HAL
open science

Processus géodynamiques, systèmes pétroliers, problématiques environnementales, ou de la versatilité des isotopes du plomb comme outils de traçage

Nadège Fetter

To cite this version:

Nadège Fetter. Processus géodynamiques, systèmes pétroliers, problématiques environnementales, ou de la versatilité des isotopes du plomb comme outils de traçage. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEN037 . tel-02372109

HAL Id: tel-02372109

https://theses.hal.science/tel-02372109

Submitted on 20 Nov 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.

Numéro National de Thèse : 2019LYSEN037

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
opérée par
l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N° 52
Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)

Discipline de doctorat : Sciences de la Terre
Spécialité de doctorat : Géochimie isotopique

Soutenue publiquement le 30/09/2019, par :

Nadège Fetter

Processus géodynamiques, systèmes pétroliers, problématiques environnementales, ou de la versatilité des isotopes du plomb comme outils de traçage

---

Devant le jury composé de :

Prinzhofer, Alain	Professeur	IPGP	Rapporteur
	Directeur Scientifique	GEO4U, Brésil	
Condon, Daniel	Directeur Scientifique	BGS, RU	Rapporteur
Gaillardet, Jérôme	Professeur	IPGP	Examinateur
Hamelin, Bruno	Professeur	CEREGE	Examinateur
Ménot, Guillemette	Professeure	ENS de Lyon	Examinatrice
Blichert-Toft, Janne	Directrice de recherche	ENS de Lyon	Directrice de thèse
Albarède, Francis	Professeur émérite	ENS de Lyon	Co-encadrant de thèse

Faites que le rêve dévore votre vie, afin que la vie ne dévore pas votre rêve.

Antoine de Saint-Exupéry

À ma mère, la foi

À mon père, la réussite

À un ange, la vie

Remerciements

C'est une page de vie qui se tourne et chaque page ne s'écrit pas sans la convergence de tant d'acteurs et de facteurs. Je tiens donc à remercier tous ceux qui ont joué, de près ou de loin, un rôle dans la réalisation de ce doctorat.

Pour cette thèse si enrichissante, je remercie bien sûr en premier lieu mes deux tuteurs, Janne Blichert-Toft et Francis Albarède. Ces années dans votre "famille de recherche" – car c'est véritablement ainsi que vous construisez et que l'on ressent tout travail de longue durée avec vous – ont été une expérience unique, dense, riche en enseignements scientifiques et humains, en émotions et en complicité.

Je tiens à remercier les rapporteurs et examinateurs membres de mon jury pour avoir accepté d'évaluer ce manuscrit ainsi que la soutenance qui s'ensuit : merci beaucoup donc à Alain Prinzhofer, Daniel Condon, Jérôme Gaillardet, Bruno Hamelin et Guillemette Ménot.

Je remercie évidemment John Ludden, directeur général du *British Geological Survey*, pour son soutien actif dès le commencement de ces travaux de thèse. C'est grâce à ses contacts au sein du laboratoire privé GHGeochem Ltd. – en la personne de Gareth Harriman, que je remercie vivement – que nous avons pu obtenir les premiers échantillons de pétroles bruts sur lesquels nous avons tâtonné jusqu'à développer, tester et optimiser la nouvelle méthode analytique qui constituait le cœur de ces travaux de recherche. Je remercie également John Ludden pour son soutien financier tout au long de cette thèse, officialisé via un accord entre l'ENS de Lyon et le BGS, qui nous a permis non seulement de pouvoir acquérir le matériel de chimie nécessaire (béchers, acides, etc.) mais également, pour moi, de pouvoir réaliser deux voyages au Royaume-Uni dans le cadre de ce doctorat et assister à des conférences internationales.

Je remercie ensuite tous les collaborateurs qui nous ont procuré des échantillons au cours de ces années de thèse. Merci donc à Serge Fourcade, de l'Université de Rennes, pour les feldspaths potassiques. Merci à tous ceux qui nous ont fourni des échantillons de pétroles bruts : John Ludden et Gareth Harriman bien sûr pour les premiers échantillons test ainsi que bien d'autres par la suite originaires de partout dans le monde, mais également Aivo Lepland et Jorge Sánchez Borque du *Norwegian Petroleum Directorate* pour les pétroles norvégiens, Bruno Garcia de l'Institut Français du Pétrole – Énergies Nouvelles pour les pétroles parisiens, Andrew Owen et Dianne Edwards de *Geoscience Australia* pour les pétroles australiens, et enfin Olivier Donard de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux qui nous a fourni un hydrocarbure standard. Merci également à John Ludden et Tracey Gallagher de m'avoir donné accès à la banque de dépôt des déblais et carottes de forage du BGS, où j'ai pu échantillonner des schistes noirs grâce à l'aide d'Erica Greenhalgh.

Merci à Erica pour tous ses conseils, son expertise dans le domaine des systèmes pétroliers et toutes nos discussions intéressantes et joviales.

Je n'aurais pas pu avancer aussi loin et aussi vite sans l'aide de l'équipe du laboratoire de géochimie de l'ENS de Lyon. Un grand merci à Emmanuelle Albalat pour ses conseils toujours si vrais et pragmatiques, en chimie comme dans la vie, pour son implication dans mes débuts en

tant que chimiste lors des phases de développement analytique, pour son apport au protocole de chromatographie développé, et pour son sourire et dynamisme de tous les instants. Merci à Florent Arnaud-Godet parce que rien ne serait accompli sans lui : de la distillation des acides à la réparation des Q-ICP-MS en passant par la commande de matériel, chaque chimie dans ce labo lui doit beaucoup, sans compter ses petits conseils qui touchent toujours au but. Que seraient des chimies sans MC-ICP-MS bien huilé ? Merci donc à Philippe Télouk pour ses conseils et son secours sur le Nu comme sur le Neptune. Merci à Aline Lamboux et Eloïse Godfroy, pour leur aide sur le Nu mais surtout pour leur bonne humeur, notre complicité et nos longues discussions, je vous souhaite le meilleur pour l'avenir. Merci enfin à Marie-Jeanne Barrier sans qui le labo tournerait moins rond !

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué au cours de mes études à la réussite de ce parcours.

Je commencerai par les enseignants et toute ma promotion de la BJ. Merci à toute la 137e et un plus gros merci encore à mes cos, Nico, Léo, Dorian et Papi, sans qui ces années de travail n'auraient pas été une telle partie de plaisir ! J'ajouterai à la liste Allan, à qui je reste convaincue de devoir mes groupes de Pâques. Non Natacha, tu ne rentres pas dans mes cos, tu auras toujours une place à part, attends ton tour.

Je remercie également tout le personnel enseignant (et doctorant de l'époque) de l'ENS de Lyon pour ces années de formation intenses et enrichissantes. Merci plus particulièrement à Sylvain Pichat qui m'a donné le goût de la chimie du Pb et l'envie d'en faire une thèse. Je remercie bien sûr mes différents maîtres de stage qui m'ont fait découvrir les différentes facettes de la géologie tout au long de mon parcours : Yanick Ricard et Damien Loizeau, du LGL ; Hugo Delgado Granados et Robin Campion, de l'Université de Mexico ; Christoph Beier du *GeoZentrum Nordbayern*. Merci au comité des bourses Contrat Spécifique Normalien, notamment en la personne de Stéphane Labrosse, de m'avoir octroyé cette bourse de thèse. Un grand merci à Gilles Dromart pour ses leçons sur les hydrocarbures en début de doctorat. Merci enfin à Emmanuelle Lousson pour son travail impeccable de toujours.

Je remercie chaleureusement tous les doctorants qui m'ont accueillie au Thésarium il y a de cela quatre ans maintenant : Alexandra, Hélène, Jean-Alexis, Théo, Ulysse. Et bien sûr, je remercie mes cos de bureaux suivants pour leur bonne humeur, leurs blagues idiotes, les parties de fléchettes, les pauses thé, le soutien mutuel dans la flemme comme dans les coups de collier : merci à Anaïs, Auguste, Momo, Samuel, Thibaut. Bien sûr, j'ajoute aussi tous ceux qui n'étaient pas au Thésarium : Damian, Delphine, Jean, Mélie, Quentin. Merci à tous pour votre bonne humeur et bon courage pour la suite !

Merci aussi à toute l'équipe de l'association DéMesures, simple laboratoire junior à l'époque au sein duquel j'ai passé d'excellents moments en découvrant les joies de la vulgarisation scientifique et le bonheur de mettre des étoiles dans les yeux des petits et des grands.

Un merci spécial pour Fanny, je ne vais pas m'étendre, tu sais pourquoi. Sans toi, sans nos conversations faites d'écoute, de conseils et d'ondes positives, ces années n'auraient pas été les mêmes ! Je te souhaite tout le meilleur.

Cette thèse, je l'ai faite pour moi, parce que je le pouvais, parce que je le voulais. Mais tout ce que nous faisons dans la vie, même pour nous-même, n'aurait aucun sens sans les gens qui nous sont chers et pour qui nous vivons, au fond.

Mes amis, quelle humble marque d'amour qu'une simple dédicace dans un manuscrit scientifique. Merci à toi, Ariane, ma meilleure amie, d'avoir toujours été à mes côtés, depuis si

longtemps, à travers tous les changements de la vie. Merci Patricia pour ta fidélité sincère et ton soutien quotidien, même à distance. Merci ma Yin pour ta fraîcheur et ton affection de toujours qui ont été si importantes durant ces années éprouvantes. Merci Maïlys pour ton amitié, ta sincérité, nos thés partagés et nos rires aux larmes. Merci Nao pour ton optimisme, tes conseils et ta confiance en moi, il faudra que tu me dises un jour d'où tu la puises ! Merci ma co, Natacha, pour toutes nos discussions profondes suivies de délires puériles, pour tes romans qui m'ont bercée, de la prépa à aujourd'hui. Merci Faustine, ma co de cœur, pour ton sourire étincelant, nos rêves et nos longues discussions sur l'avenir autour d'un plat de cookies tout chauds ; je n'en serais certainement pas là de ma vie et de ma conscience de moi-même sans tout cela (cookies compris, cela va de soi !). Merci à vous, Sandrine, Damien, Lise et Jean-Louis pour tous ces week-ends crêpes/tarot si agréables et toutes nos conversations autour d'un bon thé ou d'un bon vin. Merci aussi à Alice, Anne-Clémence, Marion et Nina, nos entrevues brèves mais où tout peut être dit me sont si chères. Merci enfin à Anaïs de m'avoir trouvée et d'avoir éclairé de sa bonne humeur et de sa détermination mes années de thèse ; merci pour nos innombrables soirées Disney/thé, pour ton soutien et ton amitié.

Au comble de l'évidence, je remercie mes parents. Pour m'avoir offert des études fantastiques et une vie confortable, bien sûr. Mais surtout, pour la vision que vous m'avez transmise d'un monde rempli de possibilités, dans lequel le travail et la détermination façonnent le chemin d'une réussite qui nous est propre, sans jamais oublier l'intelligence humaine. Grâce à vous, je sais lire et compter, mais tellement plus. Je sais aimer et je sais que la réussite de chacun prend racine là l'on trouve son bonheur et celui des gens qui comptent pour nous. Merci donc pour votre amour dans lequel s'ancre votre inébranlable soutien, votre confiance, vos encouragements, même dans des décisions qui vous font peur. Et merci de lire ces lignes et de penser que c'est "normal". C'est là que vous êtes incroyables.

Nous savons par qui je vais terminer. Merci Guillaume. Mon amour, mon amant, mon ami. Je ne sais même pas si je peux dire que je n'aurais pas réussi cette thèse sans toi parce que, depuis le temps, que suis-je sûre d'avoir accompli sans toi ? Ta présence et ton soutien m'accompagnent partout où la vie m'emporte. Quelle hâte de découvrir ce qu'elle nous réserve ! Et comme vient de l'écrire très justement Artemis de ses petites pattes de velours, *oiiiiiiicxxxxxxxxsç c !iiiiiè§§§§§§...*

Résumé

Le Pb est omniprésent dans les échantillons terrestres et sa relation avec ses ascendants radioactifs, l'U et le Th, en fait un marqueur de choix des processus géodynamiques.

L'équipe lyonnaise de Janne Blichert-Toft et Francis Albarède a démontré, à travers une vaste compilation de données bibliographiques accompagnée de la production de nouvelles mesures, une correspondance entre la répartition des valeurs de composition isotopique du Pb dans la croûte continentale et la localisation de figures tectoniques majeures sur plusieurs continents (Bouchet et al., 2014 ; Blichert-Toft et al., 2016 ; Delile et al., 2014). L'existence de ces "provinces géochimiques" démontre l'intérêt des isotopes du Pb comme outil pour mieux comprendre comment l'histoire tectonique d'une région façonne la géochimie de ses continents. Un premier volet de ces travaux de thèse visait à compléter la base de données existante des compositions isotopiques du Pb dans la croûte continentale européenne, grâce à l'analyse de 104 échantillons de feldspaths potassiques issus de granites principalement originaires de Catalogne, de Corse, de Galice et de Kabylie, jusqu'ici restées en blanc sur les cartes précédemment établies. Les cartes ainsi obtenues, illustrant la répartition à travers l'Europe et le bassin méditerranéen des valeurs des "paramètres géochimiques" définis par Albarède et al. (2012), exprimant à partir des rapports isotopiques du Pb mesurés l'âge modèle de la roche et les fractionnements entre l'U, le Th et le Pb enregistrés en son sein, confirment le potentiel des isotopes du Pb comme traceurs robustes de l'héritage tectonique d'une région.

Mais le cœur de cette thèse a été d'appliquer cet outil reliant chimie et histoire géodynamique que sont les isotopes du Pb à un type d'échantillon géologique pour lequel des analyses de haute précision de la compositions isotopique en Pb n'avaient jamais été entreprises jusqu'à maintenant : les pétroles bruts. Pour cela, il a fallu développer une méthode analytique novatrice permettant d'extraire le Pb de quelques millilitres de pétrole brut vers une solution aqueuse adaptée aux protocoles habituels de purification indispensables à des analyses isotopiques du Pb à haute précision par MC-ICP-MS (Fetter et al., 2019). Cette méthode a ensuite été appliquée à un total de 211 échantillons de pétrole brut issus de partout dans le monde. Des échantillons de roches mères d'hydrocarbures (schistes noirs) ont également été analysés afin de compléter les premières interprétations des résultats. Ce jeu de données unique met en évidence que le Pb contenu dans les pétroles bruts résultait du mélange d'au moins trois composantes d'âges modèles distincts : le pôle le plus radiogénique a été identifié comme associé aux roches mères des pétroles, tandis que les deux autres, d'âges modèles paléozoïque et protérozoïque, suggèrent des interactions conséquentes entre le pétrole et les roches encaissantes et sous-jacentes. Un nouveau modèle de migration du pétrole depuis sa roche mère a donc été proposé (Fetter et al., soumis), prenant en compte la forte implication des eaux circulant en profondeur dans les bassins sédimentaires en faisant intervenir un phénomène grandement négligé jusqu'à maintenant : la solubilité mutuelle de l'eau et du pétrole à haute température.

La mise en évidence d'une dynamique complexe du Pb dans les pétroles bruts invalide une utilisation de ces derniers comme alternative aux feldspaths potassiques pour obtenir des données isotopiques en Pb fiables sur la croûte continentale européenne située sous les bassins sédimentaires. Cependant, elle ouvre de nouvelles portes quant à l'utilisation jusqu'ici inexplorée des isotopes du Pb comme traceurs de phénomènes de pollution associés à une prospection pétrolière peu responsable.

Abstract

Lead is ubiquitous in terrestrial samples and its relationship to its radioactive ascendants, U and Th, makes it a prime tracer of geodynamic processes.

The team of Janne Blichert-Toft and Francis Albarède, based in Lyon (France), has demonstrated on several continents, through large compilations of literature data supplemented by new measurements, a correspondence between the distribution of Pb isotopic compositions in the continental crust and major tectonic features (Bouchet et al., 2014 ; Blichert-Toft et al., 2016 ; Delile et al., 2014). The existence of these "geochemical provinces" has firmly established the potential of Pb isotopes as a tool for understanding how the tectonic history of a given region shaped its geochemistry. A first aspect of this PhD aimed at complementing the existing database of Pb isotopic compositions of the European continental crust through the analysis of 104 K-feldspar samples separated from granites originating mainly from Catalonia, Corsica, Galicia, and Kabylie, up until this PhD blank areas on the compiled map. The resulting updated maps showing the distribution throughout Europe and the circum-Mediterranean area of the "geochemical parameters" defined by Albarède et al. (2012), which derive a model age and fractionations between U, Th, and Pb from measured Pb isotopic ratios, confirm the potential of Pb isotopes as powerful tracers of the tectonic heritage of a given region.

The core of this PhD, however, was to apply this tool connecting chemistry and geodynamic history to a type of geological sample so far never analyzed for high-precision Pb isotopic compositions: crude oil. To achieve this goal, a novel analytical method was developed which allows the extraction of Pb from a few milliliters of crude oil into an aqueous solution suitable for the standard Pb purification protocol essential for high-precision Pb isotope analysis by MC-ICP-MS (Fetter et al., 2019). This method was then applied to a total of 211 crude oil samples from around the world. Hydrocarbon source rocks (black shales) also were analyzed. This unique data set reveals that Pb in crude oil results from the mixing of at least three endmembers of distinct model ages: the more radiogenic endmember is identified as the oil source rocks, while the other two components, of Paleozoic and Proterozoic ages, suggest considerable interactions between crude oil and the surrounding and underlying rocks. A new model was hence proposed for oil migration (Fetter et al., submitted), taking into account the key role of deep-seated waters circulating through the sedimentary basin by calling on a long-neglected phenomenon: mutual solubility of water and oil at high temperatures.

Bringing to light the complex dynamics of Pb in crude oil invalidates the use of crude oil as an alternative to K-feldspars to obtain the Pb isotopic signature of the continental crust underlying sedimentary basins. However, it opens up new promising avenues for the yet unexplored use of Pb isotopes as tracers of irresponsible oil prospection related pollution.

Table des matières

1 Introduction **1**

I Méthodes analytiques **5**

2 La chimie du Pb : exemple connu des feldspaths potassiques **7**
2.1 Description des échantillons 8
2.2 Traitements des échantillons 8
2.2.1 Traitement des échantillons de granite 8
2.2.2 Dissolution des feldspaths potassiques 10
2.2.3 Chromatographie par échange d'anions 12
2.3 Analyses par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif 14
2.3.1 Principe de l'ICP-MS 14
2.3.2 Analyses élémentaires sur ICP-MS à quadripôle 15
2.3.3 Analyses isotopiques sur ICP-MS à multi-collecteur 17
2.4 Précision et justesse 18

3 Analyse des isotopes du Pb et du Zn dans les pétroles bruts **21**
3.1 Description des échantillons 22
3.2 Article : Extraction du Pb et du Zn d'un pétrole brut pour des analyses isotopiques de haute précision par MC-ICP-MS 23
3.3 Élution du Pb et du Zn sur une même colonne de chromatographie 35

4 Analyse du Pb et du Zn dans des schistes noirs **37**
4.1 Description des échantillons 38
4.2 Traitements des échantillons 39
4.3 Précision et justesse 39

II Le plomb, un outil géologique aux usages multiples **41**

5 Le plomb, un traceur de l'histoire géodynamique d'une région **43**
5.1 Les isotopes du Pb et leurs paramètres géochimiques 44
5.2 Les isotopes du Pb et la croûte continentale européenne 51

6 Le plomb, un traceur de l'histoire des systèmes pétroliers **57**
6.1 Article : Les isotopes du Pb dans les pétroles bruts nous informent sur leurs origines au sein de systèmes de fluides crustaux profonds 58
6.2 Les isotopes du Pb comme traceurs à l'échelle locale 91

III Conclusions générales **95**

Annexes **I**

A Échantillons de feldspaths potassiques **III**

B Échantillons de pétrole brut **XV**

C Échantillons de schiste noir **XLV**

Bibliographie **XLVII**

Chapitre 1

Introduction

Le triple système radiochronologique des isotopes du Pb est un puissant instrument utilisé en géologie depuis plus d'un demi-siècle. Certaines études pionnières telles que celle de Patterson (1956) ont façonné la science moderne dans bien des domaines, de notre compréhension de l'univers à l'histoire géodynamique de la Terre, et cet outil robuste et complexe offre toujours plus d'applications à l'heure d'une recherche scientifique de plus en plus multi-disciplinaire.

Le Pb comporte quatre isotopes dont un isotope stable – ^{204}Pb – et trois isotopes radiogéniques – ^{206}Pb, ^{207}Pb, et ^{208}Pb – issus respectivement de la désintégration radioactive des isotopes ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th. Cette configuration très particulière confère au système isotopique du Pb une grande robustesse. L'existence de plusieurs isotopes rend possible l'analyse de rapports isotopiques et la présence d'un unique isotope stable permet aux rapports le prenant pour dénominateur d'exprimer de façon indépendante l'accumulation progressive de chaque isotope radiogénique. Le couplage des trois paires d'isotopes pères et fils engendre des systèmes à trois équations permettant de déterminer précisément des paramètres inconnus, la première application en étant la datation d'échantillons géologiques. Les exemples d'utilisation de cette technique sont nombreux et certains constituent des pierres angulaires de notre compréhension de l'univers, comme par exemple la détermination par Connelly et al. (2012) de l'âge du Système Solaire.

L'opposition perpétuelle entre l'accumulation radiogénique de 3 des isotopes du Pb et l'homogénéisation isotopique associée aux grands événements tectoniques, tels que les orogenèses et les épisodes de fusion partielle, fait du système isotopique du Pb un instrument particulièrement adapté au traçage de processus géodynamiques. Son triple système d'équations de décroissance radioactive permet de contraindre les fractionnements entre l'U, le Th et le Pb enregistrés par la roche, indépendamment des abondances absolues de chaque isotope et ainsi tracer des phénomènes de différenciation crustale, d'orogenèse ou de remaniements tectoniques. Des études pionnières dans l'application des isotopes du Pb à des problématiques d'ordre tectonique ont développé le concept de *Plumbotectonics* (Zartman & Doe, 1981 ; Zartman & Haines, 1988) qui visait à modéliser les flux de Pb, U et Th entre les différents réservoirs terrestres majeurs en fonction de divers facteurs variables tels que la contribution de chaque réservoir, la fréquence des orogenèses, le taux de fusion, les divers coefficients de distribution, l'érosion, le recyclage des orogènes précédents, etc. Le couplage entre la géochimie du Pb au sein de la croûte continentale d'une région et l'héritage tectonique qu'elle renferme offre ainsi un fort potentiel pour retracer l'histoire de cette région (Ayuso & Bevier, 1991).

Ce concept a connu un renouveau avec l'avènement des spectromètres de masse à plasma à couplage inductif à multi-collecteurs (MC-ICP-MS) qui ont déclenché un saut dans la précision et la justesse des analyses isotopiques, notamment pour le Pb (Albarède et al., 2004 ; White et al., 2000). Des études récentes ont mis en évidence l'existence au sein de la croûte continentale, de provinces géographiques regroupant des valeurs isotopiques du Pb cohérentes, dénommées "provinces géochimiques" (Bouchet et al., 2014 ; Delile et al., 2014), associées avec des figures tectoniques connues. Afin de mieux appréhender les isotopes du Pb comme un outil de traçage de processus géodynamiques, ces études exploitent des "paramètres géochimiques" développés par Albarède et al. (2012) et calculés à partir des rapports isotopiques du Pb mesurés : $Tmod$ correspond à l'âge modèle des roches, $\mu = {}^{238}\mathrm{U}/{}^{204}\mathrm{Pb}$ exprime le fractionnement U/Pb lors d'un processus géodynamique, et $\kappa = {}^{232}\mathrm{Th}/{}^{238}\mathrm{U}$ représente le fractionnement des éléments Th et U lors de ces processus. Face au potentiel à peine exploité des isotopes du Pb comme traceurs de l'histoire géodynamique d'une région, l'équipe lyonnaise de Janne Blichert-Toft et Francis Albarède a entrepris une compilation globale de toutes les données bibliographiques publiées de compositions isotopiques du Pb dans des minéraux de la croûte continentale européenne, suivie de la production de ces données partout où elles se trouvaient manquer, dans un projet à long

terme visant à modéliser comment la tectonique des plaques façonne la géochimie des continents (Blichert-Toft et al., 2016).

Le premier axe de ces travaux de thèse s'inscrit dans cette vaste entreprise. L'analyse d'un total de 104 échantillons de feldspaths potassiques séparés de granites échantillonnés à travers l'Europe a permis de compléter le maillage de données, principalement en Catalogne, en Corse, en Galice et en Kabylie.

Cependant, la croûte continentale restant inaccessible sous les bassins sédimentaires, une alternative a été envisagée afin d'obtenir des données isotopiques en Pb dans ces régions : utiliser des échantillons géologiques insolites mais plus accessibles – les pétroles bruts – comme fenêtre vers la composition isotopique du Pb de la croûte continentale sous-jacente, en se basant sur le postulat que, le Pb étant toxique à la vie, tout Pb détecté aujourd'hui dans des pétroles devrait y avoir été introduit suite à sa formation, par échange avec les roches encaissantes et sous-jacentes, plutôt que d'être inhérent au matériel biologique fossile à l'origine de la génération d'hydrocarbures.

Les pétroles bruts sont des hydrocarbures naturels produits au sein de roches dites "mères" riches en matière organique, lorsque le taux d'enfouissement et les conditions géothermiques leur permettent d'atteindre une fenêtre de pression et température propice (Hunt, 1984). De nombreux métaux peuvent y être présents à l'état de traces, soit sous forme de sels inorganiques associés à des phases aqueuses en émulsion avec le pétrole, soit complexés à des molécules organiques (Speight, 2001). Dû aux problématiques de santé publique soulevées par la toxicité des additifs au Pb utilisés dans l'essence automobile au cours de la deuxième moitié du XXe siècle (Korn et al., 2006, 2007), beaucoup d'études se sont centrées sur le développement de méthodes analytiques permettant de mesurer l'abondance en Pb dans le pétrole. Cependant, très peu de travaux ont tenté de déterminer leur composition isotopique en Pb (Dreyfus et al., 2007 ; Lord, 1994) et aucune n'a pu bénéficier de la précision atteinte par MC-ICP-MS. En effet, la nature organique des pétroles bruts représente un défi de taille quant il en vient à effectuer des mesures isotopiques de haute précision, les analyses par MC-ICP-MS exigeant l'introduction d'un échantillon de Pb hautement purifié et repris en solution aqueuse.

Le deuxième et principal axe de ces travaux de thèse est donc centré autour de la constitution de la première base de données de composition isotopique du Pb dans des pétroles bruts, avec l'appui de l'Institut d'Études Géologiques Britannique (*British Geological Survey*). Dans un premier temps, une phase de développement analytique a permis d'élaborer et optimiser un protocole novateur permettant d'extraire le Pb d'un petit échantillon (quelques millilitres) de pétrole vers une solution aqueuse adaptée aux procédures habituelles de purification du Pb et d'analyse à haute précision par MC-ICP-MS, ayant fait l'objet d'une publication (Fetter et al., 2019). Le Zn se comportant de façon très similaire au Pb lors de l'extraction, le protocole publié constitue une méthode complète pour l'extraction, la purification et l'analyse à haute précision du Pb et du Zn dans les pétroles bruts. Dans un second temps, cette méthode, testée et optimisée, a été appliquée à un total de 211 échantillons de pétroles bruts originaires des mers du Nord, d'Irlande et de Barents, des Bassins parisien et pannonien, de Lybie, du Kazakhstan et enfin d'Australie, fournis par divers organismes partenaires à travers le monde. L'application, pour la première fois, aux pétroles bruts des principes de traçage par la géochimie isotopique du Pb de phénomènes d'ordre géodynamique a ouvert de nouvelles portes d'interprétations sur la dynamique des systèmes pétroliers.

De potentielles roches mères d'hydrocarbures, nommées schistes noirs, ont également été échantillonnées sur des débris et carottes de forage et analysées pour leur composition isotopique en Pb, afin de compléter les interprétations préliminaires tirées des résultats des pétroles bruts.

Ce manuscrit de thèse est organisé selon trois grandes parties.

La partie I regroupe les méthodes analytiques employées. À travers la description des traitements appliqués aux échantillons de feldspaths potassiques analysés, le chapitre 2 détaille les procédures de broyage, d'attaque à l'acide et de purification par chromatographie par échange d'anions, ainsi que les principes de la spectrométrie de masse ICP, afin de poser toutes les bases sur lesquelles se construit le protocole analytique d'extraction et d'analyse à haute précision du Pb dans les pétroles bruts présenté dans le chapitre 3. Le chapitre 4 expose la méthode analytique utilisée sur les échantillons de schiste noir, qui reprend en grande partie celle décrite dans chapitre 2.

La partie II explore les résultats obtenus et les diverses applications des isotopes du Pb comme traceurs de phénomènes géologiques. Le chapitre 5 se concentre sur leur intérêt en tant que traceurs de phénomènes tectoniques : il expose l'état actuel de la couverture de la croûte continentale européenne en compositions isotopiques du Pb suite à la contribution apportée par ces travaux de thèse et détaille le calcul et l'utilisation des paramètres géochimiques établis par Albarède et al. (2012). Le chapitre 6 discute le potentiel des isotopes du Pb comme traceurs de la dynamique des systèmes pétroliers. La compilation de tendances cohérentes communes à une multitude de systèmes à travers le monde a abouti à l'élaboration d'un modèle global de migration des pétroles, présenté sous la forme d'un article soumis pour publication.

La partie III constitue une synthèse des principaux résultats de ces travaux de thèse et discute des horizons qu'ouvrent, d'une part, la mise au point de cette méthode d'analyse du Pb dans les pétroles bruts et, d'autre part, les découvertes faites quant à la dynamique des systèmes fluides associés à la migration du pétrole brut, notamment sous une perspective environnementale.

Première partie

Méthodes analytiques

Chapitre 2

La chimie du Pb : exemple connu des feldspaths potassiques

Sommaire

2.1 Description des échantillons **8**
2.2 Traitements des échantillons **8**
2.2.1 Traitement des échantillons de granite 8
2.2.2 Dissolution des feldspaths potassiques 10
2.2.3 Chromatographie par échange d'anions 12
2.3 Analyses par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif **14**
2.3.1 Principe de l'ICP-MS 14
2.3.2 Analyses élémentaires sur ICP-MS à quadripôle 15
2.3.3 Analyses isotopiques sur ICP-MS à multi-collecteur 17
2.4 Précision et justesse **18**

Un premier volet de ces travaux de thèse visait à compléter la base de données des mesures isotopiques du Pb dans la croûte continentale européenne. Ce chapitre détaille la méthode analytique appliquée aux 104 échantillons de granite et de feldspaths potassiques traités. Les échantillons de granite sont broyés et les feldspaths potassiques isolés, avant d'être lixiviés puis dissouts par une attaque à l'acide. Le Pb est élué par chromatographie par échange d'anions. Les analyses élémentaires en Pb, U et Th ainsi que les mesures des rapports isotopiques du Pb sont réalisées par spectrométrie de masse, respectivement sur un Q-ICP-MS et un MC-ICP-MS. À travers la présentation détaillée du protocole appliqué à ces échantillons géologiques familiers, ce chapitre offre un aperçu de la chimie traditionnelle de séparation du Pb et des concepts de chromatographie par échange d'anions et de spectrométrie de masse ICP, sur lesquels se basent les travaux de développement analytique novateurs présentés dans le chapitre suivant.

A first facet of this PhD work aimed at completing the database for Pb isotopic measurements in the European continental crust. This chapter reports the analytical method applied to the 104 granite and K-feldspar samples processed. The granites were ground and the K-feldspars were isolated before being leached and dissolved by acid attack. The Pb was eluted by anion-exchange chromatography. Elemental analyses for Pb, U, and Th as well as measurements of Pb isotopic ratios were carried out by mass spectrometry, on a Q-ICP-MS and an MC-ICP-MS, respectively. Through the detailed presentation of the protocol applied to these familiar geological samples, this chapter offers an overview of traditional Pb separation chemistry and of the concepts of anion-exchange chromatography and ICP mass spectrometry, on which the novel analytical development exposed in the following chapter is based.

2.1 Description des échantillons

Quand l'intérêt se porte sur les isotopes du Pb comme outil géochronologique pour étudier des affleurements granitiques, seul le Pb contenu dans les feldspaths potassiques est susceptible d'apporter une information fiable. En effet, les quantités non négligeables d'U et de Th contenues dans les autres minéraux de la roche (biotites, feldspaths plagioclases) ou dans des inclusions prisonnières de ces minéraux pourraient fausser les calculs d'âge modèle et autres paramètres géochimiques basés sur les rapports isotopiques du Pb mesurés. Ce risque pouvant cependant persister dû au fait que la plupart des techniques de séparation des minéraux omettent de se débarrasser des grains de quartz présents dans la roche, des analyses de la concentration en U, Th et Pb dans les échantillons sont effectuées de façon routinière afin de corriger les rapports isotopiques du Pb mesurés de l'excès de Pb radiogénique induit par la désintégration radioactive de l'U et du Th (les calculs exacts sont détaillés dans la section 5.1).

Parmi les 104 échantillons reçus au cours de cette thèse, principalement grâce au Professeur Serge Fourcade de l'Université de Rennes, certains se présentaient sous forme de morceaux de granite brut tels qu'échantillonnés à l'affleurement, de graviers déjà concassés, ou de poudre déjà pilée, tamisée ou pas, aux minéraux triés ou pas. En fonction de l'état de broyage et de triage des échantillons, différentes méthodes peuvent être employées pour obtenir une poudre pure de feldspaths potassiques de granulométrie homogène. Les grains subissent ensuite un nettoyage de surface (lixiviation) avant d'être dissouts par une attaque à l'acide. Une partie aliquote de 5% est prélevée pour des analyses élémentaires tandis que les 95% restants passent à travers une colonne de chromatographie par échange d'anions afin de récupérer le Pb seul dans le but de réaliser des analyses isotopiques de haute précision. Au cours de ces travaux de thèse, plusieurs techniques de lixiviation et d'attaque ont également été employées. La figure 2.1 retrace ces différentes étapes et les différentes options combinées lors de ces travaux sous la forme d'un diagramme fonctionnel. Le tableau A.1 quant à lui répertorie en détail la nature, la localisation et les traitements subis par chaque échantillon analysé lors de cette thèse.

2.2 Traitements des échantillons

2.2.1 Traitement des échantillons de granite

Broyage

Les échantillons reçus sous forme de morceaux de granite brut sont d'abord concassés en gravier au mortier d'Abich. Les échantillons reçus à l'état de gravier ainsi que les échantillons de granite brut concassés sont ensuite égrugés dans un mortier en agate, puis passés à travers un tamis de 200 µm. Les échantillons fournis directement à l'état granite pilé ne subissent que cette dernière étape de tamisage. La poudre obtenue est rincée à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à ce que tous les grains assez fins pour rester en suspension dans l'eau soient évacués, suite à quoi un dernier rinçage à l'acétone est effectué afin d'accélérer la mise à sec.

De cette poudre homogène de granite, seuls les feldspaths potassiques doivent être analysés. Plusieurs méthodes permettent d'isoler les minéraux cible.

Séparation des minéraux

Certains échantillons nous ont d'office été fournis après séparation des minéraux dans un séparateur magnétique isodynamique Frantz : la poudre de granite dégringole le long d'une pente aimantée et soumise à un champs magnétique ; les minéraux sont déviés en fonction de leur

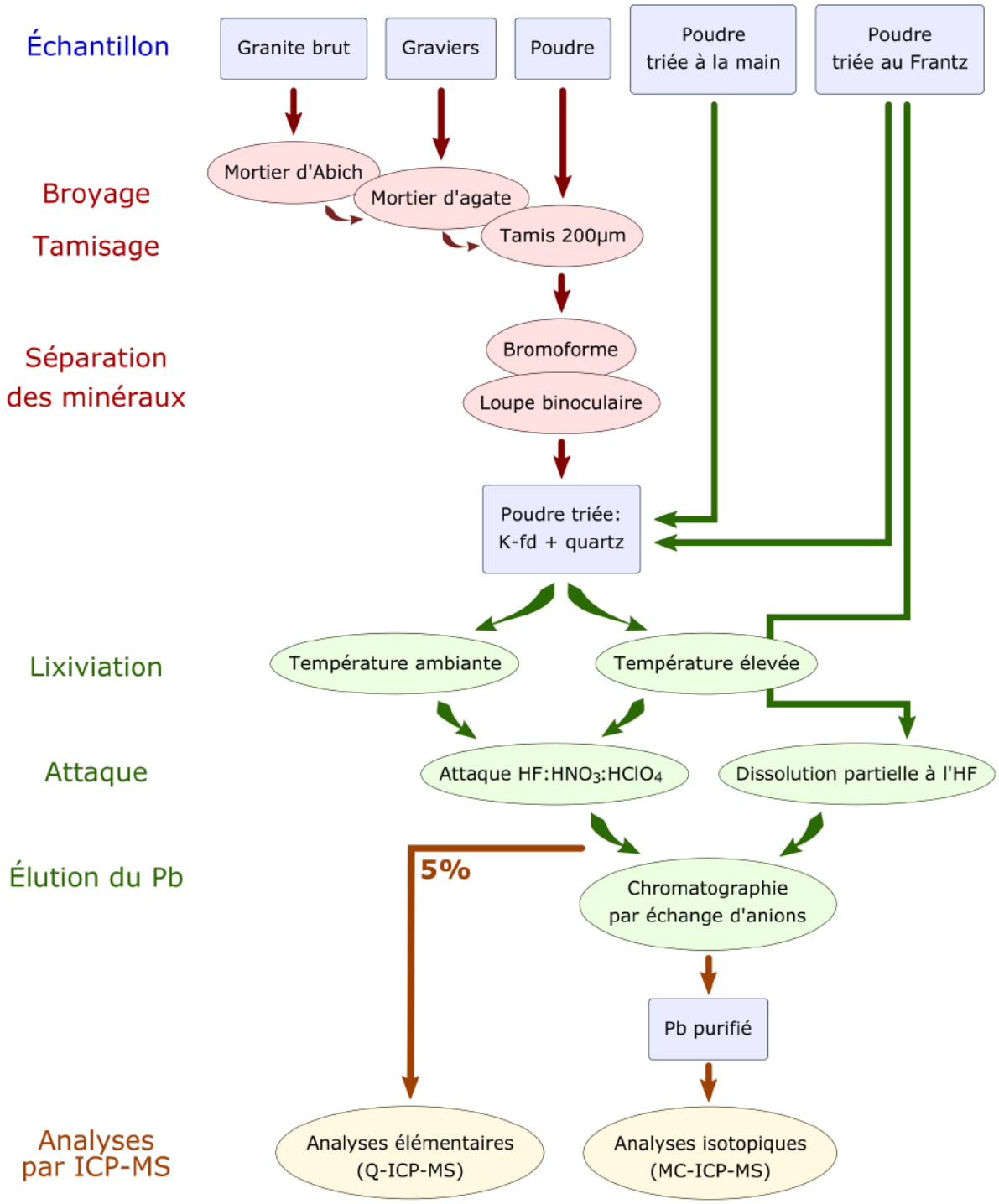

Fig. 2.1 – Diagramme présentant les divers protocoles appliqués aux échantillons de granite étudiés, en fonction de l'état dans lequel ils ont été fournis (en bleu). Les échantillons sont d'abord broyés, tamisés en une poudre homogène puis triés pour ne conserver que les feldspaths potassiques et les quartz, comme présenté dans la section 2.2.1 (en rouge). Les grains de feldspaths potassiques sont ensuite traités en salle blanche (en vert) : ils sont dans un premier temps lixiviés avant d'être dissouts par une attaque à l'acide, comme détaillé dans la section 2.2.2 ; le Pb est subséquemment élué sur une colonne de chromatographie par échange d'anions comme expliqué dans la section 2.2.3. Une partie aliquote de 5% est prélevée juste avant l'étape de chromatographie pour des analyses élémentaires par Q-ICP-MS, tandis que le Pb extrait des 95% restants sert à des analyses isotopiques par MC-ICP-MS, toutes décrites dans la section 2.3.

susceptibilité magnétique, de l'ampérage appliqué et du degré d'inclinaison de la pente, ce qui permet de récupérer d'un côté les biotites (portion magnétique) et de l'autre les feldspaths et les quartz (portion non magnétique).

Cependant cette technique n'est pas infaillible et pour les échantillons reçus sous forme de morceaux, graviers ou poudre de granites, une méthode plus fine a été employée.

Dans un premier temps, la majorité des biotites est éliminée par une séparation dite en liqueurs denses. La poudre de granite d'un échantillon, obtenue par broyage, est versée en petites quantités dans un tube à centrifuger de 2 mL que l'on remplit ensuite d'environ 1.5 mL de bromoforme ($CHBr_3$), un solvant organique incolore et transparent. Après centrifugation, les minéraux légers (feldspaths et quartz) flottent à la surface du liquide, tandis que les minéraux ferromagnésiens, plus lourds, comme les biotites, coulent au fond du tube. Il est alors possible de récupérer la fraction flottante dans un bécher à part pour la rincer à l'acétone à plusieurs reprises, afin d'éliminer toute trace de bromoforme.

Une fois la portion riche en minéraux légers isolée, les biotites restantes sont ôtées à la main en examinant les cristaux de l'échantillon à la loupe binoculaire. Pour un meilleur résultat, chaque échantillon passe deux fois par cette étape. Cette tâche minutieuse demande patience et attention. Au total, 23 échantillons ont subi ce traitement durant ces travaux de thèse, à raison d'environ une demi-journée nécessaire pour isoler ∼100 mg d'échantillon épuré.

