al., 1980) conduirait à des sulfates bien plus appauvris en ^{34}S et ^{18}O (Fig. 5.17, flèches bleus) que nos échantillons. Aucun point ne semble suivre cette évolution, le bassin marginal reste donc alimenté en sulfates marins. L'effet de réservoir dû à la précipitation du gypse, quant à lui, serait mis en évidence par la formation de gypse de plus en plus léger à cause de l'appauvrissement progressif en isotopes lourds des sulfates de l'eau résiduelle (avec une évolution suivant la flèche noire, Fig. 5.17). Nos analyses ne montrent pas d'influence de sulfates anciens triasiques, comme, par exemple, ce qui a été vu en Espagne (bassin de Grenade) par Pierre (1982) (Pierre, 1982, Fig.5.6 et 5.19). En effet, une majeure partie des gypses analysés dans la présente étude semble avoir gardé cette signature marine, alors qu'une

autre partie non négligeable des gypses montre un fort contrôle par les processus du cycle du soufre (réduction des SO_4 et re-oxydation du H_2S, flèches rouge/verte et grises).

Le noyau central. Il représente une grande partie de nos échantillons (A, Fig. 5.17), et semble soutenir une origine marine pour une grande partie des sulfates des gypses de l'unité inférieure, avec tout de même une empreinte du cycle biogéochimique du soufre. Ceci pourrait expliquer le léger enrichissement en ^{34}S par rapport au sulfate marin. Cette observation est en accord avec les observations des précédentes études en Espagne notamment (Evans et al., 2015, voir Fig. 5.19).

Tendance à l'enrichissement en ^{34}S et ^{18}O. L'ensemble des points B (Fig.5.17) est particulièrement enrichi en isotopes ^{34}S ainsi qu'en ^{18}O. Cet ensemble tombe près des droites indiquant un processus de sulfato-réduction (Fig. 5.17, flèche rouge). En effet, comme expliqué auparavant, la réduction des sulfates en sulfure consomme préférentiellement les isotopes légers du soufre ^{32}S et ^{18}O (Nakai and Jensen, 1964; Kemp and Thode, 1968; Lloyd, 1967; Longinelli and Cortecci, 1970; Mizutani and Rafter, 1969). Au vu de la figure 5.17, il semblerait que la sulfato-réduction ait été active lors de la formation d'un nombre non négligeable d'échantillons de l'unité des gypses inférieurs (PLG) du Piémont, notamment issus de la coupe de Pollenzo (losanges bleus) et Arnulfi (losanges verts).

Tendance à l'enrichissement ou à l'appauvrissement en ^{18}O. Au sein de cet ensemble de points (C, Fig.5.17), caractérisé par une large gamme de variation en $\delta^{18}O$ des sulfates, deux ensembles sont marqués par un appauvrissement ou au contraire par un enrichissement en ^{18}O, alors que le $\delta^{34}S$ reste proche à la valeur de l'eau de mer. Cet enrichissement/appauvrissement en ^{18}O pourrait être expliqué par un processus de ré-oxydation du soufre réduit (réaction 5.4). Comme il a été rappelé précédemment, l'oxygène des sulfates est en parti issu de l'oxygène de l'eau (2/3 de l'oxygène des sulfates est issu de l'eau, le reste provient de l'oxygène libre dissout). L'enrichissement en isotope lourd du sulfate dissout issus des gypses supérieurs d'Eraclea Minoa semble refléter une ré-oxydation dans une eau isotopiquement plus lourde

qu'une eau marine. Cette observation est cohérente avec la composition isotopique de l'eau qui caractérise les gypses de l'unité supérieure (UG) de Caltanissetta (chapitre 4). De la même façon, quelques sulfates montrent des valeurs assez appauvries en isotopes ^{18}O (sections de Banengo et Arnulfi, deux points, peut-être peu significatif) avec des valeurs comprises entre 8 et 9 ‰. Ceci est cohérent avec la composition isotopique très appauvrie en ^{18}O (et D) de l'eau du bassin reconstituée dans le cadre de cette thèse à partir de ces sections (chapitre 4).

Ces tendances à la ré-oxydation, marquées par un enrichissement ou par un appauvrissement en ^{18}O ont néanmoins en commun un $\delta^{34}S$ très proche de celui des sulfates marins. Cette ré-oxydation étant précédée par la réduction des sulfates en H_2S, pourquoi le $\delta^{34}S$ garde-t-il une signature isotopique d'un sulfate marin ? Le degré d'ouverture (ou de fermeture) du cycle du S peut apporter un élément de réponse. En effet, l'amplitude de l'enrichissement en ^{34}S lors de la sulfato-réduction dépend du degré de fermeture ou d'ouverture par rapport au S du système géochimique. Un système ouvert vis-à-vis du soufre perdra du soufre réduit et isotopiquement léger, sous forme de pyrite par exemple, conduisant à l'enrichissement du SO_4 résiduel (Fig. 5.17 et 5.19). Dans un système géochimiquement fermé, par contre, tout le H_2S produit par réduction du SO_4 sera réoxydé en SO_4. En conséquent, tous les isotopes légers du soufre seront réintroduits dans le système sous forme de SO_4 et la composition isotopique du soufre n'évoluera pas. Ce dernier groupe d'échantillons témoigne donc d'un cycle biogéochimique du soufre actif ayant lieu dans un système géochimiquement fermé.

Comparaison avec d'autres études

L'intervention de l'activité bactérienne dans un bassin marginal au cours de sa restriction n'est pas nouvelle (cf chapitre 2, avec le dépôt des dolomites et calcaires pré-MSC) ; notamment en ce qui concerne les bassins marginaux évaporitiques de Méditerranée (Longinelli, 1979 ; Pierre, 1982, Lu et al., 2001, Evans et al., 2015).

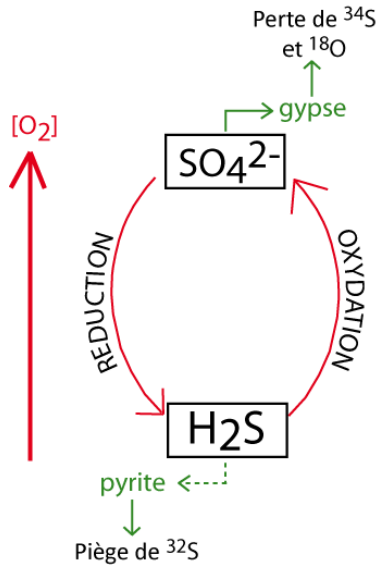


Figure 5.18: Schéma du cycle redox SO_4^{2-} ⇔ H_2S

Les études faites sur les gypses d'Espagne dans le **bassin de Sorbas** (Evans et al., 2015) montrent des valeurs (pour les sulfates dissouts) comprises entre 20,25 et 21,65 ‰ pour le $\delta^{34}S$ et entre 7,8 et 11 ‰ pour le $\delta^{18}O$ (Fig.5.19). Ces points ont des compositions isotopiques de sulfates similaires aux gypses de PLG que nous avons étudiés. Les données de la Formation messinienne de Yesares dans le **bassin de Nijar** en Espagne (Lu et al 2001) sont relativement proches des compositions isotopiques de sulfates des gypses de l'unité inférieure (PLG) de Caltanissetta, du Piémont ainsi que du bassin de Sorbas (Evans et al., 2015). Selon ces auteurs, les sulfates des gypses du bassin de Sorbas ont une signature isotopique marine. Ces données sont en accord avec des gypses inférieurs (PLG) précipitant dans un bassin à influence marine, avec en Espagne ou en Italie (Sicile) des conditions propices à l'activité bactérienne.

Lu et al. (2001) mettent en avant l'importance des variabilités des compositions isotopiques des sulfates dues aux cycles d'oxydo-réduction dans les bassins marginaux (Fig.5.19). Pour ces auteurs le fait que $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ soient enrichis en isotopes lourds suggère l'intervention de processus de sulfato-réduction dans un bassin relativement profond. En effet, Lu et al. (2001) interprètent cela comme pouvant être la conséquence de la précipitation de gypse (PLG) dans un bassin concentré par évaporation, propice à la répétition de cycles redox (Lu et al., 2001). Globalement, les sites messiniens PLG issus d'Espagne (Lorca, Abanilla, Sorbas, Murcie) et de

Chypre (Pierre and Fontes, 1979) montrent des gammes de valeurs considérées comme ayant une signature isotopique globalement marine avec l'intervention de processus d'oxydo-réduction pour expliquer les variabilités observées (Fig 5.19). Ces données sont proches des valeurs obtenues au cours de cette thèse pour les PLG de Sicile et du Piémont (noyau central A, Fig. 5.17), en accord avec l'existence de bassins marginaux alimentés par l'océan, où les conditions hydrologiques restreintes ont permis le développement d'un cycle biogéochimique du soufre actif.

Les gypses messiniens du **bassin de Grenade** montrent des compositions isotopiques très appauvries en soufre 34, ceci a déjà été évoqué dans ce chapitre (section 1.2.1). En effet une forte contribution de sulfates anciens (par remobilisation de gypses tertiaires via les rivières) a permis d'expliquer cet écart de valeurs.

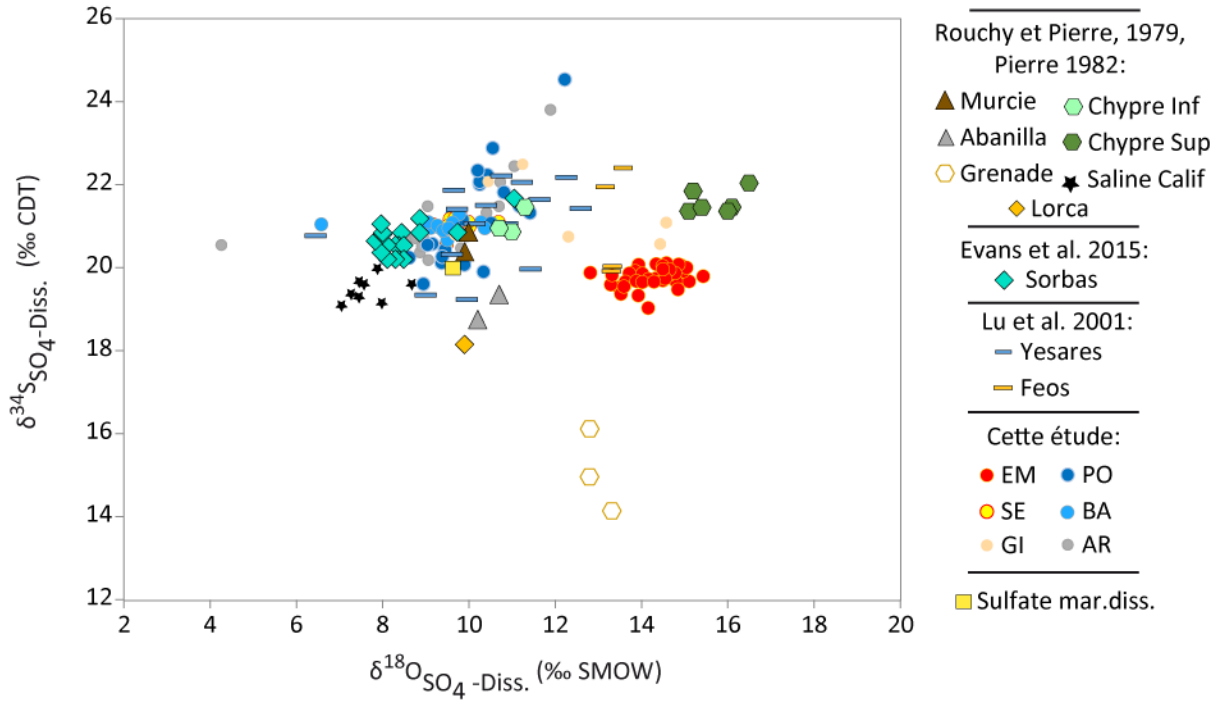


Figure 5.19: Diagramme $\delta^{18}O$/ $\delta^{34}S$ de sulfates dissouts analysés lors de précédentes études à partir de gypses messiniens. Dans la légende, P indique les données issues de Rouchy et Pierre (1979) et de Pierre (1982), de Lu et al., (2001) et de Evans et al., (2015).

Les données issues de la formation de gypses laminés (stromatolithes gypsifiés, unité UG,

Messinien) de **Chypre** montrent des teneurs en ^{18}O (et ^{34}S) importantes (Fig. 5.19). Pierre et Fontes (1979) interprètent ces résultats comme étant le fruit d'une intense activité sulfato-bactérienne. Ces données montrent un enrichissement en ^{18}O plus important que nos données de gypses UG, d'E.Minoa. Le $\delta^{34}S$ est proche de celui des gypses PLG de Chypre et supérieur à celui des sulfates marins. Ceci peut laisser penser que dans le bassin de Chypre le système est partiellement ouvert vis-à-vis du soufre, en partie perdu par précipitation de pyrite.

Nos résultats ne montrent pas d'évidence de processus de disproportionation dans le cycle du soufre des bassins marginaux. Celui-ci a été mis en évidence dans des dépôts de forages, au large de l'Afriques de l'ouest (au large du Gabon et de l'Angola) avec des données isotopiques bien plus appauvries en ^{18}O et ^{34}S que nos données, comprises dans les gammes suivantes : $-38,8 < \delta^{34}S$ ‰ vs. CDT<10,9 ‰ vs. CDT et $1,6 < \delta^{18}O$ ‰ vs. SMOW<7,9.

À l'échelle des bassins, qu'en est-il de l'évolution des conditions d'oxydo-réduction dans le temps ? Les variations stratigraphiques des compositions isotopiques des sulfates résiduels et de l'eau du bassin peuvent nous renseigner sur l'évolution des conditions d'oxygénation et de stratification du bassin au cours du dépôt des gypses (PLG et UG terminal de Caltanissetta). Ces points sont abordés dans la prochaine section.

5.3.2. Évolutions stratigraphiques de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ du SO_4 du sulfate dissout

Dans cette partie, les variations stratigraphiques de la composition isotopique de l'eau ont été ajoutées à celles du sulfate dissout afin de voir si elles sont liées, notamment lorsqu'il est question de re-oxydation de l'H_2S.

Dans la coupe de **S. Elisabetta**, les compositions isotopiques de l'oxygène et du soufre du SO_4 ($\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{34}S_{SO4}$) dissout varient assez peu autour de la composition isotopique des sulfates marins dissouts, alors que $\delta^{18}O_{H2O}$ (et δD) diminuent jusqu'à la base du troisième cycle (Fig.5.22, cycles sous la ligne bleue). Il n'y a donc pas de corrélation visible entre $\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{H2O}$ qui

augmente à la base de la section, ni d'évidence claire de l'activité du cycle du soufre dans le bassin de Caltanissetta lors du dépôt des PLG. Il semblerait donc que le sulfate dissout dans le BC lors du dépôt des PLG soit d'origine marine. Le BC semble être connecté avec le reste de la Méditerranée pendant la première phase de la MSC.

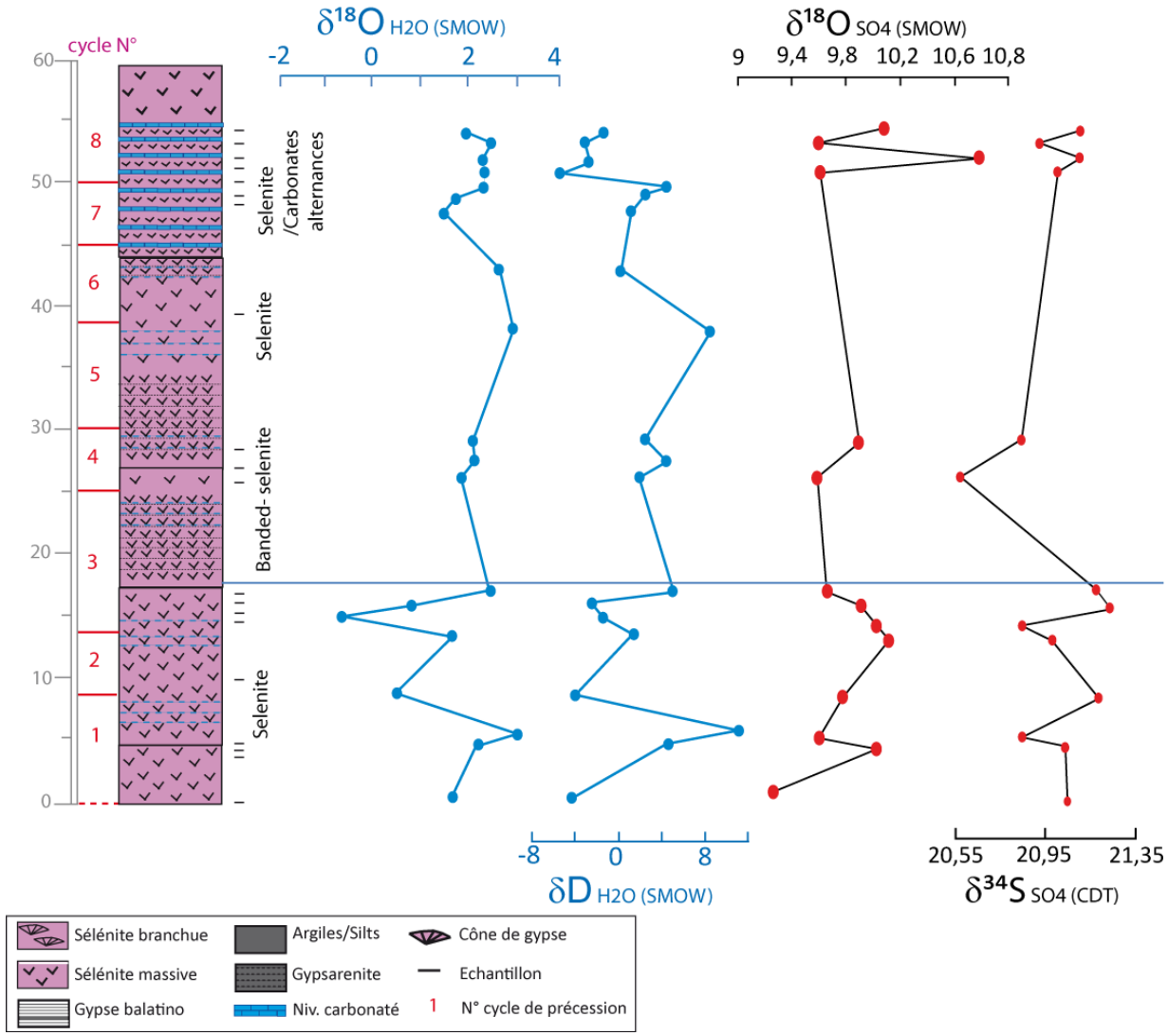


Figure 5.22 : Évolution stratigraphique entre les compositions isotopiques du sulfate dissout, de l'eau du bassin déduit des gypses PLG de Santa Elisabetta.

À l'échelle du sixième cycle de la section **d'Eraclea Minoa** nous observions une légère diminution de $\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$ des sulfates dissouts (Fig.5.23). L'eau du bassin s'enrichit en isotopes lourds, témoignant d'une restriction croissante du bassin (Fig.5.23). Il semblerait que le bassin

agit comme un système relativement fermé dans lequel l'eau s'appauvrit en isotopes légers par évaporation continue. L'interruption d'apport d'eau marine et d'eaux douces entraine un effet réservoir isotopique pour le SO_4^{2-} qui s'appauvrit petit à petit en isotopes lourds au fur à mesure que le gypse concentre les isotopes lourds ^{18}O et ^{34}S dans son ion sulfate.

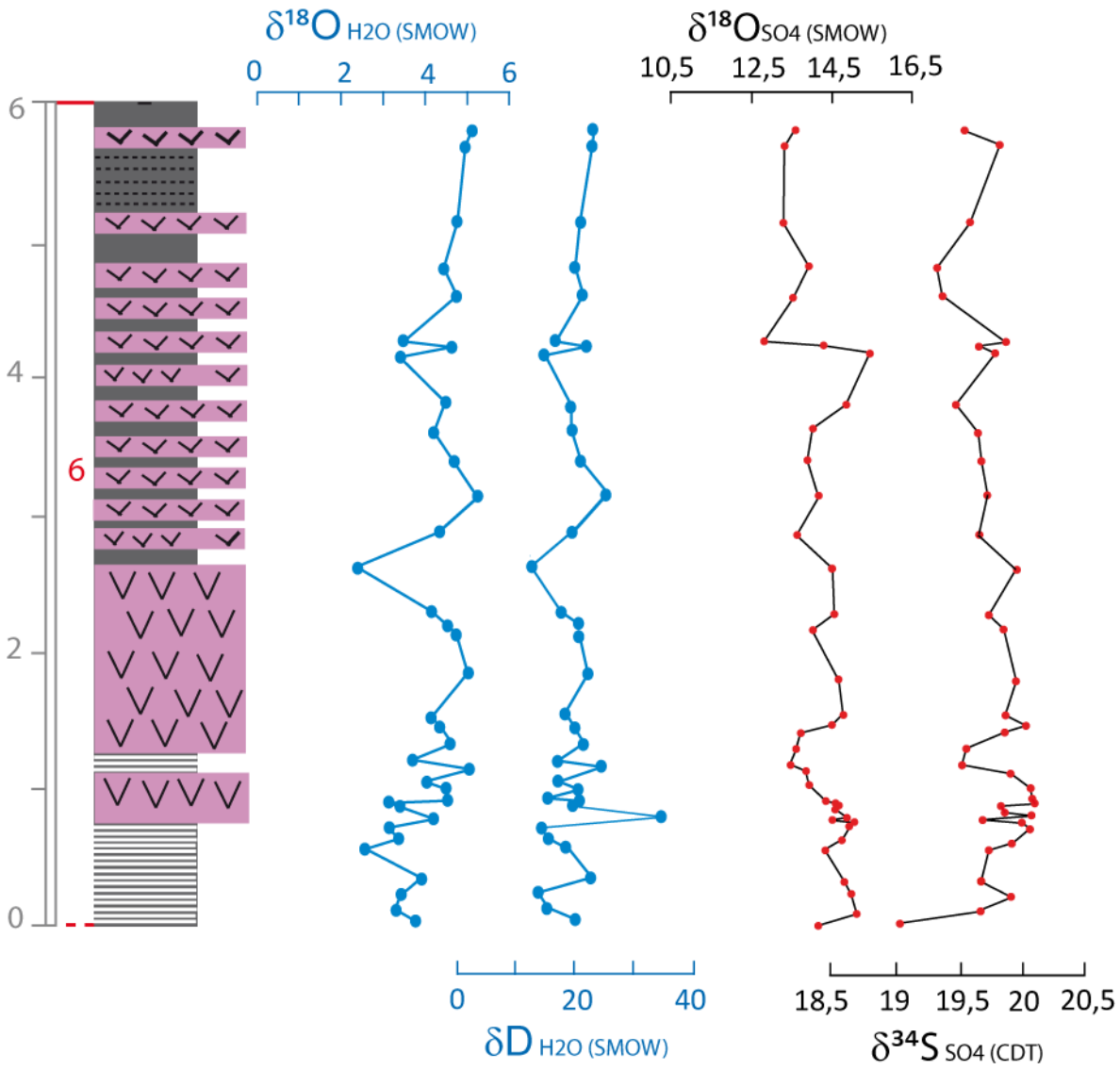


Figure 5.23 : Évolution stratigraphique des compositions isotopiques du sulfate dissout, de l'eau du bassin au moment du dépôt des gypses UG d'Eraclea Minoa.

Les sulfates dissouts issus des gypses de la section de **Pollenzo** montrent une composition en base de section proche de la composition des sulfates marins dissouts (avec $\delta^{18}O$=9,5 ‰ et

$\delta^{34}S$=20 ‰). Puis à partir du cycle 5, $\delta^{18}O$ des sulfates diminue et $\delta^{34}S$ reste constant. Parallèlement, $\delta^{18}O$ et δD diminuent aussi. La composition isotopique de l'oxygène des sulfates suit les variations de $\delta^{18}O$ de l'eau du bassin (Fig.5.24). Ces résultats indiquent peut-être la ré-oxydation des sulfures en sulfates dans un bassin appauvris en isotopes lourds.

Puis, une augmentation progressive des teneurs en ^{34}S et ^{18}O est enregistrée dès la fin du cinquième cycle et cela jusqu'au dixième (Fig.5.24). La composition isotopique de l'eau (Fig.5.24), augmente aussi des cycles 6 à 10. Nous pouvons observer l'enrichissement des sulfates dissouts en ^{34}S et ^{18}O de façon progressive et simultanément l'enrichissement de l'eau en ^{18}O et D du bassin de Pollenzo (Fig.5.24). L'enrichissement en ^{18}O et D de l'eau suggère soit la diminution des apports riverains ou l'augmentation des échanges avec la Méditerranée (et peut-être l'augmentation du niveau marin, qui pourrait favoriser la stratification de la colonne d'eau. Cette hypothèse est illustrée dans la figure 5.24 (deuxième phase).

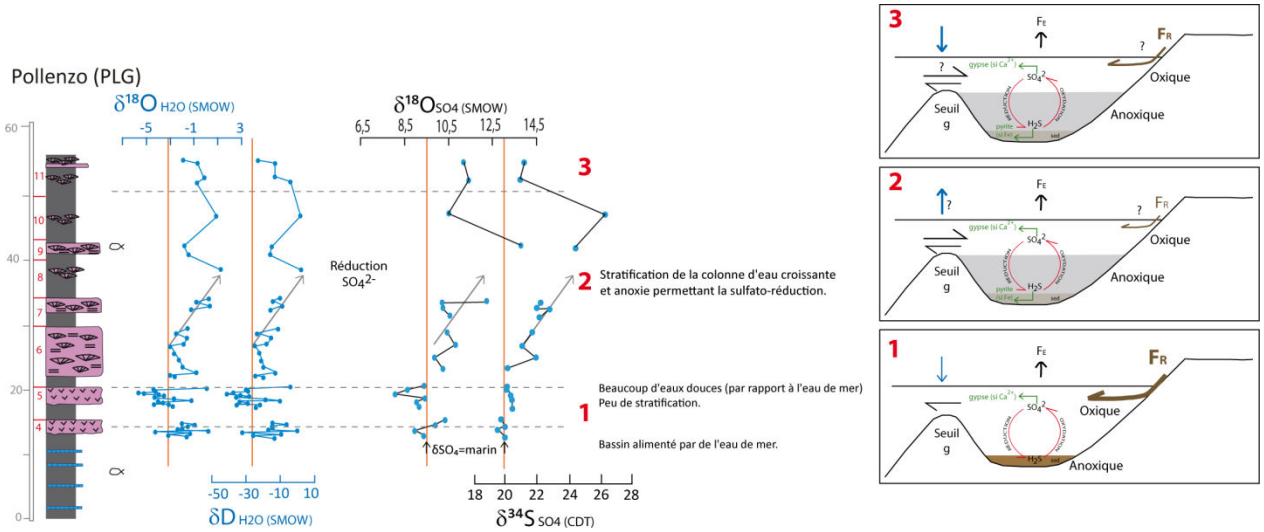


Figure 5.24 : Évolution stratigraphique des compositions isotopiques du sulfate dissout, de l'eau du bassin et hypothèses sur les conditions de dépôt des PLG de la section de Pollenzo.

À Arnulfi, la contribution des eaux continentales est très importante jusqu'au sixième cycle. (Fig.5.25). L'augmentation des teneurs en ^{18}O et ^{34}S des sulfates témoignent de la réduction des sulfates. Celle-ci pourrait être favorisée par des apports massifs d'eaux douces intensifiant la

stratification de la colonne d'eau.

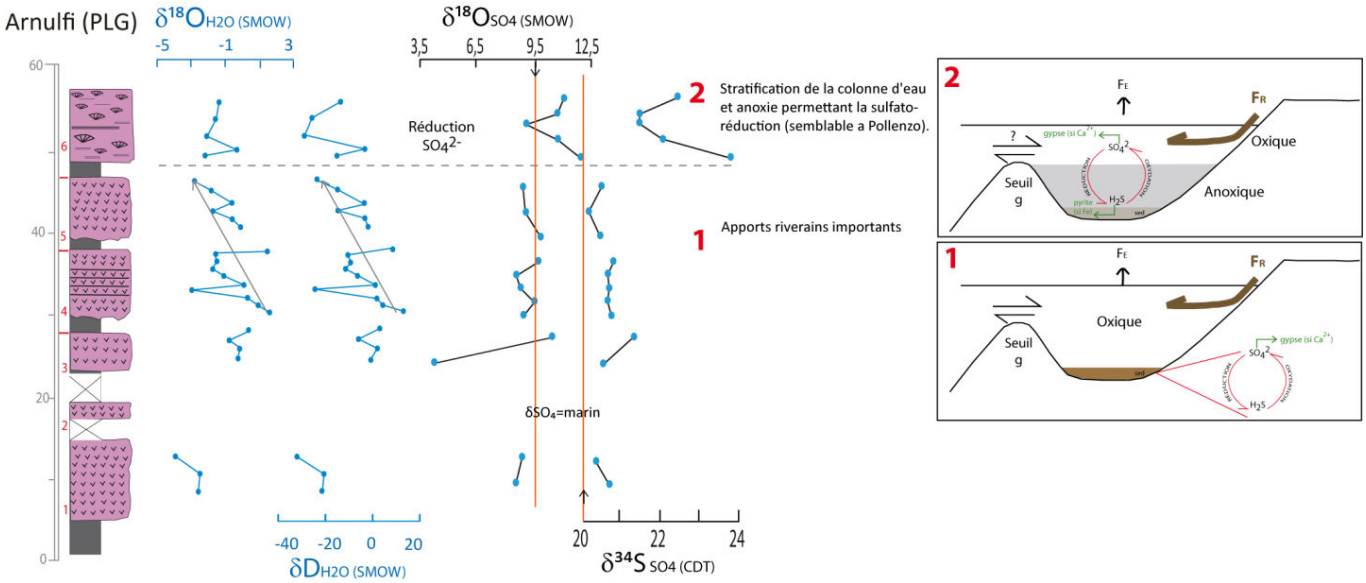


Figure 5.25 : Évolution stratigraphique des compositions isotopiques du sulfate dissout, de l'eau du bassin et hypothèses sur les conditions de dépôt des PLG de la section d'Arnulfi.

Pour ces PLG, il semblerait que l'apport d'eaux légères continentales soit de plus en plus grand vers le sommet de la section, entrainant la mise en place d'une stratification de la colonne d'eau favorisant l'activité bactérienne (sulfato-réduction) à partir du sixième cycle de dépôt. De plus il est très intéressant de noter que les cycles 6 de Pollenzo et Arnulfi, qui sont corrélés entre eux (voir chapitre 2, Fig. 2.15), montrent un comportement semblable du bassin lors de la précipitation de ces gypses, i.e. un épisode de la sulfato-réduction. Ceci indique qu'à ce moment, le sous-bassin d'Alba est un bassin avec une stratification marquée favorisée par les apports importants d'eaux continentales (Fig.5.24 et 25).

Les sulfates dissouts de **Banengo** ne montrent pas de tendance générale à l'enrichissement ou à l'appauvrissement en ^{34}S ou ^{18}O (Fig.5.26). Une importante excursion négative de $\delta^{18}O_{SO4}$ est observée dans le premier cycle et plus haut, nous observons de plus faibles fluctuations. En revanche, les compositions isotopiques des isotopes de l'eau du bassin lors du dépôt des gypses du premier cycle montrent des fluctuations très marquées. Ces fluctuations pourraient être

dues à de grandes variations des apports d'eau douce avec des périodes plus diluées (à la base du second cycle) et au contraire des périodes moins diluées par les rivières (et les pluies) créant un enrichissement en ^{18}O et D. Dans ce dernier cas, il s'agit peut-être d'apports marins plus importants (par rapport aux apports riverains). Le second cycle témoigne d'une restriction du BP vis-à-vis des apports riverains et peut-être l'augmentation de l'évaporation.

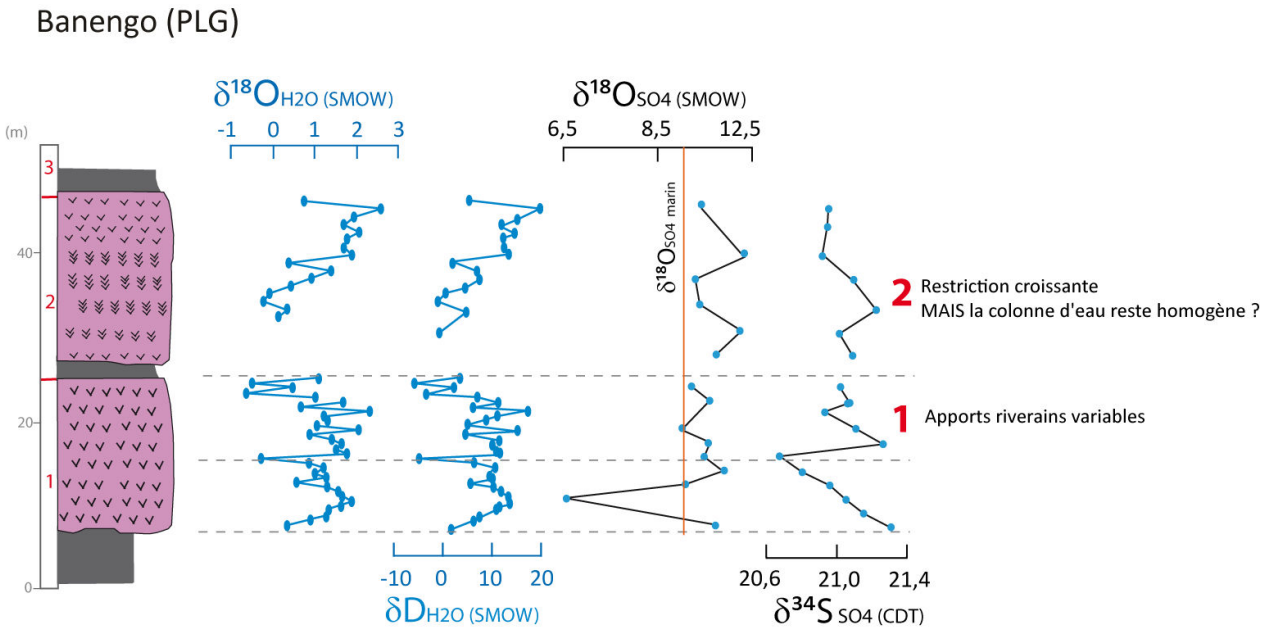


Figure 5.26: Évolution stratigraphique des compositions isotopiques du sulfate dissout, de l'eau du bassin au moment du dépôt des gypses PLG de la section de Banengo.

La composition isotopique des sulfates du bassin est proche de celle des sulfates marins. Le bassin reste probablement sous l'influence de mer pendant le dépôt de ces deux cycles.

Les processus de sulfato-réduction et d'oxydation sont visibles à l'échelle des sections et donc des sous-bassins qui constituent le bassin du Piémont ainsi que celui de Caltanissetta. Les signaux isotopiques ($\delta^{18}O$ et $\delta^{34}S$) des sulfates dissouts de Pollenzo et Arnulfi témoignant de la réduction des sulfates à certains moments, ces gypses précipitent donc dans un bassin où l'oxygénation de la colonne d'eau est variable. Les sections de Banengo et de S. Elisabetta montrent des compositions isotopiques pour les sulfates dissouts relativement proches de la valeur de sulfate marin dissout associé à des bancs massifs de gypses (de 10 à 20 mètres). Ceci

reflète probablement une épaisseur d'eau importante (Lu et al., 2001) dans un bassin alimenté par de l'eau de mer.

Dans plusieurs cas nous avons observé une corrélation positive entre $\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{H2O}$ et l'avons interprétée comme due à un cycle du soufre actif, comprenant une ré-oxydation de l'H_2S dans un système géochimiquement fermé. Cette relation est encore plus évidente en représentant dans l'espace $\delta^{18}O_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{H2O}$ les trois groupes d'échantillons identifiés précédemment dans l'espace $\delta^{18}O$-$\delta^{34}S$ (A, B et C, Fig.5.11, 5.17 et 5.27).

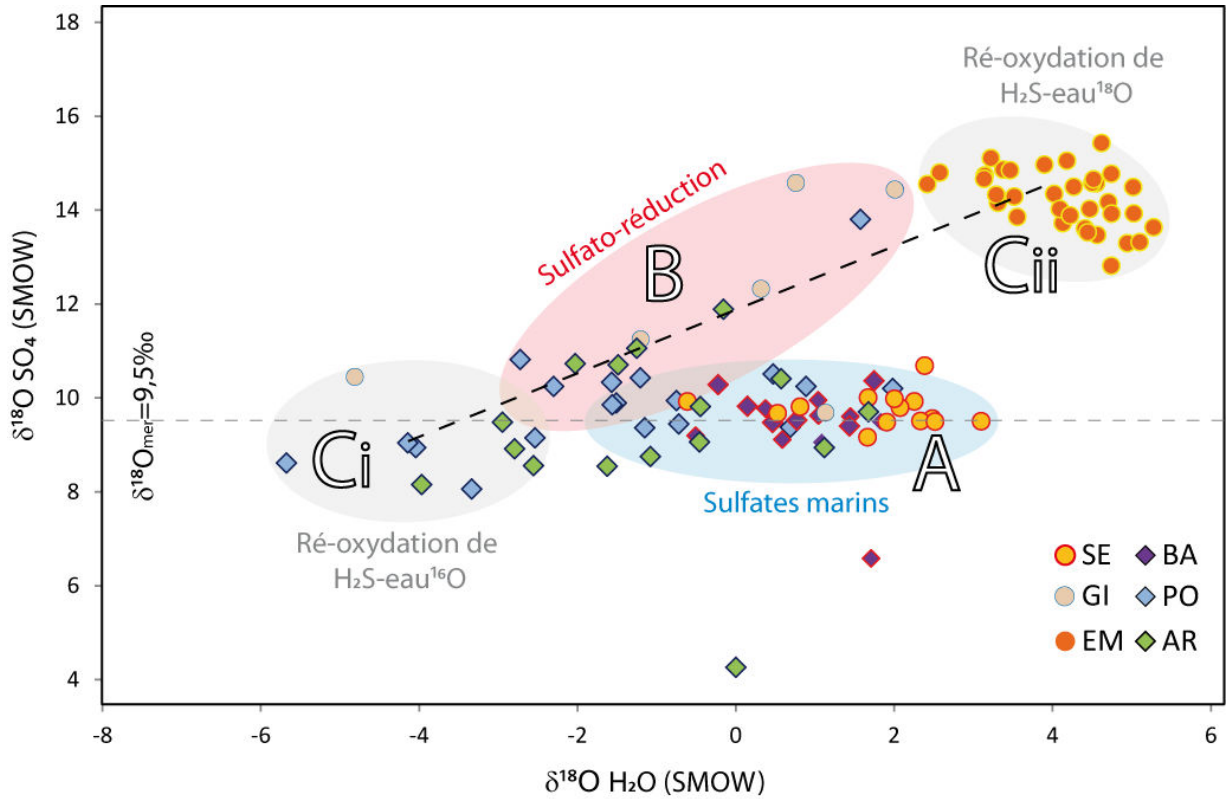


Figure 5.27: Diagramme montrant le $\delta^{18}O$ des sulfates dissouts en fonction du $\delta^{18}O$ de l'eau du bassin marginal. La composition isotopique de l'oxygène des sulfates marins dissouts est indiquée par la ligne en pointillée (avec $\delta^{18}O$=9,5 ‰).