L'échantillon pulvérisé et épuré est transféré dans un pilulier et prêt à être attaqué en salle blanche.

Une dernière solution consiste en une dissolution partielle de l'échantillon de granite moulu permettant d'isoler chimiquement les minéraux d'intérêt. Cette méthode, mise au point par Janne Blichet-Toft et décrite dans la deuxième partie de la section 2.2.2 a été employée préférentiellement vers la fin de ces travaux sur les feldspaths, dû à son efficacité et sa rapidité comparée à la méthode précédente. Une séparation préalable du gros des biotites sur un séparateur magnétique est évidemment préférable pour un fonctionnement optimal de cette technique. Dans le cadre de cette thèse, tous les échantillons traités avec cette méthode de dissolution partielle avaient été reçus à l'état de poudres séparées sur un Frantz.

2.2.2 Dissolution des feldspaths potassiques

Manipulations en salle blanche

Toutes les manipulations chimiques présentées ci-après ont été réalisées dans la salle blanche du Laboratoire de Géologie de l'ENS de Lyon, sous un flux laminaire pour minimiser les risques de contamination. Toutes les étapes d'évaporation nécessitent l'emploi d'une hotte d'aspiration, à des fins de sécurité.

Toutes les procédures de dilution et de lavage ont été réalisées avec de l'eau distillée (Milli-Q Academic System, Millipore) d'une résistivité de 18.2 MΩ cm. Tous les acides utilisés sont distillés dans le laboratoire de l'ENS de Lyon, à l'exception de l'acide bromhydrique (HBr), acquis auprès des laboratoires SEASTAR CHEMICALS (Sidney, Colombie-Britannique, Canada). Tout le matériel en polypropylène est lavé en reposant à froid pendant 48 h minimum dans un bain d'acide chlorhydrique distillé dilué à 20%. Les béchers en téflon sont lavés à chaud selon un protocole complet et rigoureux de plus de deux semaines assurant un contact prolongé avec chaque acide et combinaison d'acides que les béchers pourraient rencontrer lors des chimies.

Pour chacun des 104 granites traités au cours de cette thèse, environ 100-250 mg d'échantillon égrugé et trié sont pesés dans un bécher en PFA Savillex propre. Pour les échantillons fournis en quantités inférieures à 100 mg, l'intégralité est pesée.

Lixiviation préalable

Tous les échantillons passent en premier lieu par une étape de lixiviation (plus connue sous son terme équivalent anglais *leaching*) permettant d'éliminer toute contamination en U, Th et Pb potentiellement présente à la surface des grains. Lors de cette thèse, deux protocoles de lixiviation ont été appliqués.

La majorité des échantillons ont été traités en utilisant un protocole de lixiviation à haute température très couramment utilisé lors de l'attaque de silicates en laboratoire.

Dans chaque bécher sont ajoutés 3 mL d'acide chlorhydrique distillé dilué et titré à une molarité de 6 M (noté ci-après HCl 6 M). Les béchers sont fermés et placés alternativement 30 min sur une plaque chauffante à ∼130 °C, 10 min dans un bain à ultrasons, 10 min sur plaque chauffante, 5 min dans un bain à ultrasons, et 5 min sur plaque chauffante. L'acide est par la suite pipeté hors de chaque bécher et jeté. Les échantillons solides restants sont rincés à plusieurs reprises (deux à trois fois) à l'eau distillée, chaque fois l'eau étant ajoutée abondamment avant d'être pipetée et jetée à l'instar de l'acide.

Cependant, sur les 17 premiers échantillons analysés lors de ces travaux, un protocole plus doux, basé sur une attaque à température ambiante avec des acides moins concentrés, a été testé.

Dans chaque bécher sont ajoutés 3 mL de HCl 2.5 M titré. Après 30 min dans un bain à ultrasons, l'acide est pipeté hors des béchers et les échantillons solides restants sont rincés à l'eau distillée. Une fois l'eau pipetée et jetée, 3 mL d'acide bromhydrique (HBr) double-distillé et dilué à une molarité de 1 M sont ajoutés et les béchers sont replacés dans le bain à l'ultrason pendant 20 min. L'HBr est ensuite pipeté et jeté, et les échantillons rincés à l'eau distillée deux fois de suite, chaque fois l'eau étant ajoutée abondamment avant d'être pipetée et jetée à l'instar de l'acide.

Les échantillons lixiviés et rincés sont enfin placés, béchers ouverts, sur une plaque chauffante à ∼110-130 °C jusqu'à évaporation totale de l'eau restante. Chaque échantillon sec consiste alors en des grains de feldspaths potassiques et de quartz sans aucune contamination de surface, prêts à être dissouts afin d'extraire le Pb des feldspaths.

Attaque classique

Pour la majorité des échantillons, un protocole d'attaque à l'acide habituellement employé pour la dissolution des silicates a été suivi.

Dans chaque bécher, sont ajoutés, dans cet ordre, entre 20 et 30 gouttes d'acide perchlorique ($HClO_4$) distillé concentré, deux fois plus d'acide nitrique (HNO_3) distillé concentré, et six fois plus d'acide fluorhydrique (HF) double-distillé concentré ; le volume initial d'$HClO_4$ est relativement arbitraire, tant qu'un rapport de 3 : 1 : 0.5 dans les quantités de HF : HNO_3 : $HClO_4$ est respecté. On laisse ensuite les acides faire effet en plaçant les béchers fermés sur une plaque chauffante à ∼130 °C entre 24 et 48 h. Une fois les échantillons complètement dissouts, les béchers sont ouverts sur la plaque chauffante, toujours à ∼130 °C afin de faire évaporer l'HF et l'HNO_3. Puis la température est haussée au-dessus de ∼210 °C afin de permettre à l'$HClO_4$ de s'évaporer

à son tour. Cet acide est difficile à éliminer totalement et cette étape peut être facilitée par l'ajout régulier d'eau distillée avec laquelle on récupère les gouttelettes d'$HClO_4$ qui se condensent sur les parois internes de chaque bécher.

Dissolution partielle

Une autre méthode, mentionnée en fin de section 2.2.1, consiste en une dissolution partielle de l'échantillon à température ambiante visant uniquement les feldspaths potassiques. Ainsi, tout risque de dissolution d'inclusions aux rapports U/Pb et/ou Th/Pb élevés, même au sein des quartz, est écarté.

Les échantillons lixiviés et rincés (mais pas nécessairement séchés) sont repris dans 4 mL d'HF double-distillé dilué à 30% dans de l'eau distillée. Les béchers sont placés fermés dans un bain à l'ultrason à froid pendant 10 min puis les échantillons sont transférés dans un tube à centrifuger de 5 mL et centrifugés ∼5 min ; la centrifugeuse du laboratoire de l'ENS de Lyon permet une centrifugation au plus à 5630 rpm (acronyme anglais de *revolutions per minute*, "tours par minute"). Le surnageant, contenant les feldspaths potassiques dissouts, est alors versé ou pipeté dans le bécher d'origine tandis que le culot solide, constitué des autres minéraux, peut être jeté. Les béchers sont alors placés pour la nuit sur une plaque chauffante à ∼110 °C jusqu'à évaporation totale.

Dernière attaque et prélèvement d'une partie aliquote

Une fois les échantillons lixiviés et attaqués par l'une des méthodes exposées ci-dessus, 3 mL de HCl 6 M distillé titré sont ajoutés et les béchers sont laissés, fermés sur une plaque chauffante à ∼130 °C pendant quelques heures. Une partie aliquote de 5% (150 µL) est ensuite prélevée à la pipette Eppendorf et transférée dans un bécher propre plus petit. Toutes les portions sont évaporées à ∼110 °C : les parties aliquotes de 5% permettent de réaliser des analyses élémentaires, tandis que les 95% restants sont destinés aux analyses isotopiques de Pb de haute précision, après purification du Pb sur une colonne de chromatographie. Cette dernière étape de dissolution dans l'HCl est par ailleurs profitable à la suite de la chimie puisqu'il a été constaté qu'un passage des échantillons sous forme chlorure incrémente l'efficacité du protocole de chromatographie présenté ci-après.

2.2.3 Chromatographie par échange d'anions

La chromatographie par échange d'ions repose sur les différences d'affinité qu'un ion (en l'occurrence un anion) d'intérêt a avec la résine contenue dans la colonne et l'acide percolant à travers. L'élution d'une fraction de Pb pure par chromatographie par échange d'anions est un protocole classique, effectué sur des colonnes en polypropylène de 500 µL surmontées d'un réservoir de ∼3 mL et remplies d'une résine AG1-X8 d'un maillage de 100-200 mesh retenue par un fritté en polyéthylène placé à la base de la colonne [1]. Cette résine étant jetée à la fin de chaque chimie, les colonnes sont réutilisables et doivent baigner au moins 48 h dans un bain de HCl 6 M distillé entre deux usages.

Le tableau 2.1 détaille le protocole suivi lors de l'élution du Pb à partir des échantillons de feldspaths potassiques dissouts.

1. Pour l'anecdote, derrière le processus de fabrication de ces colonnes se dissimule une coïncidence temporelle amusante, puisque les colonnes ne sont en fait que des pipettes Pasteur tronquées et que les frittés sont découpés au diamètre parfait pour y être insérés à l'aide d'un poinçon de l'ancien temps, de ceux que l'on utilisait pour valider les titres de transports au siècle dernier.

Tableau 2.1 – Tableau présentant le protocole suivi lors de la chromatographie par échange d'anions opérée pour les feldspaths potassiques.

	Éluant	Volume
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Conditionnement de la résine	1 M HBr	3 mL
Chargement de l'échantillon	1 M HBr	2-3 mL
Élution de la matrice et des terres rares	1 M HBr	3 mL
Élution du Pb	6 M HCl	1 mL
Élution du Pb	6 M HCl	3 mL

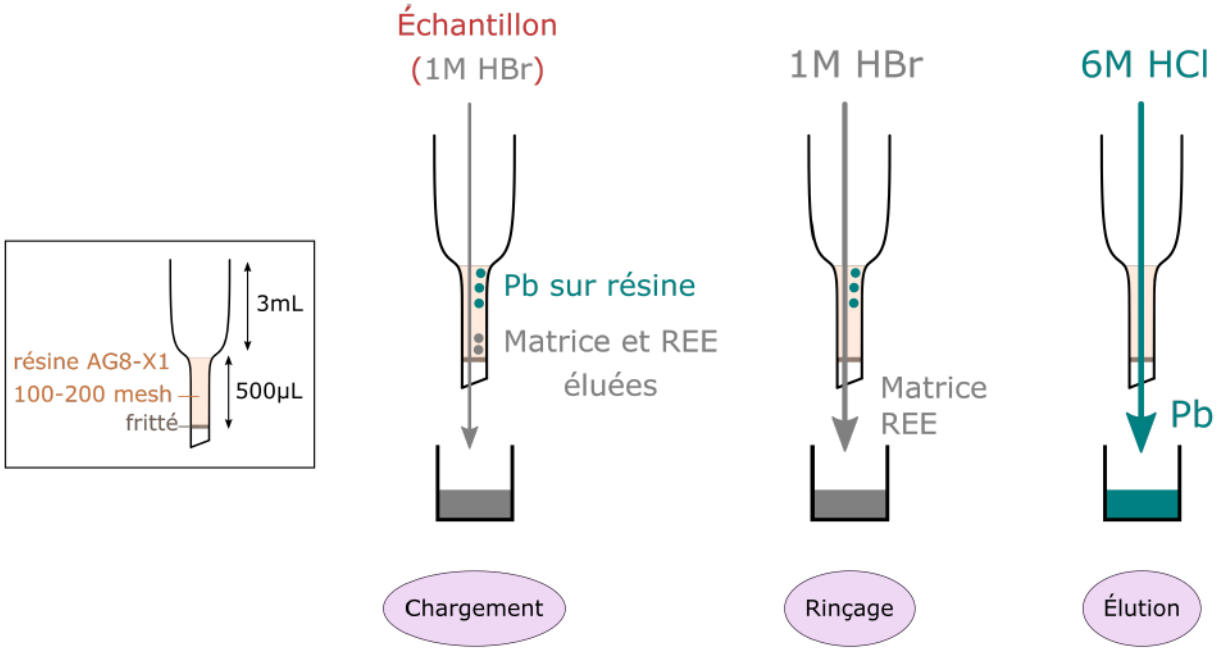

Fig. 2.2 – Schéma expliquant le principe et le déroulement de la chromatographie par échange d'anions permettant d'éluer le Pb à partir d'échantillons de feldspaths potassiques dissouts.

Chaque échantillon est dissout dans 2 à 3 mL de HBr 1 M double-distillé et les béchers sont successivement placés 1 h sur une plaque chauffante à ∼130 °C, 10 min dans un bain à ultrasons et 30 min sur plaque chauffante. Les échantillons sont ensuite transférés dans des tubes en polypropylène et centrifugés pendant ∼5 min.

Pendant ce temps, les colonnes sont sorties de leur bain lavage, rincées à l'eau distillée et remplies de résine AG1-X8 100-200 mesh préalablement lavée, nivelée à 500 µL dans la colonne. La résine est ensuite lavée trois fois de suite en remplissant le réservoir de HCl 6 M, puis conditionnée au HBr 1 M double-distillé avec lequel les échantillon sont dissouts.

Chaque échantillon est alors chargé sur une colonne en prenant soin de ne pipeter que le surnageant et délaisser le précipité, s'il s'en est révélé un après centrifugation. À une molarité d'HBr inférieure à 2 M, le taux de sorption du Pb (complexé en $PbBr_4^{-2}$, Strelow & Toerien (1966)) sur une résine de type AG1-X8 est supérieur à 98% (Marsh et al., 1978). Une fois l'échantillon monté en HBr 1 M, le Pb s'accroche donc à la résine et l'acide qui s'écoule hors de la colonne en est dépouillé. La colonne est une nouvelle fois rincée au HBr 1 M afin d'éliminer toutes les terres rares et autres composants de la matrice de l'échantillon (tels que le Sr, l'U ou le Th), avant que le Pb ne soit élué en faisant passer dans la résine du HCl 6 M distillé titré, au contact duquel les complexes de bromure se détachent et le coefficient de distribution du Pb en faveur de la résine tombe en-dessous de 1 (Marsh et al., 1978). La figure 2.2 schématise ce processus. Le Pb est donc récupéré, pur, dans le bécher d'origine rincé et les échantillons sont placés sur une plaque chauffante à ∼110 °C jusqu'à évaporation totale de l'HCl.

Enfin, quelques gouttes d'HNO_3 distillé concentré sont ajoutées dans les béchers toujours ouverts sur la plaque chauffante à ∼110 °C afin d'éradiquer toute trace résiduelle de Br_2 et passer les échantillons sous forme nitrate, les chlorures étant incompatibles avec l'utilisation de spectromètres de masse ICP. Les échantillons secs sont alors prêts pour être analysés sur MC-ICP-MS.

2.3 Analyses par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

2.3.1 Principe de l'ICP-MS

La spectrométrie de masse (notée MS, du terme anglais *mass spectrometry*) vise à analyser la composition d'un mélange en séparant ses différents constituants selon leur rapport masse inertielle sur charge. L'ICP-MS (*inductively coupled plasma mass spectrometry*) tire son nom de la méthode utilisée pour ioniser les composants de l'échantillon. La figure 2.3 décortique la structure et le principe d'un spectromètre de masse, tels que présentés ci-dessous.

L'échantillon dissout dans de l'HNO_3 dilué est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique dans une chambre de nébulisation d'où il ressort sous forme d'aérosol. Plus les gouttelettes qui le composent sont fines, plus l'ionisation ultérieure sera efficace. L'échantillon est entrainé dans une torche à plasma (figure 2.3, encart du haut) par un gaz porteur (*carrier gas* ou *sample gas* en anglais) ; cet acheminement est parfois facilité par l'arrivée dans la torche d'un gaz auxiliaire (*auxiliary gas* ou *make-up gas* en anglais). Au bout de la torche, un flux d'argon (Ar) passe à travers un champ magnétique généré par une bobine d'induction en cuivre qui entoure le cylindre externe de la torche. Une petite étincelle lors de l'allumage de la machine permet l'engendrement d'un plasma d'argon stable à l'extrémité de la torche. Cette bobine est refroidie de l'extérieur par un gaz de refroidissement (*cooling gas*). Au contact du plasma, les molécules présentes dans les gouttelettes d'échantillon sont atomisées et les espèces résultantes sont ionisées, majoritairement sous forme de mono-charges positives.

Les ions générés sont alors accélérés et focalisés à travers une succession de cônes et de lentilles avant d'atteindre un dispositif de séparation des masses (figure 2.3 encart du bas) dans lequel les trajectoires des différents ions sont altérées en fonction de leur rapport masse sur charge (souvent noté m/z). Les ions d'un rapport m/z précis sont enfin collectés dans des détecteurs placés dans des cages de Faraday. Le signal est enregistré soit en coups par secondes (CPS), soit en volts (V).

Deux types de spectromètres de masse ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse : un ICP-MS à quadripôle pour les analyses élémentaires, et un ICP-MS à multi-collecteur pour les mesures isotopiques (figures 2.1, 2.3 encart du bas et 3.2.1).

2.3.2 Analyses élémentaires sur ICP-MS à quadripôle

Lors d'analyses élémentaires, le spectromètre doit séparer les différentes espèces chimiques contenues dans l'échantillon. Ceci est réalisé sur un ICP-MS à quadripôle (*quadrupole ICP-MS* en anglais, Q-ICP-MS).

L'échantillon est alors introduit dans le système après dissolution dans du HNO_3 0.5 M distillé et les ions sont séparés dans un quadripôle. Il s'agit d'un ensemble de quatre barres conductrices parallèles agencées autour d'un espace central par lequel passe le faisceau d'ions. Ces barres sont appariées face à face et les deux paires sont soumises à un courant continu et à un courant alternatif simultanément, chaque courant étant de même voltage pour les deux paires mais de polarités opposées, et les deux courants gardant un rapport constant entre leurs voltages et des polarités opposées sur une même paire de barres. Cette configuration entraîne l'établissement d'un champ électrostatique hyperbolique à l'intérieur du quadripôle, au sein duquel la trajectoire d'un ion est déviée jusqu'à former une spirale dont l'allure est spécifique au rapport m/z de l'ion et aux paramètres des courants appliqués au quadripôle. De cette façon, la trajectoire de chaque particule peut-être prédite et contrôlée, de manière à ce qu'à un ensemble de paramètres du quadripôle corresponde un unique rapport m/z pour lequel les particules traversent et ressortent du dispositif, tandis que toutes les autres sont déviées et entrent en collision avec les barres du quadripôle au contact desquelles elles sont neutralisées (figure 2.3 encart du bas à gauche). Un détecteur unique compte alors les ions en sortie, tous caractérisés par le même rapport m/z. Les paramètres de voltage appliqués aux barres du quadripôle peuvent être modulés rapidement, ce qui permet à l'appareil de mesurer d'affilée plusieurs rapports m/z distincts, ou de balayer un large spectre de masses en quelques minutes pour un même échantillon en entrée.

Toutes les analyses ont été réalisées sur l'Agilent 7500CX (Agilent Technologies Inc.) ou l'iCAP Q (Thermo Scientific) de l'ENS de Lyon. Les réglages effectués étant similaires pour les deux appareils et indépendants du type d'échantillon, ils ne sont présentés qu'une fois, dans le tableau 3.2.1, au sein de l'article présentant la méthode analytique développée pour les échantillons de pétrole brut (section 3.2).

Notons qu'afin de pallier à la formation indésirable d'espèces polyatomiques (par liaison avec un atome d'Ar par exemple) qui pourraient fausser le comptage en sortie de particules d'un certain rapport m/z, cet appareil est équipé d'une chambre de collision remplie d'un gaz inerte — dans notre cas, l'hélium (He) — positionnée en amont du quadripôle, et permettant une discrimination des espèces les plus massives par simple perte d'énergie cinétique lors de la traversée du gaz. Pour chaque échantillon, deux passages sont donc effectués sur l'ensemble des masses à analyser : un sans cet ajout d'He, et un autre avec, selon un paramétrage dit *multi-tune measurements* en anglais.

Les échantillons sont introduits après dissolution dans du HNO_3 0.5 M distillé contenant 2 ppb d'un élément trace jugé absent dans l'échantillon — le plus souvent l'indium (In) — et dont la

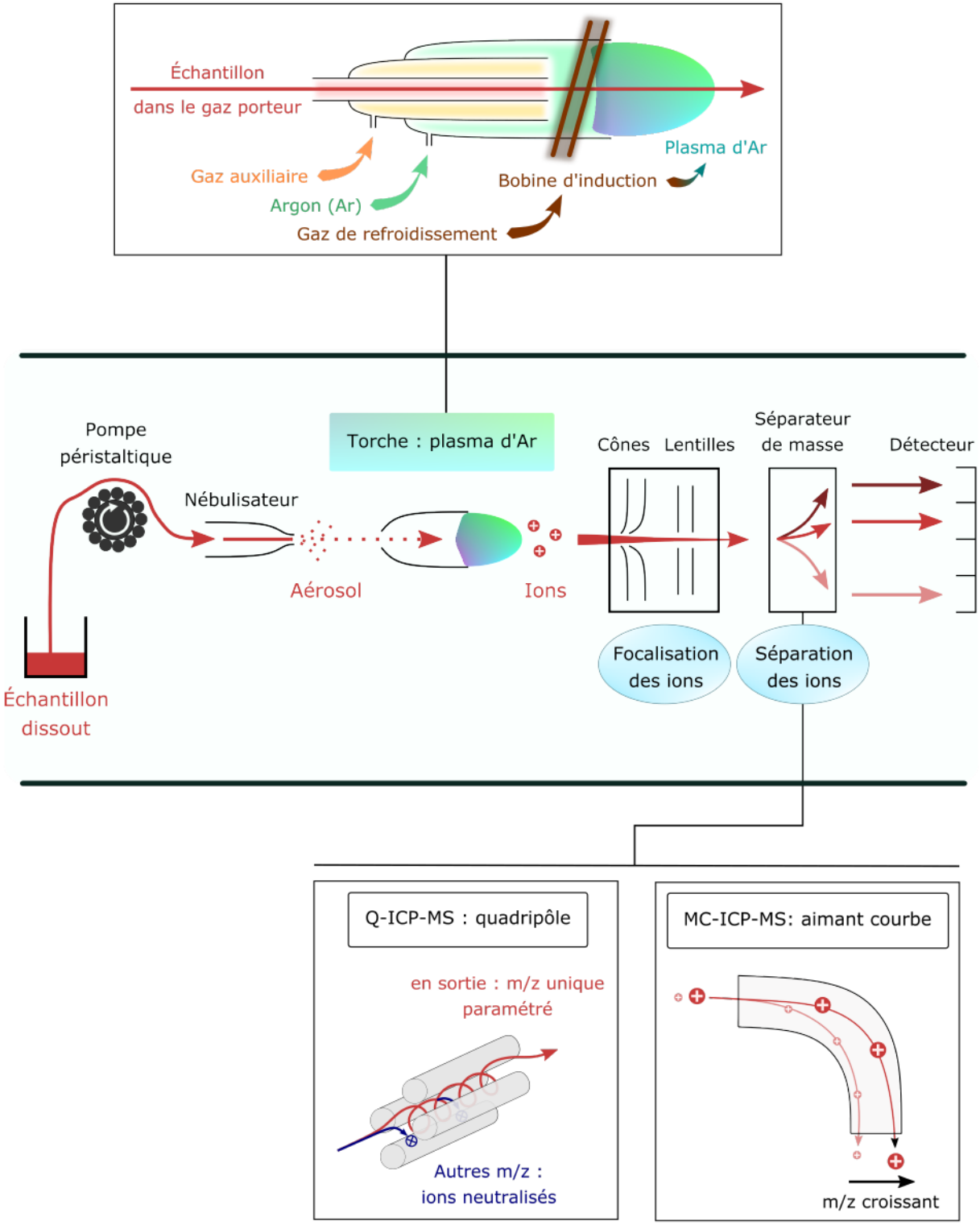

Fig. 2.3 – Schéma expliquant la structure et le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). La structure de la torche à plasma est détaillée dans l'encart du haut. Les séparateurs d'ions des spectromètres à quadripôle (Q-ICP-MS, utilisés pour les analyses élémentaires) et à multi-collecteur (MC-ICP-MS, utilisés pour les analyses isotopiques) sont expliqués dans les encarts du bas. La séparation s'opère en altérant la trajectoire des ions introduits en fonction du rapport masse sur charge (noté m/z).

concentration est suivie durant toute la session de mesures, afin de corriger les résultats d'une potentielle dérive instrumentale. Chaque session est initiée avec l'analyse d'une série de solutions standard de concentrations croissantes des éléments d'intérêt (habituellement 1, 2, 10 et 20 ppb) afin de tracer des droites de calibration reliant le signal mesuré (en CPS) à la concentration de l'élément correspondant (en ppb). Pour les mesures effectuées lors de ces travaux de thèse, les coefficients de détermination obtenus étaient toujours supérieurs à 0.999 pour les éléments ciblés.

2.3.3 Analyses isotopiques sur ICP-MS à multi-collecteur

Pour les analyses isotopiques, le spectromètre sépare les différents isotopes d'une fraction mono-élémentaire épurée extraite de l'échantillon de départ, en l'occurrence via une chromatographie par échange d'anions préalable. Ceci est réalisé grâce à un ICP-MS à multi-collecteur (*multicollector ICP-MS* en anglais, MC-ICP-MS).

L'échantillon est cette fois introduit dans le système après dissolution dans du HNO_3 0.05 M distillé et les ions sont séparés dans un aimant courbe. Ce dernier est constitué de deux plaques aimantées de mêmes dimensions, placées l'une au-dessus de l'autre, enserrant le tunnel le long duquel les ions sont accélérés et lui faisant effectuer un coude. Dans ce virage, les ions soumis au champs magnétique généré voient leur trajectoire s'altérer en un coude d'autant plus serré que leur rapport m/z est faible. À la sortie de l'aimant, le faisceau d'ion est scindé en une multitude de faisceaux ne contenant que des particules de même rapport m/z (figure 2.3 encart du bas à droite). Chacun de ces faisceaux est ensuite dirigé vers l'un des multiples détecteurs installés en aval (et dont l'instrument tire sa dénomination), soit par un système de lentilles, soit en réglant la position des détecteurs s'ils sont mobiles.

Dans le cadre de cette thèse, seule la composition isotopique du Pb a été analysée sur les échantillons de feldspaths potassiques. Toutes les analyses ont été réalisées sur le Nu Plasma HR (Nu Instruments Ltd.) de l'ENS de Lyon. Les réglages effectués étant indépendants du type d'échantillon, ils ne sont présentés qu'une fois, dans le tableau 3.2.2, au sein de l'article présentant la méthode analytique développée pour les échantillons de pétrole brut (section 3.2).

Les échantillons sont introduits après dissolution dans du HNO_3 0.05 M distillé contenant 5 ppb de Tl, dont le fractionnement de ses deux isotopes (^{203}Tl et ^{205}Tl) dans le spectromètre, lié (de par leurs masses proches) à celui du Pb par une loi exponentielle (Maréchal et al., 1999), nous permet de calculer ce dernier et corriger les rapports isotopiques mesurés de tout fractionnement instrumental dépendant de la masse. Une solution à 25 ppb du standard de Pb SRM (*Standard Reference Material*) 981 de l'Institut National des Standards et de la Technologie des États-Unis d'Amérique (*National Institute of Standards and Technology*, NIST) est passée tous les 2 échantillons pour corriger les résultats de la dérive instrumentale selon un calcul dit de *sample-standard-bracketing* (que l'on pourrait traduire par "d'encadrement" en français). Les rapports isotopiques obtenus pour chaque échantillon sont normalisés aux valeurs établies par Eisele et al. (2003). L'équation 2.1 détaille ce calcul de *sample-standard-bracketing* et de normalisation pour le rapport isotopique (R) d'un échantillon (E) précédé d'un standard NIST SRM 981 ($S1$) et succédé par un autre échantillon, puis à nouveau un standard NIST SRM 981 ($S2$).

$$R_E^{final} = R_E^{mesure} \times \left(\frac{\frac{2}{3} \times R_{S1}^{mesure} + \frac{1}{3} \times R_{S2}^{mesure}}{R_{Eisele(2003)}} \right) \tag{2.1}$$

2.4 Précision et justesse

Comme détaillé dans le tableau A.1, 7 échantillons ont été analysés deux fois afin de comparer les résultats obtenus via les différentes techniques de lixiviation et de dissolution des grains de feldspaths potassiques exposées en section 2.2.2. Le tableau 2.2 regroupe les résultats des mesures isotopiques effectuées suite à ces différents traitements. On observe que, pour un même échantillon, le type de lixiviation fait varier les rapports isotopiques du Pb de moins de 3.6‰ et que la variation induite par le choix d'une dissolution à l'HF plutôt qu'une attaque à l'acide classique ne dépasse pas 1.6‰.

Une exception notable à ces chiffres est l'échantillon KF 1315 pour lequel ces variations sont multipliées par un facteur 10, probablement à cause d'un grand nombre d'inclusions uranifères dans cet échantillon en particulier.

La précision des résultats obtenus sur les ICP-MS est exposée dans l'article présenté en section 6.1 qui explore les résultats obtenus pour les échantillons de pétrole brut et de schiste noir, ces derniers ayant subi le même traitement que les feldspaths potassiques (comme expliqué dans le chapitre 4) : la reproductibilité [2] est de 10 à 20% pour les mesures de concentration en Pb, de 3 à 20% pour le Th, et de 30% maximum pour l'U. Les rapports isotopiques du Pb pour un échantillon dupliqué varient de moins de 1‰. Comme mentionné dans l'article de la section 3.2, la reproductibilité externe des MC-ICP-MS de Lyon est de 100 ppm pour les rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$, et de 50 ppm pour les rapports $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}Pb/^{206}Pb$. La justesse des mesures isotopiques est régulée par le calcul de *sample-standard-bracketing* et de normalisation présenté dans la section 2.3.3.

2. Notons que toutes les fois où nous parlons ici de *reproductibilité* (et *reproducibility* dans les articles écrits en anglais), nous nous intéressons en réalité à la *répétabilité*, c'est-à-dire à la capacité d'un expérimentateur à produire des résultats semblables pour un même échantillon traité et analysé deux fois en suivant le même protocole, en utilisant les mêmes outils chimiques et spectrométriques.

Tableau 2.2 – Tableau présentant les compositions isotopiques du Pb pour les 7 échantillons de feldspaths potassiques pour lesquels plusieurs méthodes de lixiviation et/ou de dissolution ont été testées.

Nom	**Lixiviation**	**Dissolution**	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ
KF 1307	À température ambiante	Attaque classique	18.8827	0.0008	15.6771	0.0008	38.841	0.002
	À chaud		18.8843	0.0010	15.6745	0.0009	38.833	0.002
KF EV 9101	À température ambiante	Attaque classique	19.1407	0.0007	15.6884	0.0006	39.240	0.002
	À chaud		19.0971	0.0010	15.6819	0.0008	39.176	0.003
KF CB 9214	À température ambiante	Attaque classique	18.6475	0.0006	15.6715	0.0007	38.880	0.002
	À chaud		18.5819	0.0010	15.6695	0.0010	38.783	0.003
KF CB 9226	À température ambiante	Attaque classique	18.8775	0.0008	15.6905	0.0009	38.766	0.003
	À chaud		18.8286	0.0010	15.6875	0.0009	38.728	0.003
KF 1315	À température ambiante	Attaque classique	20.8229	0.0007	15.6828	0.0006	38.931	0.001
	À chaud		21.3808	0.0010	15.6875	0.0009	38.965	0.003
		Dissolution partielle	21.1593	0.0033	15.6680	0.0024	38.884	0.007
PI79	À chaud	Attaque classique	18.4242	0.0010	15.6556	0.0009	38.419	0.003
		Dissolution partielle	18.4527	0.0010	15.6594	0.0009	38.422	0.002
PI81	À chaud	Attaque classique	18.4393	0.0010	15.6581	0.0009	38.353	0.003
		Dissolution partielle	18.4583	0.0009	15.6558	0.0008	38.365	0.002

Chapitre 3

Développement d'une méthode novatrice d'analyse des isotopes du Pb et du Zn dans les pétroles bruts

Sommaire

3.1 Description des échantillons **22**
3.2 Article : Extraction du Pb et du Zn d'un pétrole brut pour des analyses isotopiques de haute précision par MC-ICP-MS **23**
3.3 Élution du Pb et du Zn sur une même colonne de chromatographie **35**

Le second et principal volet de ces travaux de thèse consistaient en la production d'une importante base de données de mesures de composition isotopique du Pb de haute précision dans des pétroles bruts, une première dans la littérature scientifique publiée sur les dérivés pétroliers. Ce chapitre présente, à travers un article publié dans *Chemical Geology*, le développement analytique d'une technique novatrice permettant d'extraire le Pb d'un petit échantillon de pétrole brut dans une solution aqueuse manipulable en salle blanche et compatible avec le protocole classique de purification du Pb par chromatographie par échange d'anions, afin de réaliser des analyses isotopiques du Pb de haute précision par MC-ICP-MS. Le Zn se comportant de manière fort similaire au Pb dans le protocole établi, une légère adaptation de la procédure de chromatographie a permis l'élution consécutive du Pb et du Zn à partir d'un même échantillon de pétrole brut extrait.

The second and main facet of this PhD work was the production of a large database of high-precision Pb isotopic compositions of crude oils, the first in the published literature on petroleum derivatives. This chapter, through an article published in Chemical Geology*, presents the analytical development of a novel technique allowing the extraction of Pb from a small sample of crude oil into an aqueous solution suitable for manipulation in a clean laboratory environment and suitable for the standard Pb purification protocol by anion-exchange chromatography, so as to achieve high-precision Pb isotopic analyses by MC-ICP-MS. Zinc behaving very similarly to Pb in the established protocol, a slight adaptation of the chromatography procedure allowed the consecutive elution of Pb and Zn from the same extracted crude oil sample.*

3.1 Description des échantillons

Au cours de ces travaux de thèse, un total de 211 pétroles bruts ont été analysés, originaires de nombreuses provinces géographiques distinctes et d'aspect (couleur, viscosité) variés, comme l'illustre la photographie de la figure 3.1.

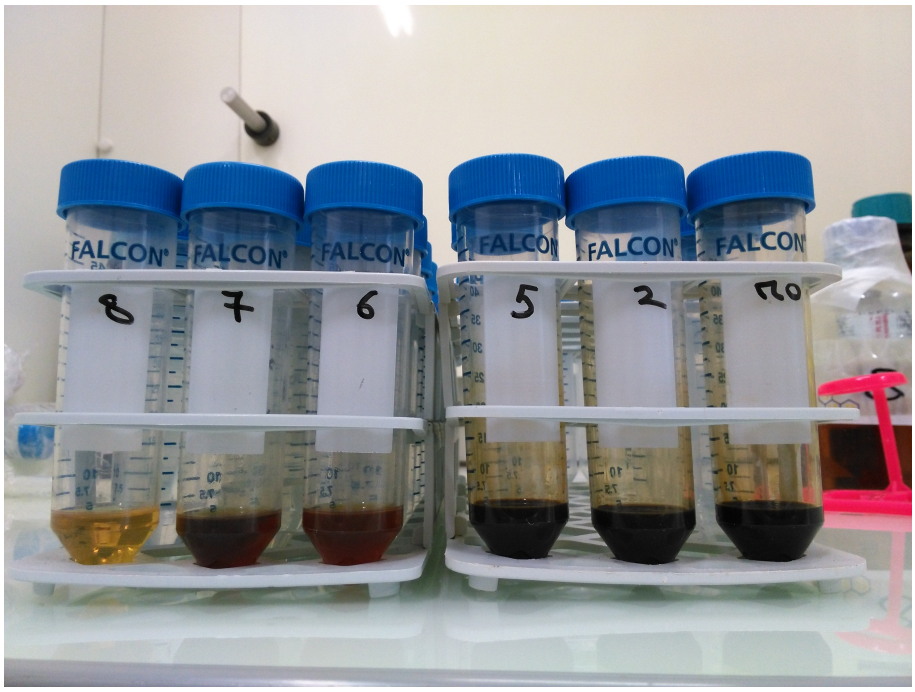

Fig. 3.1 – Photographie présentant 6 échantillons de pétrole brut, classés de la gauche vers la droite par ordre croissant de viscosité, comme en témoignent les traces d'écoulement de plus en plus visibles sur les parois internes des récipients.

Une première phase a consisté en l'élaboration et le perfectionnement d'un protocole innovant visant à extraire le Pb d'un pétrole brut dans une solution aqueuse, manipulable en salle blanche et permettant de rallier un protocole plus classique de purification du Pb par chromatographie par échange d'anions en vue d'analyses isotopiques du Pb de haute précision, tel que décrit dans les sections 2.2.3 et 2.3.3. Le résultat de cette étape de développement analytique est une méthode novatrice et efficace, présentée dans l'article de la section 3.2.

L'ensemble des tests analytiques présentés dans cet article ont été réalisés sur un unique échantillon de pétrole brut marin assez fluide (donc facile à manipuler) fourni dès le commencement de cette thèse par le *British Geological Survey* (noté ci-après BGS) et marqué **#1** dans le tableau 3.2.6 et **UK1** dans les tableaux B.1 et B.2. Un deuxième échantillon a été utilisé lors de cette première phase de développement analytique, afin d'adapter le protocole naissant à des pétroles bruts extrêmement visqueux [1] ; il s'agit de l'échantillon **#16** dans le tableau 3.2.6, au sein de l'article présenté en section 3.2.

1. Cette adaptation du protocole illustre le processus typique de recherche expérimentale en chimie. Comme exposé dans l'article qui suit, le souci des pétroles trop visqueux était une mauvaise séparation des phases organique et inorganique lors de l'étape d'extraction du Pb dans une phase aqueuse. La solution première à ce problème a été d'ajouter au mélange test du liquide vaisselle. Devant l'efficacité remarquable de l'expérience, un dé-émulsifiant homologué (le Triton X-100) a par la suite été acquis, afin d'éviter aux échantillons le parfum citron, et autres contaminations éventuelles.

Une fois le protocole optimisé, une démonstration de faisabilité (exercice plus communément connu sous l'expression anglaise de *proof of concept*) a été effectuée sur 22 échantillons de pétrole brut fournis par le BGS et originaires de partout dans le monde. Notons que ce chiffre inclut les 2 échantillons test mentionnés plus haut : les valeurs élémentaires et isotopiques publiées dans le tableau 3.2.6 au sein de l'article présenté en section 3.2 sont celles mesurées lors de cette dernière session de mesures.

La méthode, fonctionnelle et optimisée, 12 lots de pétroles bruts originaires de localisations variées ont été analysés grâce à nos différents collaborateurs. Le BGS, à travers une collaboration avec le laboratoire privé GHGeochem Ltd., a pu fournir 43 pétroles couvrant les différentes provinces pétrolifères britanniques : la mer du Nord, la mer d'Irlande et les gisements à terre (*onshore*) ; 25 échantillons venant du nord de la Lybie : 15 du bassin de Ghadamès (transcrit comme *Ghadamis Basin* en anglais) et 10 du Bassin de Hamada, qui englobe celui et Ghadamès et s'étend au-delà ; 17 pétroles provenant du Koweït ; et 28 originaires du Kazakhstan. La Direction Norvégienne du Pétrole (*Norwegian Petroleum Directorate*, NPD) a fourni 27 échantillons des domaines norvégiens de la mer du Nord, ainsi que 6 pétroles provenant de la mer de Barents, tout au nord du pays. L'Institut Français du Pétrole — Énergies Nouvelles (IFPEN) a apporté 18 échantillons du Bassin parisien, et 2 issus du Bassin pannonien (à la bordure est de la Roumanie). Enfin, l'équipe de *Geoscience Australia* a pu fournir 22 échantillons australiens. C'est principalement sur les mesures effectuées sur ces 188 pétroles répartis dans ces 9 grandes provinces géographiques que se sont basés les raisonnements scientifiques présentés dans le chapitre 6.

Enfin, cette méthode a également été appliquée à un échantillon de pétrole standard, largement utilisé dans la littérature et fourni par Olivier Donard de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux : le mazout résiduel SRM 1634c.

3.2 Article : Extraction du Pb et du Zn d'un pétrole brut pour des analyses isotopiques de haute précision par MC-ICP-MS

L'article qui suit, publié dans *Chemical Geology*, expose la méthode analytique développée au cours de cette thèse, visant à extraire le Pb (et par la même occasion le Zn) d'une petite quantité de pétrole brut au sein d'une solution aqueuse manipulable en salle blanche et permettant de rallier un protocole plus classique de purification du Pb par chromatographie par échange d'anions en vue d'analyses isotopiques du Pb de haute précision, tel que décrit dans les sections 2.2.3 et 2.3.3.

Des 211 échantillons analysés au total au cours de ces travaux de thèse, 41 ont été utilisés dans cet article : les 22 échantillons sur lesquels la démonstration de faisabilité a été réalisée, 17 échantillons britanniques, parisiens et lybiens contenant suffisamment de Pb et restant en assez grande quantité pour pouvoir procéder à des analyses globales par mise en émulsion, et 2 échantillons norvégiens ayant chacun subi le protocole à 3 reprises afin de calculer sa reproductibilité. Les caractéristiques de ces 41 échantillons et les données issues de leurs analyses sont regroupées au sein de l'article, dans le tableau 3.2.6.