Il ressort de cette analyse (sans considérer les échantillons qui ont une signature franchement marine, groupe « A »), une corrélation positive entre $\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{H2O}$ à l'échelle des deux bassins considérés. Deux comportements « extrêmes » ressortent bien : l'extrême positif est la

coupe d'Eraclea Minoa, qui témoigne d'une ré-oxydation dans un bassin enrichi en ^{18}O ; l'extrême négatif est constitué de quelques gypses issus des coupes de Pollenzo et Arnulfi, qui reflète de la ré-oxydation de l'H_2S dans un bassin appauvri en ^{18}O. De plus, le groupe B (sulfato-réduction) présente aussi une certaine corrélation existe entre $\delta^{18}O_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{H2O}$. Cela témoigne probablement des échanges qui se produisent entre l'oxygène des sulfates dissouts et de l'eau au cours de la sulfato-réduction (voir section 5.1.2.3).

5.4. Conclusions préliminaires sur les isotopes de l'ion sulfate du gypse

Pour résumer, couplés aux isotopes de l'eau mère des gypses, les isotopes des sulfates nous permettent d'obtenir des informations sur l'environnement de dépôts de ces gypses (Tab.5.2). Le tableau 5.2 compile les principaux caractères des cycles hydrologiques et biogéochimiques des BC et BP, que nous avons pu reconstituer à partir des sections étudiées.

Le BP connait une forte influence continentale dans la partie méridionale du bassin (Pollenzo et Arnulfi) qui favorise des conditions propices à la sulfato-réduction à partir du sixième cycle de dépôt (niveau Sturani). Dans la partie septentrionale du BP, le gypse se forme dans un bassin alimenté majoritairement par de l'eau de mer (signature isotopique des sulfates proche du sulfate marin dissout), mieux oxygéné probablement peu stratifié.

	Cycle hydrologiques			Cycle biogéochimiques du soufre			
Sections	*Apport d'eaux douces*	*Apport d'eau de mer*	*Conditions d'évaporation*	*Sulfato-réduction*	*Ré-oxydation H_2S*	*Apports sulfates marins*	*Données bibliographi-ques*
BP (PLG)							
Pollenzo-Arnulfi	++		humide	++	+?	-	Présence de pyrite
Banengo	+	++	humide	-	Cycle 2 (?)	+	
BC (PLG)							
S.Elisabetta	+	+	aride	-	-	+	Dolomite-préMSC
BC (UG)							
E. Minoa	--	+	aride	+ ?	++	-	Balatino

Tableau 5.2 : Récapitulatif des principales caractéristiques attribuées de façon qualitative aux sections du BC et du BP à partir des isotopes de l'eau mère et des sulfates des gypses.

Lors du dépôt des PLG, le Bassin de Caltanissetta (à S. Elisabetta) est alimenté par de l'eau de mer (comme Banengo, au Piémont). Pendant la fin des UG, le BC semble être plus restreint (vis-à-vis des flux d'eaux douces surtout) et favorable à la ré-oxydation du soufre (H_2S).

Ces différences dans les signaux isotopiques des sulfates dissouts indiquent que tous les bassins ne réagissent pas de la même façon à leur confinement. À ce stade, nous voyons que l'hydrologie contraint l'état des cycles d'oxydo-réduction au sein des bassins marginaux. La modélisation hydrologique de bassins marginaux d'évaporation (type CB, gypses de l'unité supérieure-UG) et de dilution (type BP, PLG) nous permettra de définir au mieux les contrôles qui s'exercent sur la composition isotopique de l'eau et des sulfates.

Chapitre 6 : Modélisation de la composition isotopique de l'eau du bassin marginal

CHAPITRE 6 : MODELISATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'EAU DU BASSIN MARGINAL

A l'issue du chapitre 4 nous avons pu mettre en évidence que 1) les isotopes de l'eau mère des gypses messiniens montrent une variabilité considérable, suggérant l'influence dans des proportions variables d'eau de mer évaporée et d'eau continentale, 2) la contribution des apports riverains dans le BP étaient très importants, impliquant probablement une faible salinité au moment du dépôt des gypses dans ce bassin, et 3) il existerait une différence d'humidité relative de l'atmosphère dans les bassins BC et BP. Les questions ouvertes à la suite de l'étude isotopique de l'eau des bassins marginaux portent donc sur l'influence relative de l'océan et des eaux météoriques dans le cycle hydrologique des bassins marginaux, ainsi que sur le contrôle de l'humidité relative sur la composition isotopique de l'eau. Pour explorer ces questions, nous avons travaillé sur un modèle numérique des échanges hydrologiques dans un bassin marginal qui simule la composition isotopique de l'eau et sa salinité.

6.1. Description du modèle hydrologique de bassin marginal

Pour simuler la composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) de l'eau d'un bassin marginal idéalisé, j'ai utilisé un modèle numérique développé par G. Aloisi avec le logiciel de calcul *Mathematica*. Ce modèle repose sur trois bilans de masse : (1) celui de l'eau, (2) celui des sels dissous et (3) celui des isotopes de l'eau. Dans cet exercice de modélisation les deux inconnues sont la salinité du bassin et sa composition isotopique. Cette partie du chapitre présente en détail les équations mathématiques qui décrivent quantitativement les processus d'échange d'eau et de fractionnement isotopique dans le bassin marginal.

6.1.1. Le bilan de masse de l'eau et du sel

Les bilans de masse de l'eau et du sel permettent de trouver une expression mathématique simple pour la salinité du bassin marginal en fonction du flux évaporatif, des apports

continentaux d'eau douce et de l'efficacité des échanges hydrologiques à travers le seuil qui sépare la Méditerranée du bassin marginal. Cette section explique comment l'on obtient cette expression mathématique. Dans la suite, le principe du bilan de masse hydrologique à l'état stationnaire est inspiré de l'étude de Topper at al. 2014.

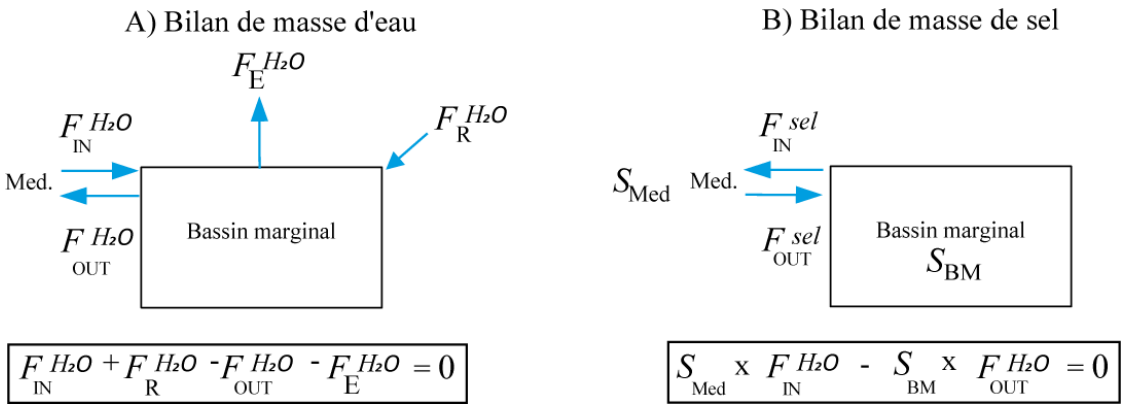


Figure 6.1 : Représentation schématique du bilan de masse A) de l'eau et B) du sel dissout avec les équations des bilans de masse (à l'état stationnaire) correspondantes. L'indice indique l'origine du flux. Les flux d'eau F_X^{H2O} sont en m^3/s et les salinités (S_X) en g/L. S_{BM} est la salinité du bassin marginal. Dans le bilan de masse du sel, $F_{IN}^{sel} = S_{Med} * F_{IN}^{H20}$ et $F_{OUT}^{sel} = S_{BM} * F_{OUT}^{H2O}$.

Dans le bassin marginal théorique, un flux d'eau arrive de la Méditerranée et ressort vers la Méditerranée via un seuil dont la morphologie contraint la quantité de circulation qui a lieu à travers celui-ci (figure 6.1). Les caractéristiques hydrologiques du seuil sont exprimées via un coefficient d'échange *g* qui sera décrit dans la suite de cette section. Le flux entrant de la Méditerranée au bassin marginal est nommé F_{IN}^{H2O} (en m^3/s), le flux sortant F_{OUT}^{H2O}. Le bassin perd de l'eau douce par évaporation - dont le flux évaporatif F_E^{H2O} (en m^3/s) -, et reçoit de l'eau douce via l'apport riverain - dont le flux F_R^{H2O} (en m^3/s). À l'état stationnaire ($dH_2O/dt = 0$), nous pouvons donc écrire le bilan de masse de l'eau du bassin de la façon suivante :

$$F_{IN}^{H2O} + F_R^{H2O} - F_{OUT}^{H2O} - F_E^{H2O} = 0 \qquad (6.1)$$

Le flux évaporatif est calculé par multiplication du flux évaporatif normalisé à la surface du bassin, F_{BULK} (en $kg.m^{-2}.s^{-1}$), par la surface du bassin marginal. Le F_{BULK} s'exprime de la façon suivante (il s'agit, en océanographie, de la « bulk formula ») :

$$F_{BULK} = \rho \,.\, u \,.\, CE_a \,.\, (q^{SST}_{sat} - q_s) \qquad (6.2)$$

où ρ est la densité de l'air (en $kg.m^{-3}$), CEa le coefficient d'échange entre la vapeur et l'eau (en m/s), u la vitesse du vent (en m/s). q^{SST}_{sat} est l'humidité spécifique à saturation normalisée par la température de surface de l'océan (en kg/kg, soit le rapport de la masse d'eau dans l'air sur la masse d'air humide) et q_s est l'humidité spécifique de l'atmosphère (en kg/kg). Dans ce modèle, le flux d'évaporation est forcé par l'humidité relative de l'air, qui est reliée à q_s par la relation suivante :

$$q_s = rhs \,.\, q^{SST}_{sat} \qquad (6.3)$$

Le moteur des échanges d'eau entre la Méditerranée et le bassin marginal est la différence de densité entre ces deux masses d'eau. Celle-ci est créée par les différences de salinité dues à l'évaporation et à l'apport riverain d'eau douce. Nous avons supposé ici que la différence de densité est directement proportionnelle à la différence de salinité entre les masses du bassin marginal et la Méditerranée. La Méditerranée est donc caractérisée par une salinité S_{MED} (en g kg^{-1}) et le bassin marginal est caractérisé par une salinité S_{BM} (en g kg^{-1}).

À l'état stationnaire (dS/dt = 0), nous pouvons écrire le bilan de masse suivant pour le sel dans le bassin marginal :

$$F_{IN}^{sel} - F_{OUT}^{sel} = 0 \qquad (6.4)$$

Avec

$$F_{IN}^{SEL} = S_{Med} \times F_{IN}^{H20} \qquad (6.5)$$

$$F_{OUT}^{SEL} = S_{BM} \times F_{OUT}^{H20} \qquad (6.6)$$

Nous obtenons donc :

$$S_{MED} \times F_{IN}^{H20} - F_{OUT}^{H20} \times S_{BM} = 0 \quad (6.7)$$

Comme vu précédemment, le coefficient d'échange *g* d'unité $m^3.s^{-1}.(g.L^{-1})^{-1}$, définit l'efficacité des échanges d'eau entre la Méditerranée et le bassin marginal. Mathématiquement, il correspond au facteur de proportionnalité liant la différence de densité entre les deux bassins et le flux hydrologique (F_{IN}^{H20} ou F_{OUT}^{H2O}). Il existe deux cas:

(1) Dans le cas où $S_{BM} > S_{MED}$, la salinité décroit du bassin marginal en direction de la Méditerranée. F_{IN}^{H2O} et F_{OUT}^{H2O} sont donc définis de la façon suivante :

$$F_{OUT}^{H2O} = g \,.\, (S_{BM} - S_{MED}) \quad (6.8)$$

et le bilan de masse de l'eau s'écrit de la façon suivante :

$$F_{IN}^{H2O} = F_{OUT}^{H2O} + F_{E}^{H2O} - F_{R}^{H2O} \quad (6.9)$$

Ce contraste de salinité ($S_{BM} > S_{MED}$) existe quand l'évaporation excède les apports d'eau douce par ruissèlement continental. Le bassin marginal est donc appelé un ***bassin d'évaporation***.

(2) Dans le cas où $S_{BM} < S_{MED}$, la salinité décroit de la Méditerranée en direction du bassin marginal. F_{IN}^{H2O} et F_{OUT}^{H2O} sont définis de la façon suivante :

$$F_{IN}^{H2O} = g \,.\, (S_{MED} - S_{BM}) \quad (6.10)$$

$$F_{OUT}^{H2O} = F_{IN}^{H2O} + F_{R}^{H2O} - F_{E}^{H2O} \quad (6.11)$$

Ce contraste de salinité ($S_{MED} > S_{BM}$) existe quand les apports d'eau douce par ruissèlement continental excèdent l'évaporation. Le bassin marginal est donc appelé un ***bassin de dilution***.

Les deux cas de bassin d'évaporation et de bassin de dilution sont représentés de façon schématique dans la figure 6.2. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que ces deux modes de fonctionnement idéalisés des bassins marginaux sont d'une grande importance pour l'interprétation des données des bassins de Caltanissetta et du Piedmont, dont les compositions des eaux mère du gypse laissent supposer une grande variabilité du rapport F_E^{H2O}/F_R^{H2O}.

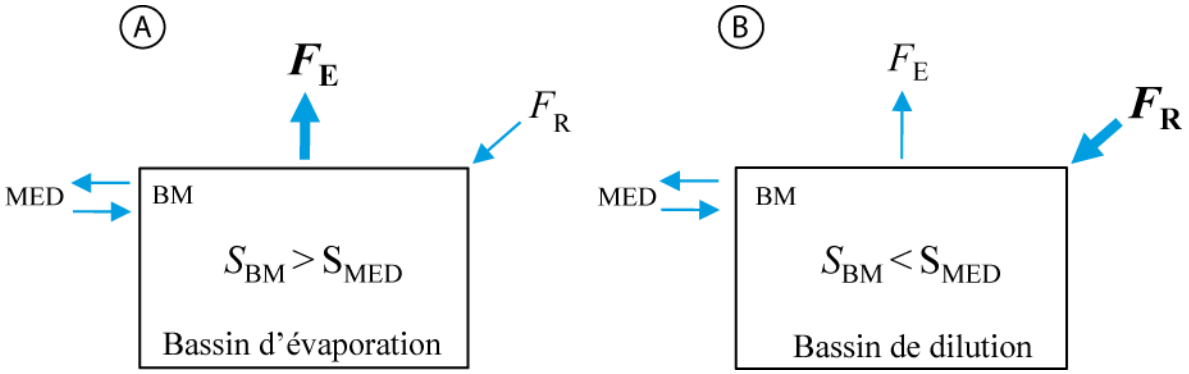


Figure 6.2 : Schéma des deux modes de fonctionnement hydrologique de bassins marginaux idéalisées. Notes : (A) bassin d'évaporation et (B) bassin de dilution.

Avec ces définitions, nous pouvons obtenir deux expressions mathématiques afin d'exprimer la salinité d'un bassin marginal d'évaporation et de dilution. La procédure consiste à résoudre un système à trois équations composées de 1) l'équation adéquate de flux de salinité (eq.6.8 ou 6.10 selon que $S_{BM}>S_{MED}$ ou $S_{MED}>S_{BM}$), 2) le bilan de masse de l'eau (6.1) et 3) le bilan de masse du sel (6.7).

De cette façon, nous obtenons deux équations qui expriment S_{BM} dans le cas du bassin de dilution et dans le cas du bassin d'évaporation :

$$S_{MB} = \begin{cases} S_{MED} + \dfrac{\sqrt{(F_E - F_R)\cdot g \cdot S_{MED}}}{g} & S_{MED} < S_{MB} \\ -\dfrac{F_E - F_R - 2\cdot g \cdot S_{MED} + \sqrt{F_R - F_E}\cdot\sqrt{F_R - F_E + 4\cdot g \cdot S_{MED}}}{2\cdot g} & S_{MED} > S_{MB} \end{cases} \quad \text{(6.12 et 6.13)}$$

Ces deux équations expriment S_{BM} en fonction de paramètres hydrologiques et atmosphériques dont l'effet sur la salinité du bassin marginal sera expliqué dans ce chapitre. À partir de la valeur connue de S_{BM} calculée avec les équations 6.12 et 6.13, nous obtenons les valeurs des flux hydrologiques F_{IN}^{H2O} et F_{OUT}^{H2O} en résolvant les équations 6.9 et 6.11. Le bilan de masse d'eau dans le bassin marginal idéalisé est donc entièrement résolu.

6.1.2. Le bilan de masse isotopique

Le point de départ pour obtenir des expressions mathématiques pour le $\delta^{18}O$ et δD du bassin marginal est le bilan de masse isotopique de l'eau dans le bassin marginal à l'état stationnaire (figure 6.3).

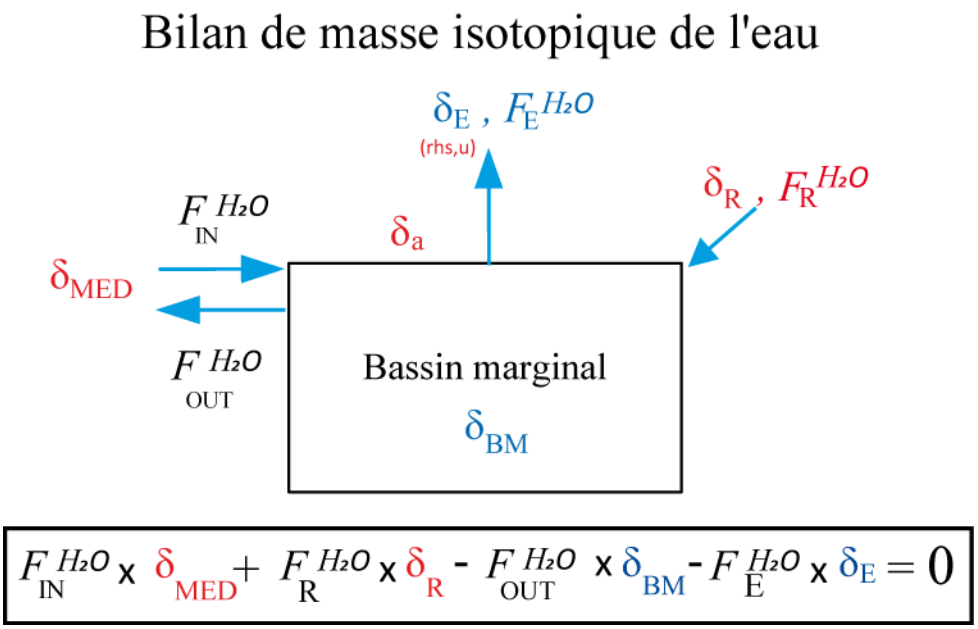


Figure 6.3 : Bilan de masse isotopique à l'équilibre, associé au bassin marginal. Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène (exprimée en δ) sont en pour mille vs V-SMOW. Les compositions isotopiques écrites en rouge (δ_{MED}, δ_R et δ_a) sont imposées dans le modèle (le choix des valeurs sera exposé par la suite). Celles écrites en bleus (δ_E et δ_{BM}), sont calculées.

Le bilan de masse isotopique à l'état stationnaire est le suivant :

$$F_{IN}^{H2O}.\ \delta_{MED} + F_R^{H2O}.\ \delta_R - F_{OUT}^{H2O}.\ \delta_{BM} - F_E^{H2O}.\delta_E = 0 \qquad (6.14)$$

où δ fait référence au $\delta^{18}O$ ou au δD.

Pour trouver la composition isotopique du bassin marginal, il faut considérer la composition isotopique ($\delta^{18}O$ et δD) des quatre flux hydrologiques composant le cycle hydrologique simplifié considéré dans le modèle (Fig. 6.3). Les compositions isotopiques des flux issus de la Méditerranée (δ_{MED}) et des rivières (δ_R) sont imposées (figure 5.3). La composition isotopique du flux sortant est celle du bassin marginal δ_{BM} qui correspond à la deuxième inconnue dans notre exercice de modélisation (la première étant la salinité du bassin marginal). La composition isotopique du flux évaporatif δ_E est calculée avec l'équation de Craig et Gordon (1965) présenté dans le chapitre 4 (eq. 4.2), avec $\delta_W = \delta_{MB}$. Pour rappel, la voici :

$$1 + \delta_E = \frac{1}{\alpha_k} * \frac{\alpha_{eq,l/v} * (1+\delta_{BM}) - rhs * (1+\delta_a)}{1 - rhs} \qquad (6.15)$$

δ_E est fonction du fractionnement à l'équilibre ($\alpha_{eq,vl}$), du fractionnement cinétique (α_k), de l'humidité relative de l'air (*rhs*), de la composition isotopique de la vapeur d'eau dans la couche limite atmosphérique (δ_a) et de la composition isotopique du bassin marginal (δ_{BM}). Avec la solution des bilans de masse de l'eau et du sel (voir section précédente), nous avons maintenant un système de deux équations (6.14 et 6.15) et deux inconnues - δ_E ($\delta^{18}O_E$ ou δD_E) et δ_{BM} ($\delta^{18}O_{BM}$ ou δD_{BM}) - qui peuvent être résolues facilement.

Toutes les valeurs de paramètres utilisés dans ce modèle sont répertoriées dans le tableau 6.1.

Paramètre	Symbole	Valeur	Unité	Référence
Paramètres constants				
Température de l'air	T_{AIR}	25	°C	-
Densité de l'air à 25°C	ρ_{AIR}	1.1839	kg m^3	-

Pression atmosphérique	p_{AIR}	1022			mbar	-
Coefficient d'échange	*CE*a	1.15×10^{-3}			(-)	Katsaros (2001)
$^{18}O/^{16}O$ dans le standard SMOW	$SMOW_O$	2005.2×10^{-6}			(-)	IUPAC (1998)
D/H dans le standard SMOW	$SMOW_D$	155.76×10^{-6}			(-)	IUPAC (1998)
Surface du bassin	A_{MB}	1200			km^2	Topper et al. (2014)
Paramètres variables						
		Bassin				
		EM	SE	PB		
Salinité de la Méditerranée	S_{MED}	36.2			g $litre^{-1}$	
Composition isotopique de l'oxygène (et de l'hydrogène) de l'eau méditerranéenne	$\delta^{18}O_{MED}$ (δD_{MED})	2.5(10)			(‰ vs SMOW)	
Composition isotopique de l'oxygène de l'eau des rivières (d-excess)	$\delta^{18}O_R$ (d_R)	-7(16)	-10(16)	-10(10)	(‰ vs SMOW)	
Composition isotopique de l'oxygène (d-excess) de la vapeur d'eau	$\delta^{18}O_a$ (d_a)	-13(20)	-13(20)	-10(10)	(‰ vs SMOW)	

dans la couche limite atmosphérique						
Vitesse du vent	*u*	4			m s^{-1}	
Coefficient d'échange hydrologique (seuil)	*g*	20	10	5	(m^3s^{-1})/ (gL^{-1})	
Flux riverain	F_R	3-73	107-133	14-345	m^3 s^{-1}	
Humidité relative de la couche limite atmosphérique	*rhs*	0.37-0.45	0.32-0.39	0.79-0.81	(-)	
Température à la surface de la mer	*SST*	30	30	20	°C	

Tableau 6.1 : Valeurs et unités des différents paramètres utilisés dans le modèle hydrologique. Note : Aujourd'hui au détroit de Gibraltar, le coefficient d'échange *g* est égal à 10^5, alors que pour un seuil proche de la fermeture il prend une valeur proche de 10^0 (Topper et al., 2014). Dans ce chapitre les variations du coefficient *g* ont été considérées dans cet intervalle (10^0-10^5 (m^3s^{-1})/(gL^{-1}).

6.2. Comportement du modèle

La première étape que j'ai entreprise dans la modélisation hydrologique du bassin marginal a été de comprendre le comportement du modèle : comment les différents paramètres introduits auparavant contrôlent-t-ils la salinité et la composition isotopique du bassin marginal ?

6.2.1. Contrôles sur la salinité du bassin marginal

De façon générale, la salinité du bassin marginal dépend du rapport du flux évaporatif sur le flux riverain (F_E/F_R ; les exposants « H_2O » seront omis à partir de cette section). Si le flux évaporatif est supérieur au flux riverain, alors, d'après le bilan de masse du sel (équation 6.7), la salinité du bassin marginal sera supérieure à celle de la Méditerranée ($S_{BM} > S_{MED}$). Au contraire, si le flux

riverain excède le flux évaporatif, la salinité du bassin marginal sera inférieure à celle de la Méditerranée ($S_{BM} < S_{MED}$). Le ratio F_E/F_R définit ainsi l'état du bassin en contrôlant sa salinité par rapport à la Méditerranée: de ***type évaporatif*** ($F_E/F_R > 1$) ou de ***type dilution*** ($F_E/F_R < 1$).

J'ai d'abord conduit une analyse de sensibilité numérique pour comprendre comment l'humidité relative de l'air (*rhs*), la température de surface (*SST*), la vitesse du vent (*u*) et le flux de rivière (F_R) affectent la différence de salinité entre la Méditerranée et le bassin marginal et le basculement entre ces deux modes de fonctionnement hydrologique (Fig. 6.4).

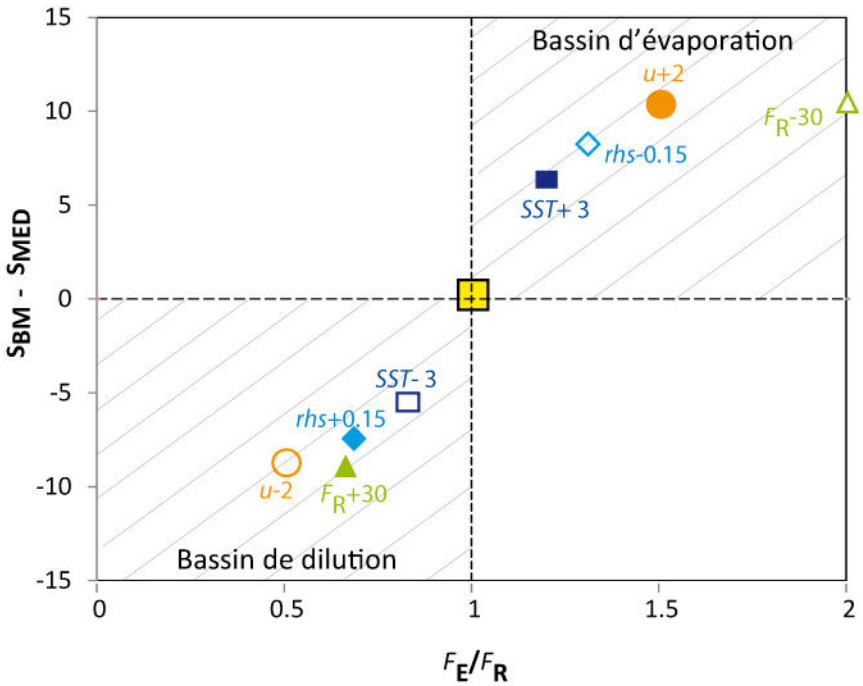


Figure 6.4 : Tests de sensibilité montrant le contrôle des paramètres rhs, SST, u et F_R sur le contraste de salinité entre le bassin marginal et la Méditerranée. Les symboles pleins (vides) pour chacun des paramètres correspondent à un ajout (un retrait) par rapport à la valeur choisie pour la configuration de départ (carré jaune). Les paramètres dans la configuration de départ sont résumés dans le tableau 6.2. Les paramètres qui correspondent à l'analyse de sensitivité apparaissent dans le tableau 6.3. Note : rhs : humidité relative de l'air (-), SST : température de surface de l'eau du bassin (°C), u : vitesse du vent (m/s), F_R : flux riverain (m^3/s).

Dans la figure 6.4, le carré jaune représente la situation où $F_E = F_R$ et donc $S_{BM} = S_{MED}$. Les valeurs choisies (au départ, carré jaune) pour chacun des paramètres à tester sont représentées dans le

tableau 6.2. Ensuite à partir de ce point de départ, l'augmentation ou la diminution des paramètres testés aconduit à une configuration du bassin marginal de type dilution ou au contraire évaporatif (tableau 6.3).

Paramètre	Valeur	Unité
rhs	50	(-)
F_R	60	m^3/s
u	4	m/s
SST	25	°C

Tableau 6.2 : Valeurs des paramètres associés à la configuration du modèle tel que $F_E = F_R$ (Fig.6.4, carré jaune).

Paramètre	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	S_{BM}-S_{MED}	F_E/F_R
Point de départ (F_E=F_R)	1	1	60	60	0.0	1.00
rhs +0.15	74	92	41	60	-7.4	0.69
rhs -0.15	101	82	79	60	8.2	1.31
F_R +30	90	120	60	90	-9.0	0.67
F_R -30	134	104	60	30	10.4	2.00
u + 2	134	104	90	60	10.4	1.5
u - 2	90	120	30	60	-9	0.5
SST +3	77	65	72	60	6.5	1.20
SST -3	56	66	50	60	-5.5	0.83

Tableau 6.3 : Gamme de variations appliquées aux paramètres tester et valeurs des paramètres de sorties associées à la figure 6.4.

Un premier contrôle sur le fonctionnement hydrologique du bassin marginal est exercé par l'évaporation. Ce qui va favoriser (défavoriser) l'évaporation, entrainera aussi une augmentation (diminution) de la salinité du bassin marginal. Un vent fort, une température élevée ou une

humidité relative faible, favorisant le flux évaporatif (voir chap. 4), font évoluer le bassin marginal vers un bassin d'évaporation ($S_{BM} - S_{MED} > 0$). Au contraire, un vent faible, une température faible ou une forte humidité relative de l'air diminuent le flux évaporatif, font évoluer le bassin marginal vers un bassin de dilution. Un deuxième contrôle est exercé par le flux riverain d'eau douce (F_R). Le contrôle de F_R sur le rapport F_E / F_R, ainsi que sur la différence $S_{BM} - S_{MED}$, est évident : augmenter le flux riverain entraine une diminution de F_E / F_R, le bassin marginal est ainsi moins salée que l'eau de mer méditerranéenne ($S_{MED} > S_{BM}$) ; diminuer les flux riverain fait augmenter le rapport F_E/F_R, le bassin marginal devient donc plus salée que la Méditerranée (et $S_{BM} > S_{MED}$). Les autres paramètres du modèle n'exercent pas de contrôle majeur sur la salinité du bassin marginal.

Pour résumer, nous observons deux situations possibles pour le bassin marginal, conditionnées par le ratio F_E/F_R. Nos résultats isotopiques suggèrent que les bassins de Caltanissetta et du Piedmont se comportent parfois comme des bassins de dilution et d'autres fois comme des bassins d'évaporation (chapitre 4). Notamment, le Bassin du Piémont qui possède une gamme de valeurs très large, avec des minima très appauvris en isotopes lourds ^{18}O-D, alors que le bassin de Caltanissetta (au moment du dépôt des PLG et UG) est enrichi en ^{18}O-D. Comment le ratio F_E / F_R va donc contrôler la composition isotopique du bassin marginal qu'il soit de type dilution ou évaporation ? La question est d'identifier les paramètres qui ont le plus grand contrôle sur la composition isotopique de l'eau du bassin marginal. Ceci est fait dans une deuxième série de tests numériques présentés ci-après.

6.2.2. Contrôles sur la composition isotopique de l'eau du bassin marginal

Les gypses analysés dans le présent travail montrent une gamme de compositions isotopiques très large, avec, globalement : -7,5 <δ^{18}O‰ vs. SMOW< 2,65 et -60 <δD‰ vs. SMOW< 20,68. E. Minoa est la coupe avec les valeurs les plus enrichies en isotopes lourds (^{18}O et D) et le bassin piémontais contient les valeurs les plus appauvries en isotopes lourds. Afin de simuler la composition isotopique d'un bassin marginal idéalisé qui puisse être représentative de cette

large gamme de valeurs isotopiques, nous avons d'abord considéré deux compositions isotopiques « cibles », qui représentent les valeurs isotopiques moyennes de la coupe d'Eraclea Minoa (qui montre les valeurs isotopiques les plus enrichies du BC), et du BP. Pour ce faire, il a fallu trouver la combinaison de paramètres qui permettait de simuler une valeur médiane dans les compositions isotopiques d'Eraclea Minoa et du Piémont. L'explication du choix des paramètres qui contraignent au mieux les données mesurées sera faite dans la suite de ce chapitre. Les valeurs des paramètres de forçage du modèle qui permettent de reproduire la valeur médiane de la composition isotopique des eaux mère de Eraclea Minoa et du Bassin du Piémont sont reportées en parenthèse dans la première colonne à gauche des tableaux 6.4 et 6.5.

En partant de ces deux cas extrêmes, qui reproduisent les compositions isotopiques moyennes des coupes de Eraclea Minoa et du bassin du Piémont, j'ai conduit une analyse de sensibilité pour isoler les paramètres qui influencent le plus la composition isotopique du bassin marginal (Fig. 6.5). Comme précédemment, nous avons diminué ou augmenté la valeur de départ d'un paramètre donné afin d'illustrer les variations de ce paramètre sur δ_{MB}.

Un contrôle important sur la composition isotopique du bassin marginal est exercé par l'évaporation. L'évaporation extrayant préférentiellement les isotopes légers de l'eau du bassin, les paramètres contrôlant l'importance du flux évaporatif, et donc le rapport F_E / F_R, (i.e. *rhs*, *u*) contrôlent aussi la composition isotopique du bassin. La figure 6.5 (A et C) montre en effet que *rhs* et F_R entrainent les variations les plus importantes de δ_{BM} et ils sont responsables du fait que l'eau du bassin soit enrichie ou appauvrie en ^{18}O.