L'article étant présenté tel quel au sein de ce manuscrit de thèse, la numérotation des figures et tableaux dans l'article diffère légèrement de celle utilisée pour faire référence à ces derniers dans le reste du manuscrit : l'article étant inclus dans la section 3.2, référence à sa figure ou à son tableau x est faite sous la forme "figure ou tableau 3.2.x".

Chemical Geology 511 (2019) 112–122

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Extraction of Pb and Zn from crude oil for high-precision isotopic analysis by MC-ICP-MS

Nadège Fetter[a,b], Janne Blichert-Toft[a,*], Philippe Télouk[a], Francis Albarède[a]

[a] Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS UMR 5276, Université de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69007 Lyon, France
[b] British Geological Survey, Keyworth, Nottingham NG12 5GG, UK

ARTICLE INFO

Editor: B Kamber

Keywords:
Crude oil
Pb isotopes
Zn isotopes
MC-ICP-MS
Aqueous extraction

ABSTRACT

Radiogenic and stable isotopic tracing of crude oils has not so far been undertaken, largely because of the difficulties of dealing with the low trace element contents of oil samples for high-precision isotopic measurements. Here, we present a novel analytical protocol that allows for precise and accurate determination of radiogenic Pb and stable Zn isotopic compositions on as little as 5 ml of crude oil from a variety of geographically, geologically, and environmentally diverse settings. The 41 Pb and Zn samples measured to validate the new protocol were separated from their respective crude oils by liquid-liquid extraction into an aqueous phase readily handled in a clean laboratory for subsequent purification of Pb and Zn by standard anion-exchange column chromatography. Lead and Zn isotopic compositions on the same 5 ml sample of crude oil were obtained by MC-ICP-MS on 95% of the total extracted Pb and Zn, while elemental concentrations were measured by Q-ICP-MS on 5% aliquots. To the best of our knowledge, the present technique is the first efficient procedure for Pb and Zn isotopic analysis of crude oil, which, owing to the elimination of the organic fraction at the liquid-liquid extraction stage, does not require any specialized equipment, neither for the wet chemistry nor for the mass spectrometry. The high extraction yields of the method and the low detection limits and high sensitivity of, respectively, Q-ICP-MS and MC-ICP-MS permit analysis of very small sample quantities (down to 2 ng and 100 ng, respectively, of Pb and Zn for isotopic analysis, and a few hundred pg for abundance measurements). Reproducibility is on a par with routine state-of-the-art Pb and Zn isotopic measurements of other types of geological materials, while total procedural blanks for both elements are negligible relative to the amounts of Pb and Zn typically separated from crude oil.

1. Introduction

Crude oil is a naturally occurring hydrocarbon mixture, often mixed with emulsified water with mineral suspensions (Tissot and Welte, 1984). Metals are found in trace concentrations in crude oils as inorganic salts associated with the water phase, or as organometallic complexes and metals bound to ligands (Speight, 2001). Their presence in the oil can either be natural or result from post-emplacement contamination during production, transportation, and storage (Stigter et al., 2000).

Due to the high toxicity of lead released by the combustion of anti-knocking compounds in gasoline, Pb in crude oil and petroleum derivatives has been a main health concern over the last half century (Hirao and Patterson, 1974; Korn et al., 2007; Schaule and Patterson, 1980). Numerous techniques have been developed over the years to determine the Pb content of crude oils, the most recent of which have benefited greatly from the advent of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Hwang, 2011). The techniques of microwave-assisted digestion (Dreyfus et al., 2007; Ventura et al., 2015) and microwave-induced combustion (Pereira et al., 2010) are limited to small sample sizes (100–500 µl), too small for enough metal to be recovered from low-Pb and low-Zn crude oil samples for high-precision isotopic analysis. So far, no study focusing on the Pb isotopic composition of crude oil has achieved high precision on Pb-poor samples (Dreyfus et al., 2007; Lord, 1994). While the next advent after ICP-MS, that of multiple-collector ICP-MS (MC-ICP-MS), opened up new avenues for high-sensitivity, high-precision, high-throughput Pb isotopic measurements (Albarède et al., 2004; Belshaw et al., 1998; White et al., 2000; Woodhead, 2002), applications of this approach to organic geological samples have been limited, mostly because of the difficulties associated with Pb purification from a matrix of organic material.

The ubiquity of Pb in terrestrial samples and its relationship to its

* Corresponding author.
E-mail address: jblicher@ens-lyon.fr (J. Blichert-Toft).

https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.021
Received 25 October 2018; Received in revised form 9 February 2019; Accepted 10 February 2019
Available online 26 February 2019
0009-2541/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

radioactive progenitors U and Th make it a powerful tool for dating geological samples and tracing the geodynamic and geological history of a region. Lead has three radiogenic isotopes, ^{206}Pb, ^{207}Pb, and ^{208}Pb, produced by the radioactive decay of ^{238}U, ^{235}U, and ^{232}Th, respectively, and a fourth stable isotope, ^{204}Pb. The isotopic ratios $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, and $^{208}Pb/^{204}Pb$ inform on the tectonic (model) age of a sample (e.g., Albarede and Juteau, 1984; Cumming and Richards, 1975; Moorbath, 1962; Stacey and Kramers, 1975). Additionally, the contrasting chemical behavior of Pb, U, and Th in response to magmatic, metamorphic, and sedimentary processes is reflected in the $^{207}Pb/^{206}Pb$ and $^{208}Pb/^{206}Pb$ ratios which consequently can be used to reconstruct regional geodynamics (Blichert-Toft et al., 2016). Lead isotopes further have been widely applied as tracers of contamination and sources of geological materials according to the following principle: The isotopic composition of 'modern common lead' is defined as the weighted average of the Pb isotopic compositions of different rock types worldwide, but also as the intersection of 'secondary' Pb-Pb isochrons (Stacey and Kramers, 1975); any deviation of the isotopic signature of a given sample from this reference reflects the history of U-Th-Pb fractionation in the sample and in its protolith.

We contend that high-precision measurement of the isotopic composition of Pb in crude oils will open up new perspectives on the understanding of oil formation, maturation, migration, and oil-rock interaction during transportation and storage, as well as to reservoir characterization and the tracing of oil prospection-related pollution. We further anticipate applications in forensic designation of oil wells in the context of environmental studies.

To pursue these objectives, we here demonstrate the proof-of-concept of a new liquid-liquid extraction technique that efficiently extracts Pb from crude oil into an aqueous phase suitable for ensuing purification by column chromatography and high-precision isotopic analysis of the separated Pb by MC-ICP-MS. The primary interest of the present protocol is Pb, but because Zn is chemically very similar to Pb, Zn gets extracted from the crude oil together with Pb and subsequently requires only one additional elution step for separation on the same anion-exchange column as that used to recover the Pb. Zinc is potentially of interest as it provides information complementary to that of Pb about the paleoenvironment of the biological oil precursors. In the following, however, we will focus mainly on Pb although both Pb and Zn are measured simultaneously for the same crude oil sample. The new method described here is time-efficient with high yields and low procedural blanks and the Pb and Zn isotopic data are precise and reproducible.

2. Samples

The method presented here was tested on a set of 41 samples from distinct locations and environments provided by three supporting institutions. The British Geological Survey (BGS) provided 15 precisely localized samples, of which 11 originated from the North Sea and offshore areas east and south of the UK, and four came from northwestern Libya. The BGS also supplied a set of 22 samples for which precise coordinates were not provided due to confidentiality issues; only the country or general region of the world were specified. The Norwegian Petroleum Directorate (NPD) further provided two samples from the Norwegian North Sea, and the Institut Français du Pétrole et des Energies Nouvelles (IFPEN) provided two samples from the Paris Basin.

3. Analytical techniques

The underlying strategy of the proposed protocol is the use of liquid-liquid extraction in the presence of bromide, an anion known for strongly chelating Pb and Zn. The oil sample is dissolved in dichloromethane, then brought into contact with dilute HBr. The number of extraction steps was optimized by taking both blanks and yields into account.

3.1. Reagents

Anhydrous-grade dichloromethane (≥99.8%, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) – DCM – was used for dissolution of the crude oil, while Triton X-100 (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) was used as a non-ionic surfactant in both the extraction and emulsification protocols. Deionized water (Milli-Q Academic System, Millipore) with a conductivity of 18.2 MΩ·cm^{-1} was used for all dilutions of reagents and standards and for all cleaning purposes. Nitric (HNO_3) and hydrochloric (HCl) acids were distilled in the clean laboratory at the Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS Lyon), while 'BASELINE' hydrobromic acid (HBr) was purchased from SEASTAR (Sidney, British Columbia, Canada) and hydrogen peroxide (H_2O_2, Suprapur, 30%) was purchased from Merck (Darmstadt, Germany).

All polypropylene material was cleaned for at least 48 h in a cold 20% distilled HCl bath, while all Teflon ware was cleaned following a rigorous protocol involving consecutive hot baths of distilled HNO_3 and HCl combined with HF- and HBr-reflux steps.

3.2. Instrumentation

All analyses were done at ENS Lyon. Concentration measurements of Pb and Zn were carried out on 5% aliquots of each sample as well as on bulk emulsions to check the extraction yield of the method. Analyses were done on an Agilent 7500CX Q-ICP-MS (Agilent Technologies Inc.). Samples were diluted in distilled 0.5 M HNO_3 + 2 ppb Rh and introduced into the nebulizer via a peristaltic pump. Rhodium was used as an internal standard to monitor and correct for instrumental drift (In was used for the bulk emulsion analyses). Multi-tune measurements were carried out for each sample using Ar and He successively as sampler gas. The use of He allows the removal of polyatomic interferences. Elemental standards diluted in distilled 0.5 M HNO_3 were run for calibration purposes at the beginning of each session and for sample bracketing. All instrument parameters were optimized to obtain maximum sensitivity and precision (Table 1).

Lead isotopic analyses were carried out on a Nu Plasma HR MC-ICP-MS (Nu Instruments Ltd.) for samples with > 100 ng of purified Pb, using a DSN-100 desolvation nebulizer system (Nu Instruments Ltd.). For Pb-poor samples, isotopic analysis on the more sensitive Neptune Plus HR MC-ICP-MS (Thermo Scientific) was required, using an Aridus II desolvating nebulizer system (Teledyne CETAC Technologies). The two mass spectrometers were cross-checked for accuracy by running the same sample and standard solutions on both instruments. Prior to each run session, torch position, gas flows, as well as source and voltage lenses were optimized for maximum sensitivity and precision (Tables 2 and 3). Samples were dissolved in distilled 0.05 M HNO_3 + 5 pbb Tl for the Nu Plasma and in 0.05 M HNO_3 + 1 pbb Tl for the Neptune Plus; the added Tl was used to correct samples and standards for instrumental mass bias using an exponential law (Maréchal et al., 1999). Sample-standard bracketing was done by measuring, respectively, 25 ppb (Nu Plasma) and 5 ppb (Neptune Plus) solutions of the Pb isotopic Standard Reference Material (SRM) 981 from the National Institute of Standards and Technology (NIST) every two samples throughout the run sessions and normalizing to the values of Eisele et al. (2003) for NIST 981. All measured ratios were obtained by averaging 60 runs per sample/standard run.

Table 1
Agilent 7500CX Q-ICP-MS instrument settings.

Carrier gas	0.7–1.2 l/min
Make-up gas	0.12–0.18 l/min
Helium gas	0.5 l/min
Integration time	0.1 s
Repeats per integration	3
Oxide load (156/140)	< 2%
Double charges (70/140)	< 2%

Table 2
Nu Plasma HR Q-ICP-MS instrument settings.

	Pb	Zn
Coolant gas (Ar) flow rate	13.5 l/min	14.0 l/min
Auxiliary gas (Ar) flow rate	0.7–1.3 l/min	1.40–1.90 l/min
Nebulizer gas pressure		40 PSI
RF Power	1350 W	1350 W
DSN pressure	35 PSI	
DSN hot gas flow rate	0.19 l/min	
DSN membrane gas (Ar) flow rate	4 l/min	

Table 3
Neptune Plus HR MC-ICP-MS instrument settings.

Coolant gas flow rate	15.00 l/min
Auxiliary gas flow rate	0.70–1.20 l/min
Sample gas flow rate	1.025 l/min
RF Power	1200 W
Aridus Sweep gas (Ar) flow rate	9.7–9.9 l/min
Aridus Nitrogen gas flow	0.5 l/min

Zinc isotopic analyses were carried out on a Nu Plasma HR MC-ICP-MS (Nu Instruments Ltd.) using an ASX-100 Auto Sampler (Teledyne CETAC Technologies). Prior to each run session, torch position, gas flows, as well as source and voltage lenses were optimized for maximum sensitivity and precision (Table 2). Samples were dissolved in distilled 0.05 M HNO_3 + 200 ppb Cu, using the added Cu as an internal standard to correct for instrumental mass bias (Albarede and Beard, 2004). Sample-standard bracketing was done by measuring a 200 ppb solution of the Zn and Cu SRM 976 standard from NIST every two samples and normalizing to the 'Lyon' JMC 3-0749 L standard.

3.3. Pb-Zn liquid-liquid extraction for isotopic analysis

3.3.1. Pb-Zn extraction from crude oil

All steps involving solvents were carried out in an extraction hood to ensure safety and under laminar flow to minimize contamination (Table 4, Fig. 1a).

Approximately 5 ml of crude oil (Table 4) were transferred from its original glass storage bottle to a pre-cleaned 50 ml polypropylene centrifuge tube using a pre-cleaned 1 ml Pasteur pipette and weighed to the nearest 0.001 g (with the tubes capped to avoid contamination and volatile loss). Although the Pb and Zn contents of the crude oil samples analyzed here almost always allowed for successful isotopic analysis, even when the samples provided were as small as only 1 ml, oil volumes of 5 ml, when available, ensure better precision. After weighing, the oil was dissolved in 10 ml dichloromethane by manually shaking the mixture for 10 min (Table 4, Fig. 1a).

15 ml of distilled 1.5 M HBr were then added to and mixed with the organic phase by manual shaking for 20 min (Table 4, Fig. 1a). The inorganic (top) phase was allowed to separate for one hour, after which total separation was achieved with 5 min of centrifugation at 7800 rpm (Table 4, Fig. 1a). Using an Eppendorf micropipette, the aqueous layer was pipetted out into a clean tube (Fig. 1a); the dilution of the sample in dichloromethane – which has a density (1.33) greater than that of dilute HBr – allows for ready and efficient recovery of the top, acidic phase, hence minimizing the risk of contamination and pipetting out of the unwanted organic phase. After collection of the aqueous (HBr) phase, another 15 ml of 1.5 M HBr were added to the remaining organic phase and the shaking, centrifugation, and pipetting steps repeated in order to ensure maximum extraction yield (Table 4, Fig. 1a).

In some cases, highly viscous oil samples would not separate properly from the inorganic phase, making pipetting difficult. One ml of Triton X-100 diluted to 5% was then added (Table 4) to act as a demulsifier thereby rendering pipetting of the acidic phase easier.

All the ensuing steps of manipulation of the collected inorganic phase were carried out in a clean laboratory under a laminar flow hood to avoid contamination (Table 4).

3.3.2. Sample attack

The two HBr phases recovered for each sample were transferred and merged into a single PFA Savillex beaker and evaporated to dryness overnight at 110 °C (Table 4, Fig. 1a). Residual traces of organic matter were removed following a two-step acid attack (Table 4, Fig. 1b). First, 2 ml of concentrated distilled HNO_3 were added to the sample and the closed beaker left to react for several hours on a hot plate at 130 °C. After evaporation to dryness at 110 °C, 2 ml of concentrated distilled HNO_3 and 0.5 ml of 30% Suprapur H_2O_2 were added and, upon complete dissolution, the sample was evaporated to dryness.

A last step of 6 M distilled HCl dissolution was carried out to eliminate any traces of HNO_3 and condition the sample for column chromatography. After leaving the closed beakers for 2–3 h at 130 °C, the samples were evaporated to dryness at 110 °C (Table 4, Fig. 1b).

3.3.3. Pb and Zn purification

Lead and Zn were eluted from the extracted samples by ion-exchange chromatography using 250 µl columns filled with AG1-X8 (100–200 mesh) (Table 4, Fig. 1c). The resin was discarded after each use. The samples were dissolved and loaded onto the cleaned, preconditioned columns in 2 M HBr (Table 4). The sample matrix was eluted with 2 M HBr after which Pb and Zn were collected successively in separate beakers using, respectively, 6 M HCl and 0.5 M HNO_3 (Table 4, Fig. 1c). After evaporation to dryness, a few drops of 2 M HBr were added to the Zn fraction to eliminate any traces of HNO_3 before repeating the column procedure to ensure complete Zn purification (Table 4, Fig. 1c). The Pb fractions were run through the columns only once. A few drops of concentrated distilled HNO_3 were added to both the Pb and Zn final fractions to eliminate any traces of Br_2 and organic material prior to isotopic analysis (Table 4).

For all the Pb and Zn fractions, 5% aliquots were taken for elemental concentration analysis (Table 4, Fig. 1c) by dissolving the samples in 1 ml of 0.5 M HNO_3 and pipetting out 50 µl with an Eppendorf micropipette, and then drying down the aliquots. The remaining 95% Pb and Zn fractions were also evaporated to dryness prior to isotopic analysis (Table 4, Fig. 1c).

About 30 samples can be extracted and purified over a period of two weeks. The only liquid waste is the 10 ml of DCM used to dissolve each sample of crude oil.

3.4. Emulsification of bulk oil samples

In order to assess the yield of the extraction protocol, the measurement of Pb and Zn concentrations in the bulk oil was required. A number of techniques exist for the analysis of bulk crude oil but are plagued by a variety of problems. Direct analysis by introduction of an organic sample diluted in a suitable solvent into an ICP-MS causes problems such as long-time memory effects (Sanabria Ortega et al., 2013), calibration issues owing to differences in viscosity and ionization behavior between samples and standards (Amorim et al., 2007), solvent volatility (Khuhawar et al., 2012), and carbon coatings inside the mass spectrometer (Korn et al., 2007; Mello et al., 2012).

We therefore turned to an oil-and-water emulsion protocol (Al-Swaidan, 1996; Amorim et al., 2007; Burguera and Burguera, 2012; Cardarelli et al., 1986; Korn et al., 2007; Lord, 1991; Mello et al., 2012; Thiem and Watson, 1997). The use of diluted, acidified emulsions using HNO_3 has proven well suited for ICP-MS measurements by minimizing the organic load of the sample and thereby the risk of plasma extinction due to carbon build-up on the torch (Burguera and Burguera, 2012), and by reducing the viscosity difference between the samples and the aqueous inorganic standards, thus enabling direct correlation between the signal of the analyzed species in both solutions. This method also

Table 4
Pb and Zn liquid-liquid extraction protocol for crude oil, followed by acid attack, column chromatography, and aliquoting.

Task/step	Reagent added	Volume (ml)	Time (min)	Hotplate temperature (°C)
Step 0: Weighing of the crude oil sample - extraction hood, laminar flow				
Pipetting and weighing	Crude oil (sample)	5		
Step 1: Liquid-liquid extraction of Pb and Zn from crude oil - extraction hood, laminar flow				
Manual shaking	DCM	10	10	
Manual shaking	1.5 M HBr	15	20	
Gentle manual shaking (optional)	Triton X-100 5%	1	2	
Phase separation			60	
Centrifugation (7800 rpm)			5	
Pipetting of HBr phase				
Repeat Step 1				
Step 2: Acid attack - clean laboratory, laminar flow				
Evaporation on hotplate				120
Closed beaker on hotplate	Conc. HNO_3	2	Until complete dissolution	130
Evaporation on hotplate				110
Closed beaker on hotplate	Conc. HNO_3	2	Until complete dissolution	130
	Conc. H_2O_2	0.5		
Evaporation on hotplate				110
Closed beaker on hotplate	6 M HCl	2	> 120	130
Evaporation on hotplate				110
Closed beaker on hotplate	2 M HBr	2–4 (*)	> 120	130
Step 3: Column chromatography (0.25 ml AG1-X8, 100–200 mesh) - clean laboratory, laminar flow				
Cleaning	6 M HCl	3		
	6 M HCl	3		
Conditioning	2 M HBr	3		
Load sample (*)	2 M HBr	2–4 (*)		
Rinse	2 M HBr	0.5		
Discard matrix (incl. U-Th-REE-Hf-Rb-Sr)	2 M HBr	2.5		
Collect Pb	6 M HCl	0.5		
	6 M HCl	2.5		
Collect Zn	0.5 M HNO_3	0.5		
	0.5 M HNO_3	2.5		
Step 4: Pb and Zn eluates - clean laboratory, laminar flow				
Pb fraction				
Evaporation on hotplate				110
Evaporation on hotplate	Conc. HNO_3	Few drops		110
Zn fraction				
Evaporation on hotplate				110
Evaporation on hotplate	2 M HBr	Few drops		110
Closed beaker on hotplate	2 M HBr	1–2 (*)	> 120	130
Repeat Step 3				
Evaporation on hotplate				110
Evaporation on hotplate	Conc. HNO_3	Few drops		110
Step 5: Aliquoting for Q-ICP-MS concentration measurements - clean laboratory, laminar flow				
Pb and Zn fractions				
Closed beaker on hotplate	0.5 M HNO_3	1	> 60	130
Pipetting of 5% aliquot		0.05		
Evaporation on hotplate				110

The asterisk (*) in the last line of "Step 2" indicates the solution that is loaded onto the chromatography columns in "Step 3". For the "Zn fraction" in "Step 4", the same asterisk indicates the solution that is loaded for the second chromatography procedure when "Step 3" is repeated.

increases instrument sensitivity.

The emulsification protocol adopted here consists of several steps: 0.1 ml of crude oil was placed in a 50 ml pre-cleaned polypropylene centrifuge tube using a 1 ml pre-cleaned Pasteur pipette and dissolved in 0.3 ml of dichloromethane. 0.1 ml of Triton X-100 was added as a surfactant. The dissolved sample was emulsified in 10 ml 0.5 M HNO_3 + 2 ppb In after 5 min of vigorous manual shaking. The volume was increased to 50 ml with 0.5 M HNO_3 + 2 ppb In while shaking continuously. To account for the matrix load limit of the Q-ICP-MS, the emulsion was further diluted by 50% with 0.5 M HNO_3. Due to this significant dilution factor, only crude oils with relatively high Pb and Zn concentrations were measured using this technique: out of the 41 samples available, 15 samples provided by the BGS and the two samples provided by the IFPEN contained enough Pb and Zn to be emulsified and used for validating the yield of the HBr extraction method. The other 24 samples either contained too little Pb or Zn with respect to the detection limit of the Q-ICP-MS once emulsification and dilution had been undertaken, or were simply provided in too small quantities for enough oil to be left after the extraction measurement to also carry out the emulsion experiment.

The apparent yield of the extraction protocol was evaluated by comparing the amount of Pb and Zn in the HBr extracted fractions with the bulk crude oil abundances of Pb and Zn as measured by Q-ICP-MS on the 17 emulsified portions of the oil samples mentioned above.

4. Results

4.1. Optimization of extraction parameters

Dichloromethane was preferred as the organic solvent because of its ability to rapidly and completely dissolve crude oil, and because of its higher density compared to water: having the aqueous phase on top of, rather than below, the organic phase renders extraction by pipetting off of the aqueous phase, containing the Pb and the Zn, more practicable,

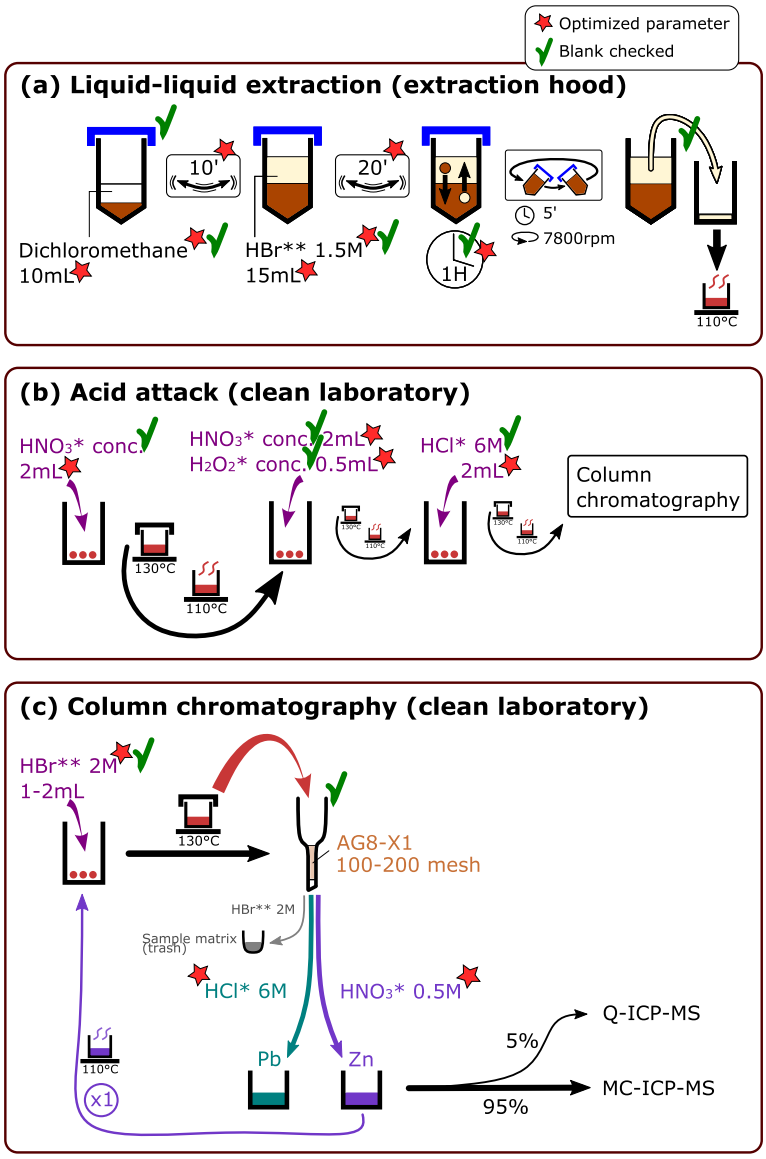

Fig. 1. Flowchart showing the HBr extraction method in three steps: (a) Liquid-liquid extraction of Pb and Zn from crude oil into HBr; (b) acid attack of the aqueous phase; (c) column chromatography to separate Pb and Zn for isotopic analysis by MC-ICP-MS. Optimized parameters and reagents are indicated with a red star; blanks were checked for all materials, procedures, and reagents and are ticked off in green. * = single-distilled acids; ** = double-distilled acids; ' = min. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and reduces risks of contamination and entrainment of organic matter during pipetting.

Each parameter of the protocol was optimized for extraction of the maximum amount of Pb (rather than Zn), hereafter referred to as the 'extractable' Pb, in the minimum amount of time to minimize contamination during manipulation. For each experiment, the extraction method was carried out on a test crude oil sample (the same for all the optimization tests), always making sure to change only one parameter at a time for each experiment (Table 5). The Pb content of the aqueous extracted phase was analyzed by Q-ICP-MS. Table 5 and Fig. 2 summarize the results obtained for each tested parameter.

Different volumes of dichloromethane (Table 5, Fig. 2a) and HBr (Table 5, Fig. 2b) were tried in order to achieve the best possible compromise between the highest extraction efficiency and the smallest amount of reagent. The duration of the manual shaking steps (Table 5, Fig. 2c) also was assessed with the two-fold aim of first ensuring total dissolution of the crude oil sample into the dichloromethane and then optimizing the exposure time of the organic solution to the HBr for maximum Pb extraction. It was found that a one-hour decantation step does not entail measurable Pb adsorption on the walls of the centrifuge tube. We found the optimum volumes of dichloromethane and HBr to be 10 ml and 15 ml, respectively (Table 5, Fig. 2a and b), and the duration of the manual shaking steps to be 10 and 20 min for oil/DCM and oil/DCM/HBr, respectively (Table 5, Fig. 2c).

Different molarities of HBr (Table 5, Fig. 2d) were tested to optimize Pb extraction into the aqueous phase. The maximum Pb content after one extraction was obtained for 3.5 M HBr (Table 5, Fig. 2d). However, at HBr molarities > 3 M, the aqueous phase starts to become denser

Table 5
Extracted Pb contents when varying one parameter at a time for the HBr extraction protocol.

DCM volume (ml)	HBr volume (ml)	HBr molarity (M)	Oil/DCM shaking time (min)	Oil/DCM/HBr shaking time (min)	Number of extractions	Pb conc. (ng/g)
5	20	1	10	20	2	162.3
10						**184.3**
15						111.9
20						124.5
10	5	1	10	20	2	107.1
	10					139.8
	15					**186.6**
	20					184.3
20	20	0.5	10	20	1	99.8
		1				97.3
		1.5				**136.7**
		2				140.2
		2.5				118.0
		3				124.8
		3.5				192.3
		4				129.3
		4.4				136.5
		8.8				123.5
10	20	1	0.5	20	2	146.4
			5			144.6
			10			**184.3**
10	20	1	10	2	2	141.3
				5		141.0
				10		144.4
				15		158.1
				20		**184.3**
				30		139.5

Bold numbers indicate the selected optimum value for each parameter tested as well as the corresponding Pb concentration.

than the organic phase, which causes the organic phase to be entrained upon pipetting. We therefore opted for a molarity of 1.5 (Table 5, Fig. 2d). To maximize recovery of the extractable Pb, the 1.5 M HBr extraction step was done twice (see next paragraph).

The number of successive HBr extractions necessary for a given crude oil sample to maximize the Pb extraction yield and minimize the reagent volumes, and thereby total procedural blanks, was also established. Four successive extractions were done on the test sample using the optimized values for all the other critical parameters and each extraction was collected and analyzed separately by Q-ICP-MS. Two successive HBr extractions per sample were found to typically recover > 95% of the total extractable Pb. As further steps were found to be prone to contamination, mostly because of the high blank/sample ratio, the number of extraction steps was limited to two.

4.2. Procedural blanks

All reagents and material used were tested for their Pb and Zn blanks. Differential procedural blanks were measured on the pipetting step done to extract the HBr phase, on the extraction part of the protocol, and on the column chromatography procedure. Triplicated total procedural blanks of the entire method were < 300 pg Pb and 60 ng Zn. In both cases, this is negligible compared to the typical Pb and Zn contents of crude oils of the order of a few to several hundred ppb Pb and a few hundred ppb to tens of ppm Zn. The measured isotopic composition of the total procedural Pb blank was $^{206}Pb/^{204}Pb = 17.144 \pm 0.224$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 14.940 \pm 0.186$, $^{208}Pb/^{204}Pb = 36.143 \pm 0.455$, $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.108 \pm 0.002$, and $^{207}Pb/^{206}Pb = 0.871 \pm 0.001$ (n = 3), which is similar to the ratios obtained when dividing the natural Pb isotope abundances from the Chart of the Nuclides ($^{206}Pb/^{204}Pb = 17.214$, $^{207}Pb/^{204}Pb = 15.786$, $^{208}Pb/^{204}Pb = 37.429$, $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.174$, $^{207}Pb/^{206}Pb = 0.422$). The differences observed are ascribed to the low precision on the Pb

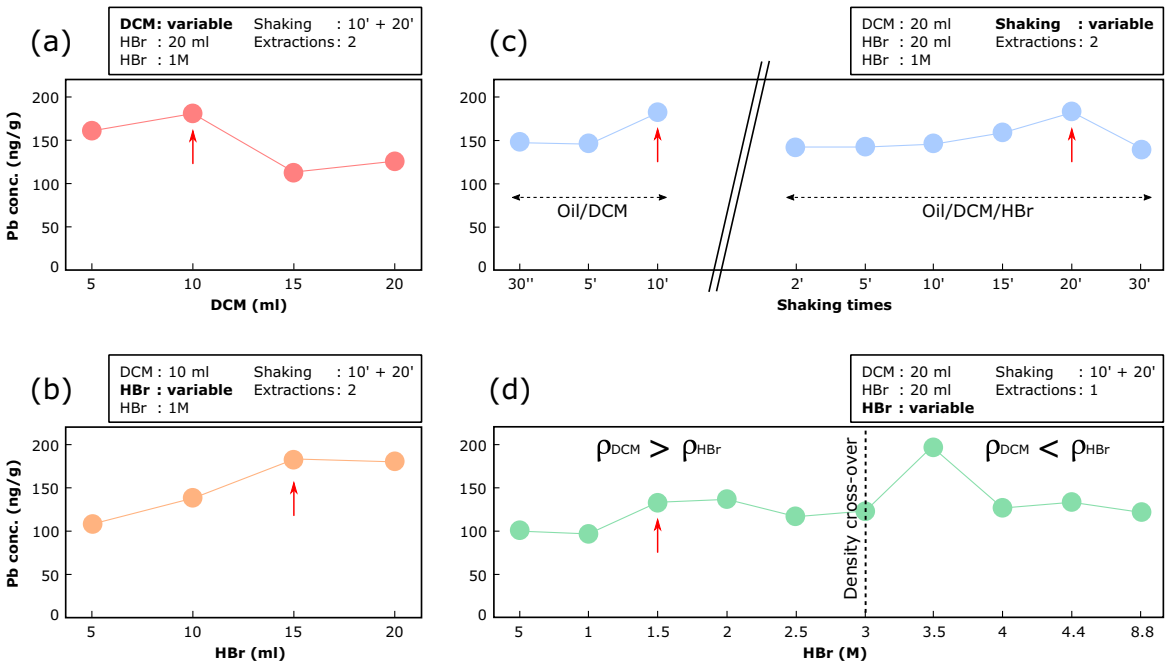

Fig. 2. Optimization of the various parameters of the extraction method: (a) Dichloromethane (DCM) volume in ml; (b) HBr volume in ml; (c) shaking times for dissolution of the sample into the solvent (left) and mixing of the organic phase with HBr (right) in seconds (") and minutes ('); (d) HBr molarity M. Each parameter was optimized with respect to the amount of Pb extracted from 5 ml of the same crude oil test sample when varying only that parameter; fixed parameters are specified in the top right-hand corner. Final selected optimum values are indicated with a red arrow. Solid circles = individual experiments. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 6
Pb and Zn concentrations and isotopic compositions of crude oil.

Sample name	Latitude	Longitude	Well	Location	Color	Viscosity	Pb conc. (ng/g)	Zn conc. (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$\delta^{66}Zn$ (‰) ± 0.05‰
16/1-8	58.84N	2.24E	16/1-8	North Sea (Norway)	Dark brown	Liquid	15.0	718.1	18.5165	0.0006	15.6438	0.0004	38.295	0.001	0.18
							14.4	677.8	18.5416	0.0011	15.6415	0.0013	38.314	0.003	0.19
									18.5400	0.0007	15.6394	0.0006	38.311	0.002	
33/2-2S	61.75N	1.61E	33/2-25	North Sea (Norway)	Dark brown	Liquid	99.4	116.5	18.9143	0.0011	15.6871	0.0011	38.541	0.003	0.14
							99.3	120.3	18.9091	0.0008	15.6814	0.0007	38.524	0.002	0.15
									18.9133	0.0007	15.6853	0.0006	38.534	0.001	
A2-NC1	32.22N	11.49E	A2-NC1	Ghadamis Basin Lybia	Dark brown	Liquid	1260.2	5133.0	17.1593	0.0013	15.5239	0.0013	36.918	0.004	0.32
Z1-NC7A	29.48N	12.31E	Z1-NC7A	Ghadamis Basin Lybia	Brown	Liquid	801.0	2903.6	18.7955	0.0006	15.6889	0.0006	38.678	0.002	0.36
C1-NC1	32.21N	11.49E	C1-NC1	Ghadamis Basin Lybia	Dark brown	Liquid	1788.7	16,974.4	17.3648	0.0007	15.5361	0.0008	37.099	0.002	0.01
1508-3	29.27N	13.29E	2A4-NC8	Hamada Basin Lybia	Dark brown	Liquid	81,545.5	1592.5	18.6914	0.0008	15.6404	0.0006	38.194	0.002	0.41
52433	48.49N	3.12E	Donnemarie 1	Paris Basin France	Dark brown	Liquid	116,837.1	1373.6	17.7706	0.0011	15.5846	0.0012	37.786	0.004	0.30
6151	48.97N	3.41E	Essises 1	Paris Basin France	Brown	Liquid	15,168.2	41,522.9	18.2120	0.0008	15.6238	0.0008	38.293	0.003	1.59
529-003	53.37N	0.05E	Keddington	United Kingdom Onshore	Dark brown	Liquid	270.1	1740.0	18.2245	0.0007	15.6258	0.0006	38.278	0.002	0.12
641-002	53.24N	−0.43E	Reepham-1	United Kingdom Onshore	Dark brown	Liquid	338.4	1038.4	19.3164	0.0006	15.7094	0.0006	38.895	0.002	−0.01
IGI 540	56.72N	1.70E	29/9B-2	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	267.0	338.7	17.6331	0.0009	15.5822	0.0010	37.294	0.003	0.30
IGI 542	56.72N	1.70E	29/9B-2	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	2896.8	364.7	18.9946	0.0010	15.6750	0.0009	38.555	0.002	0.28
IGI 574	57.03N	2.06E	23/26B-4	United Kingdom Offshore	Orange	Liquid	3100.1	843.4	18.3892	0.0010	15.6332	0.0008	38.416	0.002	0.33
IGI 1831	57.51N	0.32E	21/12-3	United Kingdom Offshore	Dark brown	Viscous	2927.1	17,544.6	18.2714	0.0009	15.6051	0.0008	38.192	0.002	0.05
IGI 1832	57.51N	0.34E	21/12-4	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	87,910.5	4709.4	18.2242	0.0008	15.5919	0.0007	38.117	0.002	0.44
IGI 1878	60.99N	1.74E	3/4-3	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	7042.2	2977.0	18.3208	0.0006	15.5995	0.0005	38.255	0.002	0.13
IGI 1881	57.92N	0.26E	21/2-1	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	1083.2	428.7	18.3795	0.0011	15.6371	0.0011	38.428	0.003	0.29
IGI 1916	58.01N	0.01E	15/26B-9	United Kingdom Offshore	Dark brown	Viscous	520.5	2616.5	18.7593	0.0005	15.6527	0.0005	38.349	0.002	0.09
IGI 1921	57.82N	−0.97E	20/06A-B14	United Kingdom Offshore	Dark brown	Liquid	390.6	8116.8	18.0292	0.0006	15.5451	0.0006	37.695	0.002	0.14
1				North sea (UK)	Dark brown	Liquid	141.4	2169.6	18.3277	0.0004	15.6555	0.0004	38.401	0.001	0.10
2				North sea (UK)	Dark brown	Viscous	1.4	158.6	18.4795	0.0005	15.6453	0.0006	38.366	0.002	0.37
3				North sea (UK)	Dark brown	Liquid	1928.1	5105.3	17.2063	0.0004	15.5034	0.0005	37.031	0.001	0.23
4				North sea (UK)	Dark brown	Liquid	12.5	232.8	18.5518	0.0009	15.6543	0.0007	38.503	0.002	−0.16
5				Onshore-UK	Dark brown	Liquid	54.6	64.6	18.8695	0.0003	15.6805	0.0003	38.415	0.017	0.10
6				Onshore-UK	Dark brown	Liquid	0.6	33.3	18.3920	0.0010	15.6397	0.0009	38.412	0.002	
7				Onshore-UK	Dark brown	Liquid	1.0	48.1	18.3106	0.0019	15.6279	0.0019	38.277	0.004	
8				Tunisia	Dark brown	Liquid	15.8	139.2	19.3325	0.0005	15.7781	0.0004	39.272	0.001	−0.12
9				Tunisia	Dark brown	Liquid	278.4	117,939.2	18.4606	0.0004	15.6396	0.0004	38.255	0.001	0.15
10				North Gabon	Dark brown	Liquid	2.1	43.9	18.1532	0.0005	15.6250	0.0005	38.076	0.001	0.32
11				Cameroon	Orange	Liquid	3.0	153.9	18.6965	0.0004	15.6657	0.0004	38.508	0.001	−0.43
12				Cameroon	Dark brown	Liquid	2.4	224.0	18.5950	0.0006	15.6554	0.0006	38.466	0.002	−0.49
13				Cameroon	Dark brown	Viscous	3.9	66.6	18.3858	0.0024	15.6449	0.0020	38.492	0.006	
14				East-Africa	Yellow	Liquid	14.8	22.1	18.4362	0.0003	15.6799	0.0004	38.386	0.001	
15				East-Africa	Orange	Liquid	18.8	212.2	18.3620	0.0006	15.6397	0.0005	38.084	0.002	0.28
16				Sudan	Dark brown	Viscous	508.3	1304.4	18.6276	0.0005	15.6449	0.0005	38.317	0.002	0.41
17				Angola	Dark brown	Liquid	125.1	693.8	18.7444	0.0004	15.6609	0.0004	38.480	0.001	0.29
18				Middle-East	Dark brown	Liquid	1056.6	913.7	18.3937	0.0005	15.7931	0.0005	38.853	0.001	0.12
19				Pakistan	Brown	Liquid	280.0	1917.9	18.6924	0.0004	15.6946	0.0004	38.676	0.001	0.15
20				Myanmar	Dark brown	Viscous	1.6	123.3	18.2182	0.0007	15.6506	0.0007	38.289	0.002	0.54
21				Peru	Dark brown	Viscous	8.1	217.0	18.9825	0.0004	15.7006	0.0004	38.920	0.001	0.23
22				?	Dark brown	Liquid	770.4	687.6	17.4663	0.0004	15.5769	0.0004	37.163	0.001	−0.06

Duplicates and triplicates are listed for the first two samples. For the 22 last rows, no sample name, well name, or coordinates were provided; geographic coordinates indicated when known.

isotopic composition of the blank due to the low concentrations of the three total procedural Pb blanks. The isotopic composition of the total procedural Zn blank was $\delta^{66}Zn = 0.19‰$.