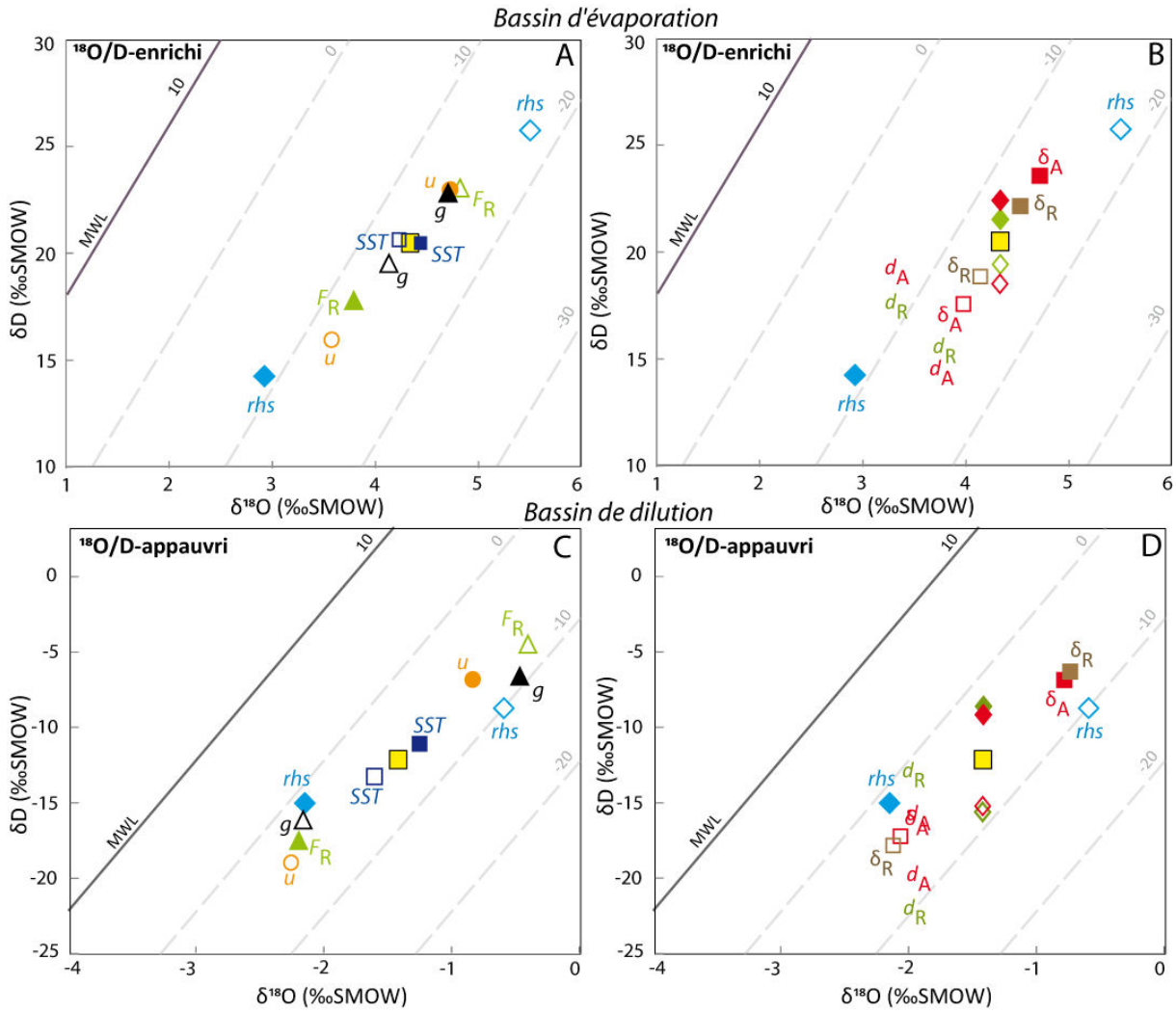


Figure 6.5 : Tests de sensibilité montrant l'influence des paramètres du modèle (SST, rhs, u, F_R, et les contraintes isotopiques δ_A, d_A, δ_R, et d_R) sur la composition isotopique de l'eau du bassin marginal évaporatif (A-B, Tab. 6.4) et du bassin de dilution (C-D, Tab.6.5). La composition isotopique initiale correspond au carré jaune, défini précédemment. A et C : test des paramètres physiques ; B et C : test des paramètres isotopiques. Les droites grises en pointillées indiquent les lignes de même d-excess. Note : panneaux A et C : rhs : humidité relative de l'air (-), SST : température de surface de l'eau du bassin (°C), u : vitesse du vent (m/s), F_R : flux riverain (m^3/s) ; panneaux B et D : δ_A/d_A : composition isotopique de l'oxygène et d-excess de la couche limite atmosphérique, δ_R/d_R : composition isotopique de l'oxygène et excès en deutérium des rivières.

La vitesse du vent exerce un contrôle secondaire sur δ_{BM}. En effet, la vitesse du vent contribue à définir le flux évaporatif (et donc F_E / F_R). Comme le montre la Figure 6.5 (A et C), un vent fort

entraine un δ_{BM} plus grand (cf chapitre 4). Cependant, la vitesse de vent sur la Méditerranée étant relativement homogène (Koletsis et al., 2016), les variations de *u* ne seront pas considérées dans la suite.

Outre ces effets, il existe des contrôles supplémentaires de la composition isotopique du bassin qui sont exercés par (1) la composition isotopique de la vapeur d'eau dans la couche limite atmosphérique et, (2) par la composition isotopique des rivières. δ_{BM} est positivement corrélé à δ_a et δ_R (Fig.6.5, B et D). La composition isotopique des flux riverains influence celle du bassin par mélange isotopique (cf. chapitre 4) : si les rivières sont fortement appauvries en ^{18}O et D, l'eau du bassin marginal le sera aussi, d'autant plus si la part de rivière dans les flux entrants est importante. C'est ce que nous pouvons observer dans la Figure 6.5 en comparant les parties B et D. C'est le cas du Bassin du Piémont où l'eau est appauvrie en oxygène 18 et deutérium, l'influence de la composition des eaux de rivières est plus importante que dans le cas du bassin enrichi. L'influence de δ_a est peut-être moins directe. La composition isotopique dans la couche limite atmosphérique contrôle la composition du flux évaporatif ; à faible δ_a un échange diffusif se fait vers la plus faible composition isotopique entrainant un flux évaporitique plus enrichi en isotopes lourds (Craig et Gordon, 1965) et par conséquent un δ_{BM} plus faible.

Le degré de restriction du bassin marginal par rapport à la Méditerranée (exprimé par le paramètre *g*) a pour effet d'amplifier le contraste existant entre les compositions isotopiques de la Méditerranée et du bassin marginal, et cela dans les deux configurations (eau enrichie ou appauvrie en isotopes lourds de l'eau) (figure 6.5, A et C).

À travers les données isotopiques de l'eau mère des gypses messiniens, nous avons pu constater que le bassin de Caltanissetta était caractérisé par un déficit en deutérium plus important (et donc un d-excess plus faible) que le bassin du Piedmont. Sur la base du fonctionnement du modèle de Craig and Gordon (1965) pour la composition isotopique du flux évaporatif, nous nous sommes demandé si cette différence était liée à une différence dans l'excès en deutérium du flux évaporatif (chapitre 4). Sur la figure 6.5, les lignes de même d-excess du bassin

permettent de voir quels paramètres influencent le plus le d-excess de l'eau du bassin marginal. Il apparaît que les variations de l'humidité relative de l'air, ainsi que le flux riverain (F_R), entrainent les plus grandes variations en termes de d-excess de l'eau du bassin marginal (Fig.6.5, A et C). L'humidité relative de l'atmosphère (*rhs*) étant le contrôle principal sur le d-excess du flux évaporatif (voir chapitre 4, Fig. 4 .7), ce paramètre est susceptible de contrôler fortement le déficit en deutérium du bassin marginal : quand *rhs* est faible, le d-excess du flux évaporatif est important, engendrant un fort déficit en deutérium dans l'eau du bassin, et vice-versa. Les apports continentaux, quant à eux, influencent le déficit en deutérium du bassin marginal par simple mélange.

Paramètres	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
EM (standard)	271	210	99	38	4.3	20.4	-14.2	-5.1	8.9
rhs +0.15 **(41%)**	197	161	74	38	2.9	14.3	-9.3	-3.4	1.8
rhs -0.15 (41%)	336	250	124	38	5.5	25.7	-18.2	-6.4	14.4
F_R +30 **(38 m^3/s)**	181	150	99	68	3.8	17.7	-12.6	-6.0	11.8
F_R -30 (38 m^3/s)	348	257	99	8	4.8	23.0	-15.5	-4.3	6.4
u +2 **(4 m/s)**	394	283	149	38	4.7	22.9	-14.8	-4.2	4.8
u -2 (4 m/s)	103	91	50	38	3.6	15.9	-12.7	-6.8	25.8
g +10 **(20)**	319	258	99	38	4.1	19.3	-13.8	-5.4	9.7
g -10 (20)	210	149	99	38	4.7	22.7	-15.0	-4.4	7.4
SST +3 **(30°C)**	320	241	118	38	4.4	20.3	-15.1	-4,5	8.6
SST -3 (30°C)	226	181	83	38	4.2	20.6	-13.2	-5.6	9.0
$\delta^{18}O_a$ +2 **(-13‰)**	271	210	99	38	4.7	23.5	-14.1	-5.8	8.7
$\delta^{18}O_a$ -2 (-13‰)	271	210	99	38	4.0	17.6	-14.3	-4.3	9.1
d_a+10 **(20)**	271	210	99	38	4.3	22.3	-12.3	-5.0	4.9
d_a -10 (20)	271	210	99	38	4.3	18.6	-16.1	-5.0	12.9
$\delta^{18}O_R$ +2 **(-7‰)**	271	210	99	38	4.7	22.2	-14.2	-4.7	8.8

$\delta^{18}O_R$ -2 (-7‰)	271	210	99	38	4.1	18.9	-14.2	-5.4	9.0
d_R +10 **(16)**	271	210	99	38	4.3	21.5	-13.2	-5.0	10.5
d_R -10 (16)	271	210	99	38	4.3	19.4	-15.2	-5.1	7.3

Tableau 6.4 : Effets des paramètres du modèle sur la composition isotopique d'un bassin marginal enrichi en ^{18}O et D (de type E. Minoa, BC). Note : Les valeurs entre parenthèses dans la première colonne de gauche font référence à la valeur médiane des paramètres.

Paramètres	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
BP (standard)	79	141	18	80	-1.4	-11.8	-0.4	-21.8	3.3
rhs +0.15 **(80%)**	85	161	5	80	-2.2	-14.9	2.4	-52.6	-93.3
rhs -0.15 (80%)	72	120	32	80	-0.6	-8.3	-3.5	-17.1	15.7
F_R +30 **(80 m^3/s)**	91	183	18	110	-2.2	-17.5	0.2	-25.6	8.1
F_R -30 (80 m^3/s)	62	93	18	50	-0.4	-4.2	-0.9	-16.8	-1.8
u +2 **(4 m/s)**	75	127	28	80	-0.8	-6.5	0.0	-18.5	1.7
u -2 (4 m/s)	83	154	9	80	-2.3	-18.8	-0.7	-26.4	7.4
g +10 **(5)**	155	216	18	80	-0.5	-6.4	-2.6	-17.0	-9.7
g -3 (5)	43	104	18	80	-2.2	-16.1	1.3	-25.4	12.9
SST +3 **(20°C)**	77	135	22	80	-1.3	-10.8	-0.7	-19.7	5.7
SST -3 (20°C)	81	146	15	80	-1.6	-13	0.0	-23.9	-0.3
$\delta^{18}O_a$ +2 **(-10‰)**	79	141	18	80	-0.8	-6.6	-0.2	-26.6	2.2
$\delta^{18}O_a$ -2 (-10‰)	79	141	18	80	-2.1	-17.1	-0.5	-16.9	4.4
d_a +10 **(10)**	79	141	18	80	-1.4	-8.6	2.9	-21.8	-21.7
d_a -10 (10)	79	141	18	80	-1.4	-15.1	-3.6	-21.8	28.2
$\delta^{18}O_R$ +2 **(-10‰)**	79	141	18	80	-0.7	-6.1	-0.2	-18.4	2.1
$\delta^{18}O_R$ -2 (-10‰)	79	141	18	80	-2.1	-17.6	-0.5	-25.2	4.4
d_R +10 **(10)**	79	141	18	80	-1.4	-8.3	3.2	-21.8	19.5
d_R -10 (10)	79	141	18	80	-1.4	-15.4	-3.9	-21.8	-13.0

Tableau 6.5 : Effets des paramètres du modèle sur la composition isotopique d'un bassin marginal appauvri en ^{18}O et D (de type BP). Note : Les valeurs entre parenthèses dans la première colonne de gauche font référence à la valeur médiane des paramètres.

Pour résumer, trois points importants ressortent des simulations de la salinité et de la composition isotopique de l'eau du bassin marginal :

1) La salinité du bassin marginal est fortement contrôlée par F_E / F_R. Les paramètres contrôlant le flux évaporatif (*rhs*, u et *SST*) et F_R jouent un rôle sur la différence de salinité entre la Méditerranée et le bassin marginal.

2) La valeur absolue de la composition isotopique d'un bassin marginal est contrôlée principalement par l'humidité relative de l'air (*rhs*), les flux riverains (F_R) et δ_a. Dans le cas d'un bassin de dilution (de type Piémont), δ_R joue un rôle important sur δ_{BM}.

3) Le déficit en deutérium du bassin marginal et contrôlé principalement par *rhs* et F_R.

6.3. Le modèle appliqué aux bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont

6.3.1. Les valeurs utilisées pour les constantes du modèle

Après avoir réalisé des tests de sensibilité pour comprendre les forçages du modèle sur la salinité et la composition isotopique du bassin marginal, j'ai utilisé le modèle pour essayer de tirer des informations sur l'état du cycle hydrologique qui a régi la formation des gypses dans chacun des bassins étudiés. J'ai considéré comme cibles de la modélisation, la gamme de valeurs isotopiques, le d-excess et la pente des données isotopiques dans le diagramme $\delta^{18}O$-δD des eaux mères du gypse dans les bassins de Caltanissetta (PLG et UG) et du bassin piémontais (PLG). Ces derniers constituent trois jeux de données puisque nous avons considéré les trois sections du bassin piémontais comme étant assez homogènes. Ceci nous permettra de

comparer les conditions hydrologiques au nord et au sud de l'Italie au moment du dépôt des gypses inférieurs (début de la MSC) et de voir l'évolution de bassin de Caltanissetta du début à la fin de la MSC.

Dans la suite, j'expliquerai la logique dans le choix des paramètres du modèle pour les bassins Sicilien (dont deux coupes) et Piémontais. Premièrement, nous avons dû choisir des valeurs de paramètres constants pour les trois jeux de données. Les paramètres comme la **densité de l'air** (ρ_{AIR}) dans la couche limite et la **pression atmosphérique** (p_{AIR}) ayant peu d'effet sur les résultats du modèle, ont été gardés constants et égaux pour les trois jeux de données (Tab. 6.1). Le **coefficient d'échange** de la vapeur d'eau *Ce*a est quasiment constant pour l'océan pour des vents de vitesse inférieure à 18 m/s (Katsaros, 2001).

La **surface totale du bassin** marginal théorique (A_{MB}) est importante car elle entre en jeu dans le calcul du flux évaporatif (cf formule de bulk F_{Bulk}), elle influence donc la salinité et la composition isotopique du bassin marginal. Seulement, nous avons vu précédemment que le ratio F_{E} / F_{R} était le principal contrôle de la salinité du bassin. Nous avons décidé de garder l'aire du bassin constante (1200 km^2). Pour changer le rapport F_{E} / F_{R}, nous avons fait varier la vitesse du vent *u* et l'humidité relative de l'air *rhs* qui contrôlent le flux évaporatif F_{E}. La **température de l'air** a montré très peu d'influence sur les effets cinétiques à l'évaporation, elle a donc été gardée constante (25°C). Tous ces paramètres sont référencés dans le tableau 6.1.

La **salinité de la Méditerranée** choisie est la salinité actuelle de la Méditerranée près du détroit de Gibraltar, soit 36,2 g/L. Nous avons décidé de choisir une même composition isotopique (δ^{18}O=2,5‰ et δD=10‰) dans le but de pouvoir simuler les 3 jeux de données avec une seule composition isotopique de la Méditerranée. Ce point est situé (Fig. 6.6) près de l'intersection entre 1) la droite de régression des points d'E. Minoa (caractérisés par moins d'apports riverains que BP (Tab. 6.4 et 6.5) et donc probablement d'influence marine plus grande) 2) la régression des données δ^{18}O-δD de surface en Méditerranée (campagne MOOSE, Benetti et al., 2017). Cette composition isotopique n'est pas très éloignée de la composition moderne de la

Méditerranée (Fig. 6.6). C'est donc en considérant cette composition isotopique de la Méditerranée que les bassins du Piémont et de Santa Elisabetta sont des bassins de dilution ($S_{BM} < S_{MED}$) et Eraclea Minoa est un bassin d'évaporation ($S_{BM} > S_{MED}$).

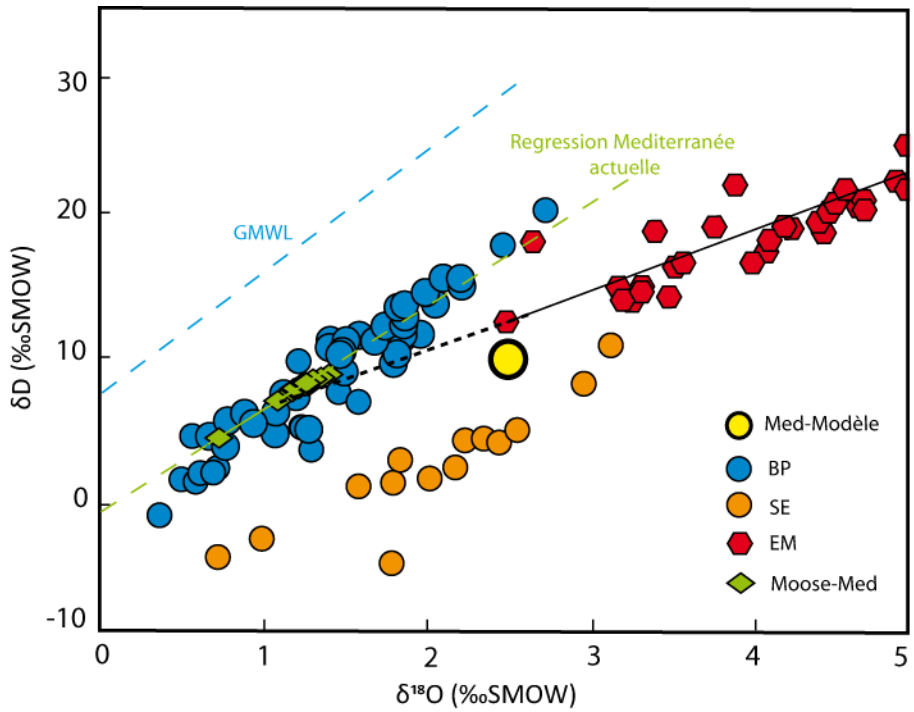


Figure 6.6 : Choix de la composition isotopique de l'eau méditerranéenne alimentant le bassin marginal (i.e. il s'agit de la composition isotopique δ_{MED} associée au flux d'eau F_{IN}).

Les compositions isotopiques des rivières au nord de l'Italie et en Sicile sont issues des études de la composition des pluies modernes (resp. Longinelli et al., 2006 et Liotta et al., 2013, voir chapitre 3). L'assimilation des données de pluies à la composition des rivières est une première approximation, discutée auparavant dans le chapitre 4. La composition de la vapeur d'eau de la couche limite δ_a choisie pour le bassin de Caltanissetta est la moyenne des données de vapeur atmosphérique mesurées par Gat et al. (2003) en mer Méditerranée, avec $\delta^{18}O$= -13 ‰ et δD= -84 % vs. SMOW (moyenne sur 25 mesures, Gat et al., 2003). Pour le bassin piémontais δ_a a été choisi égale à la composition des rivières. Nous avons imposé une valeur de température de l'eau de surface (SST) en Sicile de 30°C et une valeur de 20°C au nord de l'Italie, soit une

différence de 10°C entre le nord et le sud de l'Italie. Les conditions atmosphériques et océaniques choisies dans ce modèle sont semblables à celles de la Méditerranée actuelle.

Concernant la vitesse du vent, la vitesse moyenne en Méditerranée est de 6 m/s (Katsaros, 2001). Cependant nous avons exploré des vitesses de vent un peu inférieures, (<= 4 m/s afin d'éviter des taux d'évaporation beaucoup trop élevés à E. Minoa (supérieurs à 2 m/an), peu probables. À titre comparatif, le maximum de taux d'évaporation aujourd'hui sur la mer Morte est de 1,2 m/an (Lensky et al., 2005).

À partir de cette paramétrisation, nous avons cherché une combinaison des paramètres totalement inconnus qui sont : le **coefficient d'échange hydrologique** *g*, de **flux de rivière** F_R et **d'humidité relative atmosphérique** *rhs* qui permettaient de simuler des compositions isotopiques dans les gammes que nous avons déduit à partir des gypses. Pour chacune des combinaisons de g, FR et rhs, le modèle calcule une salinité et une composition isotopique de l'eau du bassin marginal. Seulement, nous désirons simuler une gamme de variation des conditions hydrologiques. Pour cette raison, nous avons suivi l'approche de Lugli et al. (2010) ainsi que Topper et al., (2014) en considérant une gamme de variation pour le flux évaporatif F_E et le flux riverain F_R au cours des cycles orbitaux d'insolation (≈20 ka). Le dépôt de gypse à lieu au minima d'insolation, lorsque l'aridité est plus forte (cf chapitre 1).

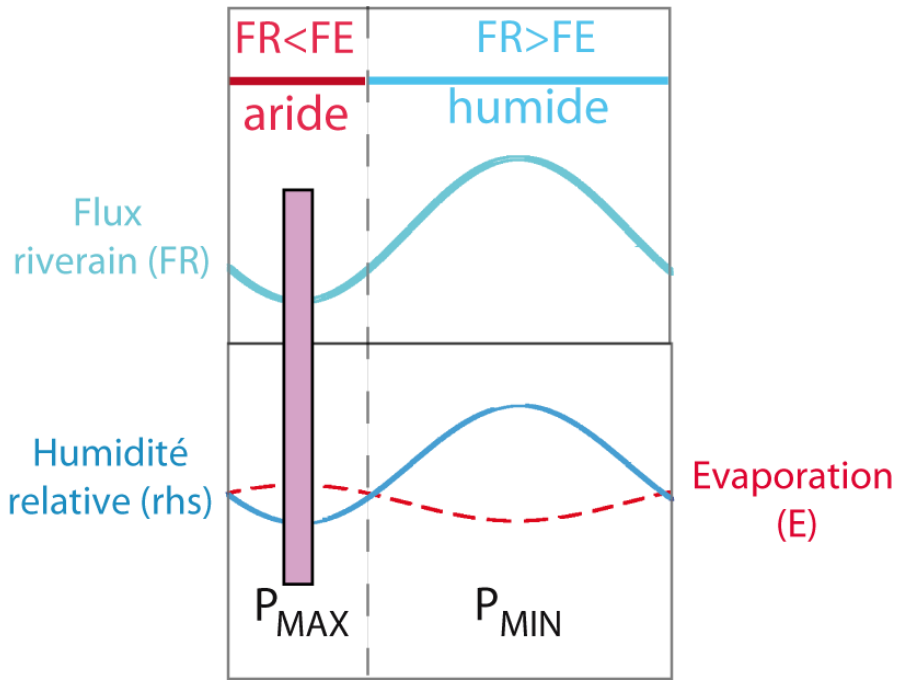


Figure 6.7 : Schéma de la covariation du flux riverain et de l'humidité relative *rhs* pendant un cycle de précession (d'après Topper et al., 2014). L'aire rose correspond au moment de dépôt des gypses dans un cycle de précession.

Le flux évaporatif est inversement proportionnel à l'humidité de l'air. Dans ce schéma, nous avons les maxima de F_R et *rhs* au minimum de précession/maximum d'insolation (Fig.6.7). Les gammes de variations isotopiques obtenues correspondent à la co-variation de F_R et *rhs* autour d'une valeur centrale, en imposant un pourcentage de variation autour de celle-ci. Ces gammes choisies pour F_R et *rhs* correspondent au moment du cycle de précession où le gypse précipite, puisque les simulations obtenues par le modèle sont à l'état stationnaire. Toutefois, pour simuler des gammes de valeurs de composition isotopique, seul F_R varie significativement. La gamme de variation que nous avons imposée à *rhs* est très faible, car si ce paramètre varie trop les compositions isotopiques obtenues pour l'eau du bassin forment une courbe. Cela est probablement dû au changement de pente (car changement d'excès en deutérium dans l'eau du bassin) en réponse aux variations de *rhs*. Ce choix est défendable car les données isotopiques se disposent toujours le long d'une droite sur le diagramme $\delta^{18}O$-δD (chapitre 4, Fig.4.18).

Dans la section suivante, sont présentés les tests où *rhs* varie afin de trouver la bonne valeur pour les trois bassins (SE, EM et BP).

Le tableau 6.6 récapitule l'ensemble des paramètres qui conduisent à une reproduction satisfaisante des trois jeux de données considérés. Dans ce tableau sont données les gammes de variations des forçages d'humidité relative atmosphérique (*rhs*) et du flux riverain (FR), ainsi que les gammes des valeurs des variables calculées par le modèle (F_E, F_E/F_R, δ_E…) qui correspondent aux gammes de *rhs* et FR imposées. En rouge est montrée la correspondance entre les valeurs minimales de *rhs* et F_R considérées et les valeurs des variables calculées par le modèle.

	Forçages du modèle							**Variables calculées**				
Param.	g	u	*rhs*	SST	F_R	$\delta_R(d_R)$	$\delta_A(d_A)$	F_E	F_E/F_R	d_E	Salinité (psu)	Pente
EM	20	4	**0.37-0.45**	30	3-73	-7(16)	-13(20)	92 - 106	1.26-34.9	8-11	**42-50**	**4.9**
SE	10	4	**0.32-0.39**	30	107-133	-10(16)	-13(20)	103-115	0.78-1.08	16-22	**27-42**	**5.0**
BP	5	4	**0.79-0.81**	20	14-345	-10(10)	-10(10)	18-19	0.05-1.33	-8 to 30	**10-42**	**7.3**

Tableau 6.6 : Sélection des valeurs des paramètres du modèle qui simulent au mieux les données des isotopes de l'eau des BP et BC. En rouge est montré la correspondance entre les valeurs minimales de rhs et FR considérées et les valeurs des variables calculées par le modèle.

6.3.2. Le Bassin de Caltanissetta

Les données de la section de S. Elisabetta sont simulées de façon satisfaisante par le modèle en imposant une humidité relative de l'air égale à 0,35 (valeur moyenne au centre de la gamme de variation, très étroite, de *rhs*, Fig. 6.8). Dans un test de sensibilité, nous avons augmenté *rhs*. En augmentant *rhs*, le modèle simule des compositions isotopiques qui s'éloignent

considérablement des données de S. Elisabetta et tendent vers nos données les plus appauvries du Piémont. De la façon similaire, les données issues de la section E. Minoa sont simulées de façon satisfaisante par le modèle en imposant une humidité de l'air aussi faible : 0,41 (Fig.6.9). Pour une humidité de l'air forte (à 0,8), la composition simulée est plus appauvrie en ^{18}O et D et tend vers les données du Piémont. Dans la section suivante, nous montreront dans une série d'expériences numériques qu'il n'est pas possible de compenser l'effet d'une humidité relative hypothétique élevée dans le BC en changeant d'autres paramètres du modèle.

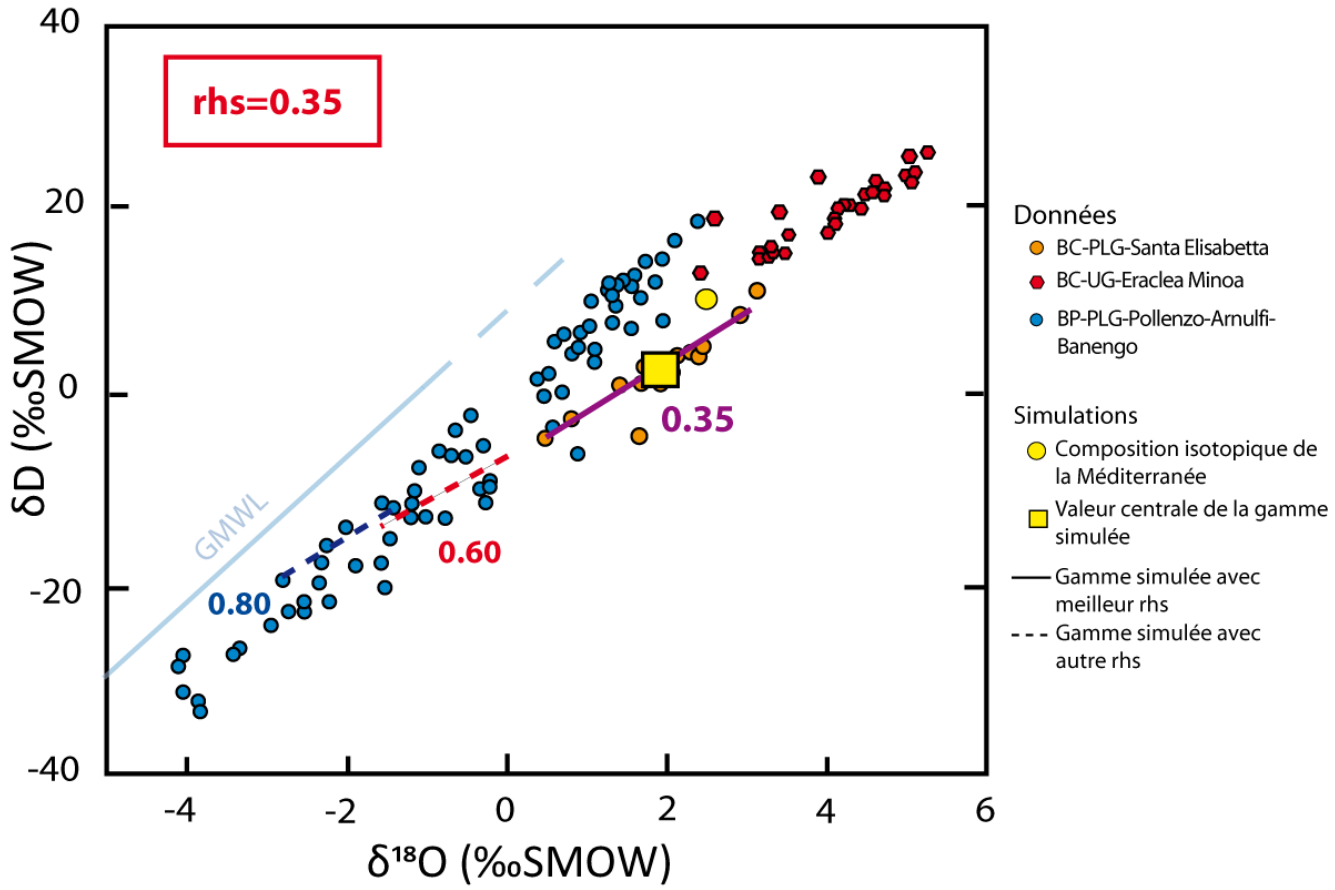


Figure 6.8 : Résultats des simulations pour S. Elisabetta à différentes valeurs d'humidités relatives de l'air *rhs* 0,35, 0,60 et 0,80. Le rectangle jaune correspond à la valeur moyenne dans la gamme de composition isotopique simulée de SE.

La différence de paramétrisation du modèle nécessaire pour reproduire les données de S. Elisabetta et E. Minoa (Fig.6.9) est essentiellement dans la valeur du flux riverain. Dans le cas de

E. Minoa le modèle reproduit les données uniquement si le flux riverain moyen est faible (38 m^3/s). Cependant, la reproduction par le modèle des données de S. Elisabetta nécessite d'imposer un flux riverain moyen relativement important égal à 100 m^3/s.

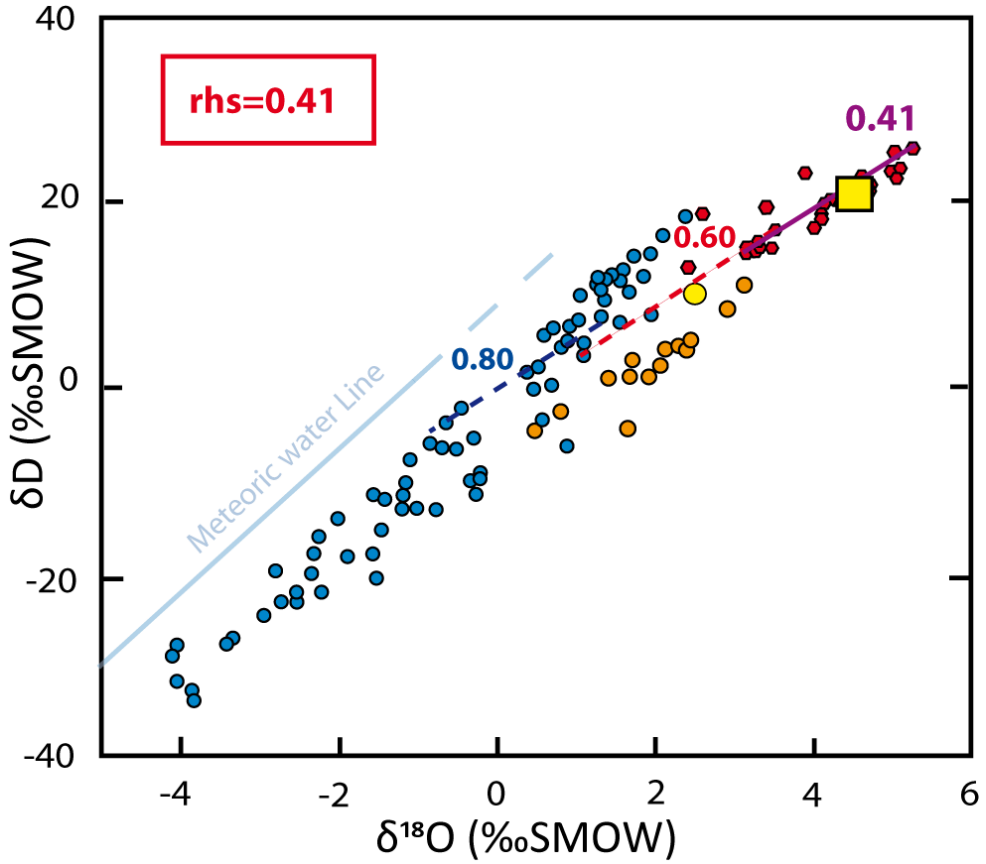


Figure 6.9 : Résultats des tests de *rhs* pour simuler l'eau du bassin de Caltanissetta à partir des données d'Eraclea Minoa (UG).

Les salinités simulées pour les bassins montrent aussi des différences notables entre EM et SE (Tableau 6.6, Fig.6.10). En effet la salinité simulée pour les gypses supérieurs de EM est supérieure à celle des gypses inférieurs de SE et supérieure aussi à la salinité de l'eau de mer actuelle (35 psu). SE a une salinité qui est proche de la salinité de l'eau de mer alimentant le bassin.

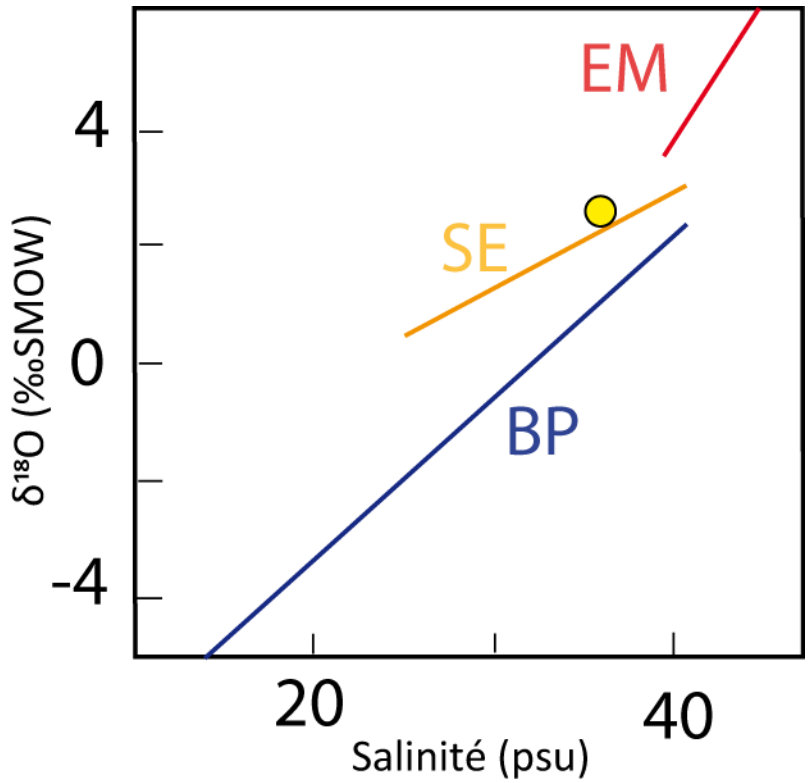


Figure 6.10 : Résultats de la simulation des variations de la composition isotopique de l'eau des bassins marginaux en fonction de la salinité à Eraclea Minoa (EM, Santa Elisabetta (SE) et du Bassin du Piémont (BP).

6.3.3. Le Bassin du Piémont

La composition isotopique du bassin piémontais a été simulée en imposant un apport d'eaux douces très variable pour atteindre à la fois les valeurs les plus enrichies (section de Banengo) et les plus appauvris en ^{18}O-D (Pollenzo et Arnulfi). Le modèle simule les données de compositions isotopiques avec un flux riverain moyen élevé de 80 m^3/s (mais pouvant aller jusqu'à 345 m^3/s) et une humidité relative de l'air de très élevée de 0.80. Dans la section suivante, nous montreront dans une série d'expériences numériques qu'il n'est pas possible de compenser l'effet d'une humidité relative hypothétique faible dans le BP en changeant d'autres paramètres du modèle.

La salinité qui a été simulée pour le Bassin du Piémont varie beaucoup. Elle peut être proche de la salinité de l'eau de mer, pour les gypses qui ont une composition isotopique de l'oxygène élevée, ou très faible (inférieure à 10 psu), pour les gypses isotopiquement légers.

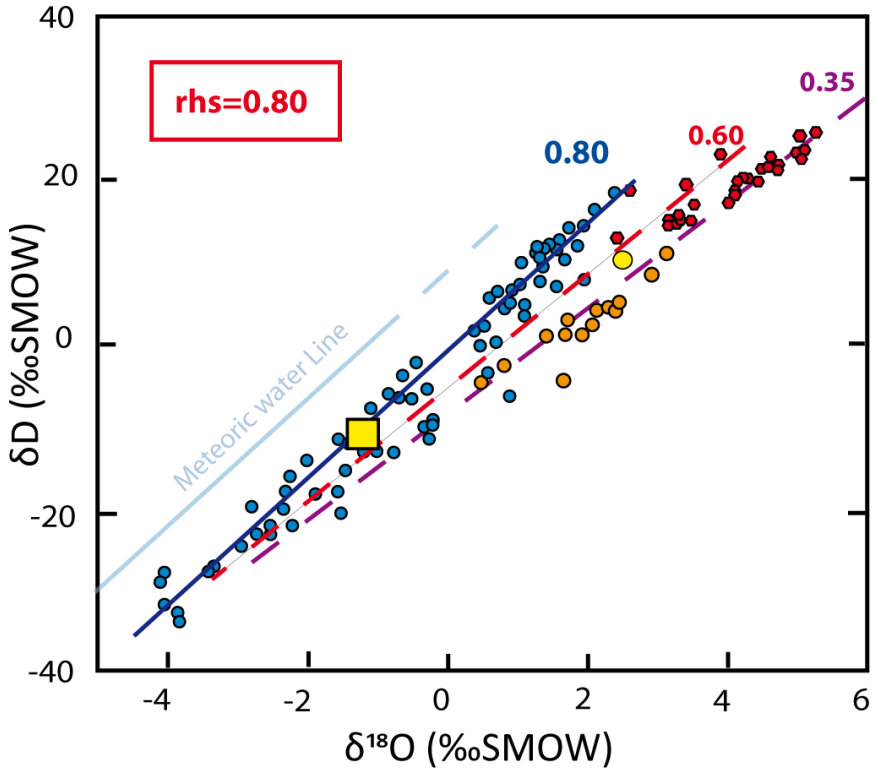


Figure 6.11 : Résultats des simulations de la composition isotopique de l'eau pour le bassin du Piémont.