4.3. Accuracy and precision

Sample duplicates were analyzed for Pb and Zn concentrations and Zn isotopic compositions on the two crude oils provided by the NPD (16/1-8 and 33/2-2S), while triplicates were measured for Pb isotopic compositions on the same samples (Table 6). These two samples were chosen for duplicate and triplicate analysis because they were provided in large enough quantity to allow so. Both samples show excellent reproducibility of ± 0.1% to ± 4% for Pb concentrations, ± 3% to ± 6% for Zn concentrations, less than ± 1‰ variation on Pb isotopic compositions, and up to 0.01‰ on Zn isotopic compositions (Table 6). The external reproducibility, estimated from repeat standard measurements of SRM 976 for Zn and NIST 981 for Pb, are 0.05‰ for Zn isotopic compositions and 100–200 ppm (or 0.01–0.02%) for Pb isotope ratios based on 204 ($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$) and 50 ppm (or 0.005%) for $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$, and $^{207}Pb/^{208}Pb$. Internal run errors for both standards and unknowns (samples) always were inferior to the external reproducibility for both Pb and Zn (Table 6).

The accuracy of elemental analyses was verified by running standard solutions of increasing concentrations prior to the sample measurements. Calibration lines always gave $R^2 > 0.999$. For isotopic analysis, accuracy was achieved by normalizing the unknowns to the accepted values of the Pb and Zn standards NIST 981 (White et al., 2000) and 'Lyon' JMC 3-0749 L (Maréchal et al., 1999).

4.4. Pb and Zn extraction yields

Table 7 and Fig. 3 compare the results of the bulk oil emulsion measurements with the concentration data obtained after Pb and Zn extraction in order to evaluate what may be considered the 'yield' of the latter. For both Pb and Zn, the yields are comparable for the two methods, though the extraction procedure often recovers quantities up to three times higher than those recovered by the bulk emulsion procedure. This discrepancy, however, varies greatly from one sample to another and is not correlated with the measured concentration in the crude oil. We interpret this to indicate that some of the Pb and Zn in the crude oil are inaccessible by emulsion analysis due to being bound to larger organic complexes in a manner and proportion that may vary from one crude oil sample to the next. In addition, a fraction of the oil may be lost from the emulsion in the form of droplets, while the large amount of carbon in the sample may cool the plasma and reduce the ionization yield. In contrast, the more efficient recovery achieved by the extraction method may correspond to the total of the free and bound Pb and Zn. Whether more strongly complexed Pb and Zn remain in the oil after extraction is unclear but the fact that almost no additional Pb or Zn are gained by repeating the extraction procedure a third time (as discussed in Section 4.1) suggests that all accessible – or 'extractable' – Pb is recovered, which corresponds to what we consider the 'geologically significant' Pb and the object of interest here.

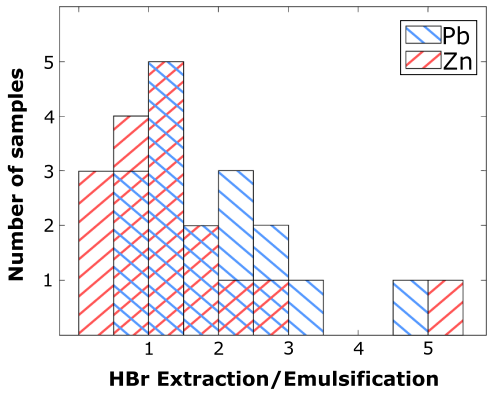

Fig. 3. Histogram showing, for 17 samples, the ratio of the yields between the HBr extraction method and the emulsification procedure for Pb and Zn. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

In a few cases, however, we found that less Pb and Zn were recovered from the HBr extraction protocol than from the bulk emulsion procedure. For Pb, this only occurred (but not systematically) for samples with low Pb contents, yet the ratio between the HBr extraction and the emulsion yields does not fall below 0.7 (Table 7). A first explanation may simply be that Pb and Zn were not homogeneous in the original sample. Alternatively, this phenomenon may be an artifact of the lower measurement precision inherent to Pb-poor samples rather than to a significant difference in the actual extraction yields between the two methods. For Zn, a similar phenomenon is observed though for three samples the ratio between the HBr extraction and the emulsion yields are 0.3, which cannot be ascribed to an artifact of low-precision

Table 7
Extracted Pb and Zn contents after HBr extraction and by O/W emulsification of bulk crude oil samples.

Sample name	Pb conc. (ng/g)			Zn conc. (ng/g)		
	Bulk emulsion (BE)	HBr extraction (HE)	Ratio HE/BE	Bulk emulsion (BE)	HBr extraction (HE)	Ratio HE/BE
A2-NC1	942.6	1260.2	1.3	4147.6	5133.0	1.2
Z1-NC7A	315.4	801.0	2.5	1576.8	2903.6	1.8
C1-NC1	885.9	1788.7	2.0	8249.8	16,974.4	2.1
1508-3	41,631.8	81,545.5	2.0	1742.9	1592.5	0.9
52433	40,770.6	116,837.1	2.9	1240.6	1373.6	1.1
6151	4766.9	15,168.2	3.2	8146.8	41,522.9	5.1
529-003	205.4	270.1	1.3	1956.6	1740.0	0.9
641-002	476.1	338.4	0.7	701.2	1038.4	1.5
IGI 540	280.4	267.0	1.0	1344.7	338.7	0.3
IGI 542	3146.1	2896.8	0.9	1212.8	364.7	0.3
IGI 574	1734.3	3100.1	1.8	944.9	843.4	0.9
IGI 1831	1952.8	2927.1	1.5	13,063.4	17,544.6	1.3
IGI 1832	37,456.1	87,910.5	2.3	3568.6	4709.4	1.3
IGI 1878	6244.5	7042.2	1.1	3618.5	2977.0	0.8
IGI 1881	1260.9	1083.2	0.9	1333.4	428.7	0.3
IGI 1916	108.2	520.5	4.8	939.0	2616.5	2.8
IGI 1921	333.4	390.6	1.2	6739.3	8116.8	1.2

For the first 3 rows, no sample name was provided; the well name is used instead.

Table 8
Pb and Zn concentrations and isotopic compositions of four successive fractions extracted from three crude oil samples.

Sample name	Extraction step	Pb conc. (ng/g)	Zn conc. (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{206}Pb$	2σ	$\delta^{66}Zn$ (‰) ± 0.05‰
A2-NC1	1st	86.6	1636.5	17.3653	0.0006	15.5359	0.0006	37.098	0.002	2.13638	0.00005	0.89466	0.00002	−0.01
	2nd	24.6	392.0	17.3658	0.0007	15.5372	0.0006	37.105	0.002	2.13669	0.00004	0.89471	0.00001	0.02
	3rd	11.1	72.9	17.3660	0.0007	15.5378	0.0007	37.110	0.002	2.13693	0.00003	0.89472	0.00001	
	4th	4.3	44.9	17.3736	0.0005	15.5435	0.0006	37.128	0.002	2.13708	0.00004	0.89466	0.00001	
529-003	1st	267.0	1721.5	18.2219	0.0007	15.6229	0.0007	38.268	0.002	2.10012	0.00004	0.85737	0.00001	
	2nd	46.0	281.2	18.2266	0.0006	15.6257	0.0006	38.278	0.002	2.10013	0.00003	0.85730	0.00001	
	3rd	3.9	17.5	18.2339	0.0005	15.6266	0.0006	38.286	0.002	2.09971	0.00004	0.85700	0.00001	
	4th	1.0	4.2	18.3055	0.0009	15.6310	0.0009	38.366	0.002	2.09586	0.00004	0.85390	0.00001	
1	1st	1167.5	10,859.6	18.3308	0.0006	15.6471	0.0005	38.383	0.002	2.09392	0.00003	0.85360	0.00001	−0.04
	2nd	368.9	2053.2	18.3363	0.0007	15.6504	0.0006	38.394	0.002	2.09391	0.00003	0.85353	0.00001	−0.01
	3rd	74.1	220.6	18.3438	0.0006	15.6526	0.0006	38.402	0.002	2.09352	0.00003	0.85331	0.00001	
	4th	12.4	39.3	18.3480	0.0006	15.6524	0.0005	38.402	0.001	2.09301	0.00003	0.85309	0.00001	

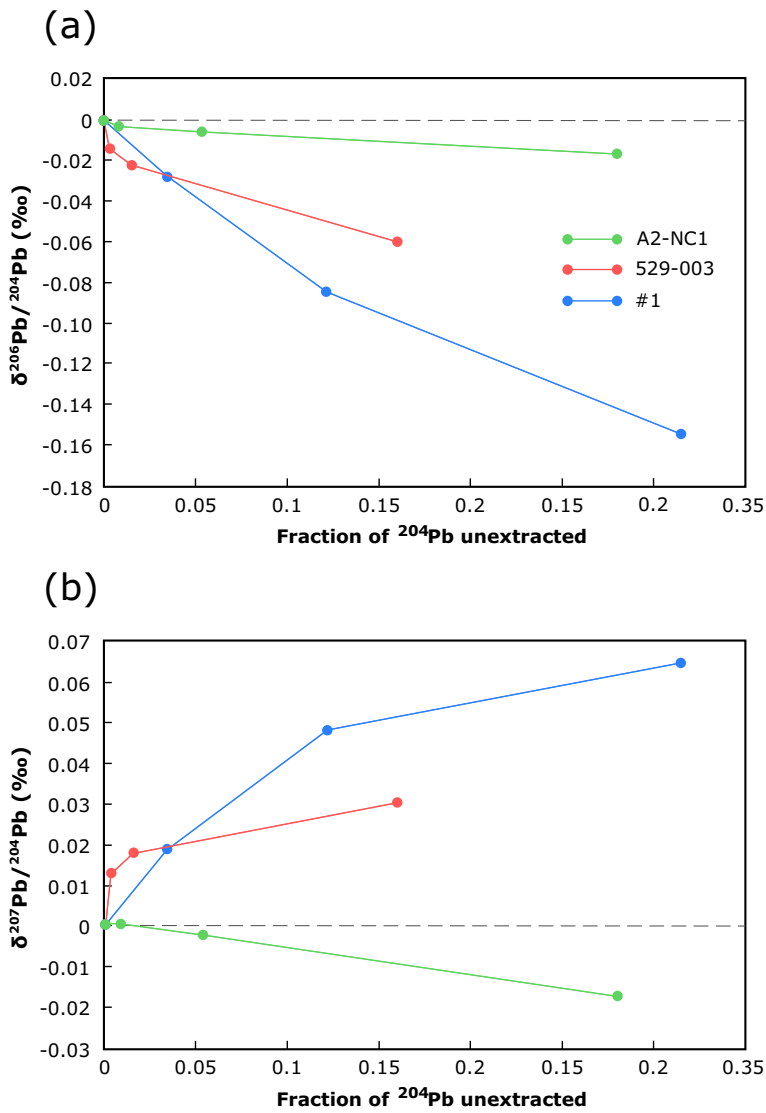

Fig. 4. Lead isotope variations of $^{206}Pb/^{204}Pb$ (a) and $^{207}Pb/^{204}Pb$ (b) measured in permil with respect to the total extraction value for successive fractions 1–4 and for the three samples analyzed as a function of the extraction yield.

measurement. We consider that since the HBr extraction method was optimized with respect to Pb, and not Zn, it is possible that it is less efficient for Zn-poor samples. For crude oils with Zn contents higher than 1 ppm, the high Zn yields obtained with the HBr extraction method are robust.

4.5. Pb and Zn isotopic variations in successive extraction steps

Lead and Zn isotopic compositions were determined on four successive fractions extracted from three samples, A2-NC1, 529-003, and #1 (Table 8). For Pb, very little variation is observed, typically a few parts in 10^4 for ^{204}Pb-normalized ratios and a few parts in 10^5 for the other Pb isotope ratios, i.e., very close to the analytical uncertainties (Fig. 4). The variations are systematic from fraction 1 to fraction 4. The magnitude of Pb isotopic variation is comparable to mass-dependent isotope fractionation by anion exchange chromatography (Blichert-Toft et al., 2003) and liquid-liquid extraction with DC18C6 crown ether (Fujii et al., 2011). For A2-NC1, the direction of fractionation of ^{207}Pb/^{206}Pb and ^{208}Pb/^{206}Pb is opposite that of the other two samples.

The measurements of the Zn isotope composition of 529-003 failed, presumably because of excess organic material (Table 8). For the other samples, ^{66}Zn/^{64}Zn fractionation is of the order of 0.03‰, i.e., overlaps with analytical uncertainties. Not enough Zn could be extracted in fractions 3 and 4 for reliable isotopic analysis (Table 8).

5. Discussion

5.1. Evaluation of the extraction protocol and isotope analyses

Even the most sophisticated mineralization techniques (e.g., Ventura et al., 2015) have failed to demonstrate reproducibility of the yields for Ni, Cr, and V concentrations and we suspect the same must be true for Pb and Zn. It is therefore very difficult to rigorously assess the yield of different techniques, and the attempts made in the present work to evaluate Pb and Zn concentrations of the total sample by emulsifying the oil illustrates this issue (Table 7). However, the very narrow range of Pb and, to some extent, Zn isotope compositions in successive extractions (Table 8, Fig. 4) indicates that robust isotope compositions are obtained by the present technique, even when the extraction yield is lower than 95%. The range of Pb isotopic compositions is near the standard reproducibility and compatible with liquid-liquid isotope fractionation compounded by some sort of Rayleigh distillation.

It is nevertheless conceivable that a hydrous phase, either dissolved or emulsified in the oil, may be present. It is, however, unlikely that water conceals a Pb and Zn reservoir with isotope compositions different from those of the oil. It is well known that water solubility in oil steeply decreases with decreasing temperature. At about 250 °C, a typical water content is 20%. This number reduces to 2% water at 100 °C, and 0.1% water at ambient temperature (Glandt and Chapman, 1995; Griswold and Kasch, 1942). How fast material is isotopically homogenized can be appreciated by considering water diffusion rates. The diffusion coefficient D of water is large (typically $> 10^{-10}$ m^2 s at 40 °C, Widmer et al., 2014). Even at such a low temperature, the diffusion distance $(Dt)^{½}$ is ~100 m for a time interval $t = 1$ Ma. Lead and Zn isotope abundances should be homogenized at a rate that cannot be slower than that of their solvent. It is therefore concluded that Pb and Zn isotopes must be quickly homogenized over the molecular distances relevant to oil-water solutions and emulsions. Even if Pb is not fully extracted, it is unlikely that a 'hidden' fraction with a different Pb isotope composition remains unsampled, and likewise for Zn.

5.2. Potential geological applications

The suite of crude oils analyzed here are of diverse geographic and environmental origins and show large variabilities in Pb and Zn contents and isotopic compositions (Tables 6 and 7).

The Pb isotopic signatures of some of the samples (IGI 574, IGI 1831, IGI 1832, IGI 1878, IGI 1881, as well as samples 1 and 2 from the non-geolocalized batch of oils) are coherent and consistent with all of them being derived from the UK's North Sea. Samples 11 and 12 from Cameroon also show similar isotopic compositions, as do samples 14 and 15 from East Africa. At a regional scale, therefore, Pb isotopic signatures seem geographically well ordered.

At a smaller scale, however, greater variability can be found within a single region. The four Libyan samples clearly fall into two distinct groups, correlating with their geographical coordinates: samples A2-NC1 and C1-NC1 both come from the NC1 prospection area, around latitude 32.2 and have similar Pb isotopic compositions (^{206}Pb/^{204}Pb ≈ 17.2, ^{207}Pb/^{204}Pb ≈ 15.5, ^{208}Pb/^{204}Pb ≈ 37.0), whereas samples Z1-NC7A and 1508-3 come from a prospection site farther west and have a completely different isotopic composition from samples from prospection area NC1 (^{206}Pb/^{204}Pb ≈ 18.7, ^{207}Pb/^{204}Pb ≈ 15.6, ^{208}Pb/^{204}Pb ≈ 38.2–38.7). Such geographically correlated discrepancy likely reflects environmental influence on the crude oil's Pb isotopic composition, possibly associated with exchanges with the surrounding bedrocks during oil migration and storage. Similarly, samples from the London-Paris basin (samples 52433, 6151, 529-003, and 641-002) also show significant differences: samples 6151 and 529-003 display similar isotopic compositions that would tend to confirm the general relationship between geographical region and Pb isotopic signature, but sample 641-002 has ratios much higher than 'modern common lead' (^{206}Pb/^{204}Pb ≈ 19.3, ^{207}Pb/^{204}Pb ≈ 15.7, ^{208}Pb/^{204}Pb ≈ 38.9), which implies an excess of U and Th in this sample's source region or along its migration path. In contrast, sample 52433 has very low Pb isotopic ratios compared to 'common lead' which reflects an old system that became isotopically closed a very long time ago (Stacey and Kramers, 1975); that signature may have been inherited from an exchange between the oil and much older bedrock. Sample 13 from Cameroon also differs from samples 11 and 12; although we do not have precise geographical coordinates for these three samples, we can assume that they originated from different regions and have interacted with rocks of different types and ages.

Samples IGI 540 and IGI 542 come from the same well and yet have very different Pb isotopic compositions. Sample IGI 540 has been sampled from deeper in the well, in the Lower Jurassic, whereas sample IGI 542 comes from the Middle Jurassic, a few feet above. Sample IGI 540 shows very unradiogenic Pb compared with common Pb which, as for sample 52433 discussed above, may imply that it interacted with ancient bedrock. In contrast, IGI 542 displays Pb more radiogenic than common Pb, suggesting it interacted with a high-U/Pb source. As sample IGI 542 derives from higher within the stratigraphic column, and since oil migrates upwards through geological layers, it is probable that the oil that reached the Middle Jurassic emplacement migrated through a U-rich layer situated between both sampling sites, which overprinted the 'old-bedrock' signature carried from below and preserved in the Lower Jurassic emplacement. Based on the observations and relationships discussed above it hence seems that Pb isotopes in crude oils are a good indicator of geological context and migration history, holding potential for new approaches to oil exploration.

The corresponding Zn isotopic compositions (Table 6) usually lie between −0.3 and +0.3‰, likely reflecting the planktonic or, sometimes, higher plant origin of the crude oil source material (Conway and John, 2014; Moynier et al., 2009; Weiss et al., 2005). A few samples have higher δ^{66}Zn values: this is the case of samples 11 and 12 from Cameroon, sample 16 from Sudan, sample 20 from Myanmar, and sample 6151 from the Paris Basin, the latter with a value of +1.59‰. As sample 16 comes from a lacustrine depositional environment, it can be presumed that these higher values attest to a terrestrial influence on the source material of these crude oils. Zinc isotopes thus may inform on the paleoenvironment contemporary to the deposition of the organic matter that eventually led to the formation of the crude oils.

6. Conclusions

We have developed a new method to separate simultaneously 'extractable' Pb and Zn from crude oil into an aqueous phase easily manipulated in a clean laboratory environment. The end-product is an inorganic, purified extract suitable for standard Pb and Zn anion-exchange column chromatography and high-precision isotopic analysis by MC-ICP-MS. The method has low blanks and excellent extraction yields and hence can be carried out on small quantities (1–5 ml) of crude oil. In addition, working with small samples is allowed for by the low detection limits and high sensitivity of state-of-the-art Q- and MC-ICP-MS technology. The present technique has lower total procedural blanks than other existing techniques aimed at isolating trace metals from crude oils, is time-efficient, and requires no specialized equipment beyond that typically available in standard clean laboratory and Q- and MC-ICP-MS facilities. To the best of our knowledge, the precision and accuracy of the extraction technique developed here have not been achieved previously for Pb and Zn isotopic measurements of crude oils. This new technique holds the potential of opening up doors to the use of Pb isotopes as a tracer of crude oil genesis and evolution.

Acknowledgements

We thank John Ludden from the British Geological Survey (BGS), Gareth Harriman from GHGeochem, Aivo Lepland from Norges Geologiske Undersøkelse, and Bruno Garcia from IFPEN for providing crude oil samples. BGS further provided funding for the study to JBT and NF as part of the BGS Universities Funding Initiative (BUFI). We are grateful to Florent Arnaud-Godet, Aline Lamboux, and Emmanuelle Albalat for help with acid distillation and occasional instrument assistance. We also thank Balz Kamber, Max Coleman, and an anonymous reviewer for their suggestions which helped improve the paper.

References

Albarede, F., Beard, B., 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes. Rev. Mineral. Geochemistry 55, 113–152. https://doi.org/10.2138/gsrmg.55.1.113.
Albarede, F., Juteau, M., 1984. Unscrambling the lead model ages. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 207–212. https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90364-8.
Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B., 2004. Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2725–2744. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.11.024.
Al-Swaidan, H.M., 1996. The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively-coupled plasma mass spectrometry. Talanta 43, 1313–1319. https://doi.org/10.1016/0039-9140(96)01885-1.
Amorim, F.A.C., Welz, B., Costa, A.C.S., Lepri, F.G., Vale, M.G.R., Ferreira, S.L.C., 2007. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. Talanta 72, 349–359. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.015.
Belshaw, N.S., Freedman, P.A., Nions, R.K.O., Frank, M., Guo, Y., 1998. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. Int. J. Mass Spetrometry 181, 51–58.
Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., Agranier, A., Albarède, F., 2003. Hawaiian hot spot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. Geochemistry, Geophys. Geosystems 4. https://doi.org/10.1029/2002GC000340.
Blichert-Toft, J., Delile, H., Lee, C.-T., Stos-Gale, Z., Billström, K., Andersen, T., Hannu, H., Albarède, F., 2016. Large-scale tectonic cycles in Europe revealed by distinct Pb isotope provinces. Geochemistry, Geophys. Geosystems 17, 3854–3864. https://doi.org/10.1002/2016GC006524.
Burguera, J.L., Burguera, M., 2012. Analytical applications of emulsions and microemulsions. Talanta 96, 11–20. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.01.030.
Cardarelli, E., Cifani, M., Mecozzi, M., Sechi, G., 1986. Analytical application of emulsions - determination of Lead in gasoline by atomic-absorption spectrophotometry. Talanta 33, 279–280.
Conway, T.M., John, S.G., 2014. The biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes in the North Atlantic Ocean. Glob. Biogeochem. Cycles Res. 1111–1128. https://doi.org/10.1002/2014GB004862.
Cumming, G.L., Richards, J.R., 1975. Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. Earth Planet. Sci. Lett. https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90223-X.
Dreyfus, S., Pécheyran, C., Lienemann, C.P., Magnier, C., Prinzhofer, A., Donard, O.F.X., 2007. Determination of lead isotope ratios in crude oils with Q-ICP/MS. J. Anal. At. Spectrom. 22, 351. https://doi.org/10.1039/b610803b.
Eisele, J., Abouchami, W., Galer, S.J.G., Hofmann, A.W., 2003. The 320 kyr Pb isotope evolution of Mauna Kea lavas recorded in the HSDP-2 drill core. Geochemistry, Geophys. Geosystems 4. https://doi.org/10.1029/2002GC000339.
Fujii, B.T., Moynier, F., Agranier, A., Ponzevera, E., Abe, M., 2011. Nuclear field shift effect of lead in ligand exchange reaction using a crown ether. Proc. Radiochim. Acta 1, 387–392. https://doi.org/10.1524/rcpr.2011.0069.
Glandt, C.A., Chapman, W.G., 1995. Effect of water dissolution on oil viscosity. SPE Reserv. Eng. 59–64.
Griswold, J., Kasch, J.E., 1942. Hydrocarbon-water solubilities at elevated temperatures and pressures. Ind. Eng. Chem. 34, 804–806. https://doi.org/10.1021/ie50391a007.
Hirao, Y., Patterson, C.C., 1974. Lead aerosol pollution in the high sierra overrides natural mechanisms which exclude lead from a food chain. Science. https://doi.org/10.1126/science.184.4140.989. (80-.).
Hwang, J.D., 2011. Applications of ICP-MS in the Petroleum Industry. In: Nadkarni, K. (Ed.), Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants. ASTM International, pp. 208–245.
Khuhawar, M.Y., Mirza, M.A., Jahangir, T.M., 2012. Determination of metal ions in crude oils. Www.Intechopen.Com (doi:10.5772/36945).
Korn, M.D.G.A., Santos, D.S.S. Dos, Welz, B., Vale, M.G.R., Teixeira, A.P., Lima, D.D.C., Ferreira, S.L.C., 2007. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - a review. Talanta 73, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.036.
Lord, C.J., 1991. Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. Anal. Chem. 63, 1594–1599. https://doi.org/10.1021/ac00015a018.
Lord, C.J., 1994. Determination of lead and lead isotope ratios in gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. 9, 599–603.
Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem. Geol. 156, 251–273. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00191-0.
Mello, P.A., Pereira, J.S.F., Mesko, M.F., Barin, J.S., Flores, E.M.M., 2012. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-a review. Anal. Chim. Acta 746, 15–36. https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.08.009.
Moorbath, S., 1962. Lead isotope abundance studies on mineral occurrences in the British Isles and their geological significance. In: Philosophical Transactions of the Royal Society of London, pp. 295–360. https://doi.org/10.1098/rsta.1962.0001.
Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F., 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. Chem. Geol. 267, 125–130. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.09.017.
Pereira, J.S.F., Moraes, D.P., Antes, F.G., Diehl, L.O., Santos, M.F.P., Guimarães, R.C.L., Fonseca, T.C.O., Dressler, V.L., Flores, É.M.M., 2010. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. Microchem. J. 96, 4–11. https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.12.016.
Sanabria Ortega, G., Pécheyran, C., Hudin, G., Marosits, E., Donard, O.F.X., 2013. Different approaches of crude oil mineralisation for trace metal analysis by ICPMS. Microchem. J. 106, 250–254. https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.07.012.
Schaule, B., Patterson, C.C., 1980. The occurrence of lead in the northeast pacific and the effects of anthropogenic inputs. In: Branica, M., Konrad, Z. (Eds.), Lead in the Marine Environment. Pergamon, pp. 31–43. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-022960-7.50008-7.
Speight, J.G., 2001. Handbook of Petroleum Analysis. John Wiley and Sons, Inc. (512 pp.).
Stacey, J.S., Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth Planet. Sci. Lett. 26, 207–221.
Stigter, J.B., Haan, H.P.M.De, Guicherit, R., Dekkers, C.P.A., Daane, M.L., 2000. Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes. Environ. Pollut. 107, 451–464. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00123-2.
Thiem, T.L., Watson, J.D., 1997. Extraction efficiencies of emulsions for 21 elements in oil and transmission fluids by inductively coupled plasma spectroscopy. Microchem. J. 57, 245–250. https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1475.
Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. The composition and classification of crude oils and the influence of geological factors. In: Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, Berlin, pp. 375–414.
Ventura, G.T., Gall, L., Siebert, C., Prytulak, J., Szatmari, P., Hürlimann, M., Halliday, A.N., 2015. Applied Geochemistry The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. Appl. Geochemistry 59, 104–117. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.04.009.
Weiss, D.J., Mason, T.F.D., Zhao, F.J., Kirk, G.J.D., Coles, B.J., Horstwood, M.S.A., 2005. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. New Phytol. 165, 703–710. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x.
White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chem. Geol. 167, 257–270. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00182-5.
Widmer, D.R., Calhoun, D.F., Thurston, D., Edwards, A.M., 2014. Fluid phase equilibria water diffusivity in a mixed phase binary system: effective water diffusion coefficients in tetradecanol–eicosanol mixtures. Fluid Phase Equilib. 379, 157–166. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.07.021.
Woodhead, J., 2002. A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom. 17, 1381–1385. https://doi.org/10.1039/b205045e.

3.3 Détail du développement analytique : élution du Pb et du Zn sur une même colonne de chromatographie

Le protocole de chromatographie par échange d'anions présenté dans l'article de la section précédente et permettant d'éluer successivement le Pb puis le Zn à partir d'un même échantillon, est une variante développée sur la base du procédé habituel de purification du Pb présenté dans la section 2.2.3 et testée par Emmanuelle Albalat. Le tableau 3.1 détaille la procédure adoptée (ce dernier reprend en réalité une partie du tableau 3.2.4, plus complet et inclus dans l'article).

Le passage à une molarité de 2 M au lieu de 1 M pour la dissolution de l'échantillon et l'élution de la matrice en HBr assure une meilleure sorption du Zn en plus du Pb sur la résine (Marsh et al., 1978). Afin de réduire au maximum les blancs de cette manipulation sur des échantillons de pétrole brut qui commence forcément par une étape hors salle blanche, les colonnes ont été réduites à une capacité de 250 µL, soit moitié moins que pour la procédure habituelle et les volumes d'élution ont été modifiés en conséquence, comme détaillé dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Tableau présentant le protocole suivi lors de la chromatographie par échange d'anions opérée pour les échantillons de pétrole.

Première étape : élution du Pb et du Zn

	Éluant	Volume
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Conditionnement de la résine	2 M HBr	3 mL
Chargement de l'échantillon	2 M HBr	2-4 mL
Rinçage	2 M HBr	0.5 mL
Élution de la matrice et des terres rares	2 M HBr	2.5 mL
Élution du Pb	6 M HCl	0.5 mL
Élution du Pb	6 M HCl	2.5 mL
Élution du Zn	0.5 M HNO_3	0.5 mL
Élution du Zn	0.5 M HNO_3	2.5 mL

Deuxième étape : purification de la fraction de Zn

Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Lavage de la résine	6 M HCl	3 mL
Conditionnement de la résine	2 M HBr	3 mL
Chargement de l'échantillon	2 M HBr	1 mL
Rinçage	2 M HBr	0.5 mL
Élution de la matrice et des terres rares	2 M HBr	2.5 mL
Élution du Zn	0.5 M HNO_3	0.5 mL
Élution du Zn	0.5 M HNO_3	2.5 mL

Suite à l'élution du Pb en HCl 6 M distillé titré décrite en section 2.2.3, une étape supplémentaire est ajoutée pour récupérer le Zn grâce à une élution en HNO_3 0.5 M distillé. L'idée d'une séparation du Zn sur une résine échangeuse d'anions de type AG1-X8 en utilisant du HNO_3 dilué peut être trouvée dans des travaux tels que ceux de Strelow (1978) (bien que ces études se soient concentrées sur des mélanges HNO_3/HBr) et a été testée de manière concluante dans le cadre de cette étude[2] : 10 µg de Pb et de Zn issus de solutions standard pures et préparés pour la procédure de chromatographie par une reprise préalable en HCl 6 M distillé titré puis une évaporation comme décrit dans la section 2.2.3, ont été soumis au protocole exposé dans le tableau 3.1. La portion éluée à chaque étape du protocole a été analysée sur un Q-ICP-MS à l'ENS de Lyon afin de déterminer quand et en quelles quantités le Pb et le Zn sont recouvrés. La figure 3.2 démontre un rendement proche de 100% pour ces deux éléments ainsi qu'une élution extrêmement majoritaire du Pb seul lors de l'étape en HCl 6 M, et du Zn seul lors du passage final du HNO_3 0.5 M.

Comme l'illustre le tableau 3.1, la portion éluée de Zn subit une deuxième fois ce protocole de chromatographie afin d'améliorer la pureté du rendu.

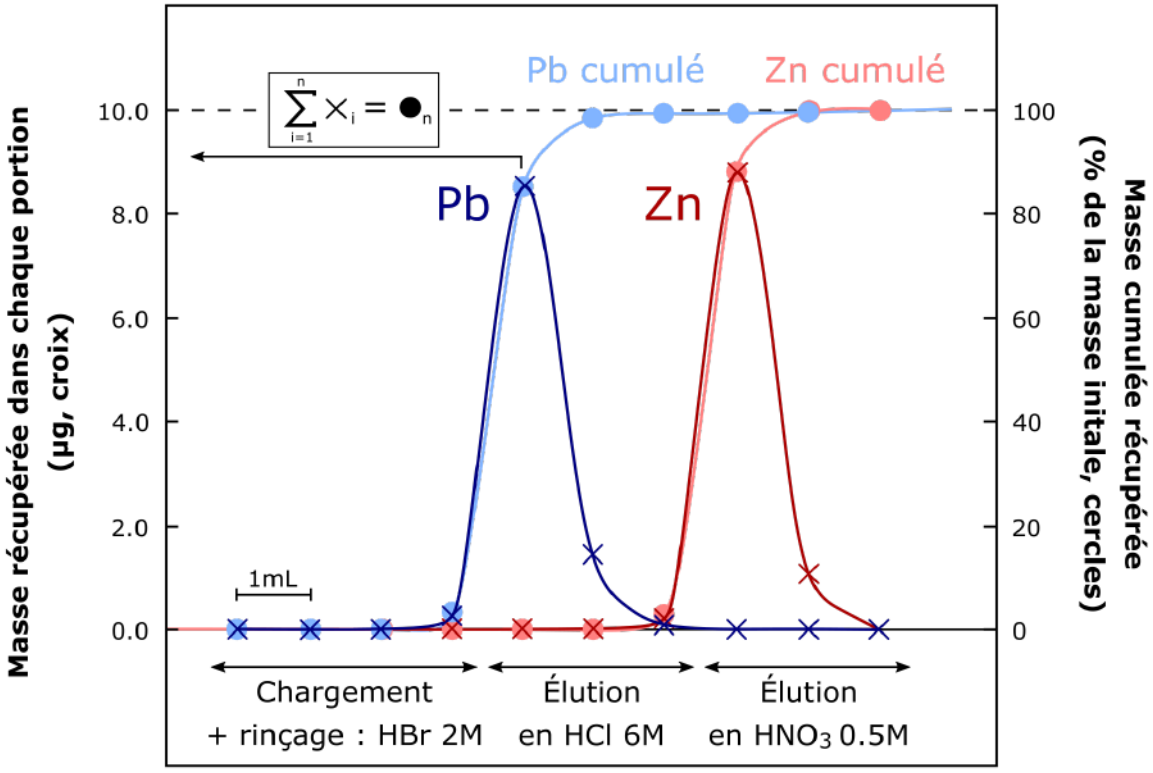

Fig. 3.2 – Graphique présentant les résultats des tests effectués pour la méthode de chromatographie par échange d'anions permettant l'élution successive du Pb et du Zn. Pour chaque millilitre d'éluant ajouté en abscisse, des croix indiquent la quantité de Pb (en bleu) et de Zn (en rouge) récupérées en µg (axe des ordonnées de gauche), tandis que la somme cumulée de ces quantités, rapportée à la quantité initiale de 10 µg, est repérée par des cercles (axe des ordonnées de droite) et témoigne du rendement de la manipulation pour ces deux éléments.

2. Il est évidemment capital de respecter l'ordre des élutions consécutives du Pb et du Zn, car le Zn restera accroché à la résine durant l'étape de récupération du Pb, mais pas l'inverse !

Chapitre 4

Analyse du Pb et du Zn dans des roches mères potentielles : les schistes noirs

Sommaire

4.1 Description des échantillons **38**
4.2 Traitements des échantillons **39**
4.3 Précision et justesse **39**

Ce chapitre présente les échantillons de schiste noir analysés dans le but de compléter les données des pétroles exposés dans le chapitre précédent par celles de roches mères potentielles. L'échantillonnage de ces roches est détaillé et les méthodes analytiques, similaires à celles présentées plus haut, sont brièvement rappelées.

This chapter presents the black shale samples analyzed with the aim of completing the data from the crude oils introduced in the previous chapter with potential source rocks. The sampling of these rocks is described and the analytical methods, similar to those presented above, are briefly recalled.

4.1 Description des échantillons

Les 17 schistes noirs analysés au cours de ces travaux de thèse ont été échantillonnés au sein de la collection du BGS. La sélection ainsi que l'échantillonnage subséquent ont été réalisés conjointement avec Erica Greenhalgh, spécialiste des systèmes pétroliers au Lyell Center du BGS, à Édimbourg, en Écosse, en prenant soin de cibler plusieurs sites distincts répartis sur l'ensemble du territoire pétrolier britannique et couvrant un large éventail d'âges géologiques : depuis les schistes dévoniens du grabben de Moray Firth en mer du Nord, jusqu'aux très connues argiles jurassiques de Kimmeridge (communément appelées *Kimmeridge Clay Formation* et aujourd'hui répertoriées sous le nom de *Draupne Formation*), en passant par les roches mères carbonifères du nord de l'Angleterre et de la mer d'Irlande. Dans certains cas, plusieurs niveaux ont été échantillonnés à des profondeurs différentes au sein d'un même puits. Le tableau 4.1 répertorie le type d'échantillon (déblai ou carotte, comme expliqué ci-après), son âge géologique, ainsi que le puits de forage correspondant, avec sa localisation géographique.

Une première sélection s'effectue d'abord au vu des profils stratigraphiques archivés pour chaque puits de forage, répertoriant graphiquement la nature, couleur, granulométrie et teneur en matière organique de la roche traversée, pour chaque profondeur. Dans le cadre de notre échantillonnage de roches mères potentielles, les schistes de couleur tirant sur le noir sont à privilégier, car chargés en matière organique. Un second écrémage visant à faciliter un échantillonnage propre consiste ensuite en l'élimination des couches de schistes noirs trop fines ou trop finement alternées avec des nappes sableuses ou gréseuses.

Les prélèvements ont été réalisés en personne au dépôt de carottes de forage du BGS, à

Fig. 4.1 – Photographies prises lors de l'échantillonnage de schistes noirs au dépôt de carottes de forage du *British Geological Survey*, à Nottingham (Angleterre). (a) Déblais d'un unique puits de forage répartis dans des tubes en verre classés à raison de 3 pieds gagnés en profondeur par tube. (b) Carotte de forage brute coupée en tronçons gradués indiquant la profondeur.

Nottingham, en Angleterre, en juin 2018. Les photographies de la figure 4.1 ont été prises lors de l'échantillonnage. La majorité de ces prélèvements a été effectuée sur des déblais de forage (*core cuttings* en anglais) récupérés lors du carottage et stockés dans des tubes ou des sachets classés par profondeur (photo 4.1.a). Ces échantillons peuvent avoir subi une première lixiviation (*washed cuttings*) ou avoir été stockés à l'état brut (*unwashed cuttings*). Il est également possible de procéder au prélèvement directement sur la carotte de forage (photo 4.1.b) mais ces échantillons sont précieux et l'accès en est bien plus restreint. Sur les 17 échantillons étudiés pour cette thèse, un seul provient d'une carotte entière.

4.2 Traitements des échantillons

Les échantillons de schiste noir ont été traités selon un protocole détaillé antérieurement pour les feldspaths potassiques au chapitre 2 et brièvement rappelé ci-dessous. Cette méthode est également décrite au sein de l'article présentant les résultats scientifiques majeurs de ces travaux de thèse, tirés des analyses des échantillons de pétroles bruts et de schistes noirs (section 6.1).

Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate (même l'échantillon prélevé sur la carotte brute est suffisamment tendre et friable pour ne pas avoir à utiliser un mortier d'Abich en premier lieu) et ∼1 g de poudre est pesé et transféré dans un bécher propre. Toutes les manipulations ultérieures sont effectuées en salle blanche, dans les conditions exposées en début de section 2.2.2. Les échantillons commencent par subir une lixiviation à chaud à l'HCl 6 M distillé titré, suivie d'une attaque classique pour les silicates à base d'un mélange respectant les proportions 3 : 1 : 0.5 des quantités de HF : HNO_3 : $HClO_4$, avant d'être à nouveau dissouts dans de l'HCl 6 M distillé titré pour prélèvement d'une partie aliquote de 5%. Toutes ces procédures sont détaillées dans la section 2.2.2. Les 95% d'échantillon restants sont ensuite soumis au protocole de chromatographie par échange d'anions permettant l'élution consécutive du Pb et du Zn développée pour les échantillons de pétrole brut et expliquée dans l'article de la section 3.2.

Les analyses élémentaires et isotopiques sont réalisées sur, respectivement, un Q-ICP-MS et des MC-ICP-MS, dont le concept est expliqué en section 2.3. Les mesures de concentration en Pb, U, Th et Zn ont été réalisées sur les parties aliquotes de 5% sur l'Agilent 7500CX (Agilent Technologies Inc.) de l'ENS de Lyon et les analyses isotopiques de Pb et de Zn ont été effectuées, respectivement, sur le Neptune Plus HR (Thermo Scientific) et le Nu Plasma HR (Nu Instruments Ltd.) de l'ENS de Lyon. Les réglages sont identiques à ceux pouvant être trouvés dans les tableaux 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3, au sein de l'article présentant la méthode analytique développée pour les échantillons de pétrole brut (section 3.2).

4.3 Précision et justesse

La précision des résultats obtenus sur les ICP-MS est exposée dans l'article présenté en section 6.1 qui explore les résultats obtenus pour les échantillons de pétrole brut et de schiste noir : la reproductibilité est de 10 à 20% pour les mesures de concentration en Pb, de 3 à 20% pour le Th, et de 30% maximum pour l'U. Les rapports isotopiques du Pb pour un échantillon dupliqué varient de moins de 1‰. Comme mentionné dans l'article de la section 3.2, la reproductibilité externe des MC-ICP-MS de Lyon sont de 100 ppm pour les rapports $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$, et de 50 ppm pour les rapports $^{207}Pb/^{206}Pb$ et $^{208}Pb/^{206}Pb$. La justesse des mesures isotopiques est régulée par le calcul de *sample-standard-bracketing* et de normalisation présenté dans la section 2.3.3.