6.4. Test de la contrainte de l'humidité atmosphérique

Nous avons voulu vérifier la solidité de la conclusion que *rhs* dans les bassins sicilien et piémontais était très diffèrent. Pour cette raison nous avons réalisé une série de tests de sensibilité du modèle qui consistait à faire varier les autres paramètres pour voir s'il était possible d'atteindre les compositions isotopiques des bassins avec en inversant les humidités (i.e. obtenir les données du Piémont avec *rhs*=±0,40 et les données de Caltanissetta avec *rhs*=±0,80). Ces différents tests sont représentés dans la figure 6.12.

Faible humidité au bassin de Caltanissetta (Fig.6.12, A-B)

(1) En partant du point médian simulé d'EM (Fig. 6.5 et 6.9, carré jaune), nous avons augmenté *rhs* à 0,8, ce qui fait diminuer le δ_{BM} (l'augmentation de *rhs* faisant diminuer le flux évaporatif, Fig.6.12, A). L'étape d'après a donc été d'essayer d'ajuster F_E.

(2) En augmentant la vitesse du vent à 12 m/s : le δ_{BM} reste très faible avec une vitesse de vent doublée, peu probable.

(3) En diminuant F_R jusqu'à 0 m^3/s : δ_{BM} augmente mais reste inférieure à la valeur recherchée.

(4) Avec un $\delta^{18}O_R$ égale à 0 ‰ : cette composition trop élevée pour des eaux de rivières ne suffit pas à atteindre la valeur standard de EM.

(5) En augmentant considérablement la température de l'eau de surface du bassin à 40°C (valeur peu réaliste) afin d'augmenter le flux évaporatif : variation très faible de δ_{BM}.
Ces modifications ne suffisent pas à simuler les données de la section d'EM avec une forte humidité relative de l'air à 0,8. En augmentant le flux évaporatif, la composition isotopique de ce flux augmente aussi. Si éventuellement δ_E dépasse δ_{BM} alors celle-ci est limitée. Il faut donc limiter la valeur de δ_E. Pour cela, il faut faire varier la composition de la vapeur d'eau δ_A.

(6) En augmentant la composition isotopique de l'air δ_A : δ_E s'appauvrit en ^{18}O et D et δ_{BM} augmente significativement. La composition de l'oxygène est juste mais pas celle de l'hydrogène, bien trop enrichie en deutérium (40 au lieu de 20 ‰). Pour corriger cela, nous avons donc diminué le d-excess de la couche limite atmosphérique (Tab.6.7, L.5.1). Seulement la diminution nécessaire n'est pas réaliste : le d-excess de la vapeur d'eau océanique est toujours positif (Benetti et al., 2017).

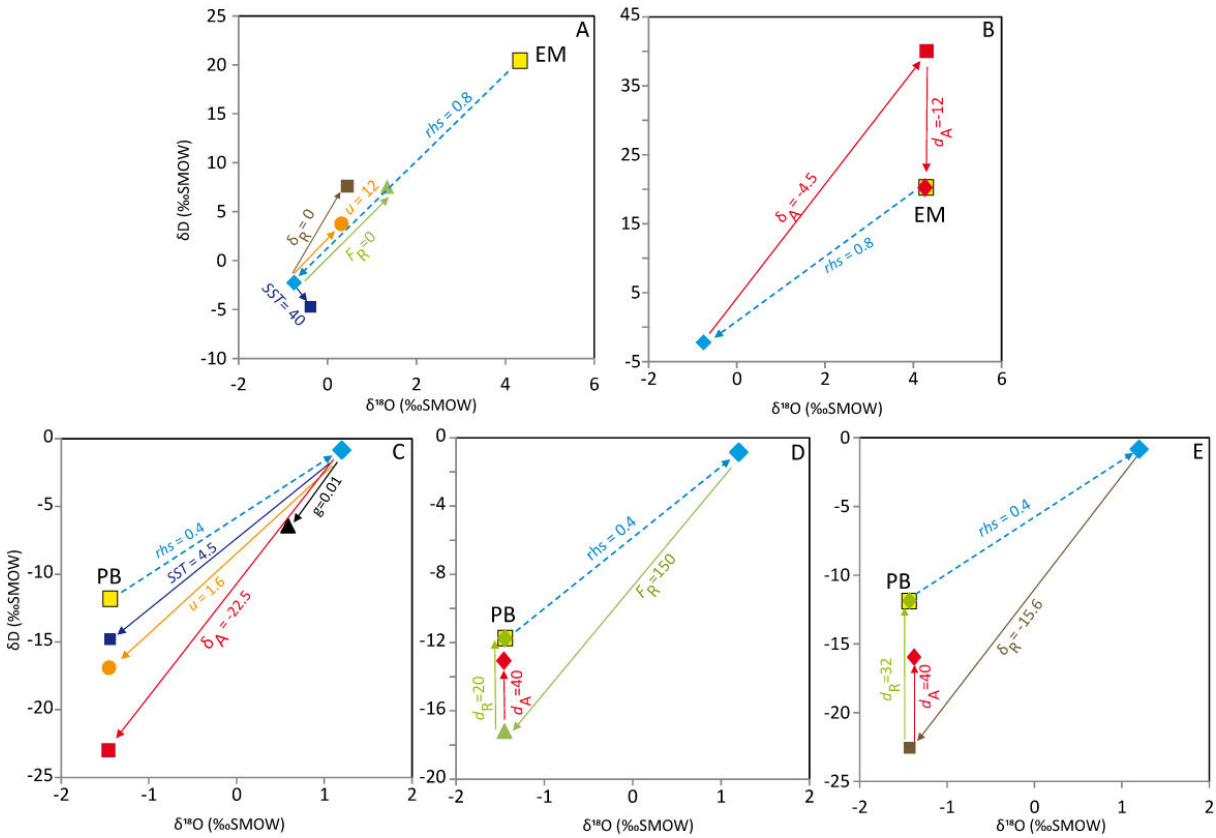


Figure 6.12 : Résultats des tests effectués pour montrer la contrainte par *rhs* des compositions isotopiques pour chacun des bassins marginaux. Les flèches mettent en évidence les chemins de δ_{BM} ayant lieu au cours des modifications 1 à 4. Associé à cette figure: le tableau 6.7.

Fig.6.12	Paramètre	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
A,B	**Standard EM**	271	210	99	38	4.3	20.4	-14.2	-5.1	8.9
A,B	1. *rhs* = 0.8	54	59	34	38	-0.8	-2.3	3.7	-2.5	-4.6
A	2. *u* = 12	276	213	101	38	0.3	3.9	1.1	3.5	-23.8
A	3. $F_R = 0$	190	156	34	0	1.3	7.5	-3.2	7.8	-41.7
A	4. $d_R = 0$	54	59	34	38	0.4	7.5	4.2	3.3	-5.4
A	5.SS*T* = 40°C	145	124	59	38	-0.5	-4.2	-0.6	2.6	-13.0
B	6. δ_a = -4.5	54	59	34	38	4.3	40.0	5.6	-11.4	-7.9
B	6.1 d_a=-12	54	59	34	38	4.3	20.1	-14.3	-11.4	27.0

Tableau 6.7 : Valeurs des paramètres testés pour obtenir la composition isotopique de l'eau de EM (standard EM) avec un fort *rhs*. Ces données sont associées à la figure 6.12 (A et B). La lettre à gauche de chaque ligne indique le panneau correspondant dans la figure 6.12 et la numérotation la description associée dans le texte.

Forte humidité au bassin du Piémont (Fig.6.12, C-D-E)

Le même genre d'exercice a été fait pour tester l'humidité du bassin piémontais. Nous avons modifié les paramètres pour voir si une simulation avec un rhs de 0.4 était possible (1). À partir du point médian simulé du BP, nous avons effectué les variations suivantes. Les effets de cette suite de variations sur $\delta^{18}O_{BM}$ sont représentés dans la figure 6.12 (C-D-E).

(2) Diminution de *u* jusqu'à 1,6 m/s : avec cette valeur le modèle simule $\delta^{18}O$ de l'eau du bassin du Piémont (mais la valeur de δD est trop faible). Cependant cette valeur de vitesse de vent n'est pas réaliste, la vitesse moyenne de vent en Méditerranée est actuellement de 6 m/s (Koletsis et al., 2016).

(3) Diminution de la température de l'eau en surface à 4,5 °C : $\delta^{18}O$ simulé est correct (valeur de δD est trop faible) mais cette valeur de température est peu probable.

(4) Diminution de g à 10^{-2} : cette configuration a peu d'impact sur la composition isotopique du bassin marginal.

(5) Diminution de $\delta^{18}O$ de la couche limite de vapeur atmosphérique à -22,5‰. Même si la valeur de $\delta^{18}O_{BM}$ est correcte, cette valeur pour la couche limite atmosphérique est trop faible. Les plus faibles compositions isotopiques observées au-dessus des océans tropicaux sont entre -13 et -10 ‰ (Benetti et al., 2014).

(6) Augmentation du flux riverain à 150 m^3/s : le modèle simule bien la valeur de $\delta^{18}O$ du Piémont, mais δD est trop petit. Nous ne pouvons pas dire si cette valeur de F_R est réaliste ou

non. Nous avons donc voulu simuler la bonne valeur de δD en ajustant da (test 2.5.1) ou d_R (test 2.5.2). La valeur de d_a nécessaire est trop élevée (à 40‰) mais celle de d_R (à 20 ‰) est plus réaliste. Seulement, un d_R à 20 ‰ entraine une pente des données de $\delta^{18}O$- δD trop faible (si nous faisons varier rhs et F_R pour reproduire les valeurs de δ_{BM}.

(7) Diminution de $\delta^{18}O_R$ à -15,6 ‰ : le modèle reproduit bien la valeur de $\delta^{18}O$ de PB mais δD simulé est trop faible. Cette valeur de δ_R ne semblant pas aberrante, nous avons gardé cette valeur de $\delta^{18}O_R$ en cherchant à ajuster d_a (Tab.6.8, 7.1) et d_R (Tab.6.8, 7.2). Seulement les valeurs nécessaires pour simuler PB (de 40 et 32 respectivement pour d_a et d_R) sont trop élevées.

Fig.6.12	Paramètre	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
C,D,E	**Standard BP**	79	141	18	80	-1.4	-11.8	-0.4	-21.8	3.3
C,D,E	1. *rhs* = 0.4	56	81	55	80	1.2	-0.9	-10.5	-13.8	19.7
C	2. *u* =1.6	78	135	22	80	-1.4	-16.9	-5.4	-18.7	34.2
C	3. *SST* = 4.5	79	139	20	80	-1.4	-14.8	-3.3	-20.4	24.0
C	4. $g = 10^{-2}$	0	25	55	80	0.6	-6.4	-11.0	-14.8	19.5
C	5. d_a = -22.5	56	81	55	80	-1.5	-23.0	-11.3	-9.8	20.9
D	6. F_R = 150	92	187	55	150	-1.5	-17.2	-5.6	-18.1	29.5
D	6.1 d_a = 40	92	187	55	150	-1.5	-13.2	-1.6	-18.1	15.8
D	6.2 d_R = 20	92	187	55	150	-1.5	-11.7	-0.1	-18.1	38.0
E	7. $\delta^{18}O_R$ = -15.6	56	81	55	80	-1.4	-23	-11.2	-18.1	20.8
E	7.1 d_a = 40	56	81	55	80	-1.4	-11.9	-0.6	-18.1	37.2
E	7.2 d_R = 32	56	81	55	80	-1.4	-16.0	-4.6	-18.1	11.1

Tableau 6.8 : Valeurs des paramètres testés pour obtenir la composition isotopique de l'eau du Piémont (standard BP) avec un faible *rhs*. Ces données sont associées à la figure 6.12 (C, D et E). La lettre à gauche de chaque ligne indique le panneau correspondant dans la figure 6.12 et la numérotation la description associée dans le texte.

Ces tests de sensibilité me confortent dans la conclusion que qu'il existait au Messinien un gradient d'humidité atmosphérique relative sur la péninsule Italienne, avec le sud plus aride que le nord.

6.5. Conclusions

En vue des résultats de la modélisation du cycle hydrologique et des isotopes dans un bassin marginal idéalisée, nos conclusions sont les suivantes :

(1) Le modèle montre un fort contraste d'humidité relative atmosphérique entre le nord (humide) et le sud (aride) de l'Italie au Messinien. L'aridité de l'air entraine de plus grands effets cinétiques au cours de l'évaporation, donc un d-excess grand pour la vapeur d'eau formée, et simultanément un déficit en deutérium dans l'eau du bassin.

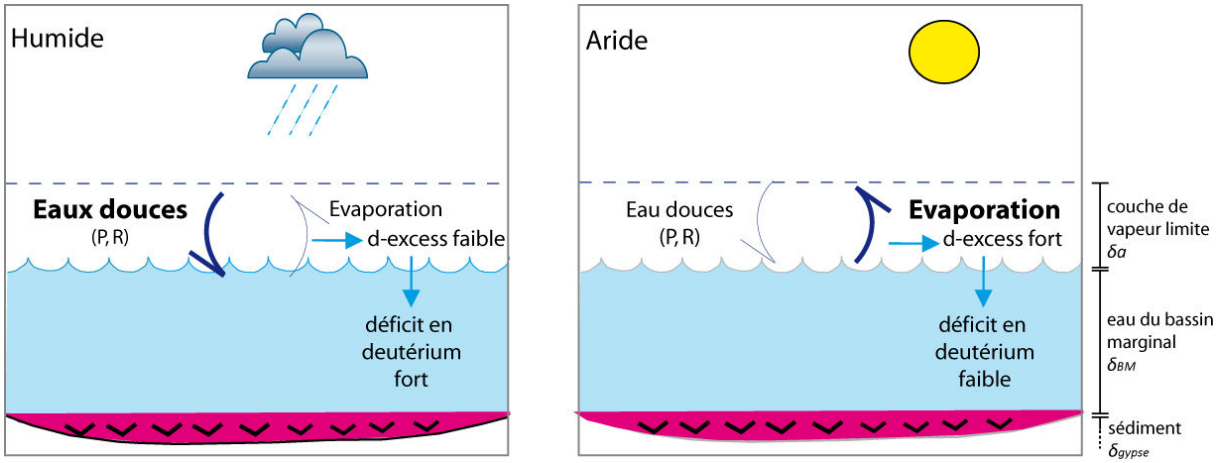


Figure 6.13: Schéma exprimant les différences de d-excess de la vapeur (et de l'eau du bassin) entre 2 bassins de niveau d'humidité différent.

Cette relation est représentée schématiquement dans la figure 6.13. Cette observation a des implications pour les reconstructions paléoclimatiques de la zone Méditerranéenne au Messinien (Fig.6.14). En effet, ce résultat semble montrer qu'il existait déjà un gradient d'humidité au début de la CSM (il y a de cela 5,97 Ma). Or la question de la mise en place du gradient d'humidité caractérisant la Méditerranée est peu évidente. Pour cette raison, j'ai compilé les principales études sur la question de la mise en place d'une zone aride au sud de l'Europe (Fig. 6.14)

Cette différence d'humidité observable il y a plus de 5 Ma est une caractéristique particulière de la région méditerranéenne (Köppen, 1936; Lionello et al., 2006). La question du moment de la mise en place de saisons aride en Méditerranée a été considérée dans précédentes études, essentiellement à l'aide de la palynologie (Suc, 1984; Fauquette et al., 2006, 2007; Quan et al., 2014). Ces études se fondent sur la dominance de pollens de plantes de régions humides ou arides pour attribuer au Messinien supérieur son caractère aride ou humide. Selon Fauquette et al. (2006) par exemple, l'aridité saisonnière caractéristique du sud de la Méditerranée apparaît bien avant la CSM, cette dernière n'est donc pas un moteur de la CSM. Les dents de mammifères ongulés – dont le caractère hypsodonte (dentitition à couronnes hautes) est bien corrélé aux taux de précipitation, et donc le climat - ont aussi été étudiées (van Dam, 2006; Eronen et al., 2012), mais ne donnent pas un âge identique selon les études.

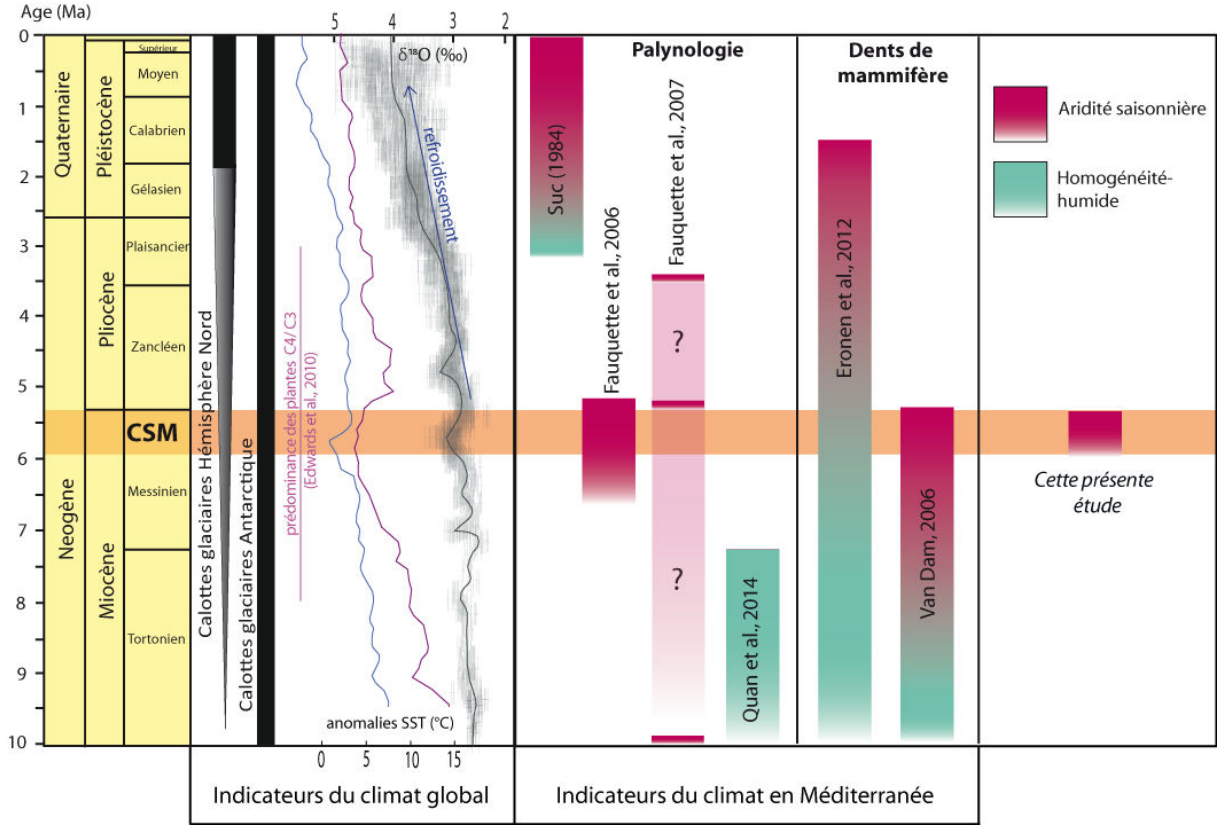


Figure 6.14: Quelques indicateurs du climat global et hypothèse de mise en place de saison aride en Méditerranée depuis les derniers 10 Ma selon certains auteurs.

Notre étude rejoint donc Van Dam (2006), Fauquette et al. (2006), qui suggèrent la mise en place d'une aridité saisonnière en Méditerranée méridionale au plus tard à la fin du Miocène.

(2) Des variations de *rhs* pour un bassin donné produisent des changements importants dans le déficit en deutérium de l'eau dans le bassin marginal. Il est impossible, en ajustant les autres paramètres du modèle, de reproduire les données isotopiques avec des valeurs d'humidité relative atmosphérique très différentes des valeurs reportées dans le tableau 6.6. Cette observation rend la conclusion 1 solide.

(3) Le modèle montre qu'une salinité très faible, souvent inférieure à celle de l'eau de mer actuelle, est associée aux eaux mère des gypses appauvris en ^{18}O et D, notamment provenant du bassin du Piedmont, mais aussi à Santa Elisabetta. La contribution des flux riverains est donc très importante dans les cycles hydrologiques des BP et BC. Ceci confirme les hypothèses avancées en fin du chapitre 4. Les salinités calculées sont toujours plus faibles que la salinité théorique associée à la sursaturation de gypse par évaporation de l'eau de mer, soit 130 psu (Rouchy et Blanc-Valleron, 2006). Il est dont très évident que le taux de saturation en gypse des bassins marginaux soit découplé de la salinité de l'eau. Dans la mesure où le modèle suggère beaucoup d'apports riverains, ces derniers pourraient véhiculer une partie importante du calcium et du sulfate nécessaires à la précipitation de gypses.

Chapitre 7 : Conclusions et perspectives

CHAPITRE 7 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Mes travaux de thèse ont été dédiés à l'étude du cycle hydrologique et du cycle biogéochimique du soufre dans les bassins marginaux de Caltanissetta et du Piedmont pendant la crise de salinité du Messinien de Méditerranée. Dans cet objectif, j'ai utilisé la géochimie isotopique du gypse, car la composition isotopique de ce minéral reflète à la fois les processus du cycle de l'eau et du cycle du soufre dans les bassins marginaux. La combinaison de l'observation de ces systèmes isotopiques a abouti à une meilleure compréhension des processus qui régissent la mise en place des dépôts de gypse dans ces bassins. Ce nouveau point de vue va être résumé dans ce chapitre. Également, je vais, de façon synthétique, donner des pistes de réflexion pour aborder une question scientifique qui n'a pas pu être pleinement traitée dans cette thèse, mais que le présent travail a contribué à mieux définir.

7.1. Conclusions de mon travail de thèse

7.1.1. L'hydrologie des bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont pendant la Crise de Salinité Messinienne.

Le fonctionnement hydrologique des bassins marginaux

La mesure de la composition isotopique de l'eau mère des gypses a été étudiée afin de comprendre la nature du cycle hydrologique conduisant à la formation des gypses messiniens dans deux bassins marginaux de Méditerranée. Nous avons observé une très large gamme de valeurs de $\delta^{18}O$ et δD de l'eau mère des gypses dans les deux bassins étudiés : $-7,5 < \delta^{18}O‰$ vs. SMOW $< 2,65$ et $-60 < \delta D‰$ vs. SMOW $< 20,68$. Les valeurs les plus appauvries en ^{18}O et D proviennent des coupes Arnulfi et Pollenzo du bassin du Piedmont, des gammes intermédiaires dans les coupes de Banengo (Piémont) et Santa Elisabetta (Caltanisseta), et des valeurs plus enrichis et ^{18}O et D dans la coupe UG de Eraclea Minoa (Caltanissetta).

Ces observations, confortées par un modèle hydrologique, ont mis en évidence sans ambiguïté que le bassin marginal du Piémont se comportait comme un bassin de dilution, c'est à dire un bassin où les apports d'eau douce continentale étaient plus importants que la perte d'eau par évaporation. La salinité du bassin marginal du Piémont (10 à 42 psu) était donc globalement plus faible que celle de la Méditerranée. Le bassin de Caltanissetta, quant à lui, était soit proche d'une situation où ces deux flux

hydrologiques s'équivalaient (Santa Elisabetta ; salinité de 27 à 42 psu), ou bien dans une situation dans laquelle le flux évaporatif était plus important que les apports continentaux (Eraclea Minoa). Dans ce dernier cas le bassin était un bassin évaporatif avec une salinité (42 à 50 psu) plus importante que celle de la Méditerranée. Tenant compte des résultats de Evans et al. (2015), montrant des évidences de faible salinité au moment de la formation des gypses du bassin marginal de Sorbas (Espagne), nos observations témoignent de l'existence d'apports importants d'eau d'origine météorique dans les bassins marginaux de Méditerranée pendant le dépôt des évaporites inférieurs (PLG).

Nous nous demandons, à ce point, si la plupart des bassins marginaux de Méditerranée était des bassins de dilution pendant le dépôt du PLG. Ceci aurait des conséquences importantes sur le modèle de formation des gypses messiniens dans les bassins marginaux. L'existence même d'un bassin de dilution exclue l'hypothèse que les gypses se soient formés par concentration de l'eau de mer par simple évaporation dans un bassin déconnecté de la Méditerranée. Cette hypothèse, appelée « evaporative draw-down» (ou abaissement du plan d'eau par évaporation), ne peut pas être exclue à priori pour le UG de Eraclea Minoa qui se sont formés dans un bassin évaporatif, dans lequel la contribution des eaux météoriques était non négligeable. Au-delà de cette évidence qui indique un niveau d'eau qui n'as pas baissé dans les bassins marginaux au cours du dépôt du PLG, nos observations ont une autre implication importante pour le processus de formation du gypse : l'existence d'un fort découplage entre la saturation en gypse des masses d'eau du bassin marginal et sa salinité.

Un découplage fort entre saturation en gypse et salinité dans les bassins marginaux.

En effet, Les isotopes de l'eau des bassins marginaux n'atteignent jamais la gamme de valeurs qui correspond à celle du gypse théorique qui précipite par évaporation de l'eau de mer par simple « evaporative draw-down » ($\delta^{18}O$ entre 6 et 8 ‰ et δD entre +20 et +40‰, Evans et al., 2015). L'enrichissement en ^{18}O et D pendant l'évaporation étant directement lié à l'augmentation de la salinité, il en résulte que la salinité des bassins en question (de 10 à 50 psu) était beaucoup plus faible que celle à laquelle le gypse précipite dans le modèle simple d'évaporation dont il est question ici (soit 130 psu). Or, la précipitation de gypse ne dépend pas de la salinité de l'eau (salinité définie comme la somme de la concentration de tous les éléments dissout dans l'eau :Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-} ; Ca^{2+}, K^+…) mais uniquement du taux de saturation en gypse des eaux du bassin. Autrement dit : le taux de saturation en gypse (qui dépend principalement de la concentration en Ca^{2+} et SO_4^{2-}) était forcément découplé de la salinité de l'eau du bassin marginal. Cette observation implique une source de Ca^{2+} et/ou SO_4^2 d'origine non-marine,

qui ne peut, a notre avis, que venir des rivières qui alimentaient las bassins marginaux. La recherche de l'origine de ces éléments dissouts, aussi bien que les conditions dans lesquelles la présence de Ca^{2+} et SO_4^{2-} dissout dans les rivières peuvent découpler saturation gypse et salinité du bassin, font l'objet de ma perspectives (voir ci-après).

Un gradient nord-sud d'humidité atmosphérique sur la péninsule italienne au Messinien ?

Nous avons observé un déficit en deutérium dans les eaux du bassin de Caltanissetta qui est beaucoup plus important que celui du bassin du Piedmont. À travers de l'utilisation du modèle hydrologique, nous avons pu montrer que le mécanisme le plus probable pour expliquer cette observation et une différence dans le d-excess du flux évaporatif dans ces deux bassins. Or l'enrichissement (ou l'appauvrissement) en deutérium du flux évaporatif résulte d'un fort (ou au contraire faible) fractionnement cinétique lors de l'évaporation. À la fois la théorie (l'équation de Craig and Gordon, 1965) et les observations sur l'océan actuel, montrent clairement que le contrôle principal du d'excess du flux évaporatif est exercé par l'humidité relative atmosphérique. Ceci nous a permis de proposer que l'humidité relative atmosphérique sur le bassin de Caltanissetta était considérablement plus faible que celle sur le bassin du Piedmont : il y avait donc un fort gradient d'humidité relative atmosphérique sur la péninsule italienne au Messinien terminal (figure 7.1). L'aridité saisonnière typique du climat de la Méditerranée méridionale devait déjà, il y a 5, 97 Ma, être de rigueur (El Kilany et al., soumis). Si c'est bien le cas, alors la CSM se met en place dans un contexte climatique qui est proche de celui d'aujourd'hui.

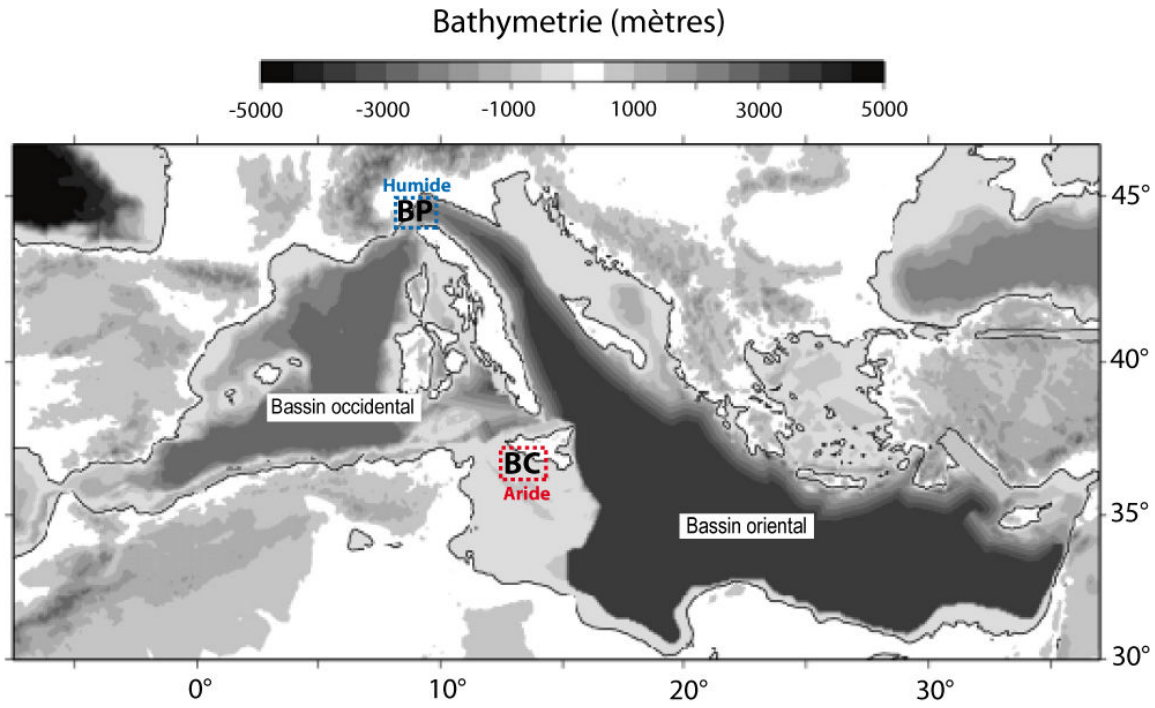


Figure 7.1: Carte paléogéographique de la Méditerranée au Messinien (Govers et al., 2009).

7.1.2. Un cycle biogéochimique du soufre actif dans les bassins marginaux de Caltanissetta et du Piémont

La composition isotopique des sulfates de gypses a été étudiée dans le but de comprendre l'origine de l'ion sulfate et d'étudier les cycle biogéochimiques du soufre dans les bassins marginaux. Les compositions isotopiques des sulfates dissouts analysés à partir des sections du Piémont et de Caltanissetta montre des gammes de valeurs importantes : 19,61 < $\delta^{34}S$ ‰ vs CTD < 26,32 et 4,26 < $\delta^{18}O$ ‰ vs SMOW < 15,43. Nous avons pu voir à travers nos résultats que (1) l'origine ultime de l'ion sulfate est l'eau de mer messinienne (l'altération de dépôts de gypses anciens peut être exclue), et (2) que le cycle biogéochimique du soufre est souvent actif dans les bassins étudiés et qu'il était étroitement liée à l'état du cycle hydrologique du bassin marginal.

En ce qui concerne le fonctionnement du cycle biogéochimique du soufre, voici les principales conclusions qui peuvent être tirées utilisant les compositions isotopiques de l'ion sulfate du gypse. Premièrement, le cycle du soufre est contrôlé par la sulfato-réduction, évidente dans les échantillons où $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ évoluent vers des valeurs forts (Pollenzo et Arnulfi). Dans ce cas le cycle du soufre

fonctionne dans un système partiellement ouvert, qui perd du ^{34}S, peut être par précipitation de pyrite. Cela est cohérent avec la présence de pyrite associée aux gypses de Pollenzo. L'oxydation de l'H_2S est aussi présente, car nous avons retrouvé l'empreinte isotopique de l'eau (enrichie en ^{18}O à E. Minoa ou appauvrie en ^{18}O dans le sud de BP, pour quelques échantillons) dans l'oxygène de l'ion sulfate du gypse. Certaines fois l'empreinte de l'eau est évidente, mais le $\delta^{34}S$ varie peu ou pas, impliquant que quasiment tout le soufre léger, perdu par sulfato-réduction, est ré-oxydé. Dans ce cas, le système géochimique est fermé vis-à-vis du soufre, autrement dit au cours du cycle du soufre il n'y a pas de perte de ^{32}S (par exemple par précipitation de pyrite). Un système fermé vis-à-vis du soufre pourrait indiquer le caractère anoxique d'une partie de la colonne d'eau (par exemple à Eraclea Minoa) et au contraire un système ouvert pourrait être le résultat de l'anoxie seulement dans le sédiment (avec soustraction du soufre léger de la colonne d'eau, par précipitation de pyrite si présence de fer, par exemple à Pollenzo). Par ailleurs, nous avons observé plusieurs fois que l'évolution de la composition isotopique des sulfates dissouts suivait celle de l'eau du bassin marginal (par exemple, à Pollenzo dès le sixième cycle). Cela pourrait mettre en évidence l'importance des échanges d'oxygène entre le sulfate dissout et l'oxygène de l'eau. Il existe donc bien une étroite relation entre le cycle hydrologique et les cycles biogéochimiques dans les bassins marginaux.

7.2. Perspectives à l'issue de ma thèse

Pourquoi la saturation en gypse est-t-elle découplée de la salinité dans les bassins marginaux ?

La question de la formation de gypses à faible salinité est très intéressante et mérite d'être approfondie. Précédemment, pour expliquer cela nous avons proposé l'hypothèse d'apport de sulfates et de calcium par les rivières pour satisfaire la condition de sursaturation en $CaSO_4.2H_2O$ dans les bassins marginaux, alors que leur salinité (qui dépend essentiellement du contenu en Na^+ et Cl^-) reste faible. Le modèle hydrologique montre que les flux riverains constituent une contribution très grande d'eau entrant dans les bassins marginaux. Il est donc possible que même des faibles concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans les rivières engendrent des flux importants de ces éléments qui pourraient provoquer un taux de saturation en gypse important dans le bassin marginal. Un tel mécanisme rendrait possible le découplage du taux de saturation en gypse et de la salinité (figure 7.2).

G. Aloisi a développé un modèle qui simule la précipitation de gypses dans un bassin marginal où les rivières sont enrichies en sulfates et en calcium. Différemment du modèle hydrologique présenté dans

cette thèse, qui est basé sur un bilan de masse de la salinité, ce nouveau modèle est fondé sur le bilan de masse des constituant majeurs de la salinité de l'eau de mer (Na^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-} ; Ca^{2+}, K^+ et HCO^{3-}). Ce modèle permet donc de simuler le découplage entre saturation en gypse et salinité d'un bassin marginal, car les flux de ces éléments chimiques sont couplés aux flux hydrologiques du modèle que j'ai utilisé au cours de cette thèse. Reste la question de la composition chimique des rivières à injecter comme forçage du nouveau modèle. Celle-ci n'est pas à priori connue pour les rivières alimentant les bassins marginaux de Méditerranée au Messinien. Cependant, il est intéressant de noter que de fortes teneurs en calcium caractérisent des rivières européennes (Gaillardet et al., 1999), par rapport à la plupart des rivières des autres continents. Il sera nécessaire d'abord de collecter dans la littérature des données concernant la concentration en sulfates et calcium dans les rivières européennes. Cela nous donnerait une estimation de la quantité de sulfates et de calcium que à imposer dans le flux riverain. Puis, le modèle permettrait de voir à quel point les rivières doivent être concentrées en calcium et sulfates pour permettre la précipitation de gypse à une salinité «faible». Des expériences numériques préliminaires suggèrent qu'il n'est pas nécessaire que les rivières alimentant les bassins marginaux aient dissout des dépôts gypsifères (ni qu'elles soient saturées par rapport au gypse), mais qu'une concentration en calcium et sulfate dissout compatible avec certaines rivières européennes aurait pu suffire à découpler fortement saturation en gypse et salinité.