Tableau 4.1 – Tableau présentant les caractéristiques géographiques et lithostratigraphiques des 17 échantillons de schiste noir analysés.

Nom	Nature	Puits	Latitude	Longitude	Zone	Profondeur*(m)	Formation géologique	Âge stratigraphique
SSK101624	Carotte	Swanworth quarry 1	50.60N	-2.05E	Wessex	293.9	*Kimmeridge Clay*	Jurassique supérieur
SSK101625	Déblais lavés	Kimmeridge 5	50.61N	-2.14E	Wessex	2046.0	Blue Lias	Lias inférieur
SSK101626	Déblais lavés	Waddock Cross 1	50.72N	-2.28E	Wessex	963.2	Black ven Marls	Lias inférieur
SSK101627	Déblais lavés	Encombe 1	50.60N	-2.08E	Wessex	783.3	*Oxford Clay*	Jurassique supérieur
SSK101628	Déblais lavés	Palmers wood 1	51.26N	-0.05E	Weald	1088.1	*Oxford Clay*	Jurassique supérieur
SSK101629	Déblais lavés	Godley bridge 1	51.12N	-0.64E	Weald	1377.7	*Kimmeridge Clay*	Jurassique supérieur
SSK101630	Déblais bruts	East Worldham 1	51.13N	-0.94E	Weald	1555.0	*Corallian Group*	Jurassique supérieur
SSK101631	Déblais bruts	East Worldham 1	51.13N	-0.94E	Weald	2130.0		Lias moyen
SSK101632	Déblais bruts	East Worldham 1	51.13N	-0.94E	Weald	1740.0	*Oxford Clay*	Jurassique supérieur
SSK101633	Déblais bruts	East Worldham 1	51.13N	-0.94E	Weald	2020.0		Lias supérieur
SSK101634	Déblais lavés	Kirksmeaton 1	53.64N	-1.23E	Nord de l'Angleterre	204.0	*Westphalian 'C'*	Carbonifère supérieur
SSK101635	Déblais lavés	Kirksmeaton 1	53.64N	-1.23E	Nord de l'Angleterre	814.0	*Westphalian 'A'*	Carbonifère supérieur
SSK101636	Déblais lavés	Gainsborough 2	53.41N	-0.77E	Nord de l'Angleterre	1850.7		Carbonifère moyen (Namurien)
SSK101637	Déblais lavés	110/02b- 10	53.84N	-3.74E	Mer d'Irlande (est)	2505.5		Carbonifère
SSK101638	Déblais bruts	Long Eaton 1	52.88N	-1.31E	Nord de l'Angleterre	685.8		Carbonifère inférieur (Dinantien)
SSK101639	Déblais bruts	13/19-1	58.41N	-1.39E	Mer du Nord	1133.9	*Kimmeridge Clay*	Jurassique supérieur
SSK101640	Déblais bruts	13/19-1	58.41N	-1.39E	Mer du Nord	1432.6		Dévonien

* Profondeur de la borne supérieure de la couche stratigraphique

Deuxième partie

Le plomb, un outil géologique aux usages multiples

Chapitre 5

Le plomb, un traceur de l'histoire géodynamique d'une région

Sommaire

5.1 Les isotopes du Pb et leurs paramètres géochimiques 44
5.2 Les isotopes du Pb et la croûte continentale européenne 51

Afin d'interpréter les compositions isotopiques du Pb mesurées par MC-ICP-MS, des calculs permettent d'en déduire des paramètres plus explicites que les rapports isotopiques bruts, tels que l'âge modèle ou les fractionnements entre l'U, le Th et le Pb. Ce chapitre détaille les principes de ces calculs et expose leur application dans le cas des feldspaths potassiques analysés au cours de ces travaux de thèse. Les mesures réalisées sur ces échantillons s'inscrivent dans le cadre d'un projet de recherche à long terme visant à comprendre comment l'histoire géodynamique de la croûte continentale européenne en a façonné la géochimie.

In order to interpret the Pb isotopic compositions measured by MC-ICP-MS, parameters more explicit than the raw isotopic ratios, such as model age and fractionation between U, Th and Pb, can be calculated. This chapter details the principles of these calculations and exposes how they may be applied to the K-feldspars analyzed during this PhD work. These sample measurements form part of a long-term research project aiming at understanding how the geodynamic history of European continental crust shaped its geochemistry.

5.1 Les isotopes du Pb et leurs paramètres géochimiques

Afin d'interpréter d'un point de vue géodynamique les compositions isotopiques du Pb, il est nécessaire d'en extraire des paramètres faisant écho à des phénomènes et des concepts plus explicites que les simples rapports isotopiques bruts. Albarède et al. (2012) nomment ces variables les "paramètres géochimiques" (*geochemical parameters* dans leur article anglophone, ainsi que dans l'article présenté en section 6.1) : l'âge modèle *Tmod* correspond à l'âge de l'échantillon calculé via le système de radiochronologie des isotopes du Pb ; le paramètre $\mu = {}^{238}\mathrm{U}/{}^{204}\mathrm{Pb}$ équivaut au rapport entre l'isotope le plus abondant de l'U et le seul isotope stable du Pb et donne donc une mesure du fractionnement U/Pb lors d'un processus géodynamique ; le paramètre $\kappa = {}^{232}\mathrm{Th}/{}^{238}\mathrm{U}$ quant à lui représente le fractionnement des éléments Th et U lors de ces processus. Le fractionnement Th/Pb s'exprime alors par le paramètre $\mu\kappa = {}^{232}\mathrm{Th}/{}^{204}\mathrm{Pb}$.

Toutes ces grandeurs peuvent être dérivées des rapports isotopiques du Pb mesurés par MC-ICP-MS, selon des calculs dont les principes sont expliqués ci-après.

Le système radiochronologique du Pb

Les systèmes radiochronologiques utilisent le phénomène naturel de la radioactivité pour dater des événements géologiques : le nucléide d'un isotope dit "père" se désintègre spontanément en un nucléide différent dit "fils" par perte d'une ou plusieurs particules quantiques, entrainant souvent un changement d'espèce chimique. Ce processus suit une distribution continue exponentielle de taux de probabilité λ tel qu'à chaque instant t, chaque nucléide père a une probabilité λ de se désintégrer en nucléide fils. La quantité à un instant t de nucléides pères (notée P_t) et fils (notée F_t) dépend alors uniquement du temps écoulé :

$$\begin{aligned} \frac{dP_t}{dt} &= -\lambda P_t = -\frac{dF_t}{dt} \\ F_{t+dt} &= F_t + P_t\left(e^{\lambda dt} - 1\right) \end{aligned} \tag{5.1}$$

Dans le cas présent, le système isotopique étudié est triple : trois isotopes pères d'U et de Th se désintègrent selon de longues chaînes de désintégrations radioactives qui aboutissent chacune à un isotope de Pb distinct, dit "radiogénique". À l'échelle des temps géologiques, les étapes intermédiaires de ces chaînes peuvent être négligées et à chaque couple père/fils peut être attribué un taux de probabilité – dit "constante de désintégration" – λ constant, comme détaillé dans le tableau 5.1.

Isotope père	Isotope fils	Constante de désintégration
${}^{238}\mathrm{U}$	${}^{206}\mathrm{Pb}$	$\lambda_{238} = 0.155\,125 \times 10^{-9}$
${}^{235}\mathrm{U}$	${}^{207}\mathrm{Pb}$	$\lambda_{235} = 0.984\,850 \times 10^{-9}$
${}^{232}\mathrm{Th}$	${}^{208}\mathrm{Pb}$	$\lambda_{232} = 0.049\,475 \times 10^{-9}$

Tableau 5.1 – Tableau présentant les constantes de désintégration du triple système radiochronologique du Pb.

Le concept d'âge modèle

Les âges modèles en géologie classique se basent sur l'idée que, lors d'un événement tectonique majeur (tel qu'une orogenèse ou une intrusion de magma), la température s'élève au-delà du seuil de diffusivité d'éléments d'intérêt au sein des minéraux composant la roche soumise à ces contraintes : ces éléments, et surtout leurs isotopes, peuvent alors circuler par diffusion entre les minéraux solides ou partiellement fondus, entrainant une ré-homogénéisation de leur composition isotopique au sein de la roche. Dans le cas d'isotopes radioactifs et radiogéniques, toute information enregistrée jusque-là par une accumulation progressive de l'isotope fils et une décroissance dans l'abondance de son isotope père dans un minéral est alors perdue : l'excès d'isotope fils est évacué vers des minéraux voisins, le déficit en isotope père est comblé par diffusion de l'élément en question dans la roche, et le compteur radiochronologique est remis à zéro.

Une fois la température redescendue en-dessous du seuil de diffusivité de ces éléments, l'accumulation d'isotope fils produit par la décroissance radioactive de l'isotope père dans le système fermé du minéral qui les contient recommence ; on parle de "fermeture" du système. Il découle de l'équation 5.1 qu'en connaissant la nature de ces deux isotopes, la vitesse à laquelle l'isotope père se désintègre au cours du temps (exprimée en nombre de désintégrations par unité de temps via la constante de désintégration λ), leurs quantités dans le système initial (donc juste après fermeture) et leurs abondances mesurées dans l'échantillon actuel (à l'âge $T = 0$), on peut calculer le temps T écoulé depuis la fermeture du système concerné :

$$\begin{aligned} F_0 &= F_T + P_T \left(e^{\lambda T} - 1\right) \\ T &= \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{F_0 - F_T}{P_T} + 1\right) \end{aligned} \tag{5.2}$$

Ainsi, même s'il va de soi qu'au cours de leur histoire tectonique de véritables échantillons géologiques auront connu plusieurs épisodes d'ouverture et fermeture thermiques, l'âge modèle $Tmod$ ne donnera que l'âge du dernier événement tectonique majeur.

Concrètement, le système U-Th-Pb s'exprime alors :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_T + \mu_T \left(e^{\lambda_{238} T} - 1\right) \tag{5.3a}$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_T + \mu_T \frac{^{235}U}{^{238}U} \left(e^{\lambda_{235} T} - 1\right) \tag{5.3b}$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_T + \mu_T \kappa_T \left(e^{\lambda_{232} T} - 1\right) \tag{5.3c}$$

Au cours des derniers milliards d'années, le rapport $^{238}\mathrm{U}/^{235}\mathrm{U}$ est considéré comme constant, au vu de la différence importante entre les constantes de désintégration de ces deux isotopes : dans les calculs effectués lors de cette thèse, ce rapport a été fixé à 138,79 (Brennecka & Wadhwa, 2012).

Les abondances initiales dans le système

Afin de calculer T, μ_T et κ_T à partir des mesures des rapports isotopiques actuels, il est nécessaire de déterminer les rapports isotopiques à T dans les équations 5.3. Albarède et al. (2012) ont mis en place un modèle en deux étapes – cité sous l'expression anglaise de *two-stage model* – selon lequel ces valeurs isotopiques à T sont elles-mêmes le résultat de la décroissance radioactive de l'U et du Th depuis un âge premier plus vieux, celui de la différenciation de la croûte continentale. En notant ce premier âge de différenciation T_d et l'âge modèle recherché $Tmod$, les équations 5.3 deviennent :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_{T_d} + \mu_{T_d}\left(e^{\lambda_{238}T_d} - e^{\lambda_{238}Tmod}\right) + \mu_{Tmod}\left(e^{\lambda_{238}Tmod} - 1\right) \tag{5.4a}$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_{T_d} + \frac{\mu_{T_d}}{138.79}\left(e^{\lambda_{235}T_d} - e^{\lambda_{235}Tmod}\right) + \frac{\mu_{Tmod}}{138.79}\left(e^{\lambda_{235}Tmod} - 1\right) \tag{5.4b}$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_{T_d} + \mu_{T_d}\kappa_{T_d}\left(e^{\lambda_{232}T_d} - e^{\lambda_{232}Tmod}\right) + \mu_{Tmod}\kappa_{Tmod}\left(e^{\lambda_{232}Tmod} - 1\right) \tag{5.4c}$$

L'âge T_d et les valeurs des rapports isotopiques du Pb associées sont tirés de Stacey & Kramers (1975).

L'âge de différenciation de la croûte continentale et le "Pb commun moderne"

Stacey & Kramers (1975) ont été les premiers à proposer un modèle en deux étapes pour manipuler des données isotopiques du Pb, après avoir constaté que les mesures effectuées sur des échantillons d'âges connus (principalement des galènes) ne pouvaient être expliquées par la radiochronologie du Pb sans une étape intermédiaire depuis la formation de la Terre : la différenciation de la croûte continentale.

En connaissant l'âge de formation de la Terre ($T_f = 4.57\,\text{Ga}$), la composition isotopique du Pb dans le matériel primordial (les auteurs ayant pris la composition de la troïlite de la météorite de Canyon Diablo comme composition première) et la composition isotopique moyenne actuelle du Pb sur Terre, les auteurs ont donc pu calculer l'âge $T_d = 3.8\,\text{Ga}$.

Pour mener à bien ce calcul, Stacey & Kramers (1975) ont donc dû calculer une valeur moyenne de la composition isotopique du Pb dans les roches terrestres, valeur communément appelée le "Pb commun moderne" (*common modern Pb*) et qui peut être définie soit comme la moyenne arithmétique d'une série de mesures isotopiques réalisées sur une sélection de roches à travers le monde, soit comme l'intersection dans un diagramme $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ des droites isochrones formées par les mesures isotopiques du Pb dans des roches diverses (une idée originellement émise par Sobotovich & Grashchenko (1965)). Les deux méthodes convergent vers un "Pb commun moderne" à : $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.70$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.628$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.63$.

Il est à noter que ces données extrêmement importantes ont façonné notre compréhension moderne des rapports isotopiques du Pb dans des échantillons géologiques. Ce "Pb commun moderne" correspond à la composition isotopique que devrait avoir tout échantillon qui n'a subi

aucune perturbation majeure depuis la formation de la Terre et la différenciation de la croûte continentale. Tout écart à ces valeurs "communes" observé lors de mesures effectuées sur un échantillon donné témoigne de la complexité de son histoire plus récente.

En se basant sur le modèle de l'équation 5.1, on peut alors calculer la composition "commune" (habituellement indiquée par l'exposant *) du Pb à l'âge T_d à partir des valeurs de "Pb commun moderne" de Stacey & Kramers (1975) et des valeurs de μ et κ associées, déterminées par Albarède et al. (2004), tel que présenté ci-dessous pour le rapport ^{206}Pb/^{204}Pb :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)^{*}_{T_d} = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)^{*}_{0} - \mu_0^{*}\left(e^{\lambda_{238}T_d} - 1\right) \tag{5.5}$$

Calcul des paramètres géochimiques

Les graphiques de la figure 5.1 résument schématiquement les étapes de calcul de $Tmod$. Le graphique 5.1.a exprime qualitativement l'évolution des rapports isotopiques du Pb dans un diagramme ^{207}Pb/^{204}Pb vs ^{206}Pb/^{204}Pb, une représentation communément utilisée : les droites dans ce type de représentation indiquent des isochrones – des droites le long desquelles s'aligneraient des échantillons de même âge – et les arcs de cercle figurent l'évolution de gauche à droite des rapports isotopiques du Pb avec le temps. Chaque ré-initialisation du système est marquée par l'isochrone de l'âge de cette perturbation, et le commencement d'un nouvel arc d'évolution. Le graphique 5.1.b représente plus schématiquement l'évolution de la quantité d'un isotope radiogénique du Pb au cours du temps, chaque événement tectonique majeur entrainant une nouvelle accumulation exponentielle de cet isotope.

Stacey & Kramers (1975) ont déterminé l'âge de différenciation de la Terre en posant un modèle à deux étapes (en vert dans la figure 5.1) qui commence à la formation de la Terre et s'étend jusqu'au présent, avec comme étape intermédiaire la différenciation de la croûte continentale. La composition actuelle d'un échantillon soumis à ce modèle est celle du "Pb commun moderne" (indiqué en vert dans la figure 5.1). À partir de leurs résultats, Albarède et al. (2012) déterminent l'âge du dernier événement tectonique enregistré par une roche en posant un modèle à deux étapes (en rouge dans la figure 5.1) qui commence à la différenciation de la croûte et s'étend jusqu'au présent, modélisé par les équations 5.4.

En remplaçant les rapports isotopiques à T_d des équations 5.4 par les valeurs "communes" obtenues via l'équation 5.5 (en rouge dans la figure 5.1), on obtient un système de 3 équations et 5 inconnues : $Tmod$, μ_{T_d}, κ_{T_d}, μ_{Tmod} et κ_{Tmod}. Albarède et al. (2012) appliquent ce modèle à des sulfures de Pb (galènes), des échantillons très pauvres en U et Th, pour lesquels il peut être considéré que, suite au dernier événement tectonique majeur, les rapports d'abondances U/Pb, Th/Pb et U/Th deviennent négligeables, faisant par conséquent tomber les constantes μ_{Tmod} et κ_{Tmod} à zéro. L'accumulation de Pb radiogénique après l'âge $Tmod$ est alors négligée (composition isotopique actuelle indiquée en rouge dans la figure 5.1) et le dernier terme des

équations 5.4 peut être simplifié [1] :

$$\left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}\right)^*_{T_d} + \mu_{T_d}\left(e^{\lambda_{238}T_d} - e^{\lambda_{238}Tmod}\right) \tag{5.6a}$$

$$\left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}\right)^*_{T_d} + \frac{\mu_{T_d}}{138.79}\left(e^{\lambda_{235}T_d} - e^{\lambda_{235}Tmod}\right)$$

$$\left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)_0 = \left(\frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}\right)^*_{T_d} + \mu_{T_d}\kappa_{T_d}\left(e^{\lambda_{232}T_d} - e^{\lambda_{232}Tmod}\right) \tag{5.6b}$$

Une résolution via un code Matlab permet alors de déterminer $Tmod$, μ_{T_d} et κ_{T_d}, simplement notés $Tmod$, μ, κ dans l'article présenté en section 6.1.

Cas réaliste où μ_{Tmod} et κ_{Tmod} sont différents de zéro

Seulement, l'hypothèse de μ_{Tmod} et κ_{Tmod} fixés à zéro vacille pour les échantillons étudiés au cours de cette thèse : la composition isotopique en Pb continue d'évoluer après $Tmod$ (composition isotopique actuelle indiquée en violet dans la figure 5.1). En effet, bien que l'isolation des feldspaths potassiques des granites étudiés réduise le risque de présence d'U et de Th après la dernière fermeture du système minéralogique, des inclusions peuvent être présentes, d'autant plus que la majorité des méthodes ne discriminent pas les grains de quartz, comme expliqué dans la section 2.2. Par ailleurs, l'U et le Th sont présents en quantités non négligeables dans les schistes noirs (Swanson, 1961) et les pétroles bruts (tableau B.2 et Fetter et al., soumis).

Pour les échantillons de pétrole, la méthode développée au cours de cette thèse et exposée dans la section 3.2 repose sur une extraction du Pb depuis l'échantillon brut vers une solution aqueuse, et n'est donc pas adaptée à des analyses de l'U et du Th. L'hypothèse selon laquelle μ_{Tmod} et κ_{Tmod} restent fixés à zéro, bien que grossière, doit donc être maintenue. Les paramètres géochimiques calculés sont alors à manipuler avec discernement, mais peuvent néanmoins apporter une vue d'ensemble intéressante.

Dans le cas d'échantillons tels que les feldspaths potassiques et les schistes noirs, la méthode employée et détaillée en section 2.2.2 permet au contraire l'analyse simultanée du Pb, de l'U et du Th sur le Q-ICP-MS, et ainsi d'obtenir des valeurs mesurées $\mu_{Tmod} = {}^{238}\mathrm{U}/^{204}\mathrm{Pb}$ et $\kappa_{Tmod} = {}^{232}\mathrm{Th}/^{238}\mathrm{U}$. Le code Matlab a donc été modifié pour prendre en compte le dernier terme des équations 5.4 pour ces échantillons (correction indiquée en violet dans la figure 5.1). Bien que la moins bonne reproductibilité des mesures élémentaires d'U et de Th (spécifiée en sections 2.4 et 4.3) comparée à celle du Pb accroisse l'imprécision sur les paramètres calculés, cette opération permet de tirer des informations réalistes d'échantillons surchargés en U et/ou Th, qui autrement donneraient des âges modèles négatifs, inutilisables. Notons néanmoins que pour certains échantillons particulièrement chargés en U et en Th, ce simple calcul peut ne pas suffire, ce qui explique la présence d'âges négatifs dans les tableaux de résultats A.2, B.2 et C.1.

1. Notons que les isotopes du Pb demandent une certaine gymnastique de l'esprit. Dans ce modèle où la croissance radioactive cesse après $Tmod$, les rapports isotopiques n'évoluent plus après le dernier événement tectonique majeur. Ainsi, de manière assez contre-intuitive, plus ces rapports sont bas, plus l'échantillon est vieux puisque cela signifie que la croissance radioactive a eu peu de temps entre T_d et $Tmod$ pour accumuler du Pb radiogénique avant d'être arrêtée.

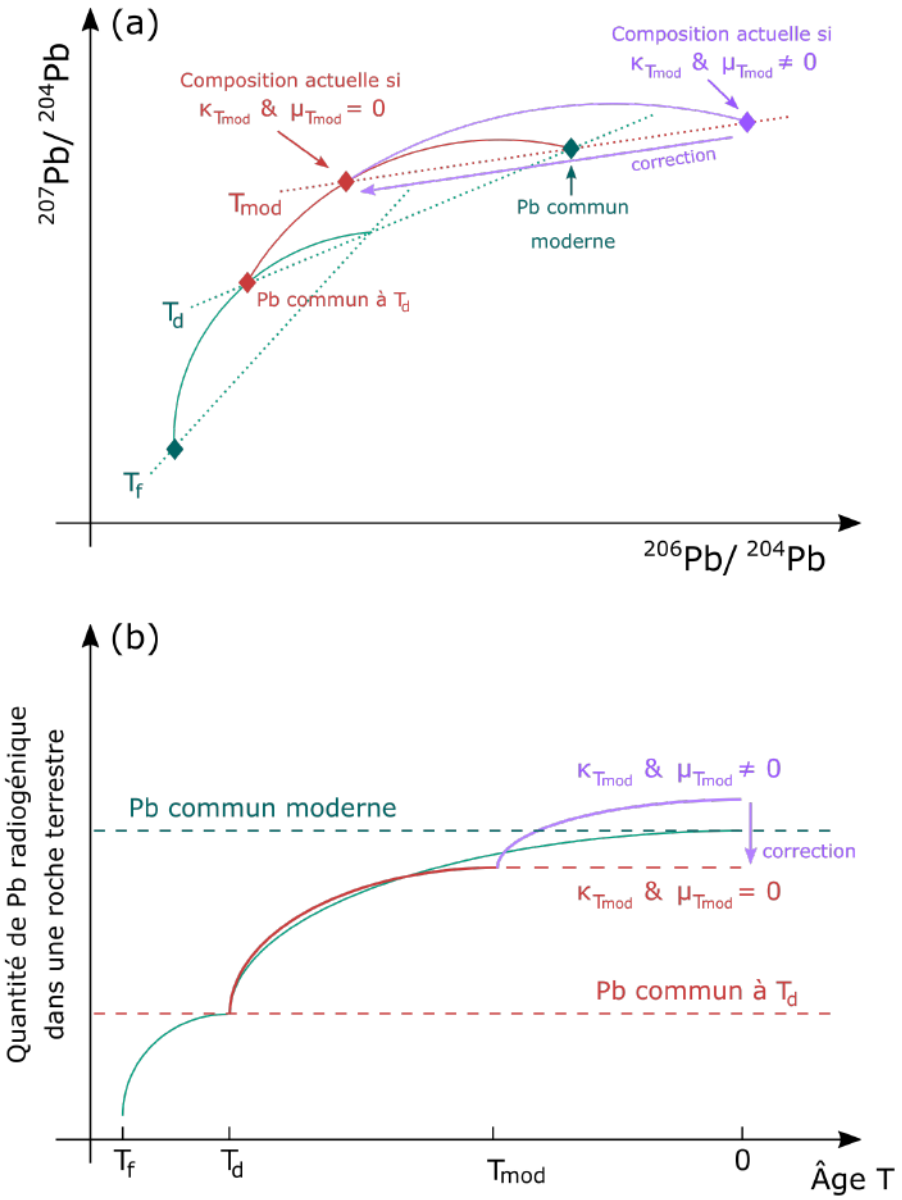

Fig. 5.1 – Graphiques représentant qualitativement l'évolution de la composition isotopique du Pb (a) ou de la quantité d'un des isotopes radiogéniques du Pb (b) au cours des modèles à deux étapes exposés. Le modèle de Stacey & Kramers (1975) (en vert) part de l'âge de la formation de la Terre T_f et s'étend jusqu'au présent ($T = 0$) afin de déterminer l'âge de la différenciation de la croûte continentale terrestre T_d en fixant la composition actuelle du Pb à celle du "Pb commun moderne" (Stacey & Kramers, 1975). Le modèle de Albarède et al. (2012) (en rouge) part de T_d et s'étend jusqu'au présent afin de déterminer l'âge $Tmod$ du dernier événement tectonique majeur enregistré par l'échantillon en recalculant la composition "commune" du Pb à T_d à partir de celle du "Pb commun moderne". Ce modèle suppose qu'après cet événement, l'échantillon ne contenait ni U ni Th (noté $\mu_{Tmod} = \kappa_{Tmod} = 0$) et que sa composition isotopique en Pb n'a donc pas varié depuis $Tmod$. Si cette hypothèse est incorrecte et que la quantité d'U et de Th dans l'échantillon est mesurable, une modification des calculs (flèche violette) permet de corriger cette croissance radioactive supplémentaire (en violet). Dans le graphique (a), les droites en pointillé indiquent les isochrones à T_f, T_d et $Tmod$, les arcs de cercle, l'évolution de la composition isotopique du Pb avec le temps (de gauche à droite), et les losanges, les compositions précises aux âges considérés.

Interprétation géodynamique de μ_{T_d} et κ_{T_d}

Si $Tmod$ date le dernier événement tectonique majeur, la dernière homogénéisation isotopique du système minéralogique concerné, et la dernière fermeture thermique de ce système, μ_{T_d} et κ_{T_d} représentent alors les fractionnements U/Pb et Th/U (respectivement) dans ce système avant cette dernière étape de son histoire tectonique. Plus justement, les équations 5.4 et 5.6 expriment μ_{T_d} et κ_{T_d} comme les valeurs de ces fractionnements moyennées sur la période séparant T_d et $Tmod$.

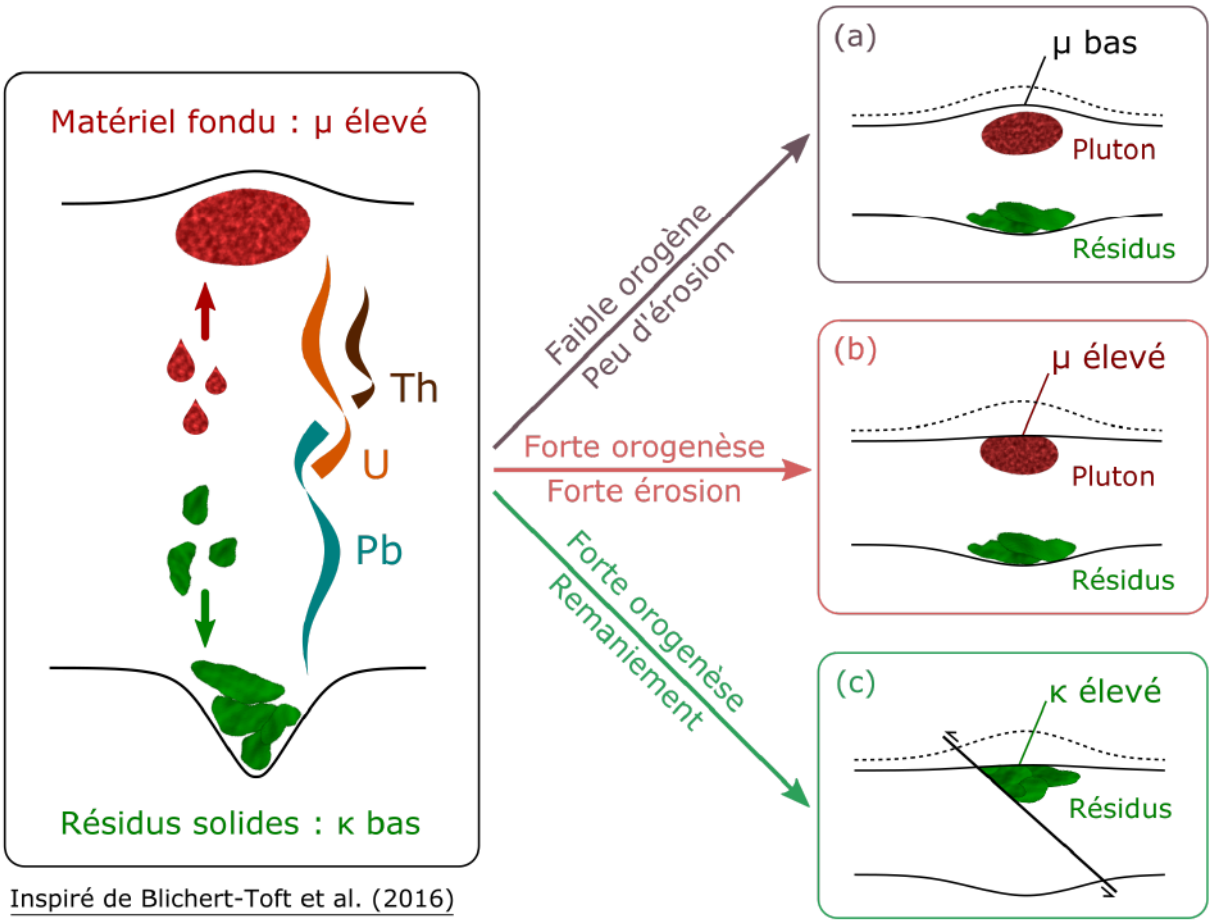

Fig. 5.2 – Schéma illustrant, au sein de la croûte continentale lors d'une orogenèse, le fractionnement de l'U et dans une moindre mesure du Th dans le matériel partiellement fondu qui percole vers les étages supérieurs, et du Pb dans les résidus solides qui s'enfoncent dans les profondeurs. Un échantillonage en surface des roches à l'affleurement aujourd'hui mettra en évidence : (a) des roches à μ (U/Pb) bas si l'épaississement de la croûte lié à cette orogenèse était faible et par conséquent l'érosion de surface associée n'a pas été suffisante pour exposer les plutons riches en U issus de la solidification de ce matériel fondu ; (b) les roches à haut μ de ces plutons si l'orogenèse et l'érosion ont été suffisamment intenses ; (c) des roches à haut κ (Th/U) si un remaniement du paysage suite à cette orogenèse a entrainé une remontée à l'affleurement des résidus solides.

La figure 5.2 permet de mieux comprendre la signification de ces fractionnements d'un point de vue géodynamique, telle qu'exposée par Blichert-Toft et al. (2016). Lors d'une orogenèse, la croûte continentale s'épaissit, la température et la pression en son sein augmentent et des poches de matériel partiellement fondu (en rouge dans la figure 5.2) peuvent s'agglomérer dans ses entrailles. Ces poches, chargées en éléments incompatibles (prompts à passer dans la phase liquide lors d'un processus de fusion partielle, dû à leur faible coefficient de partage solide/liquide), remontent par différence de densité vers les étages supérieurs de la croûte, laissant derrière elles des résidus solides (en vert dans la figure 5.2) enrichis en minéraux denses, aux températures de fusion plus élevées, qui au contraire s'enfoncent dans les profondeurs de la croûte inférieure. L'U étant plus incompatible que le Th, lui-même plus incompatible que le Pb, le matériel fondu agglutiné dans la croûte supérieure est enrichi en U et appauvri en Pb et a des valeurs de μ importantes et des valeurs de κ faibles, tandis que les résidus denses accumulés à la base de la croûte présentent des μ faibles et des κ élevés.

Moyennés sur une période de temps importante à l'échelle des temps géologiques, les paramètres μ et κ attestent donc de l'héritage géodynamique d'une région, au sein du prisme d'échantillonnage en surface à travers lequel les scientifiques tentent de le décrypter. Une zone sujette à des cycles orogéniques aura un μ élevé. Plus les événements auront été intenses, plus la croûte aura été épaissie et conséquemment érodée, révélant à l'affleurement les plutons de μ élevés issus de la solidification lente et en profondeur des poches de matériel partiellement fondu (figure 5.2, encarts (a) et (b)). Des valeurs de κ élevées quant à elles témoigneront d'une histoire tectonique impliquant des phases d'orogenèse ayant entrainé la production en profondeur de matériel dense enrichi en Pb et en Th par rapport à l'U, mais également des processus ultérieurs de remaniement du paysage, qui auront fait remonter ces roches à la surface (figure 5.2, encart (c)).

5.2 Les isotopes du Pb et la croûte continentale européenne

L'analyse au cours de ces travaux de thèse des feldspaths potassiques de 104 échantillons de granite s'inscrit dans le cadre d'un projet à long terme de grande ampleur mené par l'équipe de Janne Blichert-Toft et visant à constituer une couverture globale de l'Europe et du bassin méditerranéen en compositions isotopiques du Pb dans la croûte continentale. Après un important travail de rassemblement de données bibliographiques de mesures déjà effectuées dans des feldspaths potassiques ou des galènes européens (Blichert-Toft et al., 2016), des campagnes d'échantillonnage dans les zones les moins référencées ont été entreprises par l'équipe de recherche dans le but d'acquérir des mesures nouvelles, comme celles effectuées durant cette thèse, qui ont pour leur part permis de compléter la carte principalement en Catalogne, en Corse, en Galice et en Kabylie. Le tableau A.2 regroupe les résultats de ces analyses, ainsi que les paramètres géochimiques associés.

Les cartes des figures 5.3, 5.4 et 5.5 replacent les valeurs calculées de ces paramètres (respectivement, $Tmod$, μ et κ) sur une carte étendue de l'Europe et du bassin méditerranéen pour l'ensemble de la base de données accumulée par l'équipe de recherche jusqu'à maintenant. Pour une meilleure lisibilité, chaque figure présente deux fois la même carte avec un ordre d'empilement des points inversé afin de faire ressortir les valeurs élevées du paramètre considéré sur la carte du haut et les valeurs basses sur celle du bas. Ces cartes ont été réalisées par le Professeur Francis Albarède grâce à un code exécutable dans le logiciel GMT modifié à partir de Wessel & Smith (1991). Il est à noter que, les bassins sédimentaires restant des zones au sein desquelles des informations sur la composition isotopique du Pb dans la croûte sous-jacente sont inaccessibles, cet ambitieux projet fait face à une limite et toute interprétation de ces cartes reste préliminaire.

Grâce à la figure 5.3, on peut confirmer une excellente correspondance entre les âges modèles mesurés dans les galènes et feldspaths de la croûte continentale à l'affleurement (accessible à l'échantillonnage) et les orogenèses majeures ayant affecté chaque région. On observe ainsi une omniprésence d'âges modèles inférieurs à 300 Ma, vraisemblablement associés à l'orogenèse alpine. On remarque que ces âges sont particulièrement jeunes tout le long de la ceinture alpine européenne qui inclut le nord de l'Atlas, le sud-est de l'Espagne (cordillères Bétiques), les Apennins, la chaîne des Alpes, les Carpates, les Balkans, l'Anatolie et l'ouest du Caucase, et au sein de laquelle la tectonique alpine est toujours active, soit par croissance orogénique dans les Alpes, soit par une activité sismique importante, comme par exemple le long de la grande faille nord-anatolienne. La présence d'âges modèles compris entre 150 et 300 Ma dans d'autres régions d'Europe atteste de l'ampleur de l'influence de l'orogenèse alpine et suggère une remobilisation de structures tectoniques déjà en place.

Ainsi, des régions comme la Galice, les Massifs Rhénan, Central et Armoricain et l'ouest des îles britanniques sont principalement dominées par des âges modèles plus vieux, compris entre 300 et 450 Ma, un intervalle associé à l'orogenèse hercynienne (aussi appelée orogenèse varisque), mais comportent également des signes nets d'une empreinte alpine ultérieure. Des âges plus vieux datant des premiers étages du Paléozoïque témoignent des vestiges restants de l'orogenèse calédonnienne, notamment de l'Armorique à l'ouest de la Scandinavie, en passant par le Pays de Galles. Enfin, des îlots isolés d'âges précambriens évoquent le démantèlement par des orogenèses plus récentes de structures antérieures, potentiellement associées à l'orogenèse panafricaine.

Au global, l'éventail d'âges modèles mesurables à chaque localité illustre la complexité de l'héritage tectonique européen et valide les isotopes du Pb comme un traceur efficace des multiples étapes majeures qui jalonnent l'histoire géodynamique d'une région. Seul le bouclier scandinave, mis en place au cours du Mésoprotérozoïque, ressort comme une unité séparée et homogène (marquée en blanc sur la figure 5.3 car ces âges anciens vont au-delà de l'échelle de couleur définie).

La répartition géographique des valeurs du paramètre μ en Europe, rapportée sur la figure 5.4, semble liée aux figures tectoniques les plus dynamiques : les valeurs les plus élevées se concentrent le long des zones encore actives telles que les Alpes, les Pyrénées, les Balkans ou la Sierra Nevada, tandis que les reliefs plus vieux comme l'Armorique, le Massif Rhénan ou la Scandinavie présentent des μ relativement bas. Comme observé précédemment grâce à la figure 5.3, la majorité de ces zones à haut μ correspondent non seulement à des structures toujours actives, et donc potentiellement sujettes à des phénomènes de fusion partielle entraînant un fractionnement U/Pb comme décrit dans la figure 5.2, mais se superposent également à des complexes orogéniques plus anciens, maintes fois remobilisés. L'interprétation donnée en section 5.1 du paramètre μ comme une expression de l'intensité et la fréquence des cycles orogéniques auxquels la région a été soumise paraît donc valable.

Notons par ailleurs que si la présence de valeurs de μ élevées indiquent des zones d'âges modèles jeunes, l'inverse n'est pas vrai et des valeurs basses de μ n'impliquent pas nécessairement des âges modèles importants. Exemple en est du Massif Rhénan qui présente des valeurs de μ basses mais des âges majoritairement hercyniens et alpins : la seule remobilisation des structures de failles plus anciennes due à l'influence à longue portée de l'orogenèse alpine dans cette région n'implique pas de phénomènes supplémentaires entraînant un fractionnement U/Pb et par conséquent ne suppose pas une élévation globale des valeurs de μ dans cette zone.

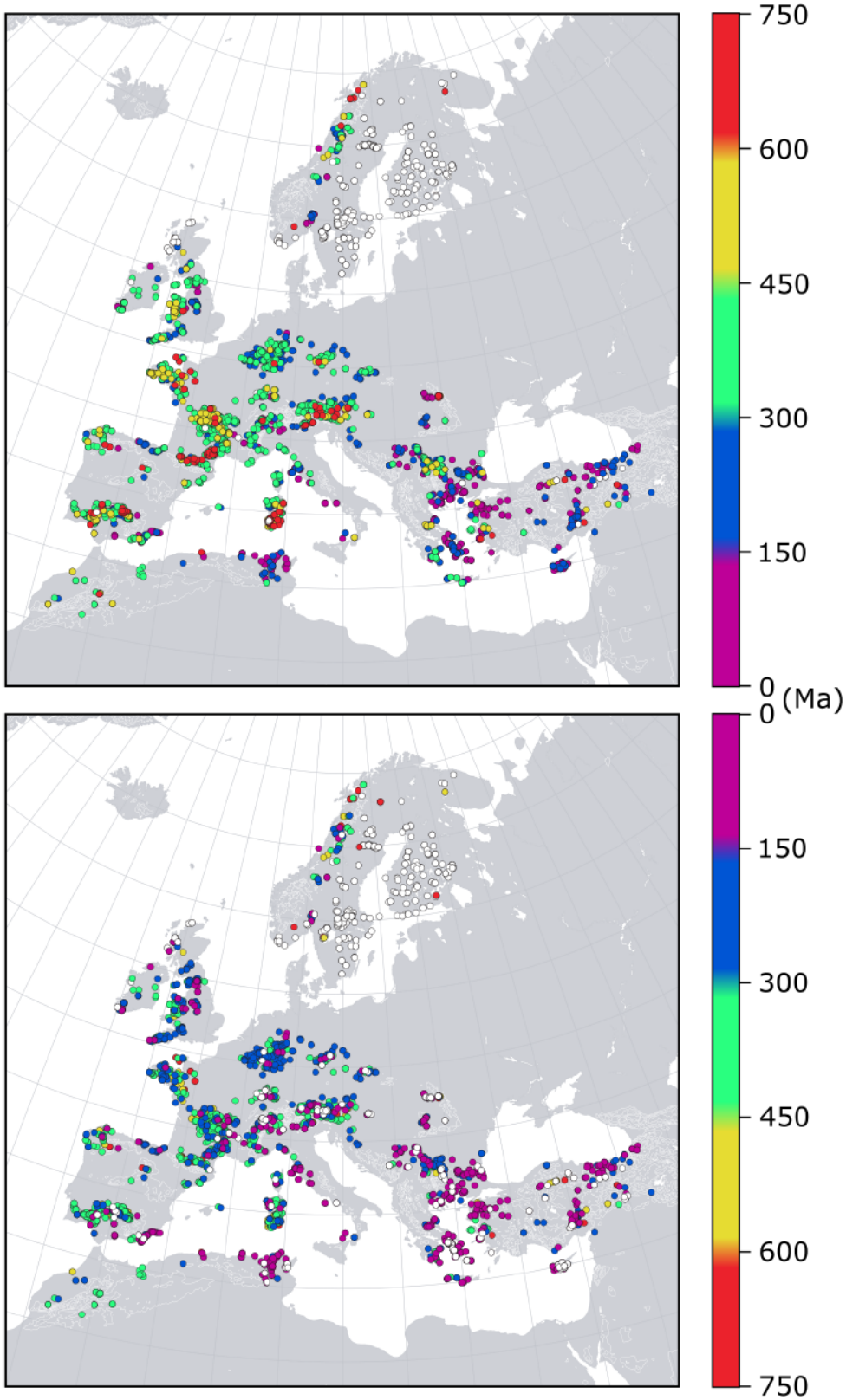

Fig. 5.3 – Cartes indiquant les valeurs de l'âge modèle *Tmod* calculées pour la croûte continentale européenne et du bassin méditerranéen. Pour plus de lisibilité, la même carte est reproduite en empilant les points par valeurs croissantes (carte du haut) et décroissantes (carte du bas). Les cercles remplis de blanc correspondent à des valeurs excédant les limites de l'échelle de couleur définie.