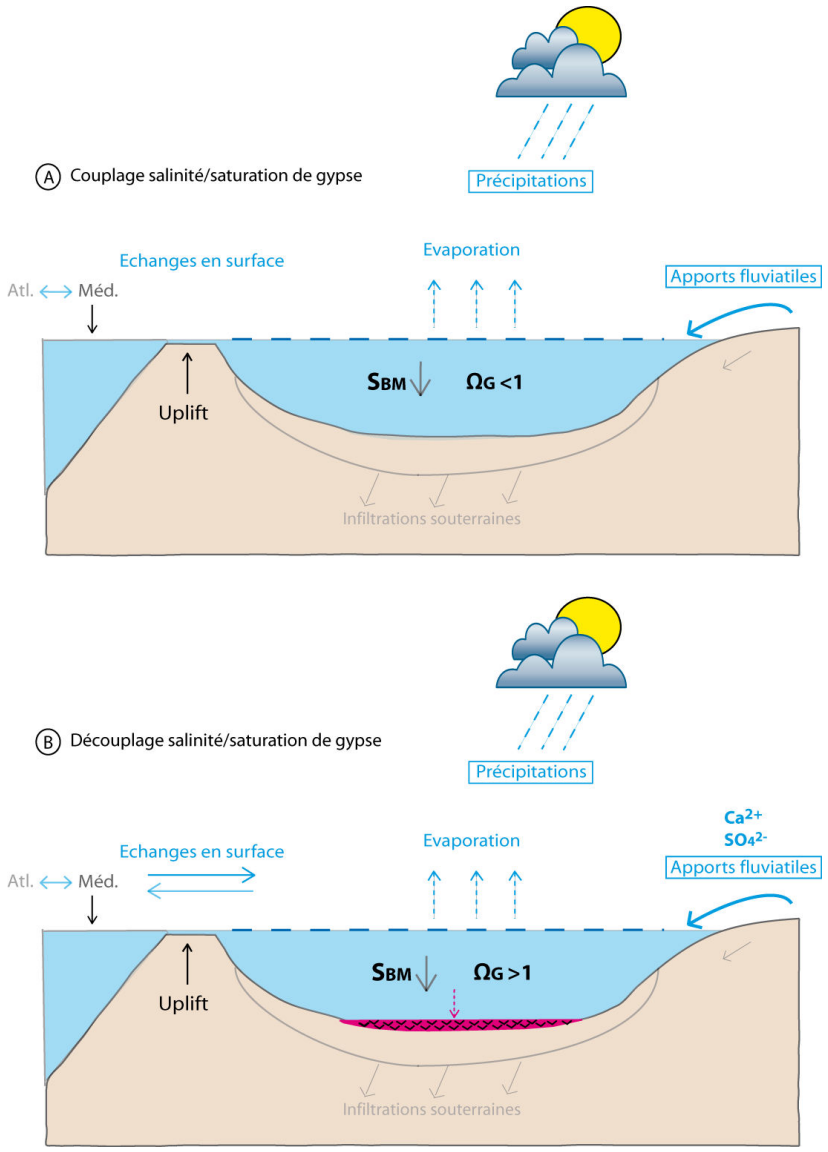


Figure 7.2 : Schéma du cycle hydrologique dans le cas A) de découplage entre la saturation de gypse et la salinité du bassin marginal permettant la précipitation de gypse et B) de couplage entre salinité du bassin marginal et saturation en gypse. S_{BM} est la salinité du bassin marginal et Ω_G est la saturation en gypse de l'eau. $\Omega_G<1$: sous-saturation de l'eau du bassin marginal vis-à-vis du gypse (le gypse ne précipite pas) et $\Omega_G>1$: sursaturation de l'eau vis-à-vis du gypse (la précipitation du gypse est possible).

Bibliographie

Aharon, P., 1994, Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction: Geo-Marine Letters, v. 14, p. 69–73, doi: 10.1007/BF01203716.

Aharon, P., and Fu, B., 2000, Microbial sulfate reduction rates and sulfur and oxygen isotope fractionations at oil and gas seeps in deepwater Gulf of Mexico: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 64, p. 233–246, doi: 10.1016/S0016-7037(99)00292-6.

Aloisi, G., Baudrand, M., Lécuyer, C., Rouchy, J.-M., Pancost, R.D., Aref, M.A.M., and Grossi, V., 2013, Biomarker and isotope evidence for microbially-mediated carbonate formation from gypsum and petroleum hydrocarbons: Chemical Geology, v. 347, p. 199–207, doi: 10.1016/j.chemgeo.2013.03.007.

Amadori, C., 2018, 3D architecture and evolution of the Po Plain-Northern Adriatic Basin since the Messinian salinity cris through Pliocene-Pleistocene time.

Antonioli, F., Ferranti, L., Fontana, A., Amorosi, A., Bondesan, A., Braitenberg, C., Dutton, A., Fontolan, G., Furlani, S., Lambeck, K., Mastronuzzi, G., Monaco, C., Spada, G., and Stocchi, P., 2009, Holocene relative sea-level changes and vertical movements along the Italian and Istrian coastlines: Quaternary International, v. 206, p. 102–133, doi: 10.1016/j.quaint.2008.11.008.

Auzende, J.-M., and Pautot, G., 1970, La marge continentale algérienne et le phénomène de subsidence : exemple du Golfe de Bougie: Comptes Rendus Académie des Sciences de Paris, v. 271, p. 1945–1948.

Bache, F., Popescu, S.-M., Rabineau, M., Gorini, C., Suc, J.-P., Clauzon, G., Olivet, J.-L., Rubino, J.-L., Melinte-Dobrinescu, M.C., Estrada, F., and others, 2012, A two-step process for the reflooding of the Mediterranean after the Messinian Salinity Crisis: Basin Research, v. 24, p. 125–153.

Bak, F., and Pfennig, N., 1987, Chemolithotrophic growth of Desulfovibrio sulfodismutans sp. nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds: Archives of Microbiology, v. 147, p. 184–189, doi: 10.1007/BF00415282.

Bellanca, A., Caruso, A., Ferruzza, G., Neri, R., Rouchy, J.M., Sprovieri, M., and Blanc-Valleron, M.M., 2001, Transition from marine to hypersaline conditions in the Messinian Tripoli Formation from the marginal areas of the central Sicilian Basin: Sedimentary Geology, v. 140, p. 87–105.

Benetti, M., 2015, Les isotopes stables de l'eau en Atlantique Nord: Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01195581/ (accessed April 2017).

Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., Steen-Larsen, H.C., and Vimeux, F., 2014, Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation: D-EXCESS VARIABILITY DURING EVAPORATION: Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 119, p. 584–593, doi: 10.1002/2013JD020535.

Bertotti, G., and Mosca, P., 2009, Late-orogenic vertical movements within the arc of the SW Alps and Ligurian Alps: Tectonophysics, v. 475, p. 117–127, doi: 10.1016/j.tecto.2008.08.016.

Béthoux, J.P., 1984, Paléo-hydrologie de la Méditerranée au cours des derniers 20 000 ans: Oceanologica acta, v. 7, p. 43–48.

Bethoux, J.P., and Gentili, B., 1999, Functioning of the Mediterranean Sea: past and present changes related to freshwater input and climate changes: Journal of Marine Systems, v. 20, p. 33–47.

Bigg, G.R., and Rohling, E.J., 2000, An oxygen isotope data set for marine waters: Journal of Geophysical Research: Oceans, v. 105, p. 8527–8535, doi: 10.1029/2000JC900005.

Böttcher, M.E., Thamdrup, B., and Vennemann, T.W., 2001, Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, p. 1601–1609, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00628-1.

Bourcart, J., 1958, Morphologie du Précontient des Pyrénées à Sardaigne avec une carte au 1/200.000, *in* Nice.

Bourcart, J., Gennesseaux, M., and Klimek, E., 1961, Les Canyons Sous-Marins De Banyuls Et Leur Remplissage Sedimentaire: Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences, v. 253, p. 19-.

Brunner, B., Bernasconi, S.M., Kleikemper, J., and Schroth, M.H., 2005, A model for oxygen and sulfur isotope fractionation in sulfate during bacterial sulfate reduction processes: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 69, p. 4773–4785, doi: 10.1016/j.gca.2005.04.017.

Brutsaert, W., 1975, A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level.: Water Resources Research, v. 11(4), p. 543–550.

Butler, R.W.H., Lickorish, W.H., Grasso, M., Pedley, H.M., and Ramberti, L., 1995, Tectonics and sequence stratigraphy in Messinian basins, Sicily: Constraints on the initiation and termination of the Mediterranean salinity crisis: GSA Bulletin, v. 107, p. 425–439, doi: 10.1130/0016-7606(1995)107<0425:TASSIM>2.3.CO;2.

Canfield, D.E., 2001a, Biogeochemistry of sulfur isotopes: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 43, p. 607–636.

Canfield, D.E., 2001b, Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, p. 1117–1124, doi: 10.1016/S0016-7037(00)00584-6.

Canfield, D.E., Boudreau, B.P., Mucci, A., and Gundersen, J.K., 1998, The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove lake, Bermuda: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 62, p. 767–781, doi: 10.1016/S0016-7037(98)00032-5.

Canfield, D.E., and Thamdrup, B., 1994, The production of 34-S depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur: Science, v. 266, p. 1973–1975.

Caruso, A., Pierre, C., Blanc-Valleron, M.-M., and Rouchy, J.M., 2015, Carbonate deposition and diagenesis in evaporitic environments: The evaporative and sulphur-bearing limestones during the settlement of the Messinian Salinity Crisis in Sicily and Calabria: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 429, p. 136–162, doi: 10.1016/j.palaeo.2015.03.035.

Catalano, R., and D'Argenio, B., 1978, An essay of palinspastic restoration across western Sicily: Geologica Romana, v. 17, p. 145–159.

Catalano, R., and D'Argenio, B., 1982, Schema geologico della Sicilia: Guida alla geologia della Sicilia occidentale, v. 24, p. 9–41.

Catalano, R., Di Stefano, P., Sulli, A., and Vitale, F.P., 1996, Paleogeography and structure of the central Mediterranean:Sicily and its offshore area: Tectonophysics, v. 260, p. 291–323.

Chiba, H., and Sakai, H., 1985, Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 49, p. 993–1000, doi: 10.1016/0016-7037(85)90314-X.

CIESM, 2008, The Messinian Salinity Crisis from mega-deposits to microbiology - A consensus report., *in* CIESM Workshop Monogr, Monaco, v. 33, p. 168.

Cita, M.B., Wright, R.C., Ryan, W.B.F., and et al., 1978, Messinian paleoenvironments: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 42, p. 1003–1035.

Clark, I.D., and Fritz, P., 1997, Environmental Isotopes in Hydrogeology: CRC Press, 348 p.

Clauzon, G., 1974, L'hypothèse eustatique et le creusement prépliocène de la vallée du Rhône: Annales de Géographie, v. 83, p. 129–140.

Clauzon, G., Suc, J.-P., Gautier, F., Berger, A., and Loutre, M.-F., 1996, Alternate interpretation of the Messinian salinity crisis: Controversy resolved? Geology, v. 24, p. 363–366, doi: 10.1130/0091-7613(1996)024<0363:AIOTMS>2.3.CO;2.

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., and Zak, I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation: Chemical Geology, v. 28, p. 199–260, doi: 10.1016/0009-2541(80)90047-9.

Cornée, J.-J., Ferrandini, M., Saint Martin, J.P., Münch, P., Moullade, M., Ribaud-Laurenti, A., Roger, S., Saint Martin, S., and Ferrandini, J., 2006, The late Messinian erosional surface and the subsequent reflooding in the Mediterranean: New insights from the Melilla–Nador basin (Morocco): Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 230, p. 129–154, doi: 10.1016/j.palaeo.2005.07.011.

Craig, H., 1961, Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters: Science, v. 133, p. 1833–1834.

Craig, H., and Gordon, L.I., 1965, Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere:

Criss, R.E., 1999, Principles of Stable Isotope Distribution: Oxford University Press, 265 p.

Crosson, E.R., 2008, A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor: Applied Physics B, v. 92, p. 403–408, doi: 10.1007/s00340-008-3135-y.

Cypionca, H., 1995, Solute transport and cell energetics, *in* Sulfate-reducing bactéria, p. 151–184.

van Dam, J.A., 2006, Geographic and temporal patterns in the late Neogene (12–3 Ma) aridification of Europe: The use of small mammals as paleoprecipitation proxies: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 238, p. 190–218, doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.025.

Decima, A., and Wezel, F., 1973, Late Miocene evaporites of the Central Sicilian Basin, Italy: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg,(eds.Ryan W.B.F. and Hsü K.J), v. 42, p. 1234–1240.

Dehairs, F., Goeyens, L., Stroobants, N., Bernard, P., Goyet, C., Poisson, A., and Chesselet, R., 1990, On suspended barite and the oxygen minimum in the Southern Ocean: Global Biogeochemical Cycles, v. 4, p. 85–102.

Dela Pierre, F., Bernardi, E., Cavagna, S., Clari, P., Gennari, R., Irace, A., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Natalicchio, M., Roveri, M., and Violanti, D., 2011, The record of the Messinian salinity crisis in the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy): The Alba section revisited: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 310, p. 238–255, doi: 10.1016/j.palaeo.2011.07.017.

Dela Pierre, F., Clari, P., Bernardi, E., Natalicchio, M., Costa, E., Cavagna, S., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., and Violanti, D., 2012, Messinian carbonate-rich beds of the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy): Microbially-mediated products straddling the onset of the salinity crisis: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 344–345, p. 78–93, doi: 10.1016/j.palaeo.2012.05.022.

Dela Pierre, F., Clari, P., Natalicchio, M., Ferrando, S., Giustetto, R., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., and Violanti, D., 2014, Flocculent layers and bacterial mats in the mudstone interbeds of the Primary Lower Gypsum unit (Tertiary Piedmont basin, NW Italy): Archives of palaeoenvironmental changes during the Messinian salinity crisis: Marine Geology, v. 355, p. 71–87, doi: 10.1016/j.margeo.2014.05.010.

Dela Pierre, F., Festa, A., and Irace, A., 2007, Interaction of tectonic, sedimentary, and diapiric processes in the origin of chaotic sediments: An example from the Messinian of Torino Hill (Tertiary Piedmont Basin, northwestern Italy): Geological Society of America Bulletin, v. 119, p. 1107–1119.

Dela Pierre, F., Natalicchio, M., Ferrando, S., Giustetto, R., Birgel, D., Carnevale, G., Gier, S., Lozar, F., Marabello, D., and Peckmann, J., 2015, Are the large filamentous microfossils preserved in Messinian gypsum colorless sulfide-oxidizing bacteria? Geology, v. 43, p. 855–858, doi: 10.1130/G37018.1.

Dela Pierre, F., Natalicchio, M., Lozar, F., Bonetto, S., Carnevale, G., Cavagna, S., Colombero, S., Sabino, M., and Violanti, D., 2016, The northernmost record of the Messinian salinity crisis (Piedmont basin, Italy): Geological Field Trips, v. 8, p. 1–58, doi: 10.3301/GFT.2016.03.

Detmers, J., Brüchert, V., Habicht, K.S., and Kuever, J., 2001, Diversity of sulfur isotope fractionations by sulfate-reducing prokaryotes: Applied and Environmental Microbiology, v. 67, p. 888–894.

Dümmong, S., and Hübscher, C., 2011, Levant Basin — regional setting (2), *in* Seismic Atlas of the "Messinian Salinity Crisis" Markers in the Mediterranean and Black Seas., Lofi, J., Déverchère, J., Gaullier, V., Gillet, H., Gorini, C., Guennoc, P., Loncke, L., Maillard, A., Sage, F., Thinon, I.,

Commission for the Geological Map of theWorld and Memoires de la Société Géologique de France, Nouvelle Série, p. 57.

Eronen, J.T., Fortelius, M., Micheels, A., Portmann, F.T., Puolamaki, K., and Janis, C.M., 2012, Neogene aridification of the Northern Hemisphere: Geology, v. 40, p. 823–826, doi: 10.1130/G33147.1.

Evans, N.P., Turchyn, A.V., Gázquez, F., Bontognali, T.R.R., Chapman, H.J., and Hodell, D.A., 2015, Coupled measurements of δ 18 O and δ D of hydration water and salinity of fluid inclusions in gypsum from the Messinian Yesares Member, Sorbas Basin (SE Spain): Earth and Planetary Science Letters, v. 430, p. 499–510, doi: 10.1016/j.epsl.2015.07.071.

Fauquette, S., Suc, J.-P., Bertini, A., Popescu, S.-M., Warny, S., Bachiri Taoufiq, N., Perez Villa, M.-J., Chikhi, H., Feddi, N., Subally, D., Clauzon, G., and Ferrier, J., 2006, How much did climate force the Messinian salinity crisis? Quantified climatic conditions from pollen records in the Mediterranean region: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 238, p. 281–301, doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.029.

Fauquette, S., Suc, J.P., Jiménez-Moreno, G., Micheels, A., Jost, A., Favre, E., Taoufiq, N.B., Bertini, A., Clet-Pellerin, M., Diniz, F., Farjanel, G., Feddi, N., and Zheng, Z., 2007, Latitudinal climatic gradients in the Western European and Mediterranean regions from the Mid-Miocene (c. 15 Ma) to the Mid-Pliocene (c. 3.5 Ma) as quantified from pollen data: , p. 481–502.

Filly, A., Letolle, R., and Pusset, M., 1975, L'analyse isotopique du soufre: problèmes techniques: Analusis, v. 3, p. 197–200.

Finster, K., Liesack, W., and Thamdrup, B., 1998, Elemental Sulfur and Thiosulfate Disproportionation by Desulfocapsa sulfoexigens sp. nov., a New Anaerobic Bacterium Isolated from Marine Surface Sediment: Applied and Environmental Microbiology, v. 64, p. 119–125.

Flowers, P., Theopold, K., Langley, R., Robinson, W.R., Blaser, M., Bott, S., Carpenetti, D., Eklund, A., El-Giar, E., Frantz, D., Hooker, P., Kaminski, G., Look, J., Martinez, C., et al., 2015, Chemistry.:, http://openstaxcollege.org/textbooks/chemistry (accessed September 2017).

Fontes, J.C., 1966, Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium: Geologische Rundschau, v. 55, p. 172–178.

Fontes, J.-C., and Gonfiantini, R., 1967, Comportement isotopique au cours de l'evaporation de deux bassins sahariens: Earth and Planetary Science Letters, v. 3, p. 258–266.

Fossing, H., Gallardo, V.A., Jørgensen, B.B., Hüttel, M., Nielsen, L.P., Schulz, H., Canfield, D.E., Forster, S., Glud, R.N., Gundersen, J.K., Küver, J., Ramsing, N.B., Teske, A., Thamdrup, B., et al., 1995, Concentration and transport of nitrate by the mat-forming sulphur bacterium *Thioploca*: Nature, v. 374, p. 713–715, doi: 10.1038/374713a0.

Fritz, P., Basharmal, G.M., Drimmie, R.J., Ibsen, J., and Qureshi, R.M., 1989, Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate: Chemical Geology: Isotope Geoscience section, v. 79, p. 99–105, doi: 10.1016/0168-9622(89)90012-2.

Gass, I.G., and Cockbain, A.E., 1961, Notes on the occurrence of gypsum in Cyprus: HM Stationery Office,.

Gat, J.R., 1996, Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle: Annual Review of Earth and Planetary Sciences, v. 24, p. 225–262.

Gat, J.R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., and Shemesh, A., 2003, Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern: Tellus B, v. 55, p. 953–965.

Gázquez, F., Evans, N.P., and Hodell, D.A., 2017, Precise and accurate isotope fractionation factors (α17O, α18O and αD) for water and CaSO4·2H2O (gypsum): Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 198, p. 259–270, doi: 10.1016/j.gca.2016.11.001.

Gonfiantini, R., 1986, Environmental isotopes in lake studies: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry ; The Terrestrial Environment, p. 113–168.

Govers, R., Meijer, P., and Krijgsman, W., 2009a, Regional isostatic response to Messinian Salinity Crisis events: Tectonophysics, v. 463, p. 109–129, doi: 10.1016/j.tecto.2008.09.026.

Govers, R., Meijer, P., and Krijgsman, W., 2009b, Regional isostatic response to Messinian Salinity Crisis events: Tectonophysics, v. 463, p. 109–129, doi: 10.1016/j.tecto.2008.09.026.

de Groot, P.A., 2008, Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques: Elsevier, 1399 p.

Gupta, P., Noone, D., Galewsky, J., Sweeney, C., and Vaughn, B.H., 2009, Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology: Rapid Communications in Mass Spectrometry, v. 23, p. 2534–2542, doi: 10.1002/rcm.4100.

Habicht, K.S., and Canfield, D.E., 2001, Isotope fractionation by sulfate-reducing natural populations and the isotopic composition of sulfide in marine sediments: Geology, v. 29, p. 555–558, doi: 10.1130/0091-7613(2001)029<0555:IFBSRN>2.0.CO;2.

Habicht, K.S., and Canfield, D.E., 1997, Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 61, p. 5351–5361, doi: 10.1016/S0016-7037(97)00311-6.

Habicht, K.S., and Canfield, D.E., 1996, Sulphur isotope fractionation in modern microbial mats and the evolution of the sulphur cycle: Nature, v. 382, p. 382342a0, doi: 10.1038/382342a0.

Halas, S., and Szaran, J., 2001, Improved thermal decomposition of sulfates to SO2 and mass spectrometric determination of δ34S of IAEA SO-5, IAEA SO-6 and NBS-127 sulfate standards: Rapid Communications in Mass Spectrometry, v. 15, p. 1618–1620, doi: 10.1002/rcm.416.

Hardie, L.A., 1991, On the significance of evaporites: Annual Review of Earth and Planetary Sciences, v. 19, p. 131–168.

Hardie, L.A., 1996, Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 my: Geology, v. 24, p. 279–283.

Harrison, A.G., and Thode, H.G., 1958, Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies: Transactions of the Faraday Society, v. 54, p. 84–92, doi: 10.1039/TF9585400084.

Harvie, C.E., and Weare, J.H., 1980, The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO4-H2O system from zero to high concentration at 25° C: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, p. 981–997, doi: 10.1016/0016-7037(80)90287-2.

Hilgen, F.J., Aziz, H.A., Krijgsman, W., Langereis, C.G., Lourens, L.J., Meulenkamp, J.E., Raffi, I., Steenbrink, J., Turco, E., and Van Vugt, N., 1999, Present status of the astronomical (polarity) time-scale for the Mediterranean Late Neogene: Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 357, p. 1931–1947.

Hilgen, F.J., Kuiper, K., Krijgsman, W., Snel, E., and van der Laan, E., 2007, Astronomical tuning as the basis for high resolution chronostratigraphy: the intricate history of the Messinian Salinity Crisis: Stratigraphy, v. 4, p. 231–238.

Hodell, D.A., Curtis, J.H., Sierro, F.J., and Raymo, M.E., 2001, Correlation of Late Miocene to Early Pliocene sequences between the Mediterranean and North Atlantic: Paleoceanography, v. 16, p. 164–178, doi: 10.1029/1999PA000487.

Hodell, D.A., and Kennett, J.P., 1986, Late Miocene–Early Pliocene stratigraphy and paleoceanography of the South Atlantic and southwest Pacific oceans: A synthesis: Paleoceanography, v. 1, p. 285–311, doi: 10.1029/PA001i003p00285.

Hoefs, J., 1997, Stable Isotope Geochemistry: Cham, Springer International Publishing, doi: 10.1007/978-3-319-19716-6.

Holser, W.T., and Kaplan, I.R., 1966, Isotope geochemistry of sedimentary sulfates: Chemical Geology, v. 1, p. 93–135, doi: 10.1016/0009-2541(66)90011-8.

Holser, W., Kaplan, I., Sakai, H., and Zak, I., 1979, Isotope Geochemistry of Oxygen in the Sedimentary Sulfate Cycle: Chemical Geology, v. 25, p. 1–17, doi: 10.1016/0009-2541(79)90079-2.

Horita, J., Zimmermann, H., and Holland, H.D., 2002, Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66, p. 3733–3756.

Hsü, K.J., Montadert, L., Bernoulli, D., Cita, M.B., Erickson, A., Garrison, R.E., Kidd, R.B., Mélières, F., Müller, C., and Wright, R., 1977, History of the Messinian salinity crisis: Nature, v. 267.

Hsü, K.J., Ryan, W.B.F., and Cita, M.B., 1973, Late Miocene Desiccation of the Mediterranean: Nature, v. 242, p. 240–244.

Irace, A., Clemente, P., Natalicchio, M., Ossella, L., Trenkwalder, S., and et al., 2009, Geologia e idrostratigrafia profonda della Pianura Padana occidentale. 111.: Nuova Lito, Firenze, v. 111.

IUPAC, 1998, Isotopic compositions of the elements 1997: Pure and applied chemistry, v. 56, p. 675–694.

Jolivet, L., Augier, R., Robin, C., Suc, J.-P., and Rouchy, J.M., 2006, Lithospheric-scale geodynamic context of the Messinian salinity crisis: Sedimentary Geology, v. 188–189, p. 9–33, doi: 10.1016/j.sedgeo.2006.02.004.

Kemp, A.L.W., and Thode, H.G., 1968, The mecanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 32, p. 71–91.

Kendall, C., and Coplen, T.B., 2001, Distribution of oxygen-18 and deuterium in river waters across the United States: Hydrological Processes, v. 15, p. 1363–1393, doi: 10.1002/hyp.217.

Kennett, J.P., and Stott, L.D., 1991, Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene: Nature, v. 353, p. 225–229, doi: 10.1038/353225a0.

Keogh, S.M., and Butler, R.W.H., 1999, The Mediterranean water body in the late Messinian: interpreting the record from marginal basins on Sicily: Journal of the Geological Society, v. 156, p. 837–846.

Köppen, W., 1936, Das geographische System der Klimate: Berlin, Köppen and Geiger, Handbuch der Klimatologie, v. 1, Part C, 44 p.

Krijgsman, W., Hilgen, F.J., Raffi, I., Sierro, F.J., and Wilson, D.S., 1999, Chronology, causes and progression of the Messinian salinity crisis: Nature, v. 400, p. 652–655.

Laskar, J., Robutel, P., Joutel, F., Gastineau, M., Correia, A.C.M., and Levrard, B., 2004, A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth: Astronomy & Astrophysics, v. 428, p. 261–285, doi: 10.1051/0004-6361:20041335.

Leavitt, W.D., Halevy, I., Bradley, A.S., and Johnston, D.T., 2013, Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 110, p. 11244–11249, doi: 10.1073/pnas.1218874110.

Lensky, N.G., Dvorkin, Y., Lyakhovsky, V., Gertman, I., and Gavrieli, I., 2005, Water, salt, and energy balances of the Dead Sea: MASS AND ENERGY BALANCES OF THE DEAD SEA: Water Resources Research, v. 41, doi: 10.1029/2005WR004084.

Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., and Boscolo, R., 2006, Mediterranean climate variability: Elsevier, v. 4, http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=JD8CqjuA4SAC&oi=fnd&pg=PP1&dq=%22of+the+different+types+of+climate+on+Earth+(e.g.+Koppen,%22+%22by+Europe+to+the+North,+Africa+to+the+South+and+Asia+to+the%22+%22smaller+extent+and+depth+or+they+are+connected+through+much%22+&ots=0jdyTQdNei&sig=JuevgIvFaEBZ801HhVD62fyRwaQ (accessed April 2017).

Liotta, M., Grassa, F., D'Alessandro, W., Favara, R., Gagliano Candela, E., Pisciotta, A., and Scaletta, C., 2013, Isotopic composition of precipitation and groundwater in Sicily, Italy: Applied Geochemistry, v. 34, p. 199–206, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.03.012.

Lloyd, R.M., 1968, Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system: Journal of Geophysical Research, v. 73, p. 6099–6110.

Lloyd, R.M., 1967, Oxygen-18 Composition of Oceanic Sulfate: Science, v. 156, p. 1228–1231.

Lofi, J., Camerlenghi, A., Aloisi, G., and et al., 2017, Deep-Sea Records of the Mediterranean Salinity Crisis: IODP Pre-propsal P857-B1,.

Lofi, J., Gorini, C., Berné, S., Clauzon, G., Tadeu Dos Reis, A., Ryan, W.B.F., and Steckler, M.S., 2005, Erosional processes and paleo-environmental changes in the Western Gulf of Lions (SW France) during the Messinian Salinity Crisis: Marine Geology, v. 217, p. 1–30, doi: 10.1016/j.margeo.2005.02.014.

Longinelli, A., 1979, Isotope geochemistry of some Messinian evaporates: paleoenvironmental implications: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 29, p. 95–123.

Longinelli, A., Anglesio, E., Flora, O., Iacumin, P., and Selmo, E., 2006, Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events: Journal of Hydrology, v. 329, p. 471–476, doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.03.002.

Longinelli, A., and Cortecci, G., 1970, Isotopic abundance of oxygen and sulfur in sulfate ions from river water: Earth and Planetary Science Letters, v. 7, p. 376–380.

Longinelli, A., and Selmo, E., 2003, Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map: Journal of Hydrology, v. 270, p. 75–88.

Lu, F.H., Meyers, W.J., and Schoonen, M.A., 2001, S and O (SO4) isotopes, simultaneous modeling, and environmental significance of the Nijar messinian gypsum, Spain: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, p. 3081–3092, doi: 10.1016/S0016-7037(01)00553-1.

Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., and Schreiber, B.C., 2010, The Primary Lower Gypsum in the Mediterranean: A new facies interpretation for the first stage of the Messinian salinity crisis: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 297, p. 83–99, doi: 10.1016/j.palaeo.2010.07.017.

Machel, H.G., and Foght, J., 2000, Products and Depth Limits of Microbial Activity in Petroliferous Subsurface Settings, *in* Microbial Sediments, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 105–120, doi: 10.1007/978-3-662-04036-2_13.

Majoube, M., 1971, Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau e sa vapeur.: Journal de Chimie Physique, v. 68, p. 1423–1436.

Manzi, V., Gennari, R., Hilgen, F., Krijgsman, W., Lugli, S., Roveri, M., and Sierro, F.J., 2013, Age refinement of the Messinian salinity crisis onset in the Mediterranean: Terra Nova, v. 25, p. 315–322, doi: 10.1111/ter.12038.

Manzi, V., Gennari, R., Lugli, S., Persico, D., Reghizzi, M., Roveri, M., Schreiber, B.C., Calvo, R., Gavrieli, I., and Gvirtzman, Z., 2018, The onset of the Messinian salinity crisis in the deep Eastern Mediterranean basin: Terra Nova, doi: 10.1111/ter.12325.

Manzi, V., Roveri, M., Gennari, R., Bertini, A., Biffi, U., Giunta, S., Iaccarino, S.M., Lanci, L., Lugli, S., Negri, A., Riva, A., Rossi, M.E., and Taviani, M., 2007, The deep-water counterpart of the Messinian Lower Evaporites in the Apennine foredeep: The Fanantello section (Northern Apennines, Italy):

Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 251, p. 470–499, doi: 10.1016/j.palaeo.2007.04.012.

Mariotti, A., Struglia, M.V., Zeng, N., and Lau, K.M., 2002a, The hydrological cycle in the Mediterranean region and implications for the water budget of the Mediterranean Sea: Journal of climate, v. 15, p. 1674–1690.

Mariotti, A., Struglia, M.V., Zeng, N., and Lau, K.M., 2002b, The hydrological cycle in the Mediterranean region and implications for the water budget of the Mediterranean Sea: Journal of climate, v. 15, p. 1674–1690.

Meilijson, A., Steinberg, J., Hilgen, F., Bialik, O.M., Waldmann, N.D., and Makovsky, Y., 2018, Deep-basin evidence resolves a 50-year-old debate and demonstrates synchronous onset of Messinian evaporite deposition in a non-desiccated Mediterranean: Geology, doi: 10.1130/G39868.1.

Merlivat, L., 1978a, Molecular diffusivities of H216O, HD16O, and H218O in gases: The Journal of Chemical Physics, v. 69, p. 2864, doi: 10.1063/1.436884.

Merlivat, L., 1978b, The Dependence of Bulk Evaporation Coefficients on Air-Water Interfacial Conditions as Determined by the Isotopic Method: Journal of Geophysical Research, v. 83, p. 2977–2980.

Merlivat, L., and Jouzel, J., 1979, Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation.: Journal of Geophysical Research: Oceans, v. 84(C8), p. 5029–5033.

Mizutani, Y., and Rafter, T.A., 1969, Oxygen Isotopic Composition of Sulphates. Part 5. Isotopic Composition of Sulphate in Rain Water, Gracefield, New Zealand.: N. Z. J. Sci., 12: 69-80(Mar. 1969)., https://www.osti.gov/scitech/biblio/4804796 (accessed September 2017).

Montadert, L., Sancho, J., Fail, J.P., Debyser, J., and Winnock, E., 1970, De l'âge tertiaire de la série salifère responsable des structures diapiriques en Méditerranée Occidentale (Nord-Est des Baléares): CR Acad. Sci. Paris, v. 271, p. 812–815.

Nakai, N., and Jensen, M.L., 1964, The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 28, p. 1893–1912.

Natalicchio, M., Birgel, D., Peckmann, J., Lozar, F., Carnevale, G., Liu, X., Hinrichs, K.-U., and Dela Pierre, F., 2017, An archaeal biomarker record of paleoenvironmental change across the onset of the Messinian salinity crisis in the absence of evaporites (Piedmont Basin, Italy): Organic Geochemistry, v. 113, p. 242–253, doi: 10.1016/j.orggeochem.2017.08.014.

Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Lugli, S., Lowenstein, T.K., Feiner, S.J., Ferrando, S., Manzi, V., Roveri, M., and Clari, P., 2014, Did Late Miocene (Messinian) gypsum precipitate from evaporated marine brines? Insights from the Piedmont Basin (Italy): Geology, v. 42, p. 179–182, doi: 10.1130/G34986.1.

Nesteroff, W.D., 1973, Mineralogy, petrography, distribution, and origin of the Messinian Mediterranean evaporites: Initial reports of the deep sea drilling project, v. 13, p. 673–694.

Nielsen, H., 1974, Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur: Tellus, v. 26, p. 213–221, doi: 10.3402/tellusa.v26i1-2.9779.

Ogniben, L., 1957, Secondary Gypsum of the Sulphur Series, Sicily, and the So-called Integration: Journal of Sedimentary Research, v. 27, http://archives.datapages.com/data/sepm/journals/v01-32/data/027/027001/0064.htm (accessed January 2018).

Orszag-Sperber, F., Rouchy, J.-M., Bizon, G., and et al., 1980, La sédimentation messinienne dans le bassin de Polemi (Chypre): Géologie méditerranéenne, v. 7, p. 91–102.

Orti, F., and Shearman, D.J., 1977, Estructuras y fábricas deposicionales en las evaporitas del Mioceno superior (Messiniense) de San Miguel de Salinas (Alicante, España): Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas, Diputación Provincial de Barcelona, v. 32, p. 5–53.

Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., and Thiemens, M.H., 1998, Sulfur Isotopic Composition of Cenozoic Seawater Sulfate: Science, v. 282, p. 1459–1462, doi: 10.1126/science.282.5393.1459.

Paytan, A., Kastner, M., Martin, E.E., Macdougall, J.D., and Herbert, T.D., 1993, Marine barite as a monitor of seawater strontium isotopes composition: Nature, v. 366, p. 445–449.

Perrodon, A., 1957, Etude géologique des bassins néogènes sublittoraux de l'Algérie occidentale.

Pierre, C., 1985, Isotopic evidence for the dynamic redox cycle of dissolved sulphur compounds between free and interstitial solutions in marine salt pans: Chemical Geology, v. 53, p. 191–196.

Pierre, C., 1989, Sedimentation and diagenesis in restricted marine basins, *in* Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, P. Fitz and J. Ch. Fontes, The Marine Environment, v. 3, p. 257–315.

Pierre, C., 1982, Teneurs en isotopes stables (18O, 2H, 13C, 34S) et conditions de genèse des évaporites marines: application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée.: Paris-Sud.

Pierre, C., 1999, The oxygen and carbon isotope distribution in the Mediterranean water masses: Marine Geology, v. 153, p. 41–55, doi: 10.1016/S0025-3227(98)00090-5.

Pierre, C., and Fontes, J.-C., 1979, Oxygene 18, carbone 13, deutérium et soufre 34: marqueurs géochimiques de la diagenese et du paléomilieu évaporitiques du Messinien de la Méditerranée.: Bull. Mus. Nat. Hist. Nat. Paris, p. 3–18.

Pierre, C., and Rouchy, J.M., 1990, 13. SEDIMENTARY AND DIAGENETIC EVOLUTION OF MESSINIAN EVAPORITES IN THE TYRRHENIAN SEA (ODP LEG 107, SITES 652, 653, AND 654): PETROGRAPHIC, MINERALOGICAL, AND STABLE ISOTOPE RECORDS:, http://www-odp.tamu.edu/publications/107_SR/VOLUME/CHAPTERS/sr107_13.pdf (accessed September 2017).

Pilot, J., Rösler, H.V., and Müller, P., 1972, Zur geochemischen Entwicklung des Meereswasser und mariner Sedimente im Phanerozoikum mittles Untersuchungen von S-, O-und C-Isotopen.: Neue Bergbautech, v. 2, p. 161–168.

Quan, C., Liu, Y.-S. (Christopher), Tang, H., and Utescher, T., 2014, Miocene shift of European atmospheric circulation from trade wind to westerlies: Scientific Reports, v. 4, doi: 10.1038/srep05660.

Rea, D.K., Zachos, J.C., Owen, R.M., and Gingerich, P.D., 1990, Global change at the Paleocene-Eocene boundary: climatic and evolutionary consequences of tectonic events: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 79, p. 117–128, doi: 10.1016/0031-0182(90)90108-J.

Rees, C.E., 1973, A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 37, p. 1141–1162.

Riding, R., Braga, J.C., Martín, J.M., and Sánchez-Almazo, I.M., 1998, Mediterranean Messinian Salinity Crisis: constraints from a coeval marginal basin, Sorbas, southeastern Spain: Marine Geology, v. 146, p. 1–20, doi: 10.1016/S0025-3227(97)00136-9.

Rios, J.M., 1968, Saline Deposits of Spain, *in* Geological Society of America Special Papers, Geological Society of America, v. 88, p. 59–74, doi: 10.1130/SPE88-p59.