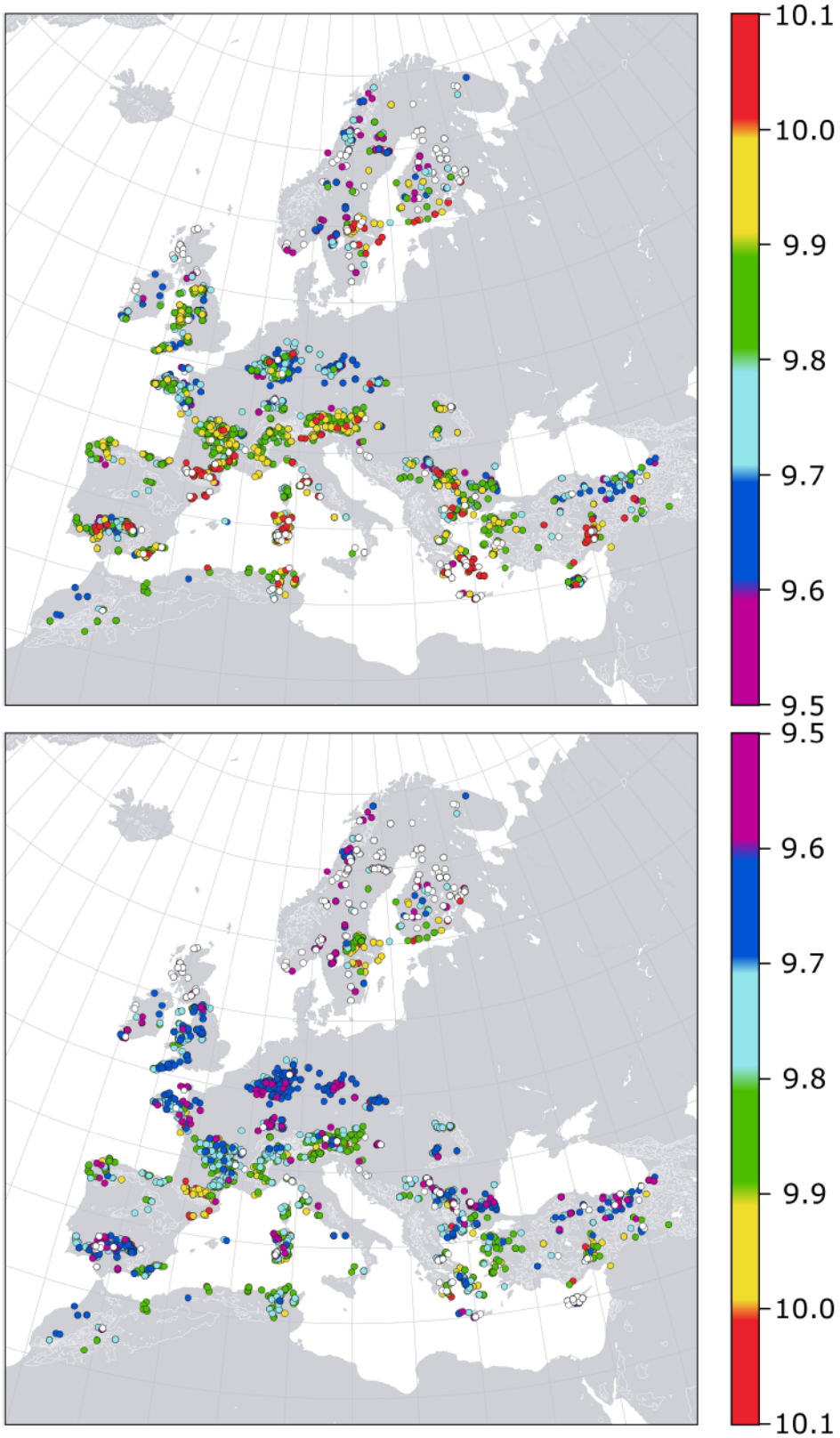

Fig. 5.4 – Cartes indiquant les valeurs de μ (traduisant le fractionnement U/Pb) calculées pour la croûte continentale européenne et du bassin méditerranéen. Pour plus de lisibilité, la même carte est reproduite en empilant les points par valeurs croissantes (carte du haut) et décroissantes (carte du bas). Les cercles remplis de blanc correspondent à des valeurs excédant les limites de l'échelle de couleur définie.

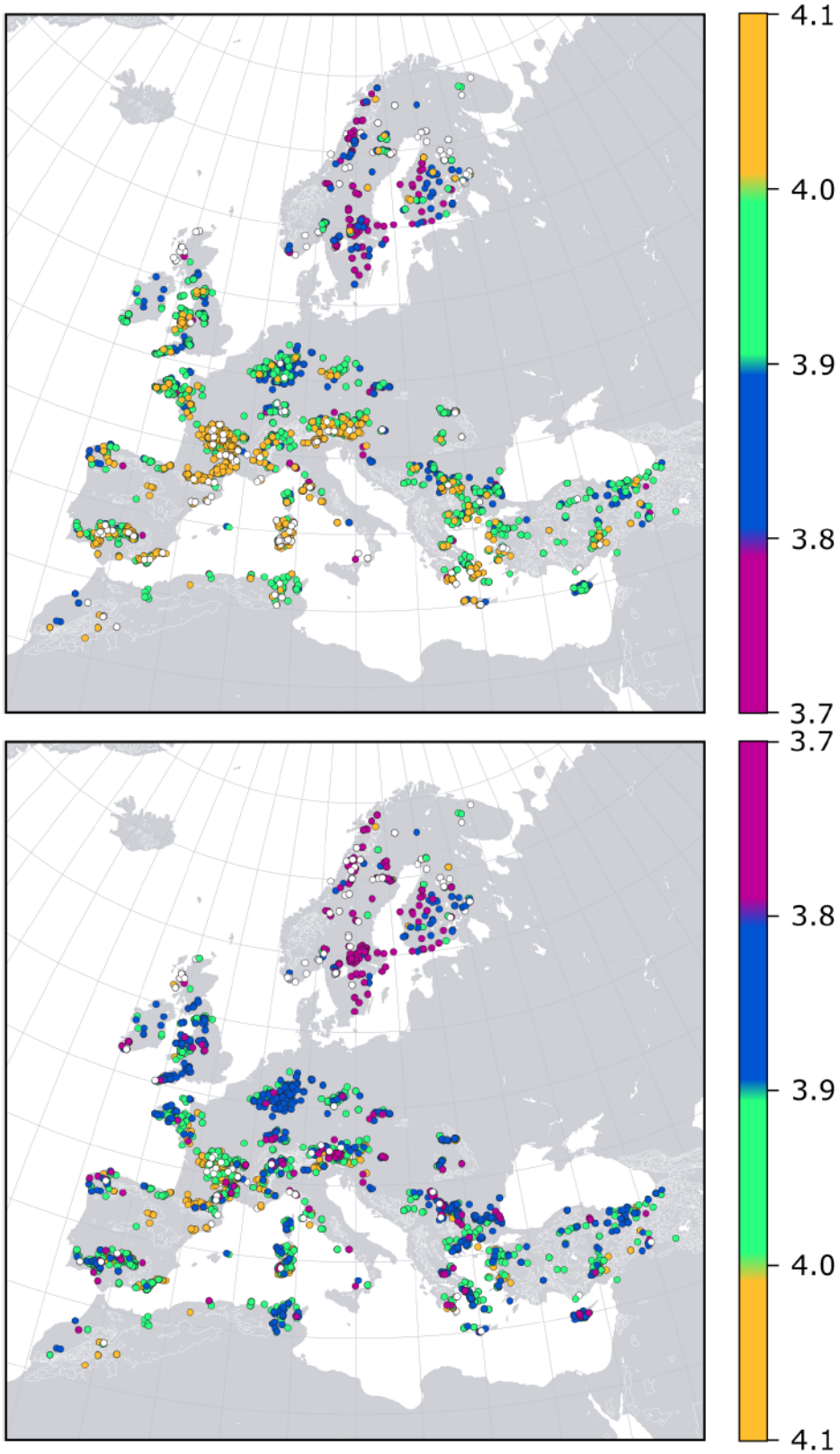

Fig. 5.5 – Cartes indiquant les valeurs de κ (traduisant le fractionnement Th/U) calculées pour la croûte continentale européenne et du bassin méditerranéen. Pour plus de lisibilité, la même carte est reproduite en empilant les points par valeurs croissantes (carte du haut) et décroissantes (carte du bas). Les cercles remplis de blanc correspondent à des valeurs excédant les limites de l'échelle de couleur définie.

Enfin, la figure 5.5 affiche une dichotomie assez nette des valeurs de κ, en apparence indépendante des âges modèles calculés : les grandes étendues nordiques, stables d'un point de vue tectonique, présentent presque exclusivement des valeurs basses pour ce paramètre, tandis que l'Europe du sud et de l'ouest, à l'histoire géodynamique plus complexe, décline pour chaque localité un large éventail de valeurs de κ. L'explication du paramètre κ donnée en section 5.1 comme un indicateur de remontée de matériel profond semble se concrétiser dans l'expression de la stabilité tectonique d'une région au cours des temps géologiques.

Comme pour μ, les valeurs de κ sont donc variées et relativement élevées dans des zones actives de nos jours, mais contrairement au paramètre μ, le paramètre κ enregistre des remaniements de paysages dûs à l'influence lointaine d'une orogenèse, même si la région en elle-même n'est pas affectée par un épaississement crustal important : c'est à nouveau le cas du Massif Rhénan, dont les valeurs majoritairement hercyniennes de $Tmod$ et les valeurs basses de μ indiquent une dernière grande phase orogénique paléozoïque, mais où certaines valeurs plus jeunes de $Tmod$ et quelques valeurs élevées de κ témoignent de l'influence périphérique de l'orogenèse alpine.

Toutes ces observations confortent l'utilisation des isotopes du Pb comme traceurs de processus géodynamiques. L'espoir à long terme de l'équipe de Janne Blichert-Toft est de passer de ces constatations cohérentes à un véritable modèle inverse permettant, à partir de mesures isotopiques du Pb, de déchiffrer l'histoire tectonique de régions moins bien connues que l'Europe.

Chapitre 6

Le plomb, un traceur de l'histoire des systèmes pétroliers

Sommaire

6.1 Article : Les isotopes du Pb dans les pétroles bruts nous informent sur leurs origines au sein de systèmes de fluides crustaux profonds 58

6.2 Les isotopes du Pb comme traceurs à l'échelle locale 91

La mise en place au cours de ces travaux de thèse de la première base de données de compositions isotopiques du Pb dans des échantillons de pétrole brut et de schiste noir a permis l'élaboration d'un nouveau modèle pour la migration du pétrole depuis sa roche mère, exposé dans un article présentement soumis à *EPSL*. Les rapports isotopiques démontrent que le Pb dans les pétroles bruts est un mélange d'au moins trois composantes d'âges modèles différents : un pôle riche en U associé à la roche mère elle-même et des pôles peu radiogéniques reflétant la composition isotopique des roches sous-jacentes et encaissantes, suggérant un échange chimique du pétrole avec son environnement par l'intermédiaire des eaux connées remontant à travers les couches stratigraphiques. Les conditions de pression et de température au sein des roches mères sont favorables à une dissolution partielle mutuelle des hydrocarbures et de ces eaux, facilitant les échanges chimiques et révélant l'important rôle des eaux circulant en profondeur dans le processus de migration du pétrole depuis sa roche mère vers son réservoir. Une étude plus localisée visant à comprendre pourquoi chaque pétrole exprimera plus un pôle isotopique qu'un autre met également en évidence l'intérêt des isotopes du Pb comme traceurs de la dynamique des systèmes pétroliers à l'échelle locale.

Compiling the first database of Pb isotopic compositions of crude oils and black shales during this PhD work has allowed the elaboration of a new model for crude oil migration from the source rock, described in an article currently submitted to EPSL. *The Pb isotope systematics demonstrate that Pb in crude oil is a mixture of at least three endmembers of distinct model ages: one U-rich component associated with the source rock itself, and several less radiogenic endmembers reflecting the isotopic composition of the underlying and surrounding rocks, suggesting chemical exchanges between the oil and its environment through connate waters rising through the stratigraphic layers. Pressure and temperature conditions within the source rocks favor mutual partial dissolution between the hydrocarbons and these waters, facilitating chemical exchanges and revealing the key role of deep-seated circulating waters in the migration process of crude oil from its source rock to its reservoir. A more local study aiming at understanding why each oil would express one isotopic endmember more strongly than another highlights the potential of Pb isotopes as tracers of the dynamics of petroleum systems on a local scale.*

6.1 Article : Les isotopes du Pb dans les pétroles bruts nous informent sur leurs origines au sein de systèmes de fluides crustaux profonds

Cet article regroupe les 17 échantillons de schiste noir présentés dans le chapitre 4, ainsi que 195 des 211 pétroles analysés au cours de cette thèse, introduits au chapitre 3. Des 22 échantillons utilisés pour la démonstration de faisabilité, aucun n'était géolocalisé et beaucoup provenaient de pays pour lesquels ils étaient les seuls représentants, rendant toute interprétation robuste impossible. Ainsi, sur ces 22 échantillons, seuls les 7 échantillons venant de la mer du Nord ont été ajoutés à cet article. De plus, un des échantillons kazakhs ne contenait pas assez de Pb pour effectuer des analyses isotopiques et n'a donc pas été utilisé dans l'article.

Toutes les informations connues sur ces échantillons ainsi que toutes les données obtenues suite aux analyses par spectrométrie de masse, ont été regroupées, à la soumission de l'article, dans un tableur, noté *Table S1*, placé en matériaux supplémentaires. Dans le cadre de la rédaction de ce manuscrit de thèse, les différents composants de ce *Table S1* ont été éclatés et réintégrés dans le corps du texte : les tableaux B.1 et B.2 exposent respectivement les caractéristiques de ces 195 échantillons de pétrole et les données issues de leurs analyses. À noter que l'échantillon kazakh pauvre en Pb mentionné plus haut, noté #407, a été rajouté dans ces tableaux. Le détail des informations concernant les 17 échantillons de schiste noir a été intégré au sein du chapitre 4 (tableau 4.1) tandis que les résultats d'analyses et les paramètres géochimiques calculés pour ces échantillons sont regroupés dans le tableau C.1.

L'article étant présenté tel quel au sein de ce manuscrit de thèse, la numérotation du reste des figures et tableaux dans l'article diffère légèrement de celle utilisée pour faire référence à ces derniers dans le reste du manuscrit : l'article étant inclus dans la section 6.1, référence à sa figure ou à son tableau x est faite sous la forme "figure ou tableau 6.1.x".

Lead isotopes as tracers of the origin and evolution of crude oil within deep crustal fluid systems

Nadège Fetter[1,2], Janne Blichert-Toft[1*], John Ludden[2], Aivo Lepland[3], Jorge Sánchez Borque[4], Erica Greenhalgh[2], Bruno Garcia[5], Dianne Edwards[6], Philippe Télouk[1], and Francis Albarède[1]

[1]Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS UMR 5276, Université de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69007 Lyon, France

[2]British Geological Survey, Lyell Centre, Research Avenue South, Edinburgh EH14 4AP, UK

[3]Geological Survey of Norway, P.O. Box 6315 Torgarden, 7491 Trondheim, Norway

[4]Norwegian Petroleum Directorate, Professor Olav Hanssens vej 10, 4021 Stavanger, Pb. 600, 4003 Stavanger, Norway

[5]IFP Energies Nouvelles, 1-4 Avenue du Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison, France

[6]Resources Division, Geoscience Australia, Jerrabomberra Ave, Symonston Canberra ACT 2609, Australia

*Corresponding author: jblicher@ens-lyon.fr; +33608134849

N. Fetter, et al. *Submitted to EPSL*

Abstract

Water and metal contents of crude oil do not represent their abundances at depth as mutual solubilities of water and oil vary with temperature. Nevertheless, the high U contents of organic-rich sediments hint that Pb isotopes may inform on hydrocarbon genesis. North Sea oils are mobilized from Jurassic black shales, yet their Pb isotopes are mixtures of Cenozoic to Proterozoic end-members. The same observation is made for crude oils from the Paris Basin, the Barents Sea, Libya, Kuwait, Kazakhstan, and Australia. Bulk Pb in crude oil therefore, for the most part, is foreign to its source rock(s). Our high-precision Pb isotope data on 195 crude oils worldwide, the first such data set in the published literature, and 17 Northern European black shales indicate that deep-seated hot fluids rising from the pre-Mesozoic basement above thermal anomalies dissolve hydrocarbons in black shales and unload them further up as crude oil and dissociated water ascent to shallower sedimentary and tectonic traps. This indicates that oil fields are part of deep crustal fluid systems rather than oil simply being remobilized upon passive subsidence. Hence, oil fields share features with Pb-Zn Mississippi Valley-Type deposits.

Keywords: Crude oil; black shales; Pb isotopes; oil migration; Northern Europe; Mississippi Valley-Type ore deposits

1. Introduction

Although organic geochemistry and stable isotopes of C, S, and O have long been used to study the processes controlling oil genesis and evolution, inorganic tracers have so far largely failed to demonstrate the same usefulness as in igneous and sedimentary geochemistry (e.g., Prinzhofer et al., 2009). The limited amount of published data on trace elements and radiogenic and heavy metal isotopes in crude oil attest to both the analytical challenge and lack of information and first-order patterns that could improve the understanding of oil genesis. Crude oil is very difficult to mineralize and represents a daunting matrix problem for mass spectrometric techniques that require a high degree of element purity. Data on elemental concentrations are known to scatter widely and be non-reproducible (e.g., Ventura et al., 2015). The large range observed for metal abundances is predominantly due to the temperature-dependent solubility of water in crude oil. Although figures may vary from one oil sample to the next, at about 250°C typical water solubility is ~20 mol% and reduces to ~0.1 mol% at ambient temperature (Glandt and Chapman, 1995; Griswold and Kasch, 1942). This temperature dependence of water solubility in crude oil creates a major issue in interpreting chemical and isotopic data obtained on natural hydrocarbons. Water is largely boiled off during the adiabatic cooling of crude oil upon emplacement in the crust. From this follows that a significant fraction of metals must be lost in the process, in addition to loss during pumping and extraction. Overall, water-oil separation during extraction from the ground therefore rules out most trace elements as markers of oil-related processes, leaving only heavy isotopes, which are not readily fractionated by phase separation, as potentially reliable inorganic tracers. Since uranium is known to correlate positively with organic carbon contents of sediments, in particular carbon-rich black shales (e.g., Leventhal, 1991), exploring Pb isotopes in crude oil as tracers of hydrocarbon genesis seems to be a worthwhile undertaking that we pursued here.

Further to our work on developing a technique that efficiently extracts Pb and Zn from crude oil for high-precision isotopic analysis (Fetter et al., 2019), we here present Pb isotopic compositions for a large suite of crude oil samples (195) from different oil fields around the world with special emphasis on the North Sea and surrounding regions (Fig. 1). The North Sea oil fields sit at the crossroads of Sveconorwegian (mid-Proterozoic) and Caledonian (mid-Paleozoic) orogens to the north and Hercynian (late-Paleozoic) terranes to the south. The pre-Triassic basement is crisscrossed by networks of grabens created during the Mesozoic and Tertiary by interaction between the North Atlantic hotspot and Alpine tectonics (Rudge et al., 2008). The geology of the North Sea oil and gas fields is extremely well documented (Evans et al., 2003). Although reservoir geology is well characterized prior to and during drilling, the diversity of source rocks associated with a particular oil field generally remains poorly constrained. Short of unequivocally identifying the source rocks themselves and their relative contributions, we aimed at addressing the origin of Pb contained in crude oil and putative source rocks. In particular, as organic-rich black shales produce hydrocarbons upon heating (e.g., Hunt, 1984), we analyzed Pb isotopes in 17 black shales from the Kimmeridge Clay (a.k.a., Draupne Formation) and other known source rock formations. In addition to Northern Europe, which we use to establish guidelines for the interpretation of Pb isotopes in crude oil in general, we also collected data from oil fields located in the eastern Ghadamis Basin, which extends across Libya, Tunisia, and Algeria (Fig. 2). In Libya, two unconformities mark the Pan-African and Hercynian orogens and define the basement. The principal source rocks are black shales of Silurian and Late Devonian ages (Hallett Clark-Lowes, 2016) and the oil field strike follows the direction of the Neogene volcanic field of Al Haruj (Elshaafi and Gudmundsson, 2017). We further collected data from Kuwait, Kazakhstan, and Australia. Lead isotope compositions were also measured in crude oil sampled from different stratigraphic layers in the same well at three North Sea localities. The Pb isotope

data for the 195 crude oils and 17 black shales analyzed here are listed in Table S1 along with all their pertinent information. Lead, U, and Th concentrations on a subset of oils (36) and all the black shales also are given in Table S1.

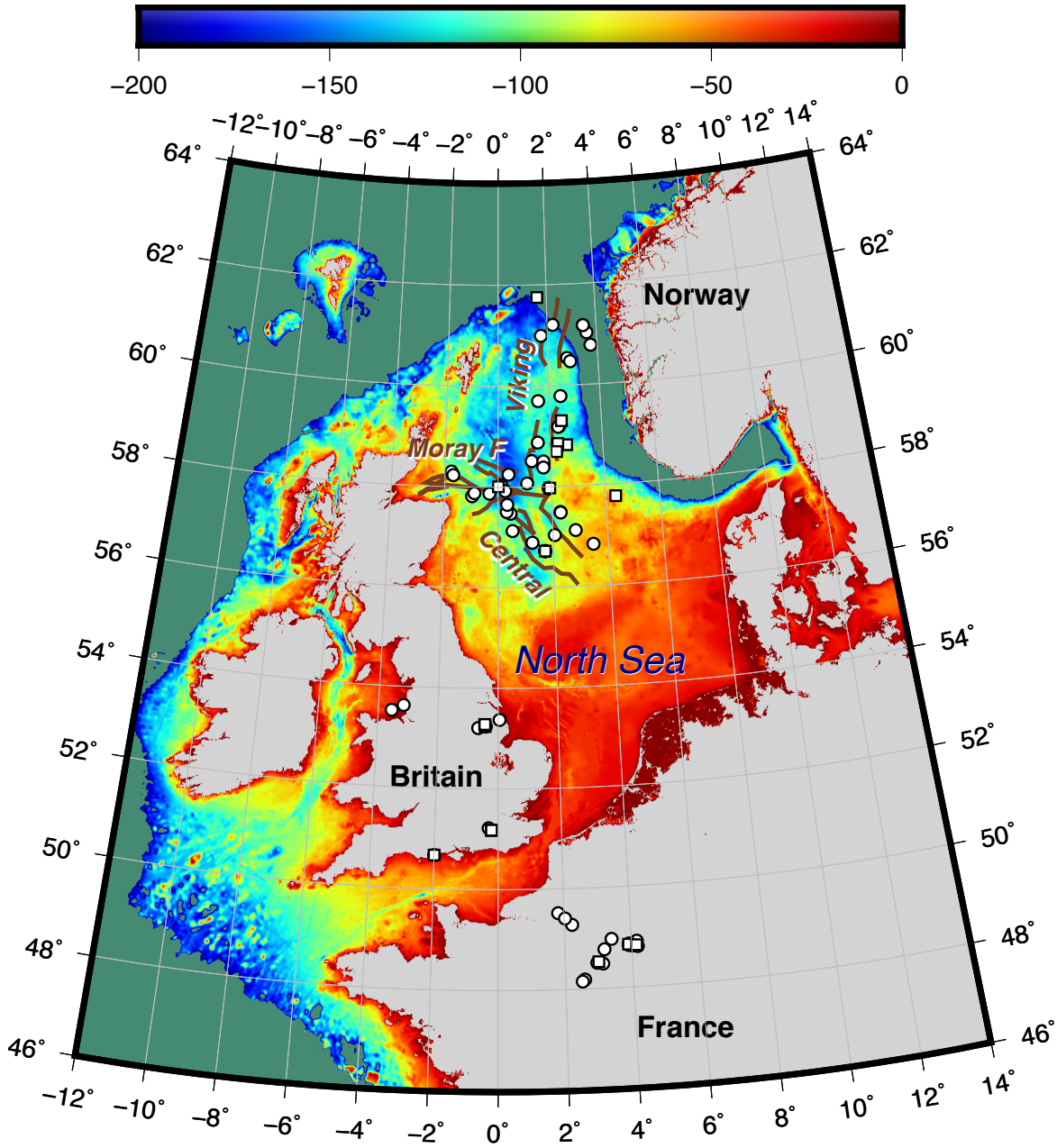

Fig. 1. Map of the North Sea and surrounding regions displaying the locations of 93 crude oils. Depths in excess of 200 m are dark green. Samples with low model Th/U are shown as squares, while the rest of the samples are shown as circles. Major structural features of the North Sea grabens are sketched with brown lines. Six crude oils from the Barents Sea plot off the map. A similar map for Libya (Fig. 2) is intended to show the correlation between oil finds and volcanic activity.

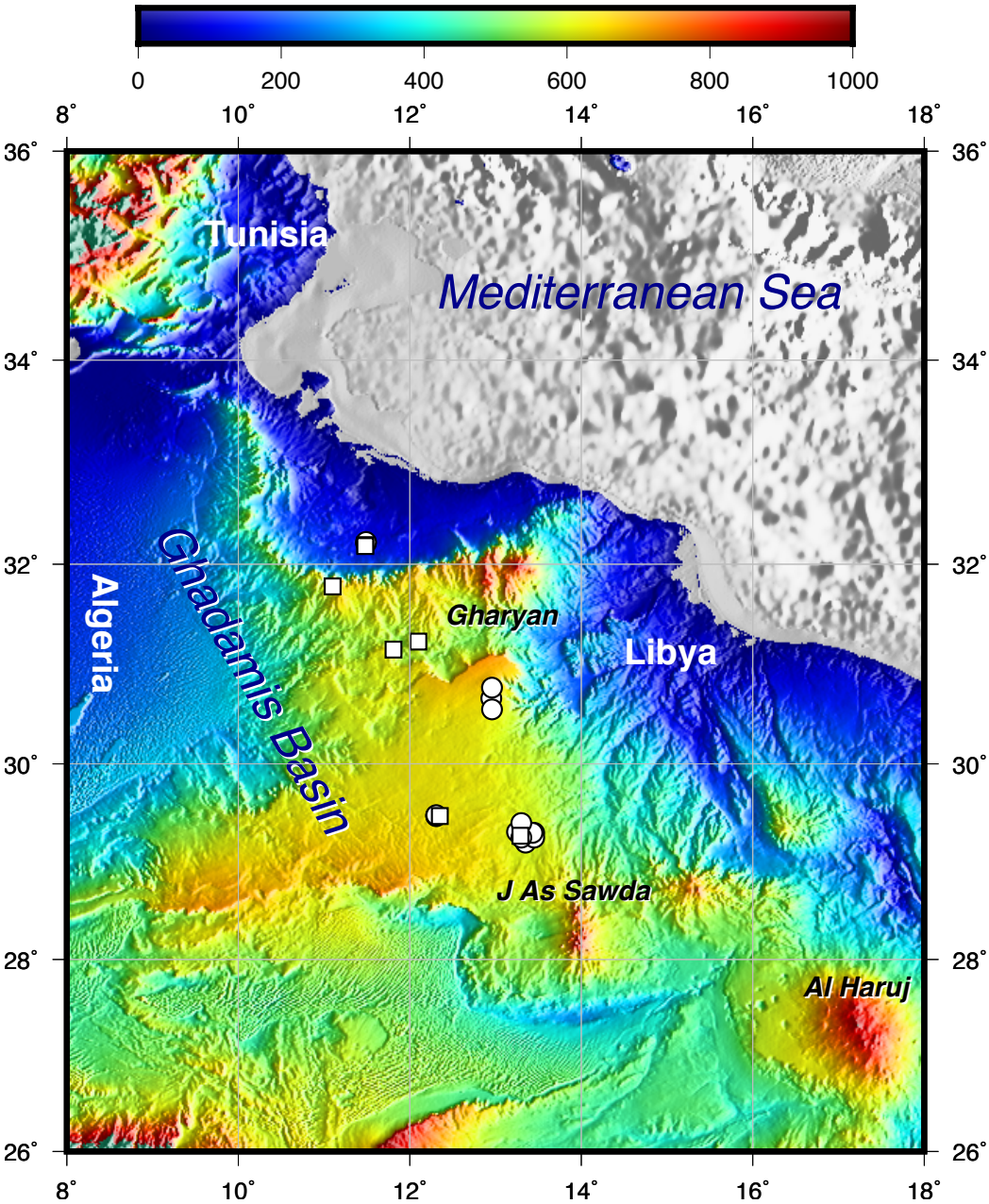

Fig. 2. Map of Northern Libya showing 25 crude oil sites. Samples with low Th/U are displayed as squares, the rest as circles. Names in italic show the volcanic centers of the Neogene Al Haruj province (Elshaafi and Gudmundsson, 2017).

2. Methods

The analytical protocol for high-precision Pb isotopic analysis of crude oil by MC-ICP-MS is described in Fetter et al. (2019). It was designed to extract Pb and Zn from small volumes of crude oil and condensates dissolved in dichloromethane in the presence of dilute HBr, which is known to strongly complex these elements. Given the small targeted sample size (<5 ml), inherent sample heterogeneity, and the lack of reliable concentration data on standard reference materials, the extraction yield cannot be estimated precisely. However, two successive extraction steps systematically recover >95% of the total extractable Pb (Fetter et al., 2019). Isotope fractionation upon extraction is consistent with experimental stable isotope fractionation at ambient temperature (10^{-4} to 10^{-5}) and too small to affect the measured Pb isotopic compositions at the present level of precision (100-200 ppm for 204-based ratios and 50 ppm for 206-based ratios) (Fetter et al., 2019).

For the 36 crude oil samples for which U, Th, and Pb elemental concentrations were measured in addition to Pb isotopic compositions, the protocol from Fetter et al. (2019) was slightly modified. After a repeated digestion in distilled concentrated HNO_3 and 30% H_2O_2, the samples were dissolved in 1 ml distilled 0.5M HNO_3 from which 5% aliquots (50 µl) were taken for elemental concentration analyses. Both the aliquots and the remaining 95% fractions were evaporated to dryness at 110°C. Anion-exchange column chromatography was used to separate Pb for isotopic analysis on the remaining 95% fractions.

For the black shales, a protocol different from that used for crude oil was followed to allow for elemental analyses of U, Th, and Pb on a 5% aliquot and isotopic analysis of Pb on the remaining 95% of the dissolved sample. The black shale samples first were grinded in an agate mortar and approximately 1 g of powder was transferred into a PFA Savillex beaker and weighed.

Superficial Pb was removed following a hot leaching procedure: 4 ml 6M distilled HCl were added to each sample and the closed beakers left to react for 30 min on a hot plate at 130°C, then 10 min in an ultrasonic bath, 10 min at 130°C, 5 min in an ultrasonic bath, and finally 5 min at 130°C. The acid was pipetted out and the samples rinsed twice in distilled water. The leached sample powder was evaporated to dryness at 110°C. The samples were then dissolved in a mixture of 3:1:0.5 concentrated double-distilled $HF:HNO_3:HClO_4$. The beakers were left overnight at 130°C, then dried down, first at 130°C to get rid of the HF and HNO_3, then at 210°C to eliminate the $HClO_4$. A last dissolution step consisting of 5 ml 6M distilled HCl was carried out to bring the samples into complete solution. After leaving the closed beakers for 2-3 h at 130°C, 5% aliquots (250 µl) were taken for elemental concentration analyses, and both the aliquots and the remaining 95% fractions were evaporated to dryness at 110°C. Lead was eluted from the remaining 95% fractions by the column chromatography procedure described in Fetter et al. (2019).

All elemental and Pb isotopic analyses were done at the Ecole Normale Supérieure in Lyon. Concentration measurements were done on an Agilent 7500CX Q-ICP-MS (Agilent Technologies Inc.), while Pb isotopic analyses were carried out on either a Neptune Plus HR MC-ICP-MS (Thermo Scientific) or a Nu Plasma HR MC-ICP-MS (Nu Instruments Ltd.). The sample preparation procedures for ICP-MS analyses as well as the instrument settings were the same as those in Fetter et al. (2019). Crude oils duplicated at <4% for Pb concentrations (Fetter et al., 2019), while black shale duplicate measurements showed a variation of 10-20%. Crude oil and black shale duplicates were 3-20% for Th concentrations and 30% maximum for U concentrations. The external reproducibility of the measured Pb isotopic compositions, estimated from repeat measurements of NIST SRM 981, was 100-200 ppm (or 0.01-0.02%) for Pb isotope

ratios based on 204 ($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$) and 50 ppm (or 0.005%) for $^{207}Pb/^{206}Pb$, $^{208}Pb/^{206}Pb$, and $^{207}Pb/^{208}Pb$. Internal run errors for both standards and unknowns (samples) were inferior to the external reproducibility (Table S1).

3. Results

The range of Pb concentrations in the extracts (Fig. 3) is very broad (0.1-11,600 ppb, mean=21 ppb). Given the uncertainties on elemental yields other than that of Pb, we measured U and Th concentrations on only a small subset of crude oil samples (Fig. 4) but on all the black shales as these were analyzed by bulk dissolution (see Supplementary Materials). The $^{238}U/^{204}Pb$ ratios of the crude oil extracts (0.01-142, mean=27.4) scatter around the mantle and crust values (7-10), while most of their $^{232}Th/^{238}U$ ratios (1.5-4.1, mean=3.1) are consistently lower than the planetary value (3.876; Blichert-Toft et al., 2010). The U, Th, and Pb concentration data on the Northern European black shales also are plotted in Fig. 4. With the exception of only two samples, the black shale data fall on the opposite side to that of the oils relative to the dotted line representing the planetary Th/U value.

The overall structure of the crude oil data is best understood in 3-dimensional space. Since ^{204}Pb-normalized ratios are plagued by strong, but misleading, correlations in both 2- and 3-dimensional spaces, we chose to represent the overall isotopic variations using ^{206}Pb-normalized ratios (Fig. 5). The intercepts of $^{207}Pb/^{206}Pb$ and $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$ are equivalent to the radiogenic $^{207}Pb^*/^{206}Pb^*$ (age, lower plane) and $^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$ (Th/U, back plane) ratios, respectively. Even if in $^{207}Pb/^{206}Pb$-$^{204}Pb/^{206}Pb$ space the excellent alignments for the Northern European oil data and the oil data from the other regions investigated may be interpreted as isochrons, the multiplicity of arrays in the corresponding $^{208}Pb/^{206}Pb$-$^{204}Pb/^{206}Pb$ space requires mixing between three sources of Pb or more (Fig. 5).

The $^{204}Pb/^{206}Pb$-$^{208}Pb/^{206}Pb$ data on Northern European black shales overlap those of oils from the same domain but extend the range towards radiogenic (low $^{204}Pb/^{206}Pb$) Pb (Fig. 6). Black

shales may, therefore, be considered end-members of crude oil Pb, but cannot be the only source as they are unable to account for the unradiogenic (high $^{204}Pb/^{206}Pb$) Pb.

The Pb isotope compositions of oils sampled at different depths in the same well are distinct and the ages provided by their $^{207}Pb/^{206}Pb$-$^{204}Pb/^{206}Pb$ arrays much older than the accepted ages of their reservoirs (Tables 1 and S1).

The three-component Pb isotope systematics of oils from the Ghadamis Basin in Libya (Fig. 5) show similar systematics to those of the North Sea oil fields, with unradiogenic Pb consistent with the pre-Pan-African (>540 Ma) basement and a more radiogenic Pb component characteristic of the low-Th/U Phanerozoic sedimentary cover. It is worth noticing that the most unradiogenic samples originate exclusively from prospection provinces NC1 and NC8, situated near the early Paleozoic mounts Nafusah and Qarqaf, respectively (Hallett Clark-Lowes, 2016). The κ ($^{232}Th/^{238}U$) values derived from the time-integrated $^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$ intercepts of all the oil provinces investigated in the present work, excluding Kuwait (with κ at 5.69) but including Australia and Kazakhstan, require that Th/U is significantly lower than the planetary value (Table 1).

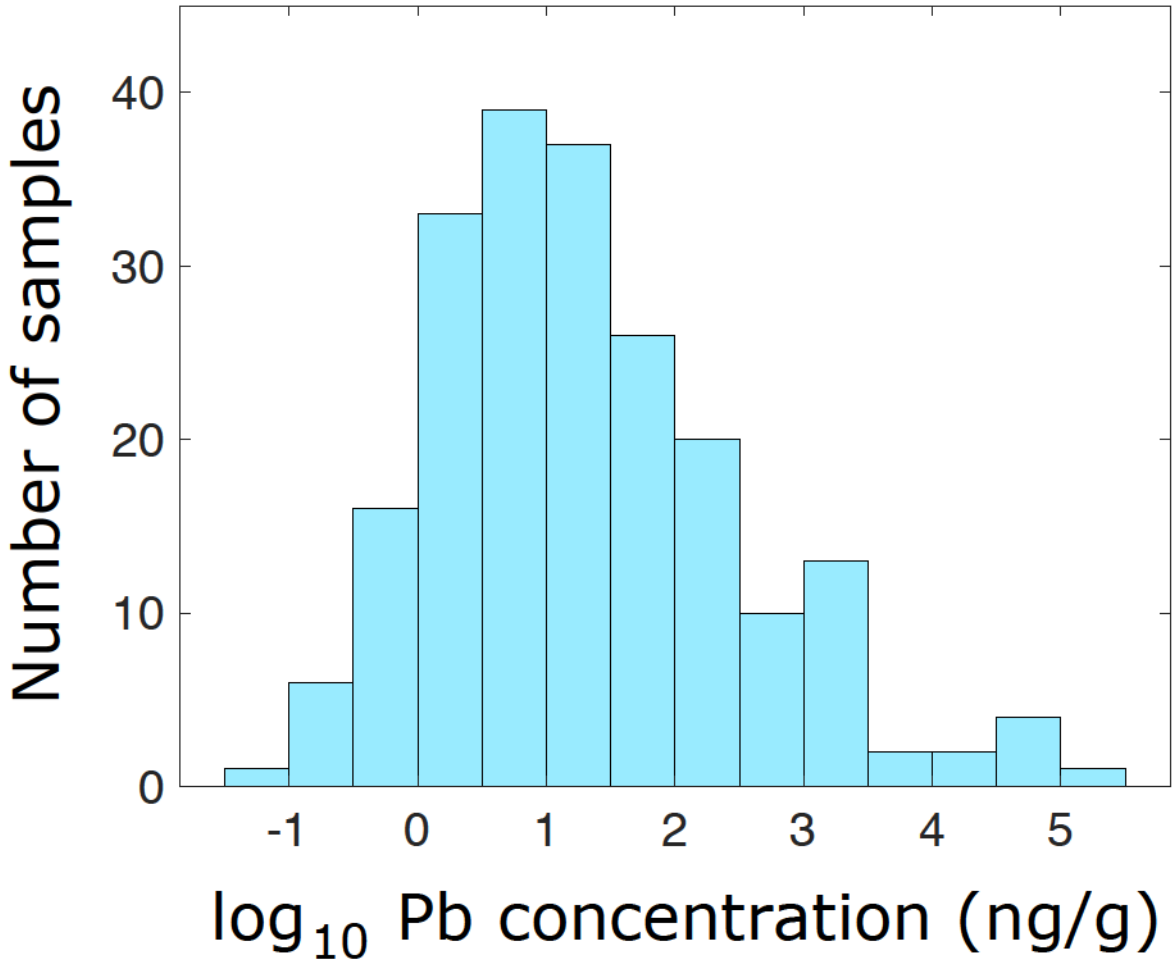

Fig. 3. Histogram of Pb concentrations in 195 crude oils.

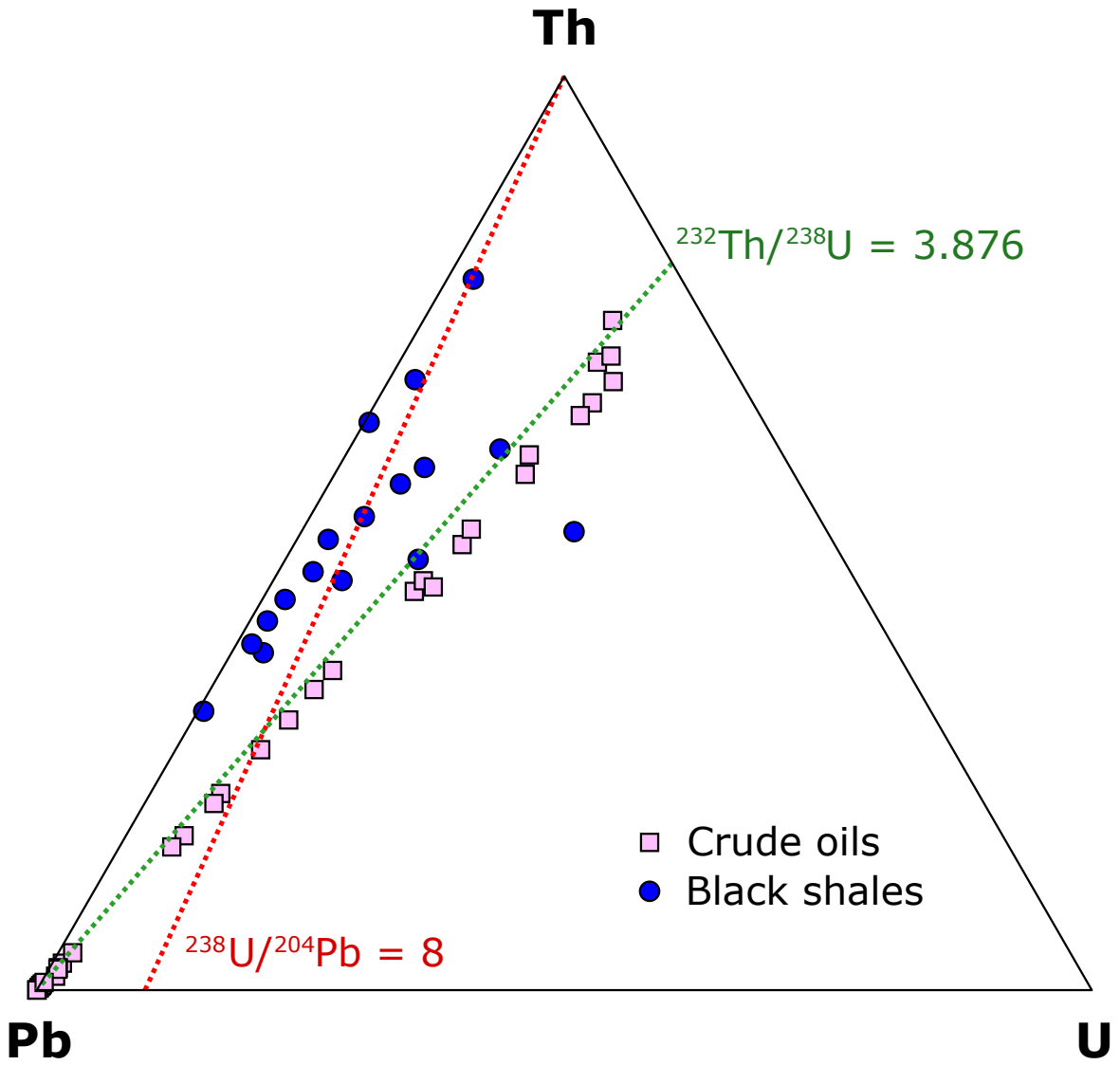

Fig. 4. Ternary plot in Pb-U-Th space showing the U/Pb and Th/U values calculated for 17 black shales and 36 crude oils. The green and red dotted lines indicate the terrestrial values of these ratios.

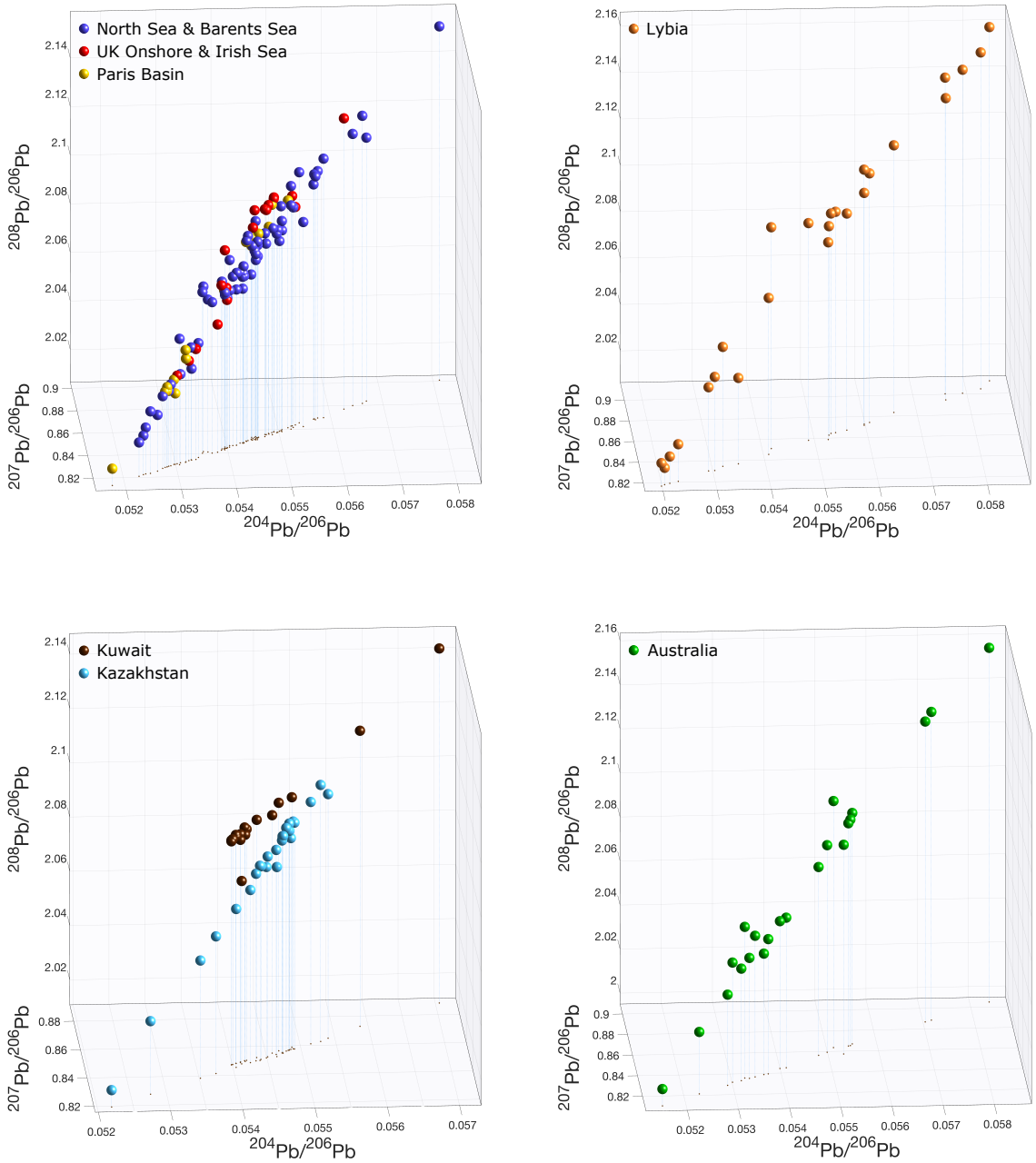

Fig. 5. Tri-dimensional representation of Pb isotope compositions for 192 crude oil samples from Northern Europe (top left-hand panel), Libya (top right-hand panel), the Middle East (bottom left-hand panel), and Australia (bottom right-hand panel). The x-axis ($^{204}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the model age. The projection onto the lower x-y plane represents the standard isochron plot, while the other projections show that Pb from the oil source is accounted for by a 3-dimensional mixture of end-members with different ages, U/Pb, and Th/U values.

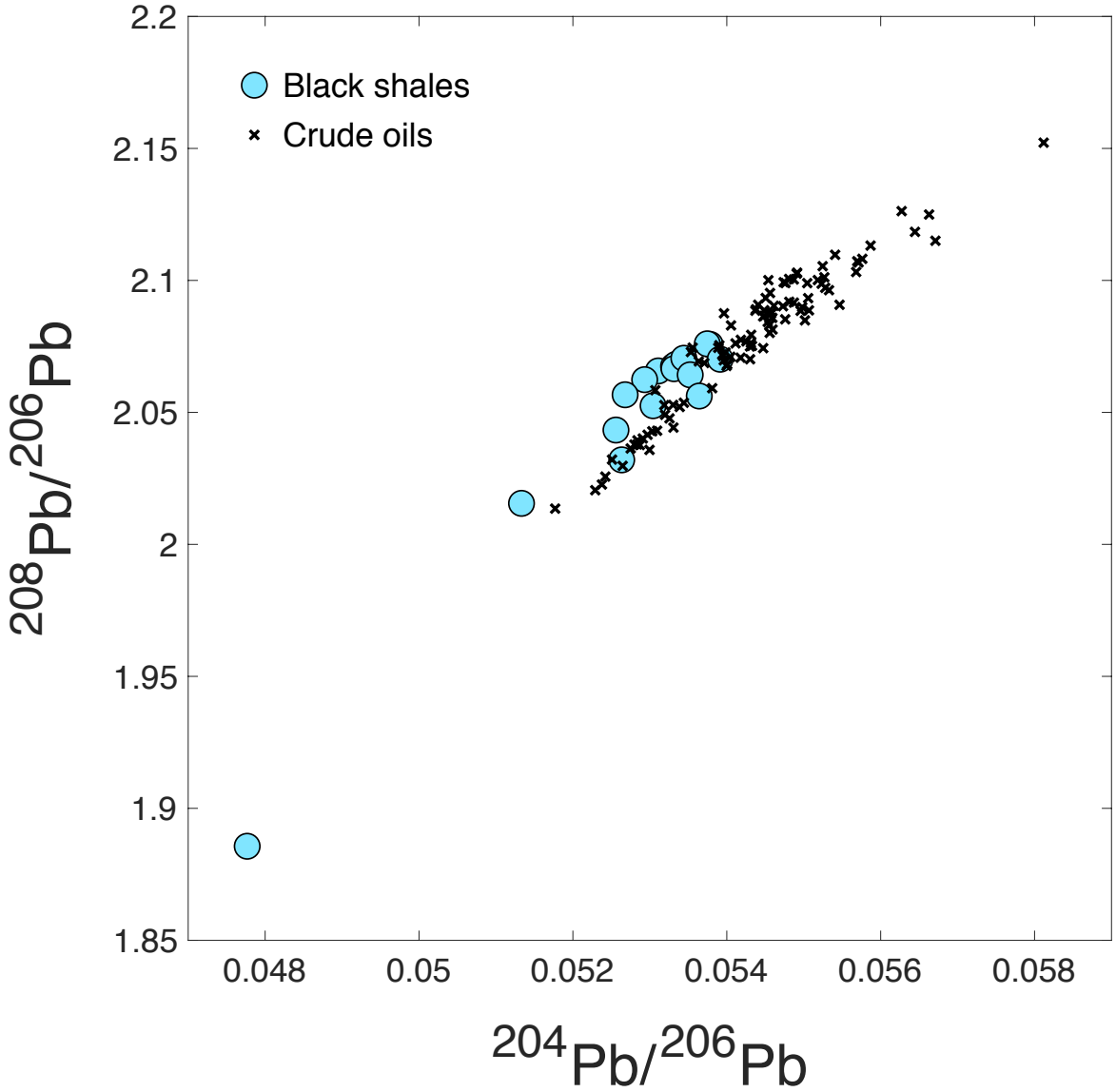

Fig. 6. $^{208}Pb/^{206}Pb$ and $^{204}Pb/^{206}Pb$ of Northern European black shales and North Sea crude oils. The x-axis ($^{204}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the model age, while the intercept of alignments with the y-axis ($^{208}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the Th/U ratio. Lead isotopes from most black shales plot as extensions of the crude oil array at its radiogenic (young) end and, therefore, are consistent with these formations, notably the Kimmeridge Clay and the Draupne Formation, being the source rocks of the crude oil. Lead nevertheless contains other, much less radiogenic components, which must have been acquired by interaction of connate waters with the basement.

	$^{207}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$		**$^{207}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$**	
Province	slope	inferred age	intercept	inferred kappa
Black shales				
UK	14.53 ± 0.01	561.7 ± 0.1	0.422 ± 0.001	1.689 ± 0.003
Crude oils				
Norway Barents Sea	14.03 ± 0.02	1364.3 ± 0.2	0.611 ± 0.002	2.446 ± 0.009
Norway Noth Sea (low Th/U)	14.01 ± 1.46	1387.8 ± 12.2	0.548 ± 0.140	2.192 ± 0.560
Norway North Sea (high Th/U)	13.72 ± 0.39	1693.6 ± 2.8	0.939 ± 0.031	3.755 ± 0.123
UK North Sea (low Th/U)	13.89 ± 2.52	1502.8 ± 19.6	0.874 ± 0.212	3.495 ± 0.848
UK North Sea (high Th/U)	13.48 ± 0.16	1911.7 ± 1.0	1.130 ± 0.010	4.519 ± 0.039
UK Onshore	14.03 ± 0.28	1364.7 ± 2.4	0.529 ± 0.031	2.116 ± 0.125
Paris Basin	14.33 ± 0.46	954.0 ± 5.2	0.738 ± 0.031	2.952 ± 0.125
Libya (low Th/U)	13.45 ± 0.82	1916.4 ± 4.8	0.815 ± 0.059	3.258 ± 0.236
Libya (high Th/U)	14.34 ± 0.23	957.1 ± 2.6	1.086 ± 0.015	4.342 ± 0.062
Kuwait	13.21 ± 0.76	2148.8 ± 3.9	1.423 ± 0.033	5.692 ± 0.131
Kazakhstan	14.10 ± 0.32	1279.1 ± 2.9	0.591 ± 0.033	2.362 ± 0.130
Australia	14.02 ± 0.01	1380.7 ± 0.1	0.896 ± 0.001	3.583 ± 0.003

Table 1. Model ages and κ values calculated from, respectively, the slope of the linear regression in a $^{207}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$ plot, and its intercept in a $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$ plot, for the black shales and crude oil samples of each region featuring in this study. When several samples in a given region clearly separated into low- and high-Th/U groups, a linear regression was calculated for both sets of values.

4. Discussion

Black shales are the mirror image of oils in Pb-Th-U space with respect to the planetary Th/U value (Fig. 4), which questions the significance of these rocks: are they still an effective source of oil or rather residues after oil expulsion and migration? Circulation of hot hydrous solutions in the sedimentary layers will both increase water solution in oil and decrease oil viscosity (Glandt and Chapman, 1995), eventually favoring emulsification and oil mobility. Figure 4 shows that either U depletion of black shales with respect to Pb and Th dates from original sedimentation, as is the case for the only other black shales that have been analyzed from elsewhere (Jiang et al., 2007), or U was lost at a later stage. In the former case, it would argue for diagenetic remobilization at the time of sedimentation (Anderson and Fleisher, 1991; Barnes and Cochran, 1991), while in the latter case, U was oxidized and preferentially dissolved upon interaction of the black shale protolith with circulating hydrous fluids at temperatures of oil genesis and migration. Abundant evidence of fluid circulation through black shales is found in the published literature on ore deposits (e.g., Coveney et al., 1987).

Even if U and Th concentrations are biased by oil-water separation and potentially further by analytical extraction, the concentration data demonstrate that it is not possible to ignore radiogenic Pb ingrowth after oil formation. Two-stage models (Stacey and Kramers, 1975; Albarede et al., 2012) hence do not strictly apply. It is nevertheless revealing to plot the data in the coordinates of the two-stage model age T_m, μ ($^{238}U/^{204}Pb$), and κ ($^{232}Th/^{238}U$) (Fig. 7). Keeping in mind the uncertainties resulting from the ingrowth of radiogenic Pb after oil formation, it is clear that Pb found in Northern European oil samples combine an apparent Mesozoic or younger source, presumably dominated by black shales, one or more Paleozoic sources, and a Proterozoic source. All of these sources have been previously identified in Pb ores

from the same area (Blichert-Toft et al., 2016). Evidence that Pb in oil is a mixture of multiple components, most of them foreign to the source rocks, leaves little hope for dating crude oils by Pb-Pb chronology and, furthermore, questions the isochron interpretation of oil formation arrays obtained by the ^{187}Re-^{187}Os method (Selby and Creaser, 2005).

Overall, the isotopic arrays of Northern European oils and black shales are consistent with them being mixing lines between the three, or more, sources identified above, with variable proportions of each source contributing to the mixtures. Mixing further is confirmed by the ages obtained on different subsets of oil (Table 1). The ^{207}Pb/^{206}Pb-^{204}Pb/^{206}Pb isochron ages vary from 954±5 Ma to 1912±1 Ma and hence are difficult to explain within a geological context dominated by Paleozoic orogenic phases. Mixing is also confirmed by the kinked ^{208}Pb/^{206}Pb-^{204}Pb/^{206}Pb arrays (Fig. 5). The apparent κ (^{232}Th/^{238}U) of the samples with ^{204}Pb/^{206}Pb falling in the range of 0.054-0.056, and therefore associated with Paleozoic events, reaches distinctly lower values than samples associated with both Proterozoic (>0.057) and Cenozoic (<0.054) events (Fig. 5 and 7). The low-κ group is located near the late Jurassic triple junction of the Viking, Moray Firth, and Central grabens (Zanella and Coward, 2003) (Fig. 1). A similar Th/U dichotomy can be observed in Australia and the Ghadamis Basin (Libya) for which the ^{208}Pb/^{206}Pb-^{204}Pb/^{206}Pb arrays can be accounted for by three distinct components (Proterozoic, Paleozoic, and Cenozoic Pb). All of these observations are consistent with the above discussion of preferential U removal by fluids associated with oil formation.

The important implication of this study is that hydrocarbon expulsion and migration are not triggered by the sole oil phase stability and associated subsidence, maturation, compaction, and tectonic liberation as assumed by most models (England, 1987; Mackenzie et al., 1988), but rather by the large differences in mutual solubility of water and oil between deep sedimentary

layers and an overlying thermal boundary layer (Fig. 8) independently of the petrophysical properties of the environment. Dissolution of hydrocarbons present in the source rock at depth and unloading and storage of the resulting oil in shallower reservoirs can be achieved on a regional scale by hot hydrous solutions either heated by an underlying magmatic hotspot or remobilized from greater depths and percolating through the Paleozoic and Proterozoic basement.

Since both water and oil are liquid phases, the predominant factor controlling mutual water-hydrocarbon solubility is temperature, not pressure. The fraction x_{oil} of oil in water at depth z and temperature T changes according to

$$\frac{\partial \ln x_{oil}}{\partial z} = \frac{\partial \ln x_{oil}}{\partial (1/T)} \times \frac{\partial (1/T)}{\partial z} \approx \frac{\Delta h_{sol}}{RT^2} \times \frac{\partial T}{\partial z}$$

where R is the gas constant and Δh_{sol} the heat of solution of hydrocarbons in water (typically $\Delta h_{sol}/R$ ~2200K (Mączyński et al., 2004) (Fig. 9). The solubility x_w of water in oil follows a similar relationship with temperature but is 2-3 orders of magnitude larger than the solubility of oil in water (Mączyński et al., 2004; Góral et al., 2004). Loading large quantities of liquid hydrocarbons from the source rock therefore requires large-scale percolation of water in the sedimentary basin. Clearly, oil unloading from connate waters needs steep thermal gradients. In sedimentary basins strongly heated from below, plumes of hot fluids, or thermals, rise from a lower boundary layer (Graham and Steen, 1994) with particularly strong gradients developing at their front (Simms and Garven, 2004). Such situations should be common above mantle thermal anomalies, typically magmatic provinces, such as that in Libya (Fig. 2), and tectonic grabens, such as those in the North Sea (Fig. 1). Additionally, steep thermal gradients also are associated with regional unloading in tectonic foreland basins, such as in Australia where there are no real hotspots.

The genesis of oil fields, therefore, seems to have many features in common with Pb-Zn Mississippi Valley-Type deposits (MVT) (Garven and Freeze, 1984; Sverjensky, 1986; Leach et al., 2010). Faults and fractures are important tectonic controls in both cases as are traps for fluids in upper reservoir rocks. Mississippi Valley-Type deposits form by circulation of 'basinal brines' at temperatures of 75-200°C, while oil is generated from organic matter at temperatures of 100-450°C. In both cases, Pb isotopes point to mixing of multiple Pb sources with at least one of them reaching down into the basement of sedimentary basins (Doe, 1972; Heyl et al., 1974). Differences between MVT deposits and oil fields are (i) the higher temperatures recorded in the fluid inclusions of oil, with the excess heat probably being provided by underlying magmatic activity; (ii) the markedly radiogenic character of at least one of the Pb components in MVT deposits, which requires a source rock with unusually high $^{238}U/^{204}Pb$; (iii) and the redox state of the environment, which conditions U mobility. Oil fields and MVT deposits hence appear to be two facets of a similar set of processes, which are depicted in Fig. 8.

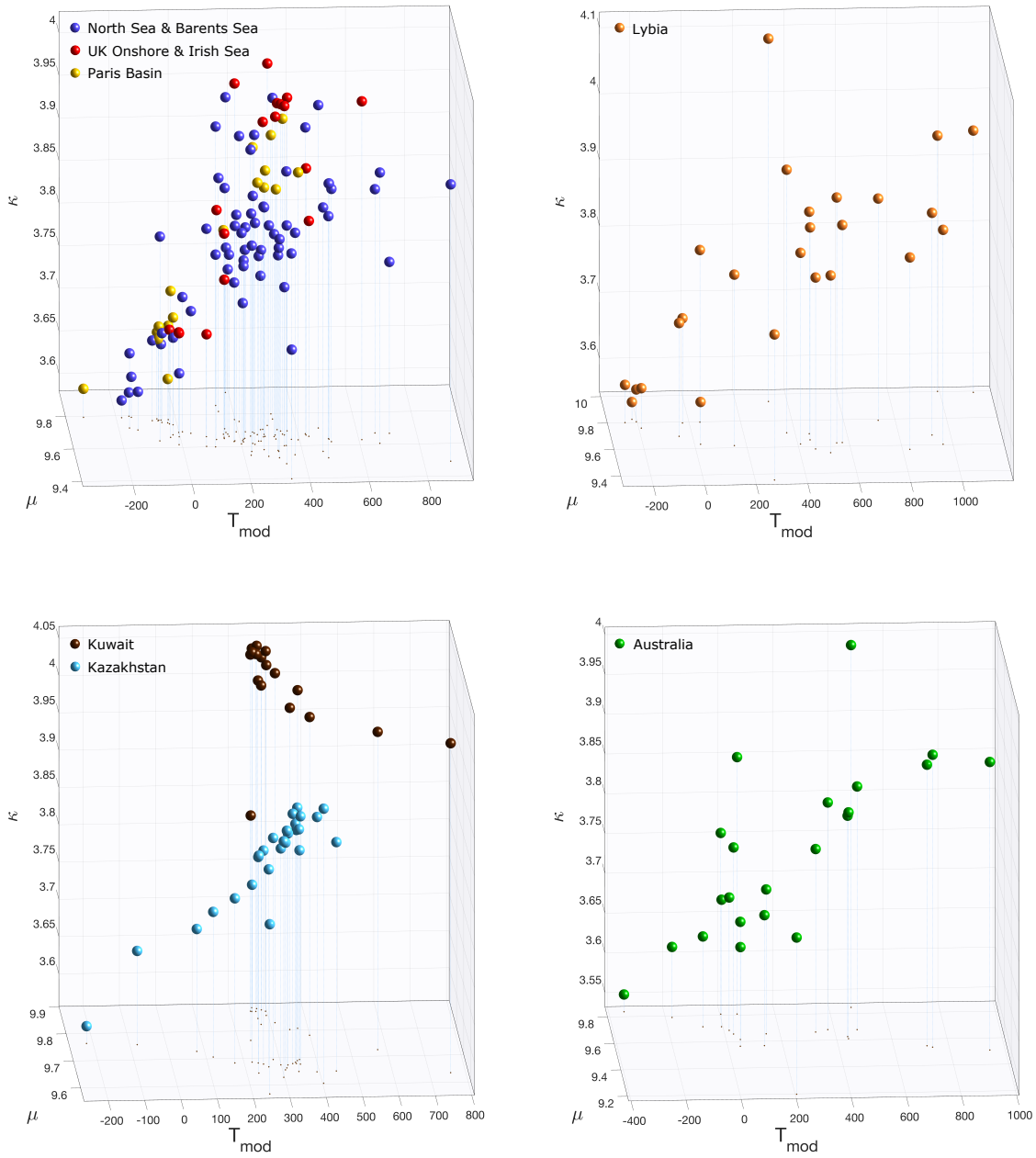

Fig. 7. 192 crude oil samples from Northern Europe (top left-hand panel), Libya (top right-hand panel), the Middle East (bottom left-hand panel), and Australia (bottom right-hand panel) plotted in the coordinates of T_m, μ ($^{238}U/^{204}Pb$), and κ ($^{232}Th/^{238}U$) (Albarède et al., 2012).

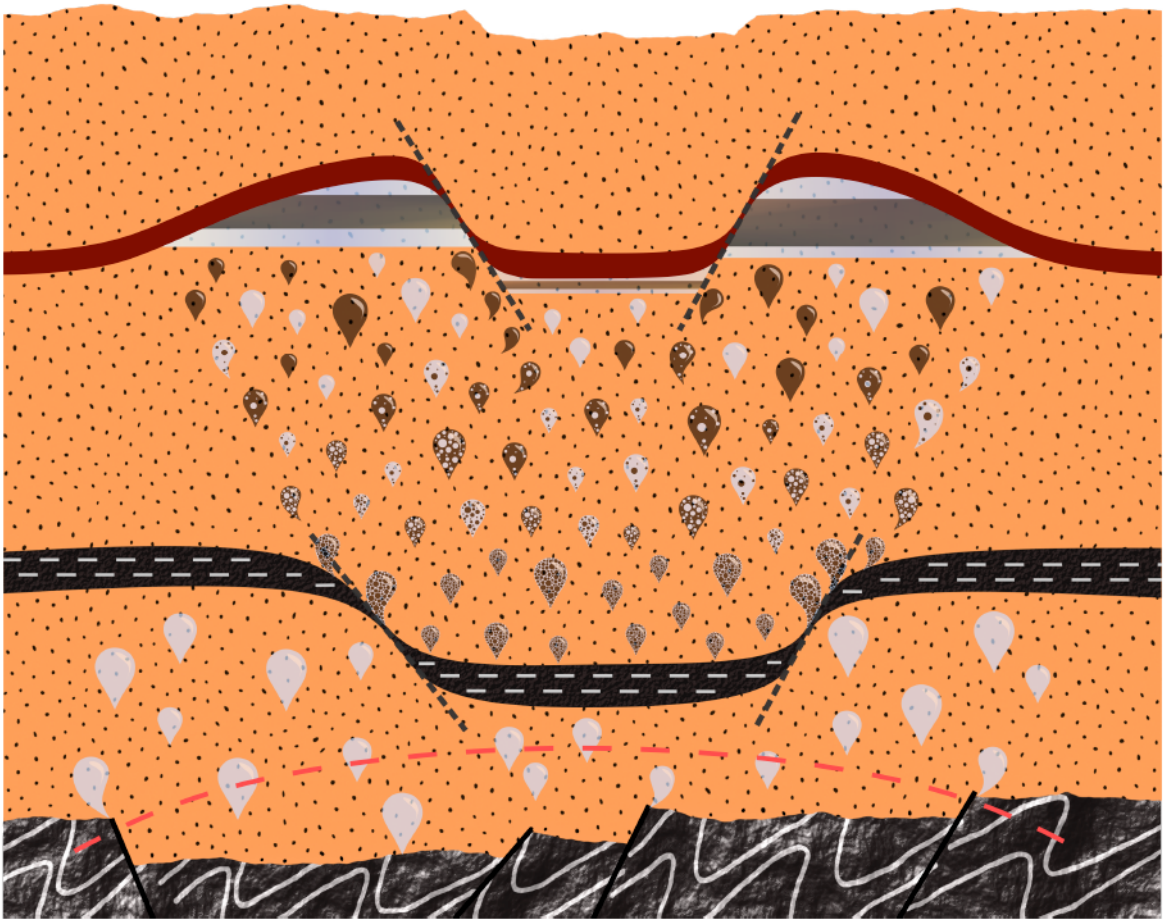

Fig. 8. Cartoon of the present template for oil field genesis. Crude oil containing lead including Paleozoic and Proterozoic components, i.e., much older than the Jurassic source rocks, percolates through the basement (bottom dark grey layer) and rises by porous flow through the overlying sedimentary basin, presumably at the top of a deep thermal anomaly. The red dashed line represents such an undefined isotherm. Water is represented as light grey drops. Hot waters dissolve organic material as they pass through carbon-rich black shales (black layer with white dashed lines). Water unloads its hydrocarbon component (black drops) as solubility exponentially drops with temperature. Both water and oil get trapped as separate phases below a sealing layer (shown in red).

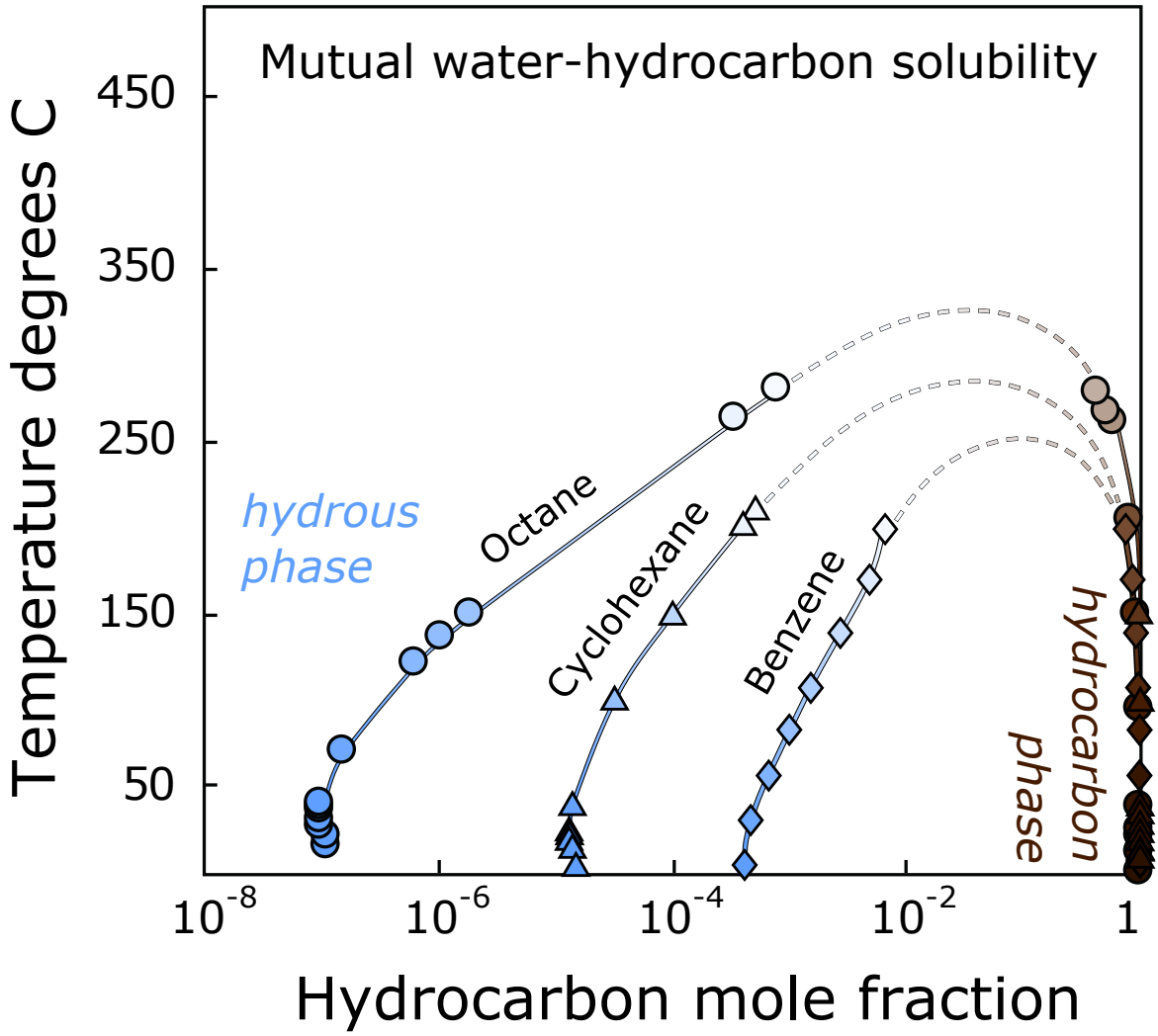

Fig. 9. Mutual solubility of water and octane (Mączyński et al., 2004), one of the abundant hydrocarbons in crude oil, at ambient pressure, cyclohexane (Mączyński et al., 2004), and benzene (Góral et al., 2004). Data above 300°C are lacking and hence the miscibility loop cannot be closed precisely. This plot shows that water can dissolve important fractions of hydrocarbons at temperatures in excess of 300°C and must release them below 200°C.

5. Conclusions

Our high-precision Pb isotope data on 195 crude oils worldwide, the first such data set in the published literature, and 17 Northern European black shales, as well as U, Th, and Pb concentration data on 36 of the crude oils and all 17 black shales, shed new light on oil migration processes. Our results clearly show that Pb in crude oils systematically is a mixture of components of different ages ranging from Cenozoic to Proterozoic, and that ingrowth of radiogenic ^{206}Pb, ^{207}Pb, and ^{208}Pb is significant since the parent-daughter ratios U/Pb and Th/Pb of the analyzed oils are much higher than anticipated. This raises the question as to the origin of early Paleozoic and late Proterozoic Pb in hydrocarbons derived from black shales of well-established Jurassic geological age. To answer this question, we propose a new model of oil migration in which deep-seated hot basinal waters, likely derived from the underlying basement and thus carrying a more unradiogenic Pb isotopic signature than that of the source rocks, dissolve sequestered hydrocarbons within the source rocks and along their migration paths and redistribute these into shallower stratigraphic and tectonic traps. Such a process highlights the importance of the so far underestimated role of mutual oil-water solubility which allows chemical exchanges to take place at high temperatures and dictates the presence of steep thermal gradients in oil-producing areas to ensure unloading of the oil into shallower reservoirs upon ascent above an upper thermal boundary. This interpretation of the present Pb isotope data set links to large-scale basin-wide fluid fluxes of deep-seated hot brines in a manner similar to that of Mississippi Valley-Type Pb-Zn ore deposits.

Acknowledgements

We thank Gareth Harriman from GHGeochem, Lundin Norway AS, the Norwegian Petroleum Directorate, IFP Energies Nouvelles, and Geoscience Australia, the latter through Andrew Owen, for providing the crude oil samples analyzed in this study. The British Geological Survey (BGS) via Tracey Gallagher is thanked for providing the black shales and Olivier Donard for providing the NIST 1634c standard reference material. The British Geological Survey (NERC-UKRI) further provided funding for the analytical work to JB-T and NF as part of the BGS Universities Funding Initiative (BUFI). We are grateful to Florent Arnaud-Godet for help with clean laboratory maintenance, acid distillation, and occasional instrument assistance.

References

F. Albarède, A.-M. Desaulty, J. Blichert-Toft, A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry. *Archaeometry* **54**, 853-867 (2012).

R. F. Anderson, M. Q. Fleisher, "Uranium precipitation in Black Sea sediments" in *Black Sea Oceanography*, E. İzdar, J. W. Murray, Eds. (Springer, 1991). NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), vol. 351.

C. E. Barnes, J. K. Cochran, Geochemistry of uranium in Black Sea sediments. *Deep-Sea Res. Part A. Oceanogr. Res. Pap.* **38** (suppl. 2), S1237-S1254 (1991).

J. Blichert-Toft, B. Zanda, D. S. Ebel, F. Albarède, The Solar System primordial lead. *Earth Planet. Sci. Lett.* **300**, 152-163 (2010).

J. Blichert-Toft, H. Delile, C.-T. Lee, Z. Stos-Gale, K. Billström, T. Andersen, H. Hannu, F. Albarède, Large-scale tectonic cycles in Europe revealed by distinct Pb isotope provinces. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **17**, 3854-3864 (2016).

R. M. Coveney, E. D. Goebel, V. M. Ragan, Pressures and temperatures from aqueous fluid inclusions in sphalerite from Midcontinent country rocks. *Econ. Geol.* **82**, 740–751 (1987).

B. R. Doe, M. H. Delevaux, Source of lead in Southeast Missouri galena ores. *Econ. Geol.* **67**, 409-425 (1972).

A. Elshaafi, A. Gudmundsson, Distribution and size of lava shields on the Al Haruj al Aswad and the Al Haruj al Abyad Volcanic Systems, Central Libya. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **338**, 46-62 (2017).

W. A. England, A. S. Mackenzie, D. M. Mann, T. M. Quigley, The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *J. Geol. Soc.* **144**, 327–347 (1987).

D. Evans, C. Graham, A. Armour, P. Bathurst, Eds., *The Millennium Atlas: Petroleum Geology of the Central and Northern North Sea* (Geol. Soc. London, 2003).

N. Fetter, J. Blichert-Toft, P. Télouk, F. Albarède, Extraction of Pb and Zn from crude oil for high-precision isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Chem. Geol.* **511**, 112-122 (2019).

G. Garven, R. A. Freeze, Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. *Am. J. Sci.* **284**, 1085-1174 (1984).

C. A. Glandt, W. G. Chapman, Effect of water dissolution on oil viscosity. *SPE Reserv. Eng.*, 59-64 (1995).

M. Góral, B. Wiśniewska-Gocłowska, A. Mączyński. Recommended liquid–liquid equilibrium data. Part 3. Alkylbenzene–water systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33,** 1159-1188 (2004).

M. D. Graham, P. H. Steen, Plume formation and resonant bifurcations in porous-media convection. *J. Fluid Mech.* **272**, 67-89 (1994).

J. Griswold, J. E. Kasch, Hydrocarbon-water solubilities at elevated temperatures and pressures. *Ind. Eng. Chem.* **34**, 804–806 (1942).

D. Hallett, D. Clark-Lowes, Eds., *Petroleum Geology of Libya (Second Edition)* (Elsevier, 2016).

A. V. Heyl, G. P. Landis, R. E. Zartman, Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-Type mineral deposits: A review. *Econ. Geol.* **69**, 992–1006 (1974).

J. M. Hunt, Generation and migration of light hydrocarbons. *Science* **226**, 1265-1270 (1984).

S.-Y. Jiang, H.-X. Zhao, Y.-Q. Chen, T. Yang, J.-H. Yang, H.-F. Ling, Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chem. Geol.* **244**, 584-604 (2007).

D. L. Leach, R. D. Taylor, D. L. Fey, S. F. Diehl, R. W. Saltus, "A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores, chap. A of Miner. Depos. Model. Resour. Assessment" (USGS Sci. Investig. Rep. 2010–5070–A, 2010).

J. S. Leventhal, Comparison of organic geochemistry and metal enrichment in two black shales: Cambrian Alum Shale of Sweden and Devonian Chattanooga Shale of United States. *Miner. Depos.* **26**, 104–112 (1991).

A. S. Mackenzie, D. Leythaeuser, P. Muller, T. M. Quigley, M. Radke, The movement of hydrocarbons in shales. *Nature* **331**, 63–65 (1988).

A. Mączyński, B. Wiśniewska-Gocłowska, M. Góral, Recommended liquid–liquid equilibrium data. Part 1. Binary alkane–water systems. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **33**, 549-577 (2004).

A. Prinzhofer, J. P. Girard, S. Buschaert, Y. Huiban, S. Noirez, Chemical and isotopic characterization of hydrocarbon gas traces in porewater of very low permeability rocks: The example of the Callovo-Oxfordian argillites of the eastern part of the Paris Basin. *Chem. Geol.* **260**, 269-277 (2009).

J. F. Rudge, M. E. Shaw Champion, N. White, D. McKenzie, B. Lovell, A plume model of transient diachronous uplift at the Earth's surface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **267**, 146–160 (2008).

D. Selby, R. A. Creaser, Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using Rhenium-Osmium isotopes. *Science* **308**, 1293-1295 (2005).

M. A. Simms, G. Garven, Thermal convection in faulted extensional sedimentary basins: theoretical results from finite-element modeling. *Geofluids* **4**, 109-130 (2004).

J. S. Stacey, J. D. Kramers, Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**, 207-221 (1975).

D. A. Sverjensky, Genesis of Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **14**, 177-199 (1986).

G. T. Ventura, L. Gall, C. Siebert, Julie Prytulak, P. Szatmari, M. Hürlimann, A. N. Halliday, The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Appl. Geochem.* **59**, 104-117 (2015).

E. Zanella, M. P. Coward, “Structural framework” in *The Millennium Atlas: Petroleum Geology of the Central and Northern North Sea*, D. Evans, C. Graham, A. Armour, P. Bathurst, Eds. (Geol. Soc. London, 2003), chap. 4

Figure captions

Fig. 1. Map of the North Sea and surrounding regions displaying the locations of 93 crude oils. Depths in excess of 200 m are dark green. Samples with low model Th/U are shown as squares, while the rest of the samples are shown as circles. Major structural features of the North Sea grabens are sketched with brown lines. Six crude oils from the Barents Sea plot off the map. A similar map for Libya (Fig. 2) is intended to show the correlation between oil finds and volcanic activity.