Rizzini, A., Vezzani, F., Cococcetta, V., and Milad, G., 1978, Stratigraphy and sedimentation of a Neogene—Quaternary section in the Nile Delta area (A.R.E.): Marine Geology, v. 27, p. 327–348, doi: 10.1016/0025-3227(78)90038-5.

Rosman, K.J.., and Taylor, P.D.P., 1998, Isotopic compositions of the elements 1997: Pure and Applied Chemistry, v. 70, p. 217–235.

Rouchy, J.M., 1982, La genèse des évaporites messiniennes de Méditerranée: Mémoire Muséurn National d'Histoire Naturelle, Paris, v. 50, p. 267.

Rouchy, J.M., and Blanc-Valleron, M.-M., 2006, Les évaporites: matériaux singuliers, milieux extrèmes: 190 p.

Rouchy, J.M., and Caruso, A., 2006, The Messinian salinity crisis in the Mediterranean basin: A reassessment of the data and an integrated scenario: Sedimentary Geology, v. 188–189, p. 35–67, doi: 10.1016/j.sedgeo.2006.02.005.

Rouchy, J.M., and Pierre, C., 1979a, Données sédimentologiques et isotopiques sur les gypses des séries évaporitiques messiniennes d'Espagne méridionale et de Chypre: Revue de géologie dynamique et de géographie physique, v. 21, p. 267–280.

Rouchy, J.-M., and Pierre, C., 1979b, Rouchy, J. M., & Pierre, C. (1979). Données sédimentologiques et isotopiques sur les gypses des séries évaporitiques messiniennes d'Espagne méridionale et de Chypre. Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn, 21(4), 267-280.: Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn., v. 21, p. 267–280.

Rouchy, J.-M., and Saint-Martin, J.-P., 1992, Late Miocene events in the Mediterranean as recorded by carbonate-evaporice relations: Geology, v. 20, p. 629–632, doi: 10.1130/0091-7613(1992)020<0629:LMEITM>2.3.CO;2.

Roure, F., Bergerat, F., Damotte, B., Mugnier, J.L., and Polino, R., 1996, The ECORS-CROP Alpine seismic traverse: Bulletin de la Société Géologique de France, v. 170, p. 1–113.

Roveri, M., Bassetti, M.A., and Ricci Lucchi, F., 2001, The Mediterranean Messinian salinity crisis: an Apennine foredeep perspective: Sedimentary Geology, v. 140, p. 201–214, doi: 10.1016/S0037-0738(00)00183-4.

Roveri, M., Flecker, R., Krijgsman, W., Lofi, J., Lugli, S., Manzi, V., Sierro, F.J., Bertini, A., Camerlenghi, A., De Lange, G., Govers, R., Hilgen, F.J., Hübscher, C., Meijer, P.T., et al., 2014, The Messinian Salinity Crisis: Past and future of a great challenge for marine sciences: Marine Geology, v. 352, p. 25–58, doi: 10.1016/j.margeo.2014.02.002.

Roveri, M., Lugli, S., Manzi, V., and Schreiber, B.C., 2008, The Messinian Sicilian stratigraphy revisited: new insights for the Messinian salinity crisis: Terra Nova, v. 20, p. 483–488, doi: 10.1111/j.1365-3121.2008.00842.x.

Ryan, W.B.F., 2009, Decoding the Mediterranean salinity crisis: Sedimentology, v. 56, p. 95–136, doi: 10.1111/j.1365-3091.2008.01031.x.

Ryan, W.B.F., 1973, Geodynamic implications of the Messinian crisis of salinity, *in* Messinian Events in the Mediterranean, North-Holland, Amsterdam, Drouger C. W., p. 26–38.

Ryan, W.B., and Cita, M.B., 1978, The nature and distribution of Messinian erosional surfaces—Indicators of a several-kilometer-deep Mediterranean in the Miocene: Marine Geology, v. 27, p. 193–230.

Sajjad, M.I., Latif, Z., Ali, M., Qureshi, R.M., Tasneem, M.A., Khan, I.H., Ahmed, M., and Ahmed, I., 1994, Fabrication of SO2 preparation system and calibration of Pinstech sulfur standard for 34S/32S mass spectrometric analysis:

Sasaki, A., 1972, Variation in sulphur isotopic composition of oceanic sulphate: Proceedings of the 24th International Geological Congress, p. 342–345.

Schmidt, G.A., 1999, Forward modeling of carbonate proxy data from planktonic foraminifera using oxygen isotopes tracers in a global ocean model: Paleoceanography, v. 14, p. 482–497.

Schreiber, B.C., 1978, Environments of subaqueous gypsum deposition, *in* Marine evaporites, SEPM Short Course, Oklahoma City, W.E. Dean & B.C. Schreiber, v. 4, p. 43–73.

Sofer, Z., 1978, Isotopic composition of hydration water in gypsum: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 42, p. 1141–1149.

Sofer, Z., and Gat, J., 1975, Isotope Composition of Evaporating Brines - Effect of Isotopic Activity Ratio in Saline Solutions: Earth and Planetary Science Letters, v. 26, p. 179–186, doi: 10.1016/0012-821X(75)90085-0.

Stampfli, G.M., 2000, Tethyan oceans: Geological Society, London, Special Publications, v. 173, p. 1–23, doi: 10.1144/GSL.SP.2000.173.01.01.

Steen-Larsen, H.C., Sveinbjörnsdottir, A.E., Peters, A.J., Masson-Delmotte, V., Guishard, M.P., Hsiao, G., Jouzel, J., Noone, D., Warren, J.K., and White, J.W.C., 2014, Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements: Atmospheric Chemistry and Physics, v. 14, p. 7741–7756, doi: 10.5194/acp-14-7741-2014.

Strauss, H., 1997, The isotopic composition of sedimentary sulfur through time: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 132, p. 97–118, doi: 10.1016/S0031-0182(97)00067-9.

Sturani, C., 1973, A fossil eel (Anguilla sp.) from the Messinian of Alba (Tertiary Piedmontese Basin). Palaeoenvironmental and palaeogeographic implications: Messinian events in the Mediterranean, Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Geodynamics Science Report, v. 7, p. 243–255.

Sturani, C., 1976, Messinian facies in the Piedmont Basin: Memorie della Società geologica italiana, v. 16, p. 11–25.

Suc, J.-P., 1984, Origin and evolution of the Mediterranean vegetation and climate in Europe: Nature, v. 307, p. 429–432, doi: 10.1038/307429a0.

Thode, H.G., and Monster, J., 1965, Sulfur-Isotope Geochemistry of Petroleum, Evaporites, and Ancient Seas: v. 71, p. 367–377.

Thode, H.., Monster, J., and Dunford, H.., 1961, Sulphur isotope geochemistry: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 25, p. 159–174, doi: 10.1016/0016-7037(61)90074-6.

Uemura, R., Matsui, Y., Yoshimura, K., Motoyama, H., and Yoshida, N., 2008, Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions: Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 113, p. D19114, doi: 10.1029/2008JD010209.

Violanti, D., Pierre, F.D., Trenkwalder, S., Lozar, F., Clari, P., Irace, A., and D'Atri, A., 2011, Biostratigraphic and palaeoenvironmental analyses of the Messinian/Zanclean boundary and Zanclean succession in the Moncucco quarry (Piedmont, northwestern Italy): Bulletin de la Société Géologique de France, v. 182, p. 149–162, doi: 10.2113/gssgfbull.182.2.149.

Warren, J.K., 2010, Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits: Earth-Science Reviews, v. 98, p. 217–268, doi: 10.1016/j.earscirev.2009.11.004.

Warren, J.K., 2006, Evaporites:Sediments, Resources and Hydrocarbons: Springer Science & Business Media, 1042 p.

Wing, B.A., and Halevy, I., 2014, Intracellular metabolite levels shape sulfur isotope fractionation during microbial sulfate respiration: Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 111, p. 18116–18125, doi: 10.1073/pnas.1407502111.

Yanagisawa, F., and Sakai, H., 1983, Thermal Decomposition of Barium Sulfate-Vanadium Pentaoxide-Silica Glass Mixtures for Preparation of Sulfur Dioxide in Sulfur Isotope Ration Measurements: American Chemical Society, p. 985–987.

Zak, I., Sakai, H., and Kaplan, I.R., 1980, Factors controlling the 18O/16O and 34S/32S isotope ratios of ocean sulfates, evaporites and interstitial sulfates from modern deep sea sediments.: Isotope marine chemistry, p. 339–373.

Zharkov, M.A., 1984, Paleozoic salt bearing formations of the world.: Springer Verlag,.

Ziegenbalg, S.B., Berthold, C., Kappler, A., and Peckmann, J., 2011, Gypsum whiskers in Messinian evaporites identified by µ-XRD2: Facies, v. 57, p. 249–253, doi: 10.1007/s10347-010-0237-x.

Annexes

Tableau 1 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses d'Eraclea Minoa (UG, BC). Note : les données isotopiques sont données en ‰ vs SMOW pour $\delta^{18}O$ et δD et vs CDT pour $\delta^{34}S$.

Eraclea Minoa	eau bassin			sulfate dissout	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
Si-13-4	3.31	14.86	-11.65	19.67	15.10
Si-13-5	3.22	14.19	-11.59	19.92	14.97
Si-13-6	3.90	22.48	-8.72	19.67	14.80
Si-13-9	3.29	15.27	-11.04	19.92	14.74
Si-13-10	3.15	14.28	-10.89	20.05	14.92
Si-13-12	4.18	19.28	-14.20	19.69	14.50
Si-13-15	3.38	19.19	-7.84	19.87	14.57
Si-13-16	4.55	20.58	-15.83	19.84	14.66
Si-13-17	3.14	15.16	-9.95	20.11	14.58
Si-13-18	4.50	20.28	-15.75	20.09	14.34
Si-13-19 (bal.)	4.02	16.92	-15.27	20.07	13.93
Si-13-19 (sel.)	5.03	25.07	-15.15	19.91	13.85
Si-13-20 (bal.)	3.56	16.83	-11.62	19.53	13.47
Si-13-20 (sel.)	4.57	20.93	-15.60	19.56	13.61
Si-13-21	4.41	19.80	-15.50	19.87	13.72
Si-13-22	4.13	18.54	-14.53	20.04	14.49
Si-13-23	5.02	22.12	-18.05	19.87	14.78
Si-13-24	4.75	20.51	-17.46	19.96	14.65
Si-13-24bis	4.52	20.38	-15.78	19.86	14.02
Si-13-36	4.09	17.62	-15.12	19.74	14.55
Si-13-38	4.27	19.40	-14.77	19.66	13.63
Si-13-39	5.28	25.25	-16.99	19.73	14.17
Si-13-40	4.71	20.88	-16.76	19.68	13.88
Si-13-41	4.23	19.44	-14.37	19.65	14.02
Si-13-42	4.47	19.01	-16.76	19.48	14.85
Si-13-43	3.47	14.50	-13.23	19.79	15.43
Si-13-44	4.62	22.06	-14.91	19.66	14.29
Si-13-45	3.52	16.46	-11.70	19.88	12.82
Si-13-46	4.75	21.20	-16.76	19.37	13.53
Si-13-47	4.45	19.78	-15.79	19.33	13.92

Si-13-48	4.75	20.52	-17.47	19.59	13.29
Si-13-49	4.95	22.64	-16.93	19.83	13.32
Si-13-50	5.10	22.72	-18.10	19.55	13.59

Tableau 2 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses de Santa Elisabetta (PLG, BC).

Santa Elisabetta	**eau bassin**			**sulfate dissout**	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
Si-2013-73	1.67	-4.31	-17.64	21.05	9.16
Si-2013-74	2.26	4.53	-13.53	21.04	9.92
Si-2013-76	3.10	11.08	-13.71	20.85	9.50
Si-2013-77	0.53	-3.99	-8.23	21.18	9.67
Si-2013-78	1.67	1.31	-12.07	20.98	10.00
Si-2013-79	-0.61	-1.28	**3.62**	20.85	9.92
Si-2013-80	0.81	-2.53	-9.04	21.23	9.81
Si-13-81	2.48	5.01	-14.85	21.17	9.56
Si-13-82	1.91	1.52	-13.74	20.57	9.48
Si-13-83bis	2.14	4.34	-12.76		
Si-2013-84	2.07	2.39	-14.21	20.84	9.79
Si-13-85	2.91	8.34	-14.96		
S-13-86	2.61	0.03	-20.88		
Si-13-87	1.44	1.09	-10.44		
Si-13-88	1.71	2.90	-10.77		
Si-13-89	2.37	4.15	-14.80		
Si-2013-90	2.33	-5.39	-24.06	21.00	9.51
S-2013-91	2.39	-2.51	-21.61	21.10	10.68
Si-2013-92	2.52	-3.07	-23.19	20.92	9.50
S-2013-93	2.01	-1.45	-17.50	21.10	9.98

Tableau 3 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses de Gibliscemi (PLG, BC).

Gibliscemi	eau bassin			sulfate dissout	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
GI-15-1	-1.20	-12.07	-2.46	11.25	22.49
GI-15-4	-3.12	-25.24	-0.32		
GI-15-7	-4.81	-22.77	15.72	10.45	22.07
GI-15-12	0.76	3.45	-2.64	14.58	21.08
GI-15-13	0.31	-4.34	-6.86	12.31	20.75
GI-15-14	1.13	5.79	-3.27	9.68	20.79
GI-15-19	2.01	10.98	-5.09	14.44	20.56

Tableau 4 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses de Banengo (PLG, BP).

Banengo	eau bassin			sulfate dissout	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
BA-02	0.38	1.48	-1.57	-1.27	-2.02
BA-03	0.94	6.46	-1.06		
BA-04	1.33	7.62	-2.99		
BA-05	1.38	11.29	0.26	-0.27	
BA-06	1.69	12.06	-1.45		
BA-07	1.94	14.07	-1.43		
BA-08	1.71	13.87	0.17	0.06	10.37
BA-09	1.61	12.31	-0.59		
BA-10	1.34	10.63	-0.13		
BA-11	0.59	5.82	1.07	-1.06	2.32
BA-12	1.32	10.37	-0.20		
BA-13	1.05	9.98	1.61	-0.60	6.48
BA-14	1.25	10.97	0.95		
BA-15	0.90	6.42	-0.76		
BA-18	1.83	11.89	-2.77	0.18	8.39
BA-19	1.56	11.33	-1.17		
BA-20	1.69	10.31	-3.22		
BA-21	1.45	11.87	0.24	-0.20	8.37
BA-22	0.91	4.67	-2.63		
BA-23	2.11	15.81	-1.08		
BA-24	1.09	5.00	-3.72	-0.56	1.50

BA-25	1.35	9.17	-1.63		
BA-26	1.26	11.45	1.36		
BA-27	2.39	18.08	-1.02	0.74	
BA-28	0.70	6.17	0.58		
BA-29	1.73	11.79	-2.05		
BA-30	1.05	7.30	-1.09	-0.60	3.80
BA-32	0.49	2.21	-1.72		
BA-34	1.13	3.53	-5.54		
BA-35	0.15	-1.00	-2.19	-1.50	-4.50
BA-37	0.36	4.81	-1.26		
BA-38	-0.22	-1.19	1.38	-1.87	-4.69
BA-39	-0.07	0.41	0.72		
BA-41	0.47	4.63	0.91	-1.18	1.13
BA-42	0.96	7.65	-0.01		
BA-43	1.44	7.09	-4.41	-0.21	3.59
BA-44	0.40	1.92	-1.27		
BA-45	1.95	13.90	-1.68		
BA-46	1.75	13.00	-0.99	0.10	9.50
BA-47	1.83	12.74	-1.90		
BA-48	2.12	15.22	-1.75		
BA-49	1.75	12.46	-1.51	0.10	
BA-50	2.00	15.75	-0.26		
BA-51	2.65	20.68	-0.54		
BA-52	0.77	5.49	-0.67	-0.88	1.99

Tableau 5 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses d'Arnulfi (PLG, BP).

Arnulfi	**eau bassin**			**sulfate dissout**	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
AR-1/2-bottom	-2.55	-23.20	-2.76	-24.85	-6.26
AR-1/2-middle	-2.44	-22.42	-2.87		
AR-1/2-top	-3.97	-34.76	-3.04	-36.41	-6.54
AR-3-1-bas	0.00	-0.43	-0.44	-2.08	-3.94
AR-3-2-middle	-0.63	-6.30	-1.23		
AR-3-3	0.57	3.86	-0.73	2.21	-4.23
AR-3-4	1.88	14.79	-0.25		

AR-4-2	1.12	5.12	-3.82	3.47	-7.32
AR-4-3	0.53	2.33	-1.91		
AR-4-4	-2.95	-26.33	-2.76	-27.98	-6.26
AR-4-5	0.28	1.43	-0.84		
AR-4-6	-1.08	-6.53	2.10	-8.18	-1.40
AR-4-8	-1.62	-12.41	0.58	-14.06	-2.92
AR-4 Top-200cm	-1.39	-9.89	1.26		
AR-4 Top-100cm	-1.45	-11.10	0.48		
AR-4 Top	1.67	9.77	-3.62	8.12	-7.12
AR-4-7	0.02	-1.50	-1.70		
AR-5-2	-0.44	-3.13	0.43	-4.78	-3.07
AR-5-3	-1.65	-15.83	-2.65		
AR-5-4	-0.46	-3.33	0.33	-4.98	-3.17
AR-5-5	-1.75	-15.96	-1.99		
AR-5-6	-2.79	-25.61	-3.27	-27.26	-6.77
AR-5-7	-2.13	-16.45	0.56		
AR-6-2	-0.15	-3.11	-1.88	-4.76	-5.38
AR-6-3	-2.03	-31.69	-16.69	-33.34	-20.19
AR-6-7	-1.48	-27.75	-12.75	-29.40	-16.25
AR-6-8	-1.25	-14.60	-4.60	-16.25	-8.10

Tableau 6 : Echantillons et compositions isotopiques associées des gypses de Pollenzo (PLG, BP).

Pollenzo	**eau bassin**			**sulfate dissout**	
Echantillon	$\delta^{18}O$	δD	d-excess	$\delta^{34}S$	$\delta^{18}O$
PO-4-1	-1.05	-9.60	-1.64		
PO-4-2	-2.74	-19.53	-3.33		
PO-4-3	-1.44	-9.30	-2.03		
PO-4-4	-0.24	-3.53	-0.83		
PO-4b-2	-1.15	-9.72	-1.74	20.12	9.36
PO-4b-3	-2.95	-23.64	-3.54		
PO-4b-4	-0.84	-5.67	-1.43		
PO-4b-5	-4.04	-30.79	-4.63	19.61	8.94
PO-4b-6	0.83	4.52	0.24		
PO-4b-7	-2.01	-13.49	-2.60		
PO-4b-8	-1.51	-11.48	-2.10	20.07	9.89

PO-4b-9	-1.19	-11.26	-1.78		
PO-4b-10	-0.44	-1.92	-1.03		
PO-4b-11	-1.57	-11.32	-2.16	19.91	10.33
PO-5-1	0.25	1.48	-0.34		
PO-5-2	-1.54	-11.68	-2.13		
PO-5-3	-1.87	-14.06	-2.46		
PO-5-4	-2.18	-17.02	-2.77		
PO-5-5	-3.57	-29.98	-4.16		
PO-5-6	-2.54	-21.50	-3.13		
PO-5-7	-2.79	-19.24	-3.38		
PO-5-8	-2.18	-17.02	-2.77		
PO-5-9	-3.57	-29.98	-4.16		
PO-5b-1	-2.54	-21.50	-3.13	20.57	9.15
PO-5b-2	-2.79	-19.24	-3.38		
PO-5b-3	-4.14	-34.52	-4.73	20.55	9.04
PO-5b-4	-3.39	-26.85	-3.98		
PO-5b-5	-3.83	-32.48	-4.42		
PO-5b-6	*-0.72*	*-6.13*	-1.31	20.44	9.45
PO-5b-7	-2.24	-15.60	-2.83		
PO-5b-8	-4.18	-34.71	-4.77		
PO-5b-9	-3.34	-26.20	-3.93	20.24	8.06
PO-5b-10	-3.86	-31.78	-4.45		
PO-5b-11	-5.20	-40.89	-5.79		
PO-5b-12	-5.67	-36.44	-6.26	20.24	8.61
PO-5b-13	-4.06	-27.05	-4.65		
PO-5b-14	-4.09	-28.10	-4.68		
PO-5b-15	*0.69*	*0.25*	0.10	20.27	9.38
PO-6-1a	0.24	-0.64	-0.35		
PO-6-1b	-0.42	-6.35	-1.01		
PO-6-3	-0.93	-10.71	-1.52		
PO-6-5	-0.36	-8.86	-0.95		
PO-6-6-1	-1.96	-16.33	-2.55		
PO-6-6-1	-7.14	-59.23	-7.73		
PO-6-6-2	-6.07	-52.64	-6.66		
PO-6-6-3	-7.29	-57.88	-7.88		
PO-6-6-4	-7.50	-56.95	-8.09		
PO-6-7	-1.88	-16.25	-2.47		
PO-6b-4bas	-2.30	-17.24	-2.89	22.01	10.25
PO-6b-4 milieu	-2.54	-22.47	-3.13		

PO-6b-4 top	-0.30	-9.52	-0.89		
PO-6b-5 bas	-1.56	-17.23	-2.15	21.16	9.85
PO-6b-5 haut	-1.89	-18.00	-2.48		
PO-6b-6	-2.35	-19.76	-2.94		
PO-6b-7	-2.72	-22.51	-3.31	21.81	10.81
T138/Po-6b-8	-1.46	-14.88	-2.05		
PO-6b-9	-1.20	-12.52	-1.79	22.23	10.43
PO-6b-10	-2.20	-21.34	-2.79		
PO-6b-11	-1.09	-7.42	-1.68		
PO-7-1	-0.75	-12.74	-1.34	22.88	10.55
PO-7-2	0.99	-4.79	0.40		
PO-7-3	-0.28	-10.92	-0.87		
PO-7-4	0.89	-6.12	0.30	22.07	10.25
PO-7/8	1.98	7.84	1.39	22.34	10.20
PO-9- bas	-1.01	-12.52	-1.60	24.53	12.22
PO-9- haut	-1.43	-11.51	-2.02		
PO-10	1.58	6.85	0.99	26.32	13.81
PO-11 bas	-0.22	-9.04	-0.81		
PO-11 haut	0.47	0.28	-0.12	21.07	10.51
PO-12 bas	-0.21	-9.38	-0.80		
PO-12 haut	-1.51	-19.79	-2.10	21.32	11.41
PO-13	0.56	-3.24	-0.03	21.49	11.17

A marked latitudinal atmospheric humidity gradient in the Mediterranean region at the end of the Miocene.

Aida El Kilany[1], Francesco Dela Pierre[2], Antonio Caruso[3], Jean-Marie Rouchy[4], Marcello Natalicchio[5], and Giovanni Aloisi[1],

[1] *Sorbonne Universités, UPMC, Univ Paris 06, CNRS-IRD-MNHN, LOCEAN/IPSL Laboratory, Paris, France*

[2]*Universita di Torino, Dipartimento di Scienza della Terra, Torino, Italy*

[3]*Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, Universita di Palermo, Palermo, Italy*

[4]*CNRS-UMR « Paléobiodiversité et Paléoenvironnements », Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, France*

[5]*Institute of Geology, University of Hamburg, Germany*

ABSTRACT

The climate of the Mediterranean region is peculiar, with a unitary wet winter and a marked summer drought in the south. The appearance of this climate regime in the geological past is part of a larger trend of aridification starting from 14 Ma, when the Northern hemisphere evolved progressively from warm and humid to cold and dry. Despite three decades of research, continental climate proxies are not conclusive in dating the establishment of the Mediterranean summer drought. Here we provide independent marine geochemical evidence for the existence of a marked latitudinal gradient in atmospheric relative humidity (rhs) in the Mediterranean region during the late Miocene. We studied the oxygen and hydrogen isotope composition of gypsum deposits from southern and northern Italy that were formed during an extreme environmental event known as the Messinian Salinity Crisis (5.97-5.33 Ma). Gypsum-bound water retains the memory of the isotopic composition of the evaporative flux, which is strongly affected by rhs. Combined with a model of marginal basin hydrology, the isotope signatures provide independent evidence

for a prolonged summer drought in the Mediterranean region between 5.97 and 5.33 million years ago, and imply a marked latitudinal rhs gradient at this time. This finding sets the climatic evolution of the Mediterranean region in the wider context of global cooling and aridification of the Northern hemisphere that started 14 Ma ago.

INTRODUCTION

Modern Mediterranean climate is characterised by dry, warm summers and wet, mild winters (Köppen, 1936, see Supplementary Information-Figure 1). The onset of this climatic regime in the Mediterranean region is poorly constrained chronologically, with palynological evidence for a Quaternary (1.8 Ma; Suc, 1984), Pliocene (5.3 to 2.55 Ma; Eronen et al., 2012), or even a Tortonian (11.6 to 7.5 Ma; Fauquette et al., 2007) onset. Finding independent evidence for a summer drought is the key to linking the climatic evolution of the Mediterranean region to the global cooling that started in the Middle Miocene (Tzedakis, 2007). Starting with the Middle Miocene climatic transition 14 Ma ago (Billups and Schrag, 2002), the global climate of the Earth experienced widespread cooling and aridification (Crowley and Zachos, 2000), leading to the progressive establishment of Northern hemisphere ice-sheets (Zachos et al., 2008) (Fig. 1). There is evidence from the marine alkenone sedimentary record that also the Mediterranean Sea followed the global cooling trend (Tzanova et al., 2015; Herbert et al., 2016). Nevertheless, palynological (Suc, 1984; Fauquette et al., 2006; Fauquette et al., 2007; Quan et al., 2014) and mammal teeth-based (Eronen et al., 2012; Van Dam 2006) continental proxies of climate do not agree as to when the N-S humidity gradient first appeared (Fig. 1). This is in part because these proxies rely strongly on the appearance and dominance of Schlerophyllous vegetation (hardleaf evergreens) (Suc 1984; Fauquette et al.; 2006; Fauquette et al., 2007; Tzedakis 2007). However, the significance of Schlerophylls as markers of summer drought is debated (Tzedakis 2007).

Here, we use a vegetation-independent proxy to estimate the latitudinal rhs gradient in the Mediterranean region at the end of the Miocene epoch (5.97-5.33 Ma ago). At this time, the Mediterranean Sea became

isolated from the Atlantic Ocean and evolved into a giant hypersaline water body (Hsü et al., 1973; Roveri et al., 2014). This extreme environmental event, known as the Messinian Salinity Crisis (MSC), resulted in the deposition of about one million km^3 of evaporite salts in the deep Mediterranean basin and in more shallow, marginal basins that have been uplifted by tectonics and are now exposed on land (Roveri et al., 2014; Rouchy and Caruso, 2006). In marginal basins, the MSC stratigraphic units consist of cyclic alternations of gypsum and terrigenous (clays and marls) or carbonate deposits. We deduced the latitudinal rhs gradient in the Mediterranean region at the end of the Miocene from the stable isotope composition of gypsum-bound waters.

MATERIALS AND METHOD

Our gypsum samples were taken from two distinct stratigraphic units formed during the MSC (Roveri et al., 2014): the Primary Lower Gypsum (PLG; 5.97 – 5.6 Ma) and the Upper Gypsum (UG; 5.55 - 5.33 Ma). We investigated gypsum deposits within PLG cycles from the Santa Elisabetta (SE) section in the Caltanissetta Basin (CB) and the Banengo, Arnulfi and Pollenzo sections in the Piedmont Basin (PB) and one UG cycle from the Eraclea Minoa (EM) section in the CB (see SI). The CB and PB basins are currently located at 37°N and 44°N latitude respectively, along marked gradients of humidity and temperature that are characteristic of the modern Mediterranean climate. Paleogeographic reconstructions of the Messinian (Ryan, 2009) show that their latitudinal position was similar to the present (see SI).

Past atmospheric relative humidity in the PB and CB was reconstructed by analysing the oxygen ($\delta^{18}O$) and hydrogen (δD) isotope composition of gypsum-bound water from more than 200 gypsum samples (see SI-Figure 2). Gypsum hydration water was extracted following the protocol of Fontes 1965. Extraction is carried out by heating 20g of crushed gypsum for 40 minutes at 400°C. The released hydration water is collected in a nitrogen trap. Liquid water samples obtained by this process were analyzed for oxygen ($\delta^{18}O$) and hydrogen (δD) isotope composition using a Picarro L2130-i laser spectrometer. Results were

calibrated using 3 internal LOCEAN standards and are reported on the SMOW scale. The precision of the isotope measurement is +/- 0.20‰ in $\delta^{18}O$ and +/- 0.46‰ in δD.

From the isotope composition of gypsum water, and the known gypsum-water oxygen and hydrogen isotope fractionation factors (Fontes 1965), we back-calculated the isotope composition of the gypsum mother waters, which are an indicator of the isotope composition of marginal basin water. The isotope composition of marginal basin waters is controlled by the hydrological cycle, of which riverine input, exchange with the Mediterranean Sea and evaporation are the main water fluxes. The key to our method lies in the strong relation between the isotope composition of the evaporative flux and rhs (Craig and Gordon, 1965; Benetti et al., 2014). To deduce rhs, we simulated the salinity and isotope composition of an idealised marginal basin subject to evaporation, river input and exchange with the Mediterranean Sea (Fig. 3). The model is based on a steady-state mass balance of water, salt and water isotopes; it considers the controls of environmental conditions, including atmospheric relative humidity, on the isotope composition of the evaporative flux (Craig and Gordon, 1965). A detailed description of the model and modelling strategy is provided in the Supplementary Information.

RESULTS AND DISCUSSION

The isotope composition of water in two Messinian marginal basins

Two isotopic differences between CB and PB waters provide important information on the past hydrological cycle and evaporative conditions. First, CB and PB waters lie in distinct positions along a $\delta^{18}O$-δD mixing line between brines of modern salinas, where gypsum precipitates by evaporation of seawater (Pierre, 1982; Evans 2015), and modern rainwater from the Italian peninsula (Longinelli et al., 2006, Liotta et al., 2013) (Fig. 2). This indicates that the CB and PB contained a mixture of evaporated seawater and freshwater, with a preponderance of evaporated seawater in the CB (particularly in the EM section) and of freshwater in the PB.

Second, compared to their respective ^{18}O contents, CB waters are significantly more deuterium-depleted than PB waters (Fig. 2). We found that this reflects a marked difference in the relative humidity of the atmosphere above these basins. Both evaporation theory (Craig and Gordon, 1965) and marine vapour isotope measurements (Uemura et al., 2008; Benetti et al., 2014; Steen-Larsen et al., 2014) conclude that atmospheric relative humidity is the parameter exerting the strongest control on the deuterium enrichment of the evaporative flux. The deuterium-enrichment of the evaporative flux is expressed by the deuterium-excess parameter ($d = \delta D - 8 \times \delta^{18}O$, Dansgaard, 1964). The lower the relative humidity, the more the evaporative flux is enriched in HDO relative to $H_2{}^{18}O$, reflecting the higher diffusivity of the former isotopic species. Thus, evaporation under low relative humidity results in a high d-excess of the evaporative flux, and vice-versa. The gypsum formed in Messinian marginal basins has retained the memory of how the d-excess of the evaporative flux affected the relative abundance of HDO and $H_2{}^{18}O$ in basin waters. Specifically, the high $D/^{18}O$ character of the PB data is the result of evaporation in conditions of elevated atmospheric relative humidity (and thus low d-excess of the evaporative flux), while the low $D/^{18}O$ character of the SE and EM data is the result of evaporation in conditions of low relative humidity (and thus high d-excess of the evaporative flux).

Modelling the salinity of marginal basins and atmospheric relative humidity

We reached the above conclusions by simulating the salinity and isotope composition of the marginal basin with the hydrological model (see SI). With respect to the freshwater budget, the model can reproduce the isotopic composition of PB waters only if a small and highly variable evaporation/runoff ratio (F_E/F_R = 0.06-1.2) is imposed. The corresponding modelled salinities range from 10 to 42 g litre^{-1} (Table 1). Gypsum mother waters from the SE section constrain an F_E/F_R ratio close to 1 (0.86-0.97), and intermediate salinities (27-42 g litre^{-1}). On the opposite side of the isotopic spectrum, gypsum mother waters from the EM section imply higher F_E/F_R ratios (2-30) and higher salinity (42-50 g litre^{-1}). In the PB, gypsum precipitation from a brackish water body is supported by the low-salinity (average 1.6 wt% NaCl equivalent) measured in gypsum fluid inclusions from the Banengo section (Natalicchio et al.,

2014). Our gypsum mother-water isotope data support this idea. Because seawater is under-saturated with respect to gypsum, gypsum formation in a brackish-water marginal basin implies that SO_4^{2-} and/or Ca^{2+} ions are delivered by rivers, as well as by the ocean. A similar scenario is evoked to explain isotopically-light and low-salinity Messinian gypsum deposits from the Sorbas marginal basin in southern Spain (Evans et al., 2015). Taken together, these results imply that gypsum in Messinian marginal basins formed under a wide range of hydrological regimes, including situations where the river runoff was greater than evaporation.

With respect to atmospheric relative humidity, the model clearly indicates a low atmospheric relative humidity in the CB (0.41 at EM and 0.35 at SE), and an elevated atmospheric relative humidity in the PB (0.8) (Table 1). At the basis of these very different relative humidity values is the strong link between relative humidity, the F_E/F_R ratio and the d-excess of the evaporative flux. Specifically, low relative humidity results in strong evaporation, elevated F_E/F_R, and a high d-excess of the evaporative flux; the marginal basin will thus be saline, isotopically enriched and deuterium-depleted (relative to ^{18}O). Conversely, high relative humidity results in weak evaporation, low F_E/F_R, and a low d-excess of the evaporative flux; the marginal basin will thus be brackish, isotopically depleted and deuterium-enriched (relative to ^{18}O). The modelled isotopes compositions of the investigated marginal basins are very sensitive to the imposed relative humidity and deviations from our standard relative humidity values result in significant deviations of the model from the data (Fig. 3). The link between relative humidity and d-excess is so strong that attempts to compensate for the observed data-model deviations by acting on other model parameters fail systematically (see SI).

CONCLUSION

Our results imply a strong latitudinal atmospheric relative humidity gradient in the central Mediterranean during the Messinian. In Sicily, together with evidence for low rhs during the deposition of halite (Rigaudier et al., 2011) (5.60-5.55 Ma), our data highlight a prolonged (640 ka; 5.97-5.33 Ma) period of

summer drought. With northern Italy remaining humid at the end of the MSC, we conclude that the homogenously humid climate that characterised at least part of the Tortonian Mediterranean (Eronen et al., 2012; Quan et al., 2014; Van Dam, 2006) had given way by the end of the Miocene to a latitudinally inhomogeneous climate characterized by a marked southern summer drought.

Our work sets the late-Miocene climatic evolution of the Mediterranean region in the wider context of global cooling and aridification (Zachos et al., 2008). Our results are in line with an early (Fauquette et al., 2006; Van Dam, 2006), rather than recent (Suc, 1984; Eronen et al., 2012), aridification of the southern Mediterranean region, consistent with (1) the results of a Global Atmospheric General Circulation Model (AGCM, Gladstone et al., 2007) that calculates larger than modern evaporation rates over the southern Mediterranean area at this time, and (2) the global rise in dominance of C4 grasses over C3 forests on the continents (Edwards et al., 2010), indicating an aridification trend from 8 to 3 Ma (Figure 1). The prolonged Mediterranean summer drought we describe is synchronous with the culmination of a global cooling event (7 to 5.4 Ma) during which surface ocean temperatures reached values similar to modern ones (Herbert et al., 2016), supporting the existence of a strong climatic link between cooling and aridification.

REFERENCES CITED

Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., Steen-Larsen, H.C., and Vimeux, F., 2014, Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation: D-excess variability during evaporation. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 119, p. 584–593, doi: 10.1002/2013JD020535.

Billups, K., and Schrag, D.P., 2002, Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and ^{18}O/ ^{16}O measurements on benthic foraminifera: Mg/Ca and ^{18}O/ ^{16}O ratios of the past 27 Myr: Paleoceanography, v. 17, p. 3-1-3–11, doi: 10.1029/2000PA000567.

Craig, H., and Gordon, L.I., 1965, Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere:

Crowley, T.J., and Zachos, J.C., 2000, Comparison of zonal temperature profiles for past warm time periods, *in* Warm Climates in Earth History, p. 50–76, https://scholar.google.fr/scholar?q=Crowley+and+Zachos+2000&btnG=&hl=fr&as_sdt=0%2C5 (accessed May 2017).

Van Dam, J.A., 2006, Geographic and temporal patterns in the late Neogene (12–3 Ma) aridification of Europe: The use of small mammals as paleoprecipitation proxies: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 238, p. 190–218, doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.025.

Dansgaard, W., 1964, Stable isotopes in precipitation: Tellus, v. 16, p. 436–468, doi: 10.3402/tellusa.v16i4.8993.

Edwards, E.J., Osborne, C.P., Stromberg, C.A.E., Smith, S.A., C4 Grasses Consortium, Bond, W.J., Christin, P.A., Cousins, A.B., Duvall, M.R., Fox, D.L., Freckleton, R.P., Ghannoum, O., Hartwell, J., Huang, Y., et al., 2010, The Origins of C4 Grasslands: Integrating Evolutionary and Ecosystem Science: Science, v. 328, p. 587–591, doi: 10.1126/science.1177216.

Eronen, J.T., Fortelius, M., Micheels, A., Portmann, F.T., Puolamaki, K., and Janis, C.M., 2012, Neogene aridification of the Northern Hemisphere: Geology, v. 40, p. 823–826, doi: 10.1130/G33147.1.

Evans, N.P., Turchyn, A.V., Gázquez, F., Bontognali, T.R.R., Chapman, H.J., and Hodell, D.A., 2015, Coupled measurements of δ 18 O and δ D of hydration water and salinity of fluid inclusions in gypsum from the Messinian Yesares Member, Sorbas Basin (SE Spain): Earth and Planetary Science Letters, v. 430, p. 499–510, doi: 10.1016/j.epsl.2015.07.071.

Fauquette, S., Suc, J.-P., Bertini, A., Popescu, S.-M., Warny, S., Bachiri Taoufiq, N., Perez Villa, M.-J.,

Chikhi, H., Feddi, N., Subally, D., Clauzon, G., and Ferrier, J., 2006, How much did climate force the Messinian salinity crisis? Quantified climatic conditions from pollen records in the Mediterranean region: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 238, p. 281–301, doi: 10.1016/j.palaeo.2006.03.029.

Fauquette, S., Suc, J.P., Jiménez-Moreno, G., Micheels, A., Jost, A., Favre, E., Taoufiq, N.B., Bertini, A., Clet-Pellerin, M., Diniz, F., Farjanel, G., Feddi, N., and Zheng, Z., 2007, Latitudinal climatic gradients in the Western European and Mediterranean regions from the Mid-Miocene (c. 15 Ma) to the Mid-Pliocene (c. 3.5 Ma) as quantified from pollen data: , p. 481–502.

Fontes, J.C., 1965, Fractionnement isotopique dans l'eau de cristallisation du sulfate de calcium: Geologische Rundschau, v. 55, p. 172–178.

Gladstone, R., Flecker, R., Valdes, P., Lunt, D., and Markwick, P., 2007, The Mediterranean hydrologic budget from a Late Miocene global climate simulation: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 251, p. 254–267, doi: 10.1016/j.palaeo.2007.03.050.

Herbert, T.D., Lawrence, K.T., Tzanova, A., Peterson, L.C., Caballero-Gill, R., and Kelly, C.S., 2016, Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems: Nature Geoscience, v. 9, p. 843–847, doi: 10.1038/ngeo2813.

Hsü, K.J., Ryan, W.B.F., and Cita, M.B., 1973, Late Miocene Desiccation of the Mediterranean: Nature, v. 242, p. 240–244.

Köppen, W., 1936, Das geographische System der Klimate: Berlin, Köppen and Geiger, Handbuch der Klimatologie, v. 1, Part C, 44 p.

Liotta, M., Grassa, F., D'Alessandro, W., Favara, R., Gagliano Candela, E., Pisciotta, A., and Scaletta, C., 2013, Isotopic composition of precipitation and groundwater in Sicily, Italy: Applied

Geochemistry, v. 34, p. 199–206, doi: 10.1016/j.apgeochem.2013.03.012.

Longinelli, A., Anglesio, E., Flora, O., Iacumin, P., and Selmo, E., 2006, Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events: Journal of Hydrology, v. 329, p. 471–476, doi: 10.1016/j.jhydrol.2006.03.002.

Natalicchio, M., Dela Pierre, F., Lugli, S., Lowenstein, T.K., Feiner, S.J., Ferrando, S., Manzi, V., Roveri, M., and Clari, P., 2014, Did Late Miocene (Messinian) gypsum precipitate from evaporated marine brines? Insights from the Piedmont Basin (Italy): Geology, v. 42, p. 179–182, doi: 10.1130/G34986.1.

Pierre, C., 1982, Teneurs en isotopes stables (18O, 2H, 13C, 34S) et conditions de genèse des évaporites marines: application à quelques milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée [Ph.D.thesis]: University of Paris-Sud, 266 p.

Quan, C., Liu, Y.-S. (Christopher), Tang, H., and Utescher, T., 2014, Miocene shift of European atmospheric circulation from trade wind to westerlies: Scientific Reports, v. 4, doi: 10.1038/srep05660.

Rigaudier, T., Lécuyer, C., Gardien, V., Suc, J.-P., and Martineau, F., 2011, The record of temperature, wind velocity and air humidity in the δD and δ18O of water inclusions in synthetic and Messinian halites: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 75, p. 4637–4652, doi: 10.1016/j.gca.2011.05.034.

Rouchy, J.M., and Caruso, A., 2006, The Messinian salinity crisis in the Mediterranean basin: A reassessment of the data and an integrated scenario: Sedimentary Geology, v. 188–189, p. 35–67, doi: 10.1016/j.sedgeo.2006.02.005.

Roveri, M., Flecker, R., Krijgsman, W., Lofi, J., Lugli, S., Manzi, V., Sierro, F.J., Bertini, A., Camerlenghi, A., De Lange, G., Govers, R., Hilgen, F.J., Hübscher, C., Meijer, P.T., et al., 2014,

The Messinian Salinity Crisis: Past and future of a great challenge for marine sciences: Marine Geology, v. 352, p. 25–58, doi: 10.1016/j.margeo.2014.02.002.

Ryan, W.B.F., 2009, Decoding the Mediterranean salinity crisis: Sedimentology, v. 56, p. 95–136, doi: 10.1111/j.1365-3091.2008.01031.x.

Steen-Larsen, H.C., Sveinbjörnsdottir, A.E., Peters, A.J., Masson-Delmotte, V., Guishard, M.P., Hsiao, G., Jouzel, J., Noone, D., Warren, J.K., and White, J.W.C., 2014, Climatic controls on water vapor deuterium excess in the marine boundary layer of the North Atlantic based on 500 days of in situ, continuous measurements: Atmospheric Chemistry and Physics, v. 14, p. 7741–7756, doi: 10.5194/acp-14-7741-2014.

Suc, J.-P., 1984, Origin and evolution of the Mediterranean vegetation and climate in Europe: Nature, v. 307, p. 429–432, doi: 10.1038/307429a0.

Tzanova, A., Herbert, T.D., and Peterson, L., 2015, Cooling Mediterranean Sea surface temperatures during the Late Miocene provide a climate context for evolutionary transitions in Africa and Eurasia: Earth and Planetary Science Letters, v. 419, p. 71–80, doi: 10.1016/j.epsl.2015.03.016.

Tzedakis, P.C., 2007, Seven ambiguities in the Mediterranean palaeoenvironmental narrative: Quaternary Science Reviews, v. 26, p. 2042–2066, doi: 10.1016/j.quascirev.2007.03.014.

Uemura, R., Matsui, Y., Yoshimura, K., Motoyama, H., and Yoshida, N., 2008, Evidence of deuterium excess in water vapor as an indicator of ocean surface conditions: Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 113, p. D19114, doi: 10.1029/2008JD010209.

Zachos, J.C., Dickens, G.R., and Zeebe, R.E., 2008, An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics: Nature, v. 451, p. 279–283, doi: 10.1038/nature06588.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Climatic evolution of the Mediterranean area in the past 10 Ma. Progressive cooling and aridification of the Northern Hemisphere in the past 10 Ma as deduced from palynological and mammal teeth climatic proxies. The benthic foraminiferal $\delta^{18}O$ curve and the history of the Antarctic and Northern Hemisphere ice sheets are taken from Zachos et al., 2008. The blue and violet curves represent sea surface temperature (SST) anomalies relative to present mean annual SST in the Northern Hemisphere between 30°N to 50° and > 50°N, respectively (Tzanova et al., 2015).

Figure 2. Isotopic composition ($\delta^{18}O$ and δD) of Messinian marginal basin waters as deduced from the isotope composition of gypsum mother waters. Black lines are the regression lines through the three datasets. The global meteoric water line (Craig and Gordon, 1965) is shown in light blue. Notes: Modern Sicily rainwaters (orange squares; Liotta et al., 2013), modern rainwaters North-Western Italy (blue squares; Longinelli et al., 2006), modern Spanish salinas (grey squares; Evans et al., 2015).

Figure 3. Box modelling of marginal basin water isotopes. A) Schematic representation of the box-model used to simulate the $\delta^{18}O/\delta D$ of the basin water (δ_{MB}) and its salinity (S_{MB}). A full description of the model is provided in the Supplementary Information section. Imposed parameters appear in red, model output appears in blue. The MED subscript refers to the Mediterranean salinity (S_{MED}) and isotopic composition (δ_{MED}), R to rivers, E to evaporation, *a* to air and MB to the marginal basin. F_{IN} (F_{OUT}) is the water input (output) from (to) the Mediterranean. (B) Standard run modelled marginal basin salinity and water isotope composition ($\delta^{18}O$) of the Eraclea Minoa (EM) and Santa Elisabetta (SE) sections of the Caltanissetta basin and of the Banengo, Arnulfi and Pollenzo sections of the Piedmont basin (PB). (C) Standard model runs (solid lines) and sensitivity tests (dashed lines) showing the effect of changing *rhs* on the isotopic composition of water in the marginal basin. The standard *rhs* values that result in a good fit of the model to the isotope data are: 0.8 (on the left panel, Banengo, Arnulfi and Pollenzo sections, Primary Lower

Gypsum, Piedmont basin) and 0.4 (on the right panel, Eraclea Minoa section, Upper Gypsum, Caltanissetta basin), 0.35 (on the right panel, Santa Elisabetta section, Primary Lower Gypsum, Caltanissetta basin). Sensitivity tests were carried out by changing the humidity without adjusting the other model parameters.

Table 1 – Selection of best fit model parameters and model output for the three basins. Note: red values mark corresponding conditions.

Supplementary Information

1. Geological setting and studied sections

1.1 The Caltanissetta Basin

The Neogene Caltanissetta basin is one of the intermediate-depth basins, considered to be the best available analogue of the deep basin evaporitic series (Decima and Wezel, 1973; Rouchy and Caruso, 2006). It is oriented northeast-southwest and occupies a large part of Sicily (Catalano et al., 1996; Caruso et al., 2015). This basin is organized in a complex assemblage of depocenters and highs, related to active thrusting synclines. According to micropaleontological studies, the Sicilian basin was deep before and after the evaporites deposition with a depth of 1000 to 1300 meters (Caruso et al., 2015).

The *Santa Elisabetta* section is composed of Primary Lower Gypsum cyclically interbedded with carbonates. These are the first evaporites of the Caltanissetta basin (Roveri et al., 2014; Caruso et al., 2015), composed of stacking up of thinning upward parasequences, whom number is estimated between 10 and 12 (Caruso et al., 2015). In this study, we focus on the first 60 meters, and worked on twenty gypsum samples, distributed along the section. An overview of the studied section is presented in Supplementary figure 2, panel C.

The *Eraclea Minoa section*, on the SW coastline, is composed of the PLG and Upper Gypsum Unit (Manzi et al., 2009). Our study is focused on the Upper Unit, composed of a clastic base and six cycles of evaporites. The clastic base is constituted of: claystone/siltstones, laminated claystones, and thicker layers of sandstones, laminated limestones and marls. Each evaporite cycle is the succession of clastic deposits, laminated limestones and gypsum

alternating with marls. Our study is focused on the last cycle, which is 6 meters thick. Two gypsum facies are found in this section: the crystalline selenite and the finely laminated balatino gypsum (Supplementary figure 2 panel C).

1.2 The Piedmont Basin

The Piedmont Basin (Dela Pierre et al., 2011, 2016) is composed of Eocene to Messinian deposits unconformably lying on a wedge of Ligurian, Adria and Alpine basement units. The Messinian strata were deposited in a wedge-top basin, bounded to the North by the more external Apennine thrusts. The shallow marginal zones of this basin are exposed in the northern (Banengo section) and southern sectors of the basin (Arnulfi and Pollenzo sections). The depocentral zones are buried below Pliocene and Quaternary sediments.

In the *Banengo section* the Primary Lower Gypsum Unit is exposed in an active gypsum quarry. It comprises the lower three cycles, each of which is composed of a basal marly interval, about 1 m thick, followed by a thick gypsum layer (up to 30 m) made up of dm-sized swallow tail selenite crystals (massive selenite facies). We have sampled the two first cycles at high resolution (Supplementary figure 2 panel C).

In the *Arnulfi section* six PLG cycles were sampled, which overly pre-MSC fine grained open marine deposits. The lower five cycles are made up of massive and banded selenite, whereas the 6th cycle consists of laminated gypsum with the branching selenite facies (sensu Lugli et al., 2010).

In the *Pollenzo section*, we sampled the entire PLG unit, which comprises here up to 8 gypsum layers consisting of the massive selenite facies (the lower two layers) and laminated gypsum with the branching selenite facies (the upper layers). In this section, the base of the first gypsum bed is younger than the onset of the MSC (Lozar et al., in press). This gypsum bed corresponds to the fourth layer of the Arnulfi section, on the basis of physical- and biostratigraphic correlation (Supp. Fig. 2C).

2. Supplementary Methods and Discussion: numerical modelling

2.1 Model description

The oxygen and hydrogen isotope composition ($\delta^{18}O$ and δD) of an idealised marginal basin separated from the Mediterranean by a sill was simulated with a hydrological box model based on the steady-state mass balance of water (equation 1), dissolved salts (equation 2) and water isotopes (equation 3):

$$0 = F_{IN} + F_R - F_{OUT} - F_E \qquad \text{(equation 1)}$$

$$0 = F_{IN} \cdot S_{MED} - F_{OUT} \cdot S_{MB} \qquad \text{(equation 2)}$$

$$0 = F_{IN}.\,\delta_{MED} + F_R.\,\delta_R - F_{OUT}.\,\delta_{MB} \qquad \text{(equation 3)}$$

where F stands for water fluxes (in $m^3.s^{-1}$) with subscripts that represent river input (R), inflow of Mediterranean waters trough the sill separating the Mediterranean from the marginal basin (IN), the counter-flux at the sill (OUT) and evaporation (E); S stands for salinity (in $g.litre^{-1}$) with subscripts that represent the Mediterranean *(MED*) and the marginal basin (MB), and δ (oxygen or hydrogen, in ‰) is the isotope composition. The model scheme appears in figure 3 of the main text. The full list of parameter values is given in table S1.

The mass balances for water (equation 1) and salt (equation 2) are solved as follows. The river flux (F_R) is imposed. The evaporative flux (F_E) is obtained by multiplying the evaporative flux calculated with the bulk evaporation formula (F_{BULK}, in units of $kg.m^{-2}.s^{-1}$):

$$F_{BULK} = \rho \cdot u \cdot CE_a \cdot (q_{sat}^{SST} - q_s) \qquad \text{(equation 4)}$$

by the surface of the marginal basin (A_{MB}). In equation 4, ρ ($kg.m^{-3}$) is air density, CEa, (dimensionless) is the exchange coefficient for water vapour, u ($m.s^{-1}$) is wind speed, q_{sat}^{SST} ($kg.kg^{-1}$) is the pressure- and temperature-dependent saturation specific humidity at the sea surface and q_s ($kg.kg^{-1}$) is the specific humidity of the atmospheric boundary layer. The evaporation model (equation 4) is forced by the relative humidity normalized to the surface temperature (*rhs*) which is related to q_s as follows:

$$q_s = rhs \cdot q_{sat}^{SST} \qquad \text{(equation 5)}$$

Across the sill, a density-driven water flux moves water in the direction of the decreasing salinity gradient (the density difference is considered to be proportional to the salinity gradient). This flux is directed towards the

Mediterranean if $S_{MB} > S_{MED}$ (evaporative basin) and towards the marginal basin if $S_{MB} < S_{MED}$ (dilution basin). A counter flux at the sill closes the mass balance for water (equation 1):

$$F_{IN} = \begin{cases} g \cdot (S_{MED} - S_{MB}) & S_{MED} > S_{MB} \\ F_{OUT} + F_E - F_R & S_{MED} < S_{MB} \end{cases} \qquad \text{(equations 6)}$$

$$F_{OUT} = \begin{cases} g \cdot (S_{MB} - S_{MED}) & S_{MED} < S_{MB} \\ F_{IN} + F_R - F_E & S_{MED} > S_{MB} \end{cases} \qquad \text{(equations 7)}$$

In equations 6 and 7, g (in m^3s^{-1}/gL^{-1}) is the hydrological exchange coefficient of the sill. To solve for F_{IN} and F_{OUT}, an expression for S_{MB} has to be obtained for both the evaporative and the dilution basins. This is done by considering the system of three equations composed of the relevant expression for the density-driven flux, the mass balance for water (equation 1) and the mass balance for salt (equation 2), and solving for S_{MB}. This operation yields the following expression valid for both the evaporative and dilution basins:

$$S_{MB} = \begin{cases} S_{MED} + \dfrac{\sqrt{(F_E - F_R) \cdot g \cdot S_{MED}}}{g} & S_{MED} < S_{MB} \\ -\dfrac{F_E - F_R - 2 \cdot g \cdot S_{MED} + \sqrt{F_R - F_E} \cdot \sqrt{F_R - F_E + 4 \cdot g \cdot S_{MED}}}{2 \cdot g} & S_{MED} > S_{MB} \end{cases} \qquad \text{(eq. 8)}$$

The exchange fluxes F_{IN} and F_{OUT} can then be calculated via equations 6 and 7.

Next, the model independently solves the isotope mass balance (equation 3) as follows. The isotope compositions of the riverine flux (δ_R) and of the Mediterranean (δ_{MED}) are imposed. The isotope composition of the evaporative flux (δ_E) is given by the equation of Craig and Gordon (1965):

$$1 + \delta_E = \frac{1}{\alpha_k} \cdot \frac{\alpha_{eq,vl} \cdot (1 + \delta_{MB}) - rhs \cdot (1 + \delta_a)}{1 - rhs} \qquad \text{(eq. 9)}$$

where α_k is the kinetic fractionation factor between the liquid and the vapour (which depends on wind speed (Brutsaert, 1975a, 1975b; Merlivat and Jouzel, 1979), $\alpha_{eq,vl}$ is the temperature-dependent equilibrium fractionation factor between the liquid and vapor (Majoube, 1971), δ_{MB} (in ‰) is the isotopic composition of the marginal basin and δ_a (in ‰), is the isotopic composition of the atmospheric boundary layer. With the water and salt mass balances

solved as explained above, we are left with a system of two equations (equations 8 and 9) and two unknowns (δ_E and δ_{MB}) that can be easily solved.

2.2 General model behaviour

Controls on the salinity of the marginal basin

The salinity of the marginal basin is controlled by the relative importance of the riverine and evaporative fluxes. From the mass balances of water and salts (equations 1 and 2), it follows directly that if the evaporative flux is greater than the riverine input ($F_E > F_R$), then the salinity of the marginal basin will be greater than that of the Mediterranean ($S_{MB} > S_{MED}$). Inversely, if the evaporative flux is smaller than the riverine input ($F_E < F_R$), then the salinity of the marginal basin will be smaller than that of the Mediterranean ($S_{MB} < S_{MED}$). Supplementary figure 3 presents the results of a set of model runs showing how *rhs*, *SST*, *u* and F_R affect the salinity contrast between the marginal basin and the Mediterranean via their control of the F_E/F_R ratio. The starting point is a standard model run that results in $F_E = F_R$, and thus $S_{MB} = S_{MED}$. Relevant model parameters are increased and decreased with respect to the standard run to investigate the effect on the salinity contrast. Thus, the salinity of the marginal basin is positively correlated to the conditions that lead to strong evaporation (low *rhs*, high *u* and high SST), and inversely correlated to F_R. Marginal basin restriction (*g*) does not change the F_E/F_R ratio, but exacerbates the salinity contrast between the marginal basin and the external water body, in both evaporative and dilution basins. The other model parameters do not affect the F_E/F_R ratio, and therefore do not affect the salinity of the marginal basin. Model parameters setting and model outputs of this numerical experiment are listed in Supplementary Table 2.

Controls on the isotope composition of the marginal basin

We define isotopically enriched marginal basins, as basins were basin water is isotopically heavier than the external water body and isotopically depleted basins as basins were basin water is isotopically lighter than the external water body. The analysed gypsum deposits span a wide range of isotope values, suggesting that we are dealing with (1) an isotopically enriched basin (Eraclea Minoa basin), (2) a basin that spans between isotopically depleted and isotopically enriched (Piedmont basin), and (3) a basin with isotopic composition near that of the external water source (Santa Elisabetta basin). Evaporation preferentially extracts light water isotopes from the marginal basin, while river input adds light isotopes. Thus, a primary control on δ_{MB} is exerted by the F_E/F_R ratio. This is shown in

Supplementary Figure 4 where, starting from the centre of the range of δ values of the standard model runs for the EM and PB basins, single model parameters are increased and decreased to investigate the effect on δ_{MB}. We found that atmospheric relative humidity and the magnitude of the river flux produce the strongest changes in δ_{MB} and are the parameters that control if a marginal basin is isotopically enriched or depleted. A secondary control is provided by wind speed (offshore winds are relatively homogeneous over the modern Mediterranean, Koletsis et al., 2016). In addition to the parameters that influence the F_E/F_R ratio, δ_{MB} is positively related to the isotope composition of the river input (δ_R) and the isotope composition of water vapour in the atmospheric boundary layer (δ_a). The influence of δ_R is self-explanatory. The influence of $\delta^{18}O_a$ is via its control of the isotope composition of the evaporative flux (δ_E): at low $\delta^{18}O_a$, diffusive exchange in the direction of decreasing isotope composition generates an isotopically enriched evaporative flux (Craig and Gordon, 1965), leading to low δ_{MB}, and vice-versa. Finally, hydrological restriction (g) will exacerbate the isotopic contrast between the Mediterranean and the marginal basin, in both the isotopically enriched and isotopically depleted marginal basins. Model parameters setting and model outputs of this numerical experiment are listed in Supplementary Table 3.

Controls on the deuterium depletion of the marginal basin

In addition to the absolute position of marginal basin waters on the $\delta^{18}O$-δD diagram, a key information lies in the extent of the deuterium depletion (compared to the ^{18}O content) of basin waters. In this respect Piedmont basin waters, that are deuterium-rich, are distinct from Sicilian marginal basin waters that are deuterium-depleted. We express deuterium content with respect to ^{18}O in the marginal basin with the d-excess parameter (Dansgaard, 1964) ($d_{MB} = \delta D + 8 \times \delta^{18}O$). The d-excess is more often used for atmospheric water vapour and rain, since it is a direct indication of the importance of kinetic isotope effects during evaporation (large kinetic isotope effects lead to elevated d-excess, and vice-versa (Craig and Gordon, 1965). Here we apply the d-excess concept also to the marginal basin water mass (d_{MB}), to highlight how the extent of deuterium depletion in the marginal basin depends on the d-excess of the evaporative flux (d_E) and on the d-excess of the river flux (d_R). Supplementary figure 3 shows isolines of d-excess. These are parallel to the meteoric water line (d-excess = 10). The sensitivity test of Supplementary Figure 4 shows that *rhs*, d_A and d_R are the parameters that affect δ_{MB} the most. In evaporative basins, where evaporation dominates the freshwater flux ($F_E > F_R$), d_{MB} is controlled principally by *rhs* and d_A, with low *rhs* generating a strong kinetic isotope effect leading to elevated d_E and low δ_{MB}. In the same line of thought, elevated d_A

results in a deuterium-poor evaporative flux (low d_E), leaving behind a deuterium-enriched basin (high d_{MB}). In a dilution basin, the effects of evaporation on d_{MB} described above play a minor role, because the freshwater fluxes are dominated by F_R. In this case d_{MB} is positively related to d_R.

2.3 Parameter settings used in the EM, SE and PB standard runs

In this section we discuss the choice of model parameters in the standard model curves that result in a good of fit the EM, SE and PB data (Fig. 4). Air temperature (T_{AIR}) has a negligible effect on the kinetic fractionation of vapour isotopes, and was therefore set constant to 25°C. No other model equation depends on air temperature. The density of air in the atmospheric boundary layer (ρ_{AIR}) and atmospheric pressure (p_{AIR}) also have a negligible effect on model results and were kept constant. The exchange coefficient for water vapour (CEa) is almost constant over the modern ocean for wind speed smaller than 18 m/s and was set to its average value of 1.15×10^{-3} (Katsaros, 2001). The surface area of the basin (A_{MB}) influences the total evaporative flux from the marginal basin, and thus has a large effect on its salinity and isotope composition. However, salinity changes due to variable A_{MB} can be compensated by changes in the river flux. Since the key fresh-water property of the marginal basin is its F_E/F_R ratio, we decided to keep the surface area constant at the value used for Messinian marginal basins according to Topper et al., 2014 (1200 km^2) and vary the F_E/F_R ratio by changing in the wind speed (u), relative humidity (rhs) and river flux (F_R).

We set the salinity of the Mediterranean to the modern salinity near Gibraltar (36.2). Then we set the isotope composition of Mediterranean waters ($\delta^{18}O$ = 2.5‰ and δD = 10‰) to a value on the $\delta^{18}O$-δD diagram near the intersection of (1) the regression through the Eraclea Minoa marginal basin data and (2) the regression through the $\delta^{18}O$-δD composition of modern Mediterranean surface water masses determined during the Moose cruise (Benetti et al., 2017) (figure SI-5). This choice makes it possible to fit all three marginal basin isotope datasets with the same isotope composition of the Mediterranean. With respect to this external point, the Piedmont and S. Elisabetta basins are dilution basins ($S_{MB} < S_{MED}$) while Eraclea Minoa basin is an evaporative basin ($S_{MB} > S_{MED}$).

We then set the isotope composition of river water (δ_R) to the average isotope composition of modern Sicilian rain (Liotta et al., 2013) ($\delta^{18}O$ = -7‰ and δD = -39‰) and modern rain in N-W Italy (Longinelli et al., 2006) ($\delta^{18}O$ = -9‰ and δD = -63‰) for the Sicilian and Piedmont basins, respectively. Modern rain in Sicily has a d-excess (16) higher than rain in N-W Italy (10), reflecting a lower relative humidity of the atmosphere in the source area of evaporation. The isotope composition of water vapour in the atmospheric boundary layer (δ_a) was set equal to the

average composition of atmospheric water vapour over the Mediterranean Sea (Gat et al., 2003) ($\delta^{18}O$ = -13‰ and δD = -84‰) for the Sicilian marginal basins and equal to the isotope composition of the river in the case of the Piedmont basin. The sea surface temperature (SST) was set to reflect the modern latitudinal Mediterranean climate gradient (30°C in the CB and 20°C in the PB).

From these starting points that reflect near-modern atmospheric and oceanic conditions, we found a combination of values of wind speed (*u*), hydrological exchange coefficient (*g*), river flux (F_R) and atmospheric relative humidity (*rhs*) that results in a $\delta^{18}O$-δD composition within the range shown by the gypsum-deduced marginal basin isotopes. The average wind speed over the modern Mediterranean is 6 m/s (Katsaros, 2001), we use a slightly lower value (4 m/s) because the modern value, in combination with the low relative humidity needed to reproduce the Sicilian marginal basin isotope data, would result in too strong evaporation (more than 2 m/yr). The exchange coefficient *g* varies typically from 10^5 (m^3/s).(L/g) for open marine gateways such as the strait of Gibraltar to 10^0 for a near gateway closure. The values of *g* used in the present model (5-20 $m^3 \cdot s^{-1}$/g. L^{-1}) are slightly more elevated than those used by Topper et al. (2014) when modelling marginal basins of the Mediterranean during the Messinian salinity crisis. Finally, the river fluxes F_R needed to fall on the range of observed isotope compositions suggest that the Piedmont basin received considerably more freshwater than the Sicilian basins. The *rhs* values constrained with this procedure are 0.41 (EM), 0.35 (SE) and 0.8 (PB).

For any given parameter setting our steady-state model calculates a single value for the salinity and isotope composition of the marginal basin. Our gypsum data (Fig. 2) shows a wide range of values, suggesting a range of hydrologic conditions. Following the approach of Lugli et al. (2010) and Topper et al. (2014) we assume that the evaporative (F_E) and river (F_R) fluxes oscillate around a mean state. This reflects cyclically changing climatic conditions forced by orbital precession cycles that last approximately 20 kyr. Thus, gypsum deposition is ascribed to precession maxima, when insolation is at a minimum and aridity is at its maximum. Based on this picture, we ran the steady-state model with combinations of *rhs* and F_R, centred around the values determined above, with *rhs* positively correlated to F_R. Since the evaporative flux is inversely proportional to *rhs*, this results in combinations of evaporation and river flux that, like the scenario of Lugli et al. (2010) and Topper et al., (2014), have an opposite phase. *rhs* and F_R where then co-varied as explained above in three sets of model runs, one for each marginal basin, to obtain the full range of observed $\delta^{18}O$-δD compositions. All other parameter settings were kept constant for a given

marginal basin. Note that the chosen range of F_R and *rhs* values corresponds to the time interval in the precession cycle during which gypsum precipitates.

2.4 Testing the ability of our model to constrain *rhs*

In this section we present the results of two modelling exercises where we try to reproduce the EM data with the *rhs* value of the PB, and vice-versa (Supp. Fig. 6). In these tests the first parameter change consists in changing the *rhs* value. This results in a large shift of δ_{MB}. Then, several attempts are made to change other model parameters to obtain the initial, standard case δ_{MB}. These runs show that it is not possible to reproduce the isotope composition of marginal basins with *rhs* very different from those of the model runs of Figure 2. The results of these model runs are shown in Supplementary Figure 6. Model forcing parameters and model outputs corresponding to these runs are listed in supplementary tables 5 and 6. In the rest of this section, the numbers in brackets refer to lines numbers in Supplementary tables 5 and 6.

(1) Starting from the parameter settings that correspond to the centre of the EM data (Supp. Fig. 6A), we increased *rhs* to the value of the PB standard run (0.8). δ_{MB} falls because of the drop in F_E. We first tried to adjust F_E to its standard run EM value in a set of four sensitivity tests (1.1 – 1.4):

(1.1) Increasing u to 12 m/s. Although F_E and S_{MB} are similar to those of the standard EM run, δ_{MB} is much lower. Furthermore, an average u of 12 m/s is roughly double the present value over the Mediterranean (Koletsis et al., 2016) and is therefore unrealistic.

(1.2) Decreasing F_R to 0. This has the effect of increasing δ_{MB} which, however, remains much lower than the standard EM case.

(1.3) Increasing δ_R to 0. With this setting δ_{MB} rises but remains considerably lower than in the standard EM case. Furthermore, this isotopic composition off the river is unrealistically high.

(1.4) Increasing temperature to 40°C. This has the effect of increasing the evaporation rate, but δ_{MB} falls short of its value in the standard EM case. Furthermore, a temperature of 40°C is unrealistically high.

A combination of the above four parameter changes (1.1 – 1.4) does not succeed in bringing δ_{MB} to it value on the standard EM model run. This is because numerical tests 1.1 to 1.4 suffer from the fact that as δ_{MB} rises due to the

increase in F_E, δ_E also rises, following the behaviour dictated by the Craig and Gordon (1965) model. δ_E eventually becomes greater than δ_{MB}, limiting further rise of δ_{MB}. Clearly, if the δ_{MB} of EM is to be reproduced with an elevated *rhs* value, then δ_E has to be kept low when δ_{MB} rises, so that evaporation will continue to extract isotopes lighter than those of the marginal basin. This was tested in sensitivity test 1.5, where δ_a was increased (Supp. Fig. 6B).

(1.5) δ_a increased to -4.5. This parameter change results in a much more negative δ_E which pushes δ_{MB} back to more positive values. However, while $\delta^{18}O_{MB}$ attains its value of the standard EM run, δD_{MB} is much too high (40 ‰ instead of 20 ‰). We have tried, in addition to adjusting δ_a, to decrease the d-excess of the atmospheric boundary layer (d_a), which has the effect of decreasing the d-excess of the evaporative flux (d_E). However, the d_a value (-12 ‰) needed to reproduce the δD_{MB} of the standard EM run is unrealistically low because d_a over the ocean is always positive (Benetti et al., 2017). We have also tried fitting the EM δ_{MB} data by combining modified d_a with decreased F_R, increased δ_R and increased SST, but these model runs always imply unrealistic negative d_a values (data not shown).

In summary, a low *rhs* is the only realistic parameter setting that keeps δ_E low while δ_{MB} rises due to evaporation. This is a strong indication that EM gypsum was formed under low *rhs*.

(2) Starting from the parameter settings that correspond to the centre of the PB data (Supp. Fig. 6C-E), we decreased *rhs* to the value of the EM standard run (0.4). δ_{MB} rises because of the increase in F_E. We tried to decrease δ_{MB} in six different numerical tests (2.1 – 2.6):

(2.1) Decreasing *u* to 1.6 m/s. With this value the model reproduces the $\delta^{18}O_{MB}$ of the standard PB run (even if δD_{MB} is too low), but this average wind speed is unrealistically small. The modern average wind speed over the Mediterranean is about 6 m/s (Koletsis et al., 2016).

(2.2) Decreasing SST to 4.5°C. With this value the model reproduces the $\delta^{18}O_{MB}$ of the standard PB run (even if δD_{MB} is too low), but this SST value is unrealistically low.

(2.3) Decreasing g to 10^{-2}. This setting has only a small impact on δ_{MB}.

(2.4) Decreasing $\delta^{18}O_a$ to -22.5. With this value the model reproduces the $\delta^{18}O_{MB}$ of the standard PB run (even if δD_{MB} is too low). However, this $\delta^{18}O_a$ is unrealistically low ($\delta^{18}O_a$ over the modern tropical ocean is between -13 and -10‰ (Benetti et al., 2014).

(2.5) Increasing F_R to 150 m^3/s. With this value the model reproduces the $\delta^{18}O_{MB}$ of the standard PB run but the δD_{MB} is too low. Since we have no independent indication that this F_R value is unrealistic, we kept this new F_R setting and tried to fit δD_{MB} by adjusting d_a (numerical test 2.5.1) or d_R (numerical test 2.5.2). While the d_a value needed to produce a good fit of both the $\delta^{18}O_{MB}$ and δD_{MB} data is unrealistically high (40‰), the value of δ_R (20‰) is high but not unrealistic. However, imposing d_R = 20‰ results in a slope in the $\delta^{18}O$-δD data which is much too low if *rhs* and F_R are varied in an attempt to reproduce the observed span of δ_{MB} values.

(2.6) Decreasing δ_R to -15.6‰. With this value the model reproduces the $\delta^{18}O_{MB}$ of the standard PB run but the δD_{MB} is too low. Since we have no independent indication that this δ_R value is unrealistic, we kept this new δ_R setting and tried to fit δD_{MB} by adjusting d_a (numerical test 2.6.1) or d_R (numerical test 2.6.2). However, both the d_a and d_R values (40 and 32, respectively) needed to produce a good fit of both the $\delta^{18}O_{MB}$ and δD_{MB} data are unrealistically high.

References

Benetti, M., Reverdin, G., Aloisi, G., and Árny Erla, S., 2017, Stable isotopes in surface waters of the Atlantic Ocean: Indicators of ocean-atmosphere water fluxes and oceanic mixing processes: Journal of Geophysical Research: Oceans, doi: 10.1002/2017JC012712.

Benetti, M., Reverdin, G., Pierre, C., Merlivat, L., Risi, C., Steen-Larsen, H.C., and Vimeux, F., 2014, Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation: d-excess variability during evaporation. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 119, p. 584–593, doi: 10.1002/2013JD020535.

Brutsaert, W., 1975a, A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level.: Water Resources Research, v. 11(4), p. 543–550.

Brutsaert, W., 1975b, The roughness length for water vapor sensible heat, and other scalars.: Journal of the Atmospheric Sciences, v. 32(10), p. 2028–2031.

Caruso, A., Pierre, C., Blanc-Valleron, M.-M., and Rouchy, J.M., 2015, Carbonate deposition and diagenesis in evaporitic environments: The evaporative and sulphur-bearing limestones during the settlement of the Messinian Salinity Crisis in Sicily and Calabria: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 429, p. 136–162, doi: 10.1016/j.palaeo.2015.03.035.

Catalano, R., Di Stefano, P., Sulli, A., and Vitale, F.P., 1996, Paleogeography and structure of the central Mediterranean:Sicily and its offshore area: Tectonophysics, v. 260, p. 291–323.

Decima, A., and Wezel, F., 1973, Late Miocene evaporites of the Central Sicilian Basin, Italy: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Leg,(eds.Ryan W.B.F. and Hsü K.J), v. 42, p. 1234–1240.

Dela Pierre, F., Bernardi, E., Cavagna, S., Clari, P., Gennari, R., Irace, A., Lozar, F., Lugli, S., Manzi, V., Natalicchio, M., Roveri, M., and Violanti, D., 2011, The record of the Messinian salinity crisis in the Tertiary Piedmont Basin (NW Italy): The Alba section revisited: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 310, p. 238–255, doi: 10.1016/j.palaeo.2011.07.017.

Dela Pierre, F., Natalicchio, M., Lozar, F., Bonetto, S., Carnevale, G., Cavagna, S., Colombero, S., Sabino, M., and Violanti, D., 2016, The northernmost record of the Messinian salinity crisis (Piedmont basin, Italy): Geological Field Trips, v. 8, p. 1–58, doi: 10.3301/GFT.2016.03.

Gat, J.R., Klein, B., Kushnir, Y., Roether, W., Wernli, H., Yam, R., and Shemesh, A., 2003, Isotope composition of air moisture over the Mediterranean Sea: an index of the air–sea interaction pattern: Tellus B, v. 55, p. 953–965.

Govers, R., Meijer, P., and Krijgsman, W., 2009, Regional isostatic response to Messinian Salinity Crisis events: Tectonophysics, v. 463, p. 109–129, doi: 10.1016/j.tecto.2008.09.026.

Katsaros, K., 2001, Evaporation And Humidity, *in* Encyclopedia of Ocean Sciences, Elsevier, p. 870–877, doi: 10.1006/rwos.2001.0068.

Koletsis, I., Giannaros, T.M., Lagouvardos, K., and Kotroni, V., 2016, Observational and numerical study of the Vardaris wind regime in northern Greece: Atmospheric Research, v. 171, p. 107–120, doi: 10.1016/j.atmosres.2015.12.011.

Lozar, F., Violanti, D., Bernardi, E., Dela Pierre, F., and Natalicchio, M., in press, Identifying the onset of the Messinian salinity crisis: a reassessement of the biochronostratigraphic tools (Piedmont Basin, NW Italy). DOI: 10.1127/nos/2017/0354.: Newsletters on Stratigraphy, doi: 10.1127/nos/2017/0354.

Majoube, M., 1971, Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau e sa vapeur.: Journal de Chimie Physique, v. 68, p. 1423–1436.

Manzi, V., Lugli, S., Roveri, M., and Charlotte Schreiber, B., 2009, A new facies model for the Upper Gypsum of Sicily (Italy): chronological and palaeoenvironmental constraints for the Messinian salinity crisis in the Mediterranean: Sedimentology, v. 56, p. 1937–1960, doi: 10.1111/j.1365-3091.2009.01063.x.

Merlivat, L., and Jouzel, J., 1979, Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation.: Journal of Geophysical Research: Oceans, v. 84(C8), p. 5029–5033.

Topper, R.P.M., Lugli, S., Manzi, V., Roveri, M., and Meijer, P.T., 2014, Precessional control of Sr ratios in marginal basins during the Messinian Salinity Crisis? Geochemistry, Geophysics, Geosystems, v. 15, p. 1926–1944, doi: 10.1002/2013GC005192.

Figure 1

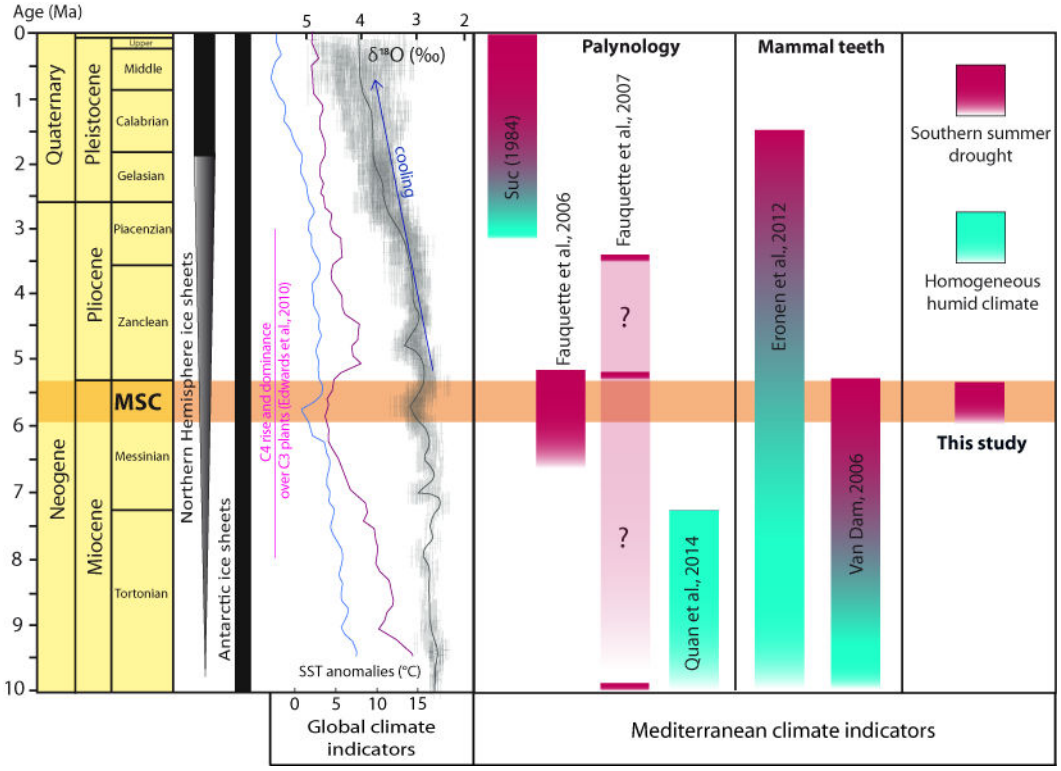


Figure 2

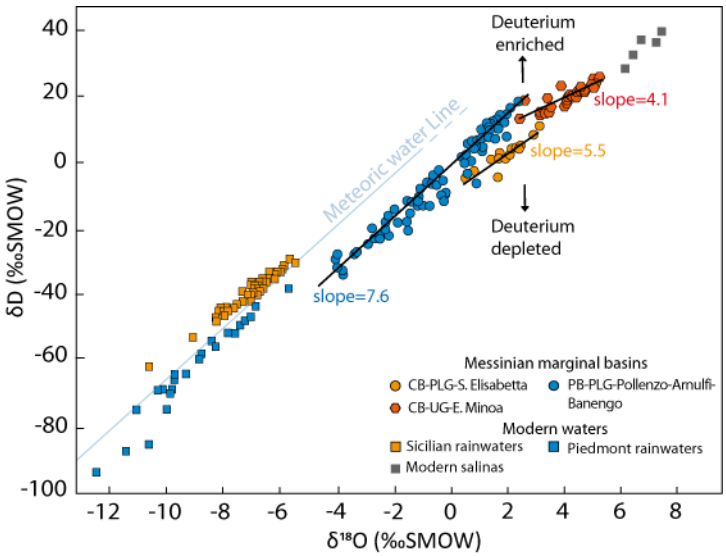


Figure 3

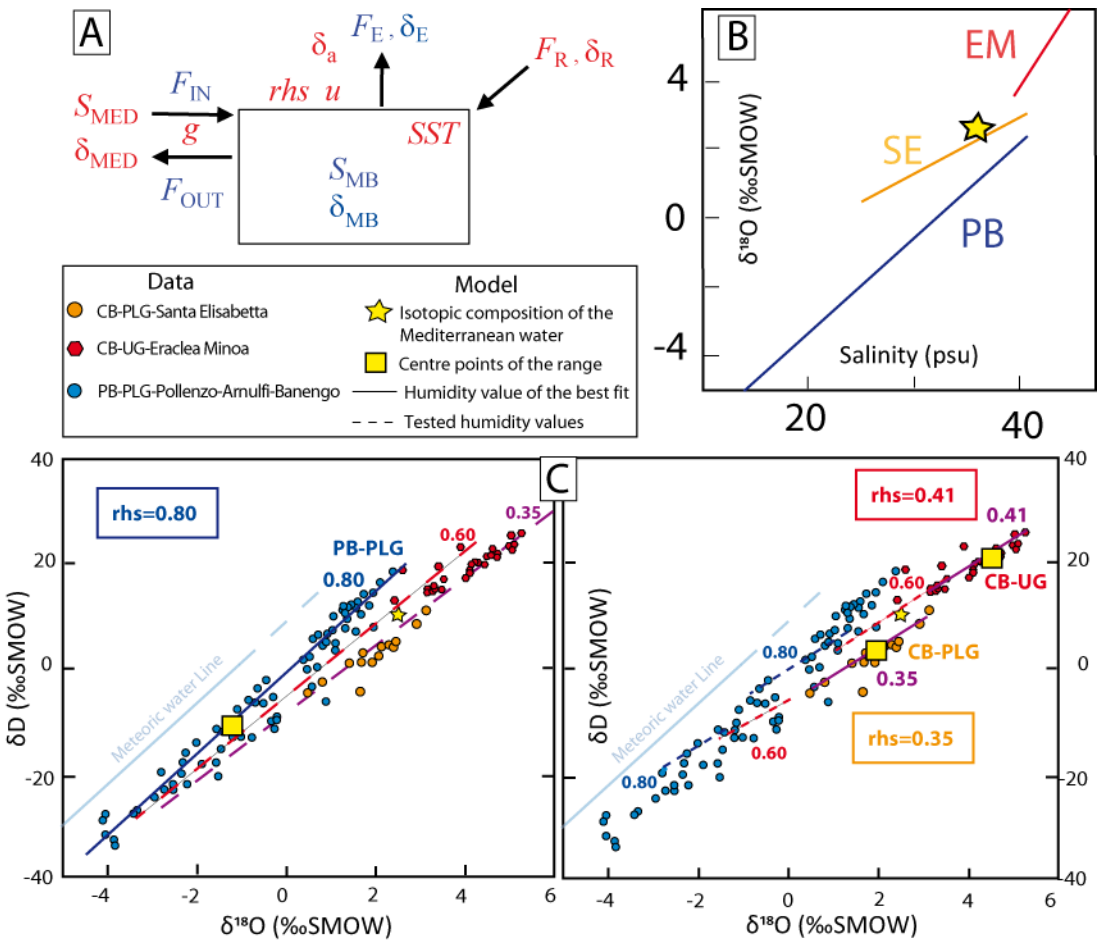


Table 1

	g	u	rhs	SST	F_R	$\delta_R(d_R)$	$\delta_A(d_A)$	F_E	F_E/F_R	d_E	Salinity(psu)	Slope
EM	20	4	0.37-0.45	30	3-73	-7(16)	-13(20)	92-106	1.26-34.9	8-11	42-50	4.9
SE	10	4	0.32-0.39	30	107-133	-10(16)	-13(20)	103-115	0.78-1.08	16-22	27-42	5.0
PB	5	4	0.79-0.81	20	14-345	-10(10)	-10(10)	18-19	0.05-1.33	-8 to 30	10-42	7.3

3. Supplementary Information: Tables

Table S1 – values of model parameter settings in the standard model run.

Parameter	Symbol	Value			Units	Reference
Constant parameters						
Air temperature	T_{AIR}	25			°C	-
Air density at 25°C	ρ_{AIR}	1.1839			kg m^3	-
Atmospheric pressure	p_{AIR}	1022			mbar	-
Exchange coefficient	CEa	1.15×10^{-3}			(-)	Katsaros (2001)
$^{18}O/^{16}O$ in the SMOW standard	$SMOW_O$	2005.2×10^{-6}			(-)	Rosman and Taylor (1998)
D/H in the SMOW standard	$SMOW_D$	155.76×10^{-6}			(-)	Rosman and Taylor (1998)
Basin surface	A_{MB}	1200			km^2	Topper et al. (2014)
Variable parameters						
		Basin				
		EM	SE	PB		
Mediterranean salinity	S_{MED}	36.2			g litre^{-1}	
Oxygen and (hydrogen) isotope composition of Mediterranean water	$\delta^{18}O_{MED}$ (δD_{MED})	2.5(10)			(‰ vs SMOW)	
Oxygen isotope composition of river water and (d-excess)	δ_R (d_R)	-7(16)	-10(16)	-10(10)	(‰ vs SMOW)	
Oxygen isotope composition (d-excess) of water vapour in atmospheric boundary layer	δ_a (d_a)	-13(20)	-13(20)	-10(10)	(‰ vs SMOW)	
Wind speed	u	4			m s^{-1}	

Hydrological exchange coefficient (sill)	*g*	20	10	5	$(m^3s^{-1})/(gL^{-1})$	
River flux	F_R	3-73	107-133	14-345	$m^3 s^{-1}$	
Relative humidity of atmospheric boundary layer	*rhs*	0.37-0.45	0.32-0.39	0.79-0.81	(-)	
Sea surface temperature	*SST*	30	30	20	°C	

Supplementary table S2 – Effect of model parameters on the F_E/F_R ratio and the salinity contrast between the marginal basin and the external water source

Parameter change	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	S_{MB}-S_{MED}	F_E/F_R
Standard run (F_E=F_R)	1	1	60	60	0.0	1.00
rhs +0.15	74	92	41	60	-7.4	0.69
rhs -0.15	101	82	79	60	8.2	1.31
F_R +30	90	120	60	90	-9.0	0.67
F_R -30	134	104	60	30	10.4	2.00
u + 2	134	104	90	60	10.4	1.5
u - 2	90	120	30	60	-9	0.5
g + 10	1	1	60	60	0.0	1.00
g -10	1	1	60	60	0.0	1.00
SST +3	77	65	72	60	6.5	1.20
SST -3	56	66	50	60	-5.5	0.83

Notes: *rhs* plus or minus 0.15 means that the run is performed by adding or retrieving 0.15 to the standard run (where F_E=F_R) *rhs* value.

Supplementary table S3 – Effect of model parameters on the $\delta^{18}O$ and δD of an isotopically enriched marginal basin

Parameter change	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
Standard EM	271	210	99	38	4.3	20.4	-14.2	-5.1	8.9
rhs +0.15	197	161	74	38	2.9	14.3	-9.3	-3.4	1.8
rhs -0.15	336	250	124	38	5.5	25.7	-18.2	-6.4	14.4
F_R +30	181	150	99	68	3.8	17.7	-12.6	-6.0	11.8
F_R -30	348	257	99	8	4.8	23.0	-15.5	-4.3	6.4
u +2	394	283	149	38	4.7	22.9	-14.8	-4.2	4.8
u -2	103	91	50	38	3.6	15.9	-12.7	-6.8	25.8
g +10	319	258	99	38	4.1	19.3	-13.8	-5.4	9.7
g -10	210	149	99	38	4.7	22.7	-15.0	-4.4	7.4
SST +3	320	241	118	38	4.4	20.3	-15.1	-4,5	8.6
SST -3	226	181	83	38	4.2	20.6	-13.2	-5.6	9.0
$\delta^{18}O_a$ +2	271	210	99	38	4.7	23.5	-14.1	-5.8	8.7
$\delta^{18}O_a$ -2	271	210	99	38	4.0	17.6	-14.3	-4.3	9.1
d_a +10	271	210	99	38	4.3	22.3	-12.3	-5.0	4.9
d_a -10	271	210	99	38	4.3	18.6	-16.1	-5.0	12.9
$\delta^{18}O_R$ +2	271	210	99	38	4.7	22.2	-14.2	-4.7	8.8
$\delta^{18}O_R$ -2	271	210	99	38	4.1	18.9	-14.2	-5.4	9.0
d_R +10	271	210	99	38	4.3	21.5	-13.2	-5.0	10.5
d_R -10	271	210	99	38	4.3	19.4	-15.2	-5.1	7.3

Supplementary table S4 - Effect of model parameters on the $\delta^{18}O$ and δD of an isotopically depleted marginal basin

Parameter change	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
Standard PB	79	141	18	80	-1.4	-11.8	-0.4	-21.8	3.3

rhs +0.15	85	161	5	80	-2.2	-14.9	2.4	-52.6	-93.3
rhs -0.15	72	120	32	80	-0.6	-8.3	-3.5	-17.1	15.7
F_R +30	91	183	18	110	-2.2	-17.5	0.2	-25.6	8.1
F_R -30	62	93	18	50	-0.4	-4.2	-0.9	-16.8	-1.8
u +2	75	127	28	80	-0.8	-6.5	0.0	-18.5	1.7
u -2	83	154	9	80	-2.3	-18.8	-0.7	-26.4	7.4
g +10	155	216	18	80	-0.5	-6.4	-2.6	-17.0	-9.7
g -3	43	104	18	80	-2.2	-16.1	1.3	-25.4	12.9
SST +3	77	135	22	80	-1.3	-10.8	-0.7	-19.7	5.7
SST -3	81	146	15	80	-1.6	-13	0.0	-23.9	-0.3
$\delta^{18}O_a$ +2	79	141	18	80	-0.8	-6.6	-0.2	-26.6	2.2
$\delta^{18}O_a$ -2	79	141	18	80	-2.1	-17.1	-0.5	-16.9	4.4
d_a +10	79	141	18	80	-1.4	-8.6	2.9	-21.8	-21.7
d_a -10	79	141	18	80	-1.4	-15.1	-3.6	-21.8	28.2
$\delta^{18}O_R$ +2	79	141	18	80	-0.7	-6.1	-0.2	-18.4	2.1
$\delta^{18}O_R$ -2	79	141	18	80	-2.1	-17.6	-0.5	-25.2	4.4
d_R +10	79	141	18	80	-1.4	-8.3	3.2	-21.8	19.5
d_R -10	79	141	18	80	-1.4	-15.4	-3.9	-21.8	-13.0

Supplementary table S5 – Model runs attempting to fit the isotope composition of the EM basin with an *rhs* of 0.8.

SF5	Parameter change	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
A,B	Standard EM	271	210	99	38	4.3	20.4	-14.2	-5.1	8.9
A,B	1. *rhs* = 0.8	54	59	34	38	-0.8	-2.3	3.7	-2.5	-4.6
A	1.1 u = 12	276	213	101	38	0.3	3.9	1.1	3.5	-23.8
A	1.2 F_R = 0	190	156	34	0	1.3	7.5	-3.2	7.8	-41.7
A	1.3 d_R = 0	54	59	34	38	0.4	7.5	4.2	3.3	-5.4
A	1.4 SST = 40°C	145	124	59	38	-0.5	-4.2	-0.6	2.6	-13.0
B	1.5 δ_a = -4.5	54	59	34	38	4.3	40.0	5.6	-11.4	-7.9
B	1.5.1 d_a=-12	54	59	34	38	4.3	20.1	-14.3	-11.4	27.0

Note: letters on the first column on the left refer to the panels in supplementary figure 6.

Supplementary table S6 - Model runs attempting to fit the isotope composition of the PB basin with an *rhs* of 0.4

SF6	Parameter change	F_{IN}	F_{OUT}	F_E	F_R	$\delta^{18}O_{MB}$	δD_{MB}	d_{MB}	$\delta^{18}O_E$	d_E
C,D,E	Standard PB	79	141	18	80	-1.4	-11.8	-0.4	-21.8	3.3
C,D,E	2. *rhs* = 0.4	56	81	55	80	1.2	-0.9	-10.5	-13.8	19.7
C	2.1 u =1.6	78	135	22	80	-1.4	-16.9	-5.4	-18.7	34.2
C	2.2 SST = 4.5	79	139	20	80	-1.4	-14.8	-3.3	-20.4	24.0
C	2.3 g =10^{-2}	0	25	55	80	0.6	-6.4	-11.0	-14.8	19.5
C	2.4 d_a = -22.5	56	81	55	80	-1.5	-23.0	-11.3	-9.8	20.9
D	2.5 F_R = 150	92	187	55	150	-1.5	-17.2	-5.6	-18.1	29.5
D	2.5.1 d_a = 40	92	187	55	150	-1.5	-13.2	-1.6	-18.1	15.8
D	2.5.2 d_R = 20	92	187	55	150	-1.5	-11.7	-0.1	-18.1	38.0
E	2.6 $\delta^{18}O_R$ = -15.6	56	81	55	80	-1.4	-23	-11.2	-18.1	20.8
E	2.6.1 d_a = 40	56	81	55	80	-1.4	-11.9	-0.6	-18.1	37.2
E	2.6.2 d_R = 32	56	81	55	80	-1.4	-16.0	-4.6	-18.1	11.1

Note: letters on the first column on the left refer to the panels in supplementary figure 6.

4. Supplementary figures

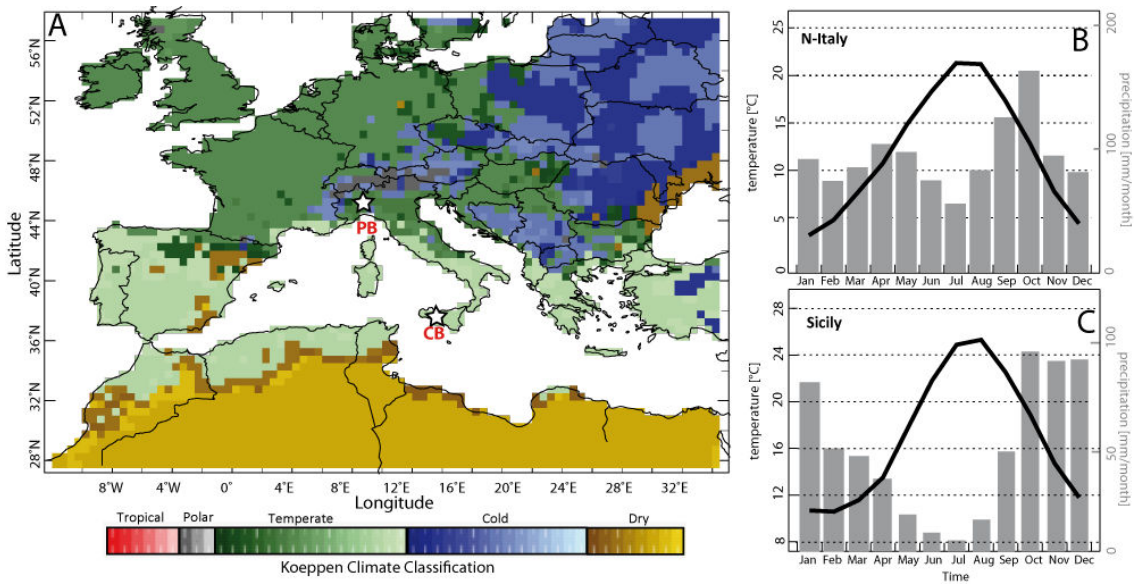


Figure SI-1 –Modern state of the climate in the Mediterranean region according to the climatic classification of Köppen; (A) the Köppen climate zones and (B-C) data of monthly averaged precipitations (grey bars) and temperatures (black line) are taken from the International Research Institute for Climate and Society database (Columbia University: www.iri.columbia.edu); CB and PB– geographic position of the Caltanissetta Basin in Sicily and of the Piedmont basin in N.-W. Italy.

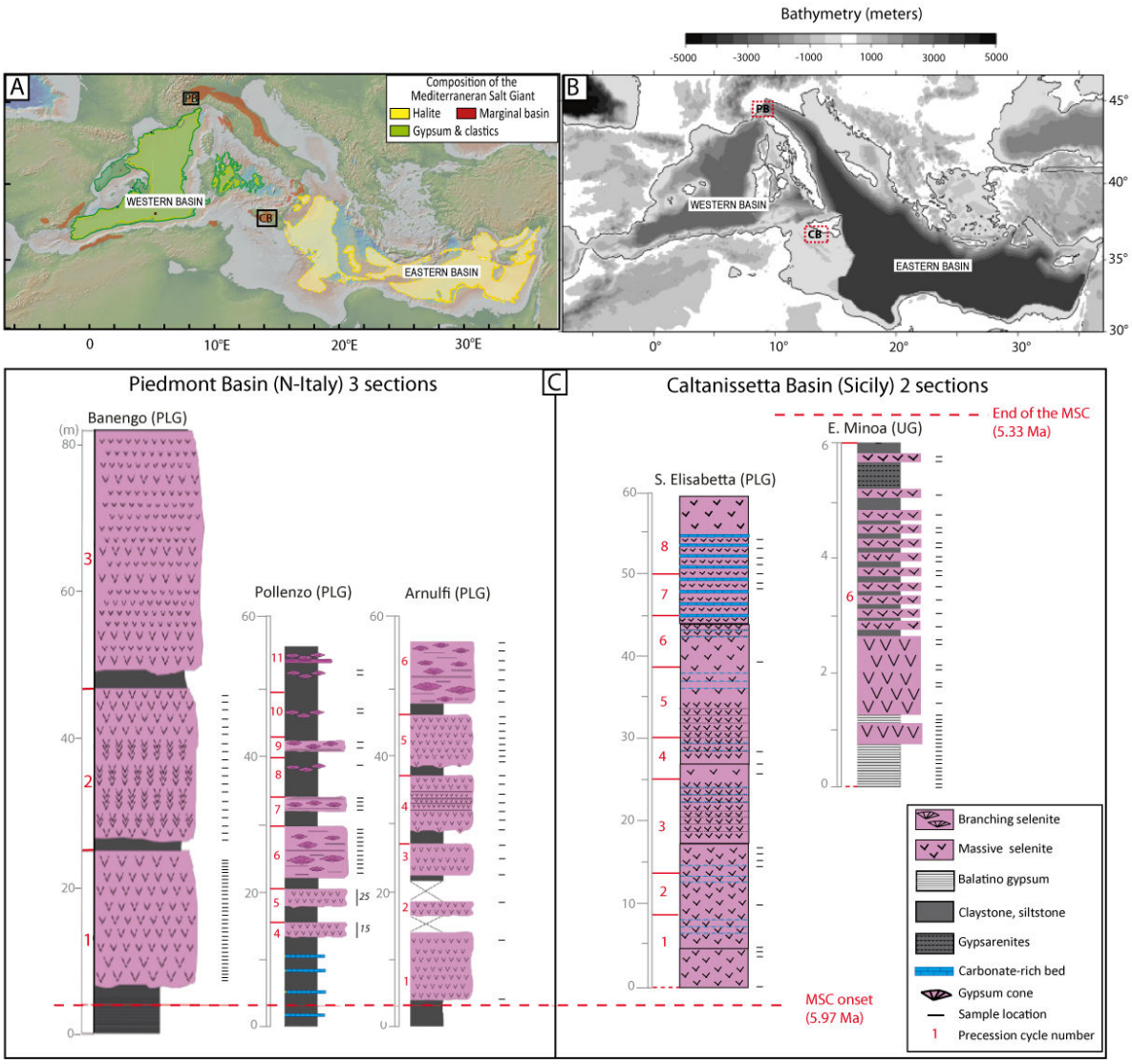


Figure SI-2. (A) Distribution of the Messinian evaporites in the Mediterranean Basin (after Roveri et al., 2014); (B) Paleogeographic sketch of the central Mediterranean area at the onset of the Messinian Salinity Crisis (Govers et al., 2009); (C) Stratigraphic logs of the studied sections, and position of the studied samples.

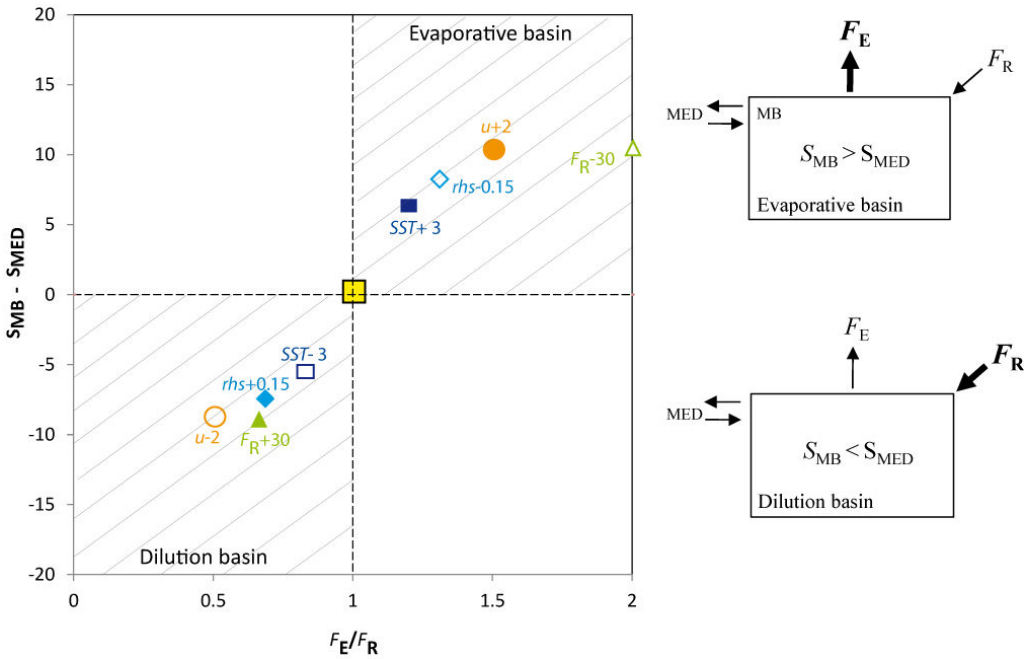


Figure SI-3. Freshwater fluxes in marginal basins and their effect on the salinity contrast between the marginal basin (S_{MB}) and the Mediterranean Sea (S_{MED}). Starting from a base-case (yellow square) where the evaporative flux (F_E) is set equal to the freshwater flux (and thus $S_{MB} = S_{MED}$), a set of model runs explores the effect of changes in atmospheric relative humidity (*rhs*), sea-surface temperature (*SST*), wind speed (*u*) and riverine flux (F_R) on the evaporation/runoff ratio (F_E/F_R) and the salinity contrast between the marginal basin and the Mediterranean Sea (S_{MB}-S_{MED}). Evaporative marginal basins ($F_E > F_R$) are distinguished from dilution marginal basins ($F_E < F_R$). Key model forcings and outputs corresponding to these tests are listed in supplementary table 2. Symbol, for a given parameter, is filled (or not) whether the imposed variation is added (or substracted) to the standard run value.

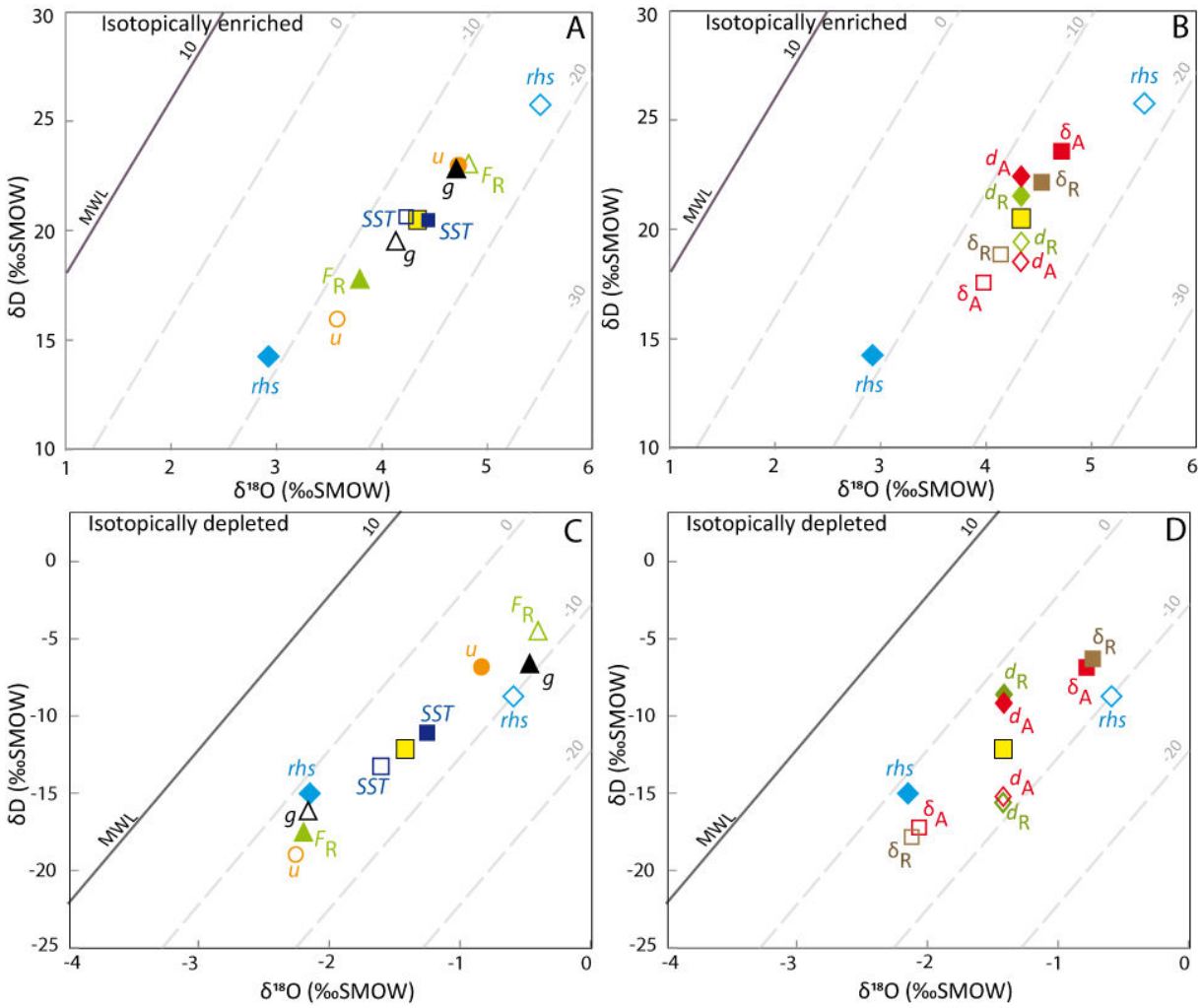


Figure SI-4. Sensitivity tests showing how the isotope composition ($\delta^{18}O$ and δD) of the EM and PB marginal basins depends on model parameters. Yellow squares correspond to the centre points of the range of δ_{MB} values in the standard runs of figure 3. Key model forcings and outputs corresponding to these tests are listed in supplementary tables 3 and 4. Symbol, for a given parameter, is filled (or not) whether the imposed variation is added (or subtracted) to the standard run value.

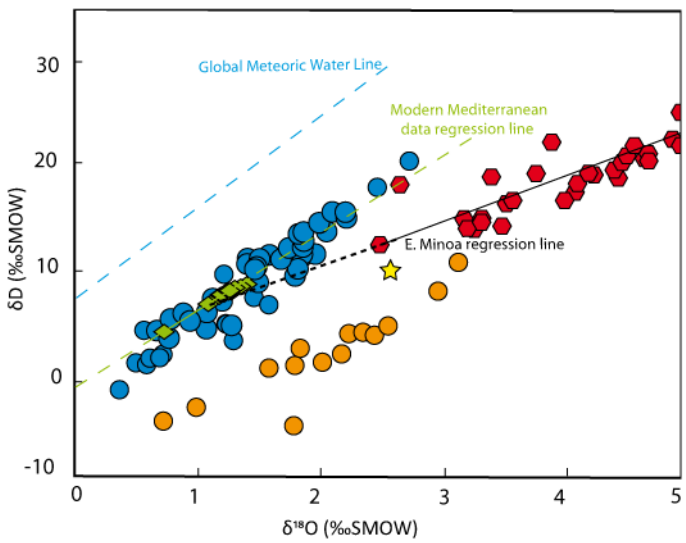


Figure SI-5. Choice of the isotopic composition of the Mediterranean Sea to be used with the marginal basin model (yellow star). Symbols represent the marginal basin water masses of the Piedmont basin (blue circles), and Caltanissetta basin (Santa Elisabetta section [orange circles] and Eraclea Minoa section [red polygons]) deduced from gypsum mother waters. The black line is the linear regression through the Eraclea Minoa section gypsum mother waters. The dashed green line is the regression through the modern Mediterranean surface water isotope composition measured during the Moose cruise (Benetti et al., 2017) (green polygons).

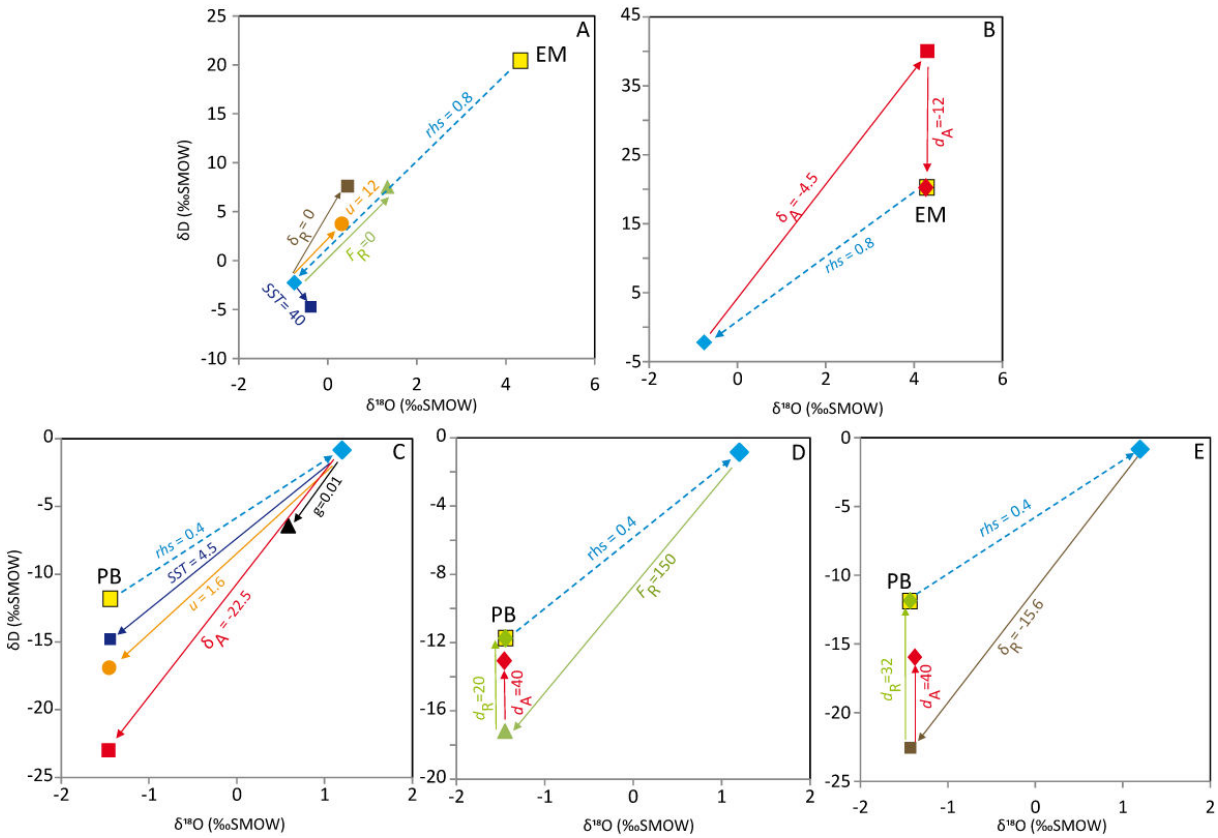


Figure SI-6 – Set of model runs testing the solidity of *rhs* values constrained in the EM (panels A-B) and PB (panels C-E) with the model. In these tests the first parameter change consists in imposing the *rhs* value of the PB to the EM and vice-versa. This results in a large shift of δ_{MB}. Then several attempts are made to change other model parameters to obtain the initial, standard case δ_{MB}. Key model forcings and outputs corresponding to these tests are listed in supplementary tables 5 and 6.