Fig. 2. Map of Northern Libya showing 25 crude oil sites. Samples with low Th/U are displayed as squares, the rest as circles. Names in italic show the volcanic centers of the Neogene Al Haruj province (Elshaafi and Gudmundsson, 2017).

Fig. 3. Histogram of Pb concentrations in 195 crude oils.

Fig. 4. Ternary plot in Pb-U-Th space showing the U/Pb and Th/U values calculated for 17 black shales and 36 crude oils. The green and red dotted lines indicate the terrestrial values of these ratios.

Fig. 5. Tri-dimensional representation of Pb isotope compositions for 192 crude oil samples from Northern Europe (top left-hand panel), Libya (top right-hand panel), the Middle East (bottom left-hand panel), and Australia (bottom right-hand panel). The x-axis ($^{204}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the model age. The projection onto the lower x-y plane represents the standard isochron plot, while the other projections show that Pb from the oil source is accounted for by a 3-dimensional mixture of end-members with different ages, U/Pb, and Th/U values.

Fig. 6. $^{208}Pb/^{206}Pb$ and $^{204}Pb/^{206}Pb$ of Northern European black shales and North Sea crude oils. The x-axis ($^{204}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the model age, while the intercept of alignments with the y-axis ($^{208}Pb/^{206}Pb$) is homologous to the Th/U ratio. Lead isotopes from most black shales plot as extensions of the crude oil array at its radiogenic (young) end and, therefore, are consistent with these formations, notably the Kimmeridge Clay and the Draupne Formation, being the source rocks of the crude oil. Lead nevertheless contains other, much less radiogenic components, which must have been acquired by interaction of connate waters with the basement.

Fig. 7. 192 crude oil samples from Northern Europe (top left-hand panel), Libya (top right-hand panel), the Middle East (bottom left-hand panel), and Australia (bottom right-hand panel) plotted in the coordinates of T_m, μ ($^{238}U/^{204}Pb$), and κ ($^{232}Th/^{238}U$) (Albarède et al., 2012).

Fig. 8. Cartoon of the present template for oil field genesis. Crude oil containing lead including Paleozoic and Proterozoic components, i.e., much older than the Jurassic source rocks, percolates through the basement (bottom dark grey layer) and rises by porous flow through the overlying sedimentary basin, presumably at the top of a deep thermal anomaly. The red dashed line represents such an undefined isotherm. Water is represented as light grey drops. Hot waters dissolve organic material as they pass through carbon-rich black shales (black layer with white dashed lines). Water unloads its hydrocarbon component (black drops) as solubility exponentially drops with temperature. Both water and oil get trapped as separate phases below a sealing layer (shown in red).

Fig. 9. Mutual solubility of water and octane (Mączyński et al., 2004), one of the abundant hydrocarbons in crude oil, at ambient pressure, cyclohexane (Mączyński et al., 2004), and benzene (Góral et al., 2004). Data above 300°C are lacking and hence the miscibility loop cannot

be closed precisely. This plot shows that water can dissolve important fractions of hydrocarbons at temperatures in excess of 300°C and must release them below 200°C.

Table captions

Table 1. Model ages and κ values calculated from, respectively, the slope of the linear regression in a $^{207}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$ plot, and its intercept in a $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs $^{204}Pb/^{206}Pb$ plot, for the black shales and crude oil samples of each region featuring in this study. When several samples in a given region clearly separated into low- and high- Th/U groups, a linear regression was calculated for both sets of values.

Table S1. Pb concentrations, Pb isotopic compositions, and inferred geochemical parameters (Tmod, μ, κ, μκ) for 195 crude oils and 17 black shales, as well as U and Th concentrations for 36 crude oils and 17 black shales.

6.2 Les isotopes du Pb comme traceurs à l'échelle locale

L'exploration dans son entièreté du large jeu de données en compositions isotopiques du Pb dans des pétroles bruts établi au cours de ces travaux de thèse et régroupé dans le tableau B.2 nous a permis de remarquer des tendances indépendantes de la région géographique ou des particularités de chaque système pétrolier, et d'ainsi en déduire un modèle global des processus de migration, présenté dans l'article de la section 6.1 et reposant sur le constat que les compositions isotopiques du Pb dans les pétroles bruts expriment un mélange entre au moins 3 pôles d'âges modèles distincts : un pôle d'âges modèles actuels voire négatifs associés à une source riche en U – les roches mères elles-mêmes – et des pôles d'âges modèles plus vieux, indiquant un échange avec les roches sous-jacentes et environnantes via des circulations d'eaux au sein du bassin sédimentaire.

Mais, au sein de chaque système pétrolier, on peut tenter de comprendre pourquoi chaque échantillon exprime plus un pôle qu'un autre. En effet, on observe dans le tableau B.2 que les signatures isotopiques du Pb d'échantillons provenant d'une même région voire d'un même puits peuvent tout autant montrer une grande cohérence qu'une importante diversité. Ainsi, les 4 échantillons IGI 1230 à IGI 1233, tous issus du puits 22/5B-3 dans le territoire britannique de la mer du Nord (tableau B.1), présentent des compositions isotopiques fort similaires (^{206}Pb/^{204}Pb = 18.3671 ± 0.0486, ^{207}Pb/^{204}Pb = 15.6246 ± 0.0055, ^{208}Pb/^{204}Pb = 38.166 ± 0.047). Par opposition, les deux échantillons prélevés à deux profondeurs différentes dans le puits norvégien 35/11-2 (tableau B.1) présentent des compositions isotopiques distinctes dont découlent des âges modèles écartés de plus de 280 Ma.

Afin d'explorer les problématiques soulevées par ces variations en compositions isotopiques du Pb au sein d'un système pétrolier restreint, nous avons choisi d'étudier 4 localités présentant des échantillons de compositions isotopiques très distinctes, toutes situées dans les domaines britanniques, pour lesquels nous disposions d'une géolocalisation précise ainsi que de documentation détaillée sur la géologie structurale locale et sur les puits de pétrole concernés. Ce travail de recherche a été effectué en collaboration avec Erica Greenhalgh, spécialiste des systèmes pétroliers au Lyell Center du BGS et se base principalement sur l'étude de profils stratigraphiques et de rapports techniques (géochimiques et géologiques) réalisés par les compagnies de prospection lors des phases d'exploration et de test des puits. Ces documents, consultables par l'intermédiaire d'Erica Greenhalgh, sont strictement confidentiels et ne sont donc pas cités ou illustrés ci-après.

La carte de la figure 6.1 présente les valeurs du paramètre κ calculées à partir des compositions isotopiques du Pb mesurées dans les pétroles bruts provenant de la région de la Grande-Bretagne et de la mer du Nord et fournis par le BGS et le NPD. Les 4 sites étudiés, 3 à terre et 1 en mer) sont notés A, B, C et D. Le choix du paramètre κ pour illustrer la diversité géochimique présente au sein de ces sites repose sur le plus grand contraste de valeurs numériques observable sur ce paramètre plutôt que sur μ, $Tmod$ ou les rapports isotopiques bruts. De plus, bien que, comme expliqué dans les sections 5.1 et 6.1, les valeurs numériques des paramètres géochimiques $Tmod$, μ et κ calculées pour les pétroles bruts peuvent être biaisées, la variation relative de κ (et donc du rapport Th/U) au sein d'un système pétrolier peut être d'intérêt.

Le site A correspond au puit de Wytch Farm et comporte deux échantillons nommés 2610-001 et 2610-003 dans les tableaux B.1 et B.2. L'échantillon 2610-001 se situe dans des calcaires datant du Jurassique Moyen (*Forest Marble Formation*) et présente un κ de 3.68. L'échantillon 2610-003 se situe dans des grès plus profonds datant du Lias Supérieur (*Bridport Sandstone*) et présente un κ beaucoup plus élevé (3.83). Les deux réservoirs ont été alimentés par une source

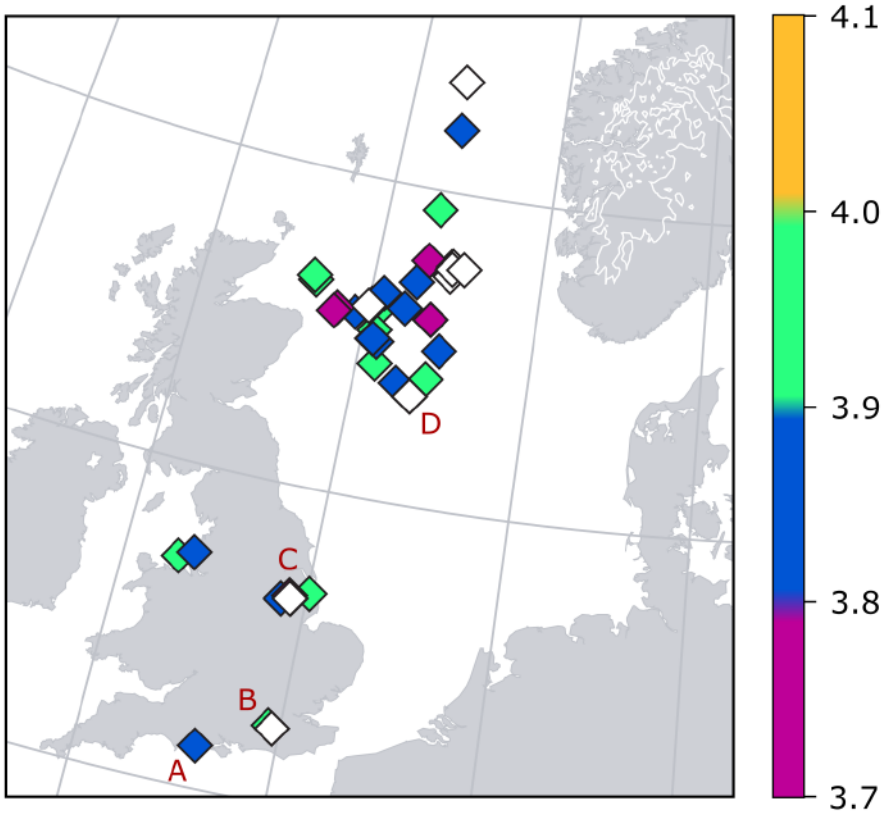

Fig. 6.1 – Carte indiquant les valeurs de κ (traduisant le fractionnement Th/U) calculées pour les pétroles bruts britanniques et norvégiens au sein des domaines de la Grande-Bretagne et de la mer du Nord. Les lettres A, B, C et D indiquent les 4 localités étudiées pour comprendre la variabilité de la composition isotopique du Pb au sein d'un système pétrolier à l'échelle locale.

commune datant du Lias Inférieur, rendue mature au cours de la limite Jurassique/Crétacé suite à un affaissement de la partie sud du bassin du Wessex ayant entrainé un enfouissement suffisamment important pour atteindre la fenêtre de formation d'hydrocarbures (Greenhalgh, 2016). Cette roche mère a par la suite été remontée dans la stratigraphie (tout en restant fertile et mature) grâce à une réactivation inverse du système de failles pendant l'ère tertiaire, entrainant une modification des chemins de migration du pétrole produit (Greenhalgh, 2016). On peut alors proposer le scénario suivant dans lequel, jusqu'à la réactivation tertiaire, tout le pétrole généré migrait vers le réservoir de *Bridport Sands*, avant qu'un nouveau chemin de migration ne soit établi vers le réservoir de *Forest Marble* suite aux mouvements de failles. Il est même envisageable qu'une partie du pétrole résidant dans le premier réservoir ait pu s'échapper vers le second si le piège stratigraphique a été brisé par les remaniements tectoniques. Le pétrole contenu dans le réservoir le plus profond (et le plus ancien) de *Bridport Sands* aura donc été stocké plus longtemps et à plus haute température que celui de *Marble Forest*, facilitant possiblement des échanges eau/hydrocarbures au sein de l'encaissant, ce qui pourrait expliquer que sa composition isotopique exprime davantage les pôles peu radiogéniques (κ élevé). *A contrario*, le pétrole piégé dans les calcaires de *Marble Forest* date probablement des dernières recharges depuis la roche mère, ce qui expliquerait que sa composition isotopique exprime une influence radiogénique forte (Th/U plus faible).

Le site B compare les puits de Horsehill-1 – pour lequel nous avons 3 échantillons, à 3

profondeurs différentes, notés 3418-001, 3418-002 et 3418-003 – et de Brockham-2 – pour lequel nous disposons d'un échantillon noté 1578-009 (tableau B.1). On observe dans le tableau B.2 que les 3 échantillons de Horsehill-1 présentent des compositions isotopiques en Pb très similaires, et des valeurs de κ basses (3.69-3.70), tandis que l'échantillon de Brockham-2 a un κ beaucoup plus élevé (3.90). Le bassin du Weald présente une succession d'anneaux sub-concentriques au sein desquels la maturité des roches mères potentielles dépend de leur degré d'enfouissement (Andrews, 2014). Les roches mères les plus jeunes et les plus fertiles se situent au centre du bassin et appartiennent à la fameuse *Kimmeridge Clay Formation* jurassique. Le pétrole remonte de biais à travers le bassin en suivant les miroirs de failles pour atteindre des réservoirs situés plus haut dans les étages stratigraphiques et plus loin du centre du bassin en distances horizontales (Andrews, 2014). Le puits de Horsehill-1 se situe juste en bordure de la zone de maturité des roches mères et est encore régulièrement approvisionné de nos jours, ce qui pourrait expliquer sa signature en Pb très radiogénique, c'est-à-dire très influencée par le pôle des schistes noirs. Le puits de Brockham-2 au contraire se situe plus au nord et n'est plus chargé régulièrement en nouveau matériel. Le pétrole stocké a donc potentiellement eu plus de temps pour échanger avec les eaux circulant dans son entourage et ainsi acquérir une composition isotopique en Pb plus mitigée.

Le site C correspond aux puits de Welton, Fiskerton Airfield-1 et Reepham-1, dans les Midlands de l'Est (*East Midlands)*. Bien que tous ces puits soient situés dans le même bloc structural, sans qu'aucune faille puisse expliquer des différences entre eux par des phénomènes de remaniement de chemins de migration (Andrews, 2013), le κ calculé pour l'échantillon du puits de Reepham-1 (noté 641-002) est bien plus bas (3.62) que ceux obtenus pour les autres puits (3.72-3.88). La cause la plus probable dans ce cas de figure est l'existence de plusieurs sources d'hydrocarbures distinctes. Les rapports géochimiques de prospection font en effet état de roches mères différentes, au moins pour les puits de Fiskerton et Welton.

Enfin, le site D indique le puits *offshore* 29/9B-2 dans le *Central Graben*, en mer du Nord (les principaux éléments tectoniques de la zone sont indiqués dans la figure 6.1.1). Quatre échantillons ont été fournis pour ce puits, provenant de 4 réservoirs échelonnés à différentes profondeurs le long de la colonne de prospection : l'échantillon IGI 540 provient d'un grès situé à $\sim$4267.2 m de profondeur (*Fjerritslev Sandstone*), l'échantillon IGI 542 provient d'un étage constitué de tufs volcaniques érodés situé à $\sim$4114.8 m de profondeur et connu sous le nom de *Rattray Formation* et les échantillons IGI 541 et IGI 543 proviennent d'un grès situé à $\sim$4023.4 m de profondeur (*Fulmar Sandstone*). Les valeurs de κ calculées pour ces échantillons sont toutes supérieures à 3.79, à l'exception de l'échantillon IGI 542 qui présente un κ bien plus bas (3.63). Cet échantillon étant situé à une profondeur intermédiaire par rapport aux 3 autres, l'hypothèse d'un remaniement tectonique ayant affecté durablement les chemins de migration à partir d'une certaine époque est peu probable. La minéralogie particulière de l'encaissant, d'origine volcanique, suppose probablement une forte contamination *in situ* et une modification subséquente de la composition isotopique en Pb du pétrole stocké. On peut également remarquer dans le tableau B.2 que les deux échantillons prélevés dans le grès de *Fulmar Sandstone* présentent des âges modèles très distincts (321 Ma et 705 Ma), attestant d'une diffusion non homogène à travers le réservoir du Pb échangé avec les eaux et l'encaissant.

Ces différents cas illustrent la diversité des mécanismes enregistrés par les isotopes du Pb au sein de chaque système pétrolier. Associés à une bonne connaissance de la configuration stratigraphique et de l'histoire tectonique d'une région, habituellement obtenues à travers des études sismiques du terrain lors des tests de prospection, les isotopes du Pb peuvent constituer un traceur supplémentaire pour identifier des sources communes ou au contraire distinctes pour

des puits proches, estimer le potentiel de recharge actuelle d'un réservoir, ou déterminer les chemins de migration suivis par les hydrocarbures depuis leurs roches mères.

La mise en évidence d'hétérogénéités géochimiques au sein d'un même réservoir souligne l'importance d'un échantillonnage conséquent au sein du système pétrolier étudié pour tirer des conclusions robustes.

Troisième partie

Conclusions générales

Le premier axe de ces travaux de thèse visait à contribuer à la mise en place par l'équipe de Janne Blichert-Toft d'une base de données de compositions isotopiques du Pb dans la croûte continentale européenne, de par l'analyse de 104 feldspaths potassiques issus de granites provenant majoritairement de Catalogne, de Corse, de Galice et de Kabylie. L'étude des cartes illustrant l'état actuel de cette vaste compilation de données confirme le potentiel des paramètres géochimiques, calculés à partir des rapports isotopiques du Pb mesurés, comme traceurs des phénomènes géodynamiques enregistrés au sein de la croûte continentale. Le couplage de l'âge modèle $Tmod$ avec le paramètre μ permet d'estimer la fréquence et l'intensité des orogenèses ayant affecté une région et de les replacer dans un modèle de datation absolue. L'apport du paramètre κ nous informant sur la stabilité ou au contraire la fréquence de remaniement tectonique dans la région au cours du temps peut permettre de mieux contraindre le type de perturbations endurées et ainsi détecter des remaniements mineurs liés par exemple à l'influence d'une orogenèse lointaine.

Cependant, les bassins sédimentaires restent de grands espaces vides sur les cartes susnommées et ces travaux de thèse ont démontré que, la composition du Pb dans les pétroles bruts n'étant pas un simple reflet de celle des granites sous-jacents, les hydrocarbures naturels ne peuvent pas être utilisés comme proxys pour estimer la composition isotopique du Pb dans la croûte continentale.

Les résultats du deuxième axe de ces travaux de thèse, portant sur l'analyse isotopique du Pb dans les pétroles bruts, se sont ainsi avérés différer considérablement des prédictions faites en début de thèse et exposées dans l'introduction. Grâce au développement d'une méthode novatrice ayant permis pour la première fois l'analyse à haute précision par MC-ICP-MS de la composition isotopique du Pb dans des pétroles bruts (Fetter et al., soumis), la première base de données du genre a pu être constituée et étudiée.

La composition isotopique du Pb des pétroles bruts résulte d'un mélange requérant au moins trois pôles distincts. L'analyse de la composition isotopique du Pb et des abondances élémentaires de l'U, du Th et du Pb dans des schistes noirs, considérés comme des roches mères potentielles, a permis de confirmer que le pôle le plus radiogénique était associé aux roches mères des pétroles. Les deux autres pôles, d'âges modèles paléozoïque et protérozoïque, font écho aux compositions isotopiques typiques d'échantillons de croûte continentale ayant respectivement enregistré des épisodes orogéniques hercynien et panafricain. L'existence de ces signaux au sein des pétroles bruts, d'âges majoritairement cénozoïques, met en évidence un système d'échanges entre les pétroles et des roches situées plus en profondeur et démontre donc une implication majeure des eaux circulant au sein du bassin sédimentaire. L'eau et les hydrocarbutres liquides étant mutuellement et partiellement solubles aux températures de génération du pétrole brut, un nouveau modèle de migration a été établi, révélant l'intrication mécanique et chimique jusqu'ici sous-estimées des pétroles bruts avec les fluides aqueux profonds (Fetter et al., soumis).

De plus, des études à une échelle plus locale, liant les résultats des analyses isotopiques réalisées sur des pétroles bruts précisément géolocalisés à des connaissances de la structure stratigraphique et tectonique de la localité, ont mis en évidence le potentiel des isotopes du Pb comme outil de traçage et de compréhension de l'histoire et de la structure d'un système pétrolier restreint.

Une conséquence majeure de ces travaux réside dans le concept longtemps négligé de solubilité partielle et mutuelle du pétrole avec l'eau. En effet, si les isotopes du Pb permettent d'identifier un pétrole et si ce Pb peut être transmis du pétrole vers l'eau par solubilité mutuelle, alors les isotopes du Pb pourraient nous permettre de tracer la marque polluante d'une activité de

prospection menée de manière peu responsable à travers les systèmes aqueux infectés, comme par exemple les rivières, les nappes phréatiques, les fluides corporels de bêtes d'élevage ou même d'êtres humains vivant dans les environs. Le concept pourrait être poussé encore plus loin si des analyses complémentaires, comme par exemple l'étude du fractionnement isotopique d'éléments légers tels que le Zn (mesuré pour la majorité des pétroles traités au cours de ces travaux de thèse mais sans que ces résultats, présentés dans le tableau B.3, aient pu être exploités dans le temps alloué à cette thèse) ou la mise en place de thermomètres chimiques, rendaient possible la quantification d'un taux de solubilité entre l'eau et un pétrole extrait et par là l'estimation d'un "potentiel polluant" de la plateforme de prospection. Une corrélation avec des taux particulièrement élevés et jusqu'alors inexpliqués de maladies – telles que des cancers – au sein de populations voisines de grandes plateformes pétrolières serait alors envisageable.

Les résultats de cette thèse ouvrent des horizons nouveaux dans la compréhension de la dynamique des systèmes pétroliers et des perspectives considérables quant à un avenir plus responsable de la prospection des énergies fossiles.

Annexes

Annexe A

Échantillons de feldspaths potassiques

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
KF 1307	Poudre triée à la main			Corse					x		x	
										x	x	
KF 1308	Poudre triée à la main			Corse					x		x	
KF 1313	Poudre triée à la main			Corse					x		x	
KF 1314	Poudre triée à la main			Corse					x		x	
KF 1315	Poudre triée à la main			Corse					x		x	
										x	x	
										x		x
KF 8262	Poudre triée à la main	41.99N	8.89E	Corse					x		x	
KF 9211	Poudre triée à la main	41.95N	8.94E	Corse					x		x	
KF EV 9101	Poudre triée à la main			Corse					x		x	

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
										x	x	
KF CB 9203	Poudre triée à la main	41.96N	9.01E	Corse					x		x	
KF CB 9207	Poudre triée à la main	41.95N	8.94E	Corse					x		x	
KF CB 9208	Poudre triée à la main	41.95N	8.94E	Corse					x		x	
KF CB 9212	Poudre triée à la main	41.95N	8.94E	Corse					x		x	
KF CB 9214	Poudre triée à la main	41.97N	8.96E	Corse					x		x	
										x	x	
KF CB 9217	Poudre triée à la main	41.97N	8.96E	Corse					x		x	
KF CB 9226	Poudre triée à la main	42.00N	8.92E	Corse					x		x	
										x	x	
KF CB 9229	Poudre triée à la main	42.00N	8.92E	Corse					x		x	
KF CB 9234	Poudre triée à la main	42.01N	8.89E	Corse					x		x	
C1	Poudre triée par Frantz	42.64N	8.97E	Corse	Monticello					x		x
C2	Poudre triée par Frantz	42.61N	8.97E	Corse	Regino					x		x
C3	Poudre triée par Frantz	42.51N	8.77E	Corse						x		x
C3-A	Poudre triée par Frantz	42.27N	8.69E	Corse						x		x
C3-B	Poudre triée par Frantz	42.22N	8.82E	Corse	Renno					x		x
C5-A	Poudre triée par Frantz	42.00N	8.74E	Corse	Cardi Gliore					x		x

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
C5-B	Poudre triée par Frantz	41.93N	8.68E	Corse	Ajaccio (ouest)					x		x
C6	Poudre triée par Frantz	42.00N	8.88E	Corse						x		x
C7	Poudre triée par Frantz	41.86N	8.86E	Corse						x		x
C8	Poudre triée par Frantz	41.65N	8.93E	Corse	Hoprierno					x		x
C10	Poudre triée par Frantz	41.71N	9.03E	Corse	Orbic					x		x
C11	Poudre triée par Frantz	41.76N	9.13E	Corse						x		x
C11-A	Poudre triée par Frantz	41.65N	9.14E	Corse						x		x
C12	Poudre triée par Frantz	41.59N	9.18E	Corse	Bunni Voli					x		x
ANS	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite d'Ansigan					x		x
ANS 17-01	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite d'Ansigan					x		x
A1	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
A4	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
A4 ?	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
SL1	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
SL2	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
SL6	Poudre triée par Frantz			Pyrénées orientales	Granite de St Laurent					x		x
CAT-17-01	Poudre triée par Frantz	41.97N	2.41E	Catalogne						x		x

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
CAT-17-02	Poudre triée par Frantz	41.86N	2.50E	Catalogne						x		x
CAT-17-03	Poudre triée par Frantz	41.80N	2.56E	Catalogne						x		x
CAT-17-04	Poudre triée par Frantz	41.83N	2.41E	Catalogne						x		x
CAT-17-05	Poudre triée par Frantz	41.79N	2.45E	Catalogne						x		x
CAT-17-06	Poudre triée par Frantz	41.61N	2.38E	Catalogne						x		x
CAT-17-07	Poudre triée par Frantz	41.61N	2.42E	Catalogne						x		x
CAT-17-08	Poudre triée par Frantz	41.68N	2.49E	Catalogne						x		x
CAT-17-09	Poudre triée par Frantz	41.71N	2.89E	Catalogne						x		x
CAT-17-10	Poudre triée par Frantz	41.76N	2.88E	Catalogne						x		x
CAT-17-11	Poudre triée par Frantz	41.82N	2.94E	Catalogne						x		x
PI34	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI35	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI51	Poudre triée par Frantz			Galice	Tapia					x	x	
PI54	Granit brut/gravier			Galice	Tapia	x	x	x		x	x	
PI57	Granit brut/gravier			Galice	Viveiro	x	x	x		x	x	
PI58	Granit brut/gravier			Galice	Viveiro	x	x	x		x	x	
PI62	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
PI64	Granit brut/gravier			Galice	Viveiro	x	x	x		x	x	
PI73	Poudre triée par Frantz			Galice	Tojiza					x	x	
PI76	Granit brut/gravier			Galice	Lugo	x	x	x		x	x	
PI77	Granit brut/gravier			Galice	Lugo	x	x	x		x	x	
PI78	Poudre triée par Frantz			Galice	Lugo					x	x	
PI79	Poudre triée par Frantz			Galice						x	x	
	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI80	Granit brut/gravier			Galice	Castro Verde	x	x	x		x	x	
PI81	Poudre triée par Frantz			Galice	Neira					x	x	
										x		x
PI82	Granit brut/gravier			Galice	Sarria	x	x	x		x	x	
PI83	Granit brut/gravier			Galice	Lugo	x	x	x		x	x	
PI84	Granit brut/gravier			Galice	Peña	x	x	x		x	x	
PI85	Granit brut/gravier			Galice	Peña	x	x	x		x	x	
PI86	Granit brut/gravier			Galice	Guitiriz Valle de Parya	x	x	x		x	x	
PI87	Granit brut/gravier			Galice	Guitiriz Valle de Miraz	x	x	x		x	x	
PI91	Granit brut/gravier			Galice	Forgocalo	x	x	x		x	x	
PI99	Granit brut/gravier			Galice	La Coroña	x	x	x		x	x	

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
PI100	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI101	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI106	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI108	Poudre triée par Frantz			Galice						x		x
PI111	Poudre triée par Frantz			Galice	Pindo					x	x	
PI112	Granit brut/gravier			Galice	Pindo	x	x	x		x	x	
PI123	Granit brut/gravier			Galice	Caldas de Reyes	x	x	x		x	x	
PI124	Granit brut/gravier			Galice	Caldas de Reyes	x	x	x		x	x	
PI125	Granit brut/gravier			Galice	Caldas de Reyes	x	x	x				
PI134	Granit brut/gravier			Galice	Vigo	x	x	x		x	x	
PI135	Granit brut/gravier			Galice	Vigo	x	x	x		x	x	
PI136	Poudre triée par Frantz			Galice	Pontearéas					x	x	
PI138	Poudre triée par Frantz			Galice	Ribadavia					x	x	
BA	Poudre triée par Frantz			Italie	Major Lake Baveno					x		x
F1 MOR	Poudre triée par Frantz			Italie	Major Lake Montorfano					x		x
MORS3	Poudre triée par Frantz			Italie	Major Lake Montorfano					x		x
KAB 77-5	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x		x

Tableau A.1 – Tableau présentant le détail des procédures de broyage, séparation des minéraux, lixiviation et dissolution pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Échantillon						Granites			Lixiviation		Dissolution	
Nom	État initial	Latitude	Longitude	Région	Affleurement	Broyage	Tamisage	Bromoforme + loupe binoculaire	À température ambiante	À chaud	Attaque classique	Dissolution partielle
KAB 77-6	Poudre triée par Frantz			Kabyile						x		x
KAB 77-7	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x		x
L11	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x	x	
L12	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x	x	
L51	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x	x	
L63	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x	x	
L71	Poudre triée par Frantz			Kabylie						x	x	
F7	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
II6	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
L47	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
U3	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
U4	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
U7	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	
U12	Poudre triée par Frantz			Petite Kabylie	Collo					x	x	

Certains échantillons ont été soumis à plusieurs traitements, affichés sur des lignes consécutives. Le nom de l'échantillon n'est alors mentionné qu'une unique fois sur la première ligne.

Tableau A.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Nom	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
KF 1307	4.73	0.69	0.23	18.8843	0.0010	15.6745	0.0009	38.833	0.002	2.05635	0.00004	0.83003	0.00001	-16	9.81	3.82	37.50
KF 1308				19.0256	0.0008	15.6844	0.0009	39.009	0.003	2.05031	0.00006	0.82438	0.00001				
KF 1313				21.1073	0.0007	15.6878	0.0006	39.088	0.002	1.85186	0.00004	0.74324	0.00001				
KF 1314				21.0336	0.0007	15.6782	0.0006	38.835	0.002	1.84633	0.00004	0.74539	0.00001				
KF 1315	3.40	0.08	0.23	21.1593	0.0033	15.6680	0.0024	38.884	0.007	1.83760	0.00003	0.74048	0.00001	-25755	9.73	-0.09	-0.83
KF 8262				18.5383	0.0010	15.6803	0.0013	38.536	0.005	2.07859	0.00013	0.84578	0.00002				
KF 9211				18.5194	0.0004	15.6666	0.0004	38.478	0.002	2.07771	0.00009	0.84594	0.00001				
KF EV 9101	2.45	0.32	0.11	19.0971	0.0010	15.6819	0.0008	39.176	0.003	2.05140	0.00005	0.82116	0.00001	-220	9.80	3.77	36.95
KF CB 9203				18.4987	0.0005	15.6640	0.0005	38.555	0.001	2.08414	0.00003	0.84675	0.00001				
KF CB 9207				18.3648	0.0006	15.6567	0.0006	38.404	0.002	2.09119	0.00004	0.85253	0.00001				
KF CB 9208				18.3708	0.0008	15.6541	0.0009	38.407	0.003	2.09066	0.00009	0.85213	0.00002				
KF CB 9212				18.6008	0.0009	15.6649	0.0012	38.679	0.003	2.07946	0.00008	0.84215	0.00002				
KF CB 9214	5.87	0.12	0.04	18.5819	0.0010	15.6695	0.0010	38.783	0.003	2.08719	0.00007	0.84329	0.00001	213	9.85	4.02	39.54
KF CB 9217				18.5174	0.0004	15.6660	0.0004	38.664	0.001	2.08795	0.00002	0.84600	0.00001				
KF CB 9226	26.60	0.62	0.53	18.8286	0.0010	15.6875	0.0009	38.728	0.003	2.05686	0.00006	0.83318	0.00001	65	9.87	3.83	37.79
KF CB 9229				18.6885	0.0006	15.6825	0.0006	38.573	0.002	2.06396	0.00006	0.83914	0.00001				
KF CB 9234				18.3777	0.0007	15.6666	0.0006	38.424	0.002	2.09080	0.00003	0.85247	0.00001				
C1	12.17	0.06	0.10	18.3495	0.0012	15.6418	0.0012	38.443	0.002	2.09496	0.00002	0.85245	0.00001	343	9.79	3.99	39.06
C2	0.17	0.03	0.04	18.2193	0.0010	15.6233	0.0010	38.286	0.003	2.10153	0.00002	0.85755	0.00001	-773	9.70	2.90	28.09
C3	15.70	0.02	0.13	18.4167	0.0010	15.6484	0.0008	38.348	0.002	2.08222	0.00003	0.84969	0.00001	302	9.80	3.89	38.13
C3-A	6.56	0.64	0.28	18.7601	0.0006	15.6537	0.0005	38.590	0.001	2.05703	0.00002	0.83440	0.00001	56	9.75	3.81	37.10

Tableau A.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Nom	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
C3-B	9.80	0.03	0.05	18.3319	0.0009	15.6307	0.0007	38.452	0.002	2.09752	0.00002	0.85265	0.00001	326	9.75	3.99	38.92
C5-A	8.11	0.01	0.05	18.3462	0.0009	15.6573	0.0008	38.386	0.002	2.09232	0.00002	0.85344	0.00001	371	9.85	3.96	39.03
C5-B	10.66	0.72	0.04	18.2980	0.0009	15.6484	0.0007	38.344	0.002	2.09525	0.00002	0.85520	0.00001	382	9.83	4.01	39.36
C6	17.51	0.02	0.24	18.6826	0.0010	15.6815	0.0007	38.628	0.002	2.06756	0.00002	0.83938	0.00001	168	9.87	3.87	38.24
C7	15.80	0.01	0.14	18.4079	0.0008	15.6653	0.0007	38.451	0.002	2.08883	0.00002	0.85101	0.00001	344	9.87	3.96	39.09
C8	3.59	0.00	0.02	18.3461	0.0008	15.6634	0.0008	38.416	0.002	2.09395	0.00003	0.85378	0.00001	381	9.88	3.98	39.30
C10	0.60	0.00	0.01	18.3665	0.0008	15.6589	0.0008	38.419	0.002	2.09183	0.00003	0.85259	0.00001	372	9.85	3.98	39.25
C11	8.57	0.01	0.02	18.3563	0.0008	15.6681	0.0007	38.427	0.002	2.09337	0.00005	0.85356	0.00001	372	9.89	3.97	39.25
C11-A	13.48	0.02	0.23	18.4100	0.0011	15.6625	0.0009	38.446	0.002	2.08828	0.00003	0.85075	0.00001	357	9.86	3.98	39.20
C12	11.50	0.01	0.06	18.3720	0.0008	15.6676	0.0008	38.430	0.002	2.09179	0.00002	0.85281	0.00001	367	9.89	3.97	39.22
ANS	35.72	0.02	0.05	18.2658	0.0015	15.6611	0.0013	38.404	0.003	2.10243	0.00004	0.85739	0.00001	439	9.89	4.03	39.85
ANS 17-01	16.04	0.01	0.09	18.4318	0.0010	15.7142	0.0008	38.581	0.002	2.09316	0.00003	0.85255	0.00001	1227	10.13	5.29	53.60
A1	2.01	0.07	0.14	18.7225	0.0009	15.6830	0.0008	38.938	0.002	2.07972	0.00006	0.83765	0.00001	134	9.87	4.00	39.48
A4	4.60	0.02	0.17	18.7429	0.0010	15.6834	0.0009	38.958	0.003	2.07850	0.00006	0.83677	0.00001	239	9.87	4.13	40.80
A4 ?	4.11	0.03	0.10	18.7437	0.0008	15.6823	0.0006	38.957	0.002	2.07840	0.00003	0.83666	0.00001	121	9.86	4.00	39.44
SL1	4.69	0.73	0.01	18.4192	0.0007	15.7180	0.0006	38.585	0.002	2.09481	0.00002	0.85335	0.00001	566	10.09	4.29	43.31
SL2	2.54	0.01	0.03	18.5193	0.0017	15.7175	0.0016	38.656	0.004	2.08730	0.00006	0.84872	0.00002	504	10.06	4.23	42.53
SL6	14.44	0.01	0.09	18.4355	0.0011	15.7121	0.0010	38.573	0.002	2.09237	0.00003	0.85228	0.00001	1040	10.10	4.94	49.94
CAT-17-01	22.84	0.04	0.06	18.3433	0.0009	15.6858	0.0008	38.499	0.002	2.09879	0.00004	0.85512	0.00001	422	9.97	4.03	40.19
CAT-17-02	9.33	0.03	0.06	18.3472	0.0013	15.6854	0.0012	38.515	0.003	2.09919	0.00003	0.85493	0.00001	412	9.96	4.03	40.15
CAT-17-03	6.79	0.06	0.17	18.3812	0.0010	15.6877	0.0010	38.531	0.002	2.09618	0.00003	0.85346	0.00001	457	9.97	4.09	40.79
CAT-17-04	5.00	0.01	0.07	18.3638	0.0010	15.6863	0.0010	38.519	0.003	2.09754	0.00003	0.85419	0.00001	436	9.97	4.06	40.45
CAT-17-05	2.51	0.01	0.06	18.4086	0.0008	15.6899	0.0008	38.569	0.002	2.09517	0.00004	0.85233	0.00001	386	9.97	4.03	40.16
CAT-17-06	5.31	0.00	0.03	18.3553	0.0010	15.6951	0.0008	38.524	0.002	2.09879	0.00002	0.85506	0.00001	431	10.00	4.04	40.41
CAT-17-07	2.14	0.02	0.04	18.3801	0.0008	15.6960	0.0007	38.535	0.002	2.09656	0.00002	0.85396	0.00001	456	10.00	4.08	40.83

Tableau A.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Nom	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
CAT-17-08	6.28	0.06	0.05	18.3579	0.0009	15.6886	0.0008	38.531	0.002	2.09826	0.00003	0.85461	0.00001	424	9.98	4.05	40.44
CAT-17-09	4.49	0.09	0.07	18.4855	0.0015	15.6914	0.0017	38.612	0.005	2.08878	0.00011	0.84887	0.00002	326	9.95	3.99	39.76
CAT-17-10	12.02	0.78	0.62	18.4308	0.0011	15.6873	0.0009	38.631	0.002	2.09600	0.00003	0.85114	0.00001	520	9.96	4.28	42.60
CAT-17-11	14.15	0.07	0.17	18.3521	0.0011	15.6859	0.0011	38.539	0.003	2.09997	0.00003	0.85471	0.00001	601	9.98	4.33	43.17
PI34	19.78	0.11	0.51	18.1784	0.0010	15.6228	0.0009	38.210	0.002	2.10193	0.00003	0.85943	0.00001	428	9.76	3.97	38.69
PI35	22.22	0.70	0.19	18.1380	0.0007	15.6207	0.0008	38.169	0.002	2.10430	0.00003	0.86119	0.00001	613	9.77	4.26	41.61
PI51	8.40	1.27	0.97	18.7438	0.0005	15.6809	0.0005	38.624	0.002	2.06069	0.00005	0.83659	0.00001	417	9.86	4.25	41.88
PI54	23.24	0.21	0.18	18.4046	0.0007	15.6776	0.0007	38.496	0.002	2.09164	0.00007	0.85182	0.00001	367	9.92	3.99	39.62
PI57	25.90	0.72	0.49	18.7444	0.0007	15.6779	0.0007	38.403	0.002	2.04883	0.00007	0.83642	0.00001	114	9.85	3.72	36.67
PI58	31.04	2.86	0.95	18.5012	0.0007	15.6625	0.0007	38.458	0.002	2.07865	0.00005	0.84655	0.00001	312	9.84	3.99	39.28
PI62	8.64	0.10	0.45	18.5047	0.0011	15.6708	0.0010	38.414	0.003	2.07585	0.00003	0.84685	0.00001	632	9.88	4.32	42.66
PI64	35.64	3.58	1.01	18.5363	0.0008	15.6767	0.0009	38.506	0.003	2.07738	0.00007	0.84575	0.00001	307	9.89	4.00	39.52
PI73	23.21	0.09	0.04	18.3892	0.0007	15.6558	0.0007	38.399	0.002	2.08813	0.00006	0.85136	0.00001	324	9.84	3.93	38.63
PI76	22.40	0.85	0.33	18.4641	0.0006	15.6643	0.0006	38.459	0.002	2.08286	0.00006	0.84839	0.00001	311	9.85	3.96	38.98
PI77	16.11	0.51	0.20	18.4495	0.0007	15.6628	0.0006	38.442	0.002	2.08369	0.00006	0.84896	0.00001	315	9.85	3.95	38.91
PI78	24.48	0.29	0.13	18.4200	0.0006	15.6563	0.0005	38.404	0.002	2.08487	0.00006	0.84996	0.00001	309	9.83	3.92	38.55
PI79	8.24	0.02	0.20	18.4527	0.0010	15.6594	0.0009	38.422	0.002	2.08217	0.00002	0.84862	0.00001	675	9.85	4.39	43.28
PI80	24.57	0.27	0.21	18.4307	0.0006	15.6725	0.0007	38.476	0.002	2.08764	0.00006	0.85036	0.00001	340	9.89	3.97	39.24
PI81	5.98	0.01	0.11	18.4583	0.0009	15.6558	0.0008	38.365	0.002	2.07853	0.00002	0.84818	0.00001	876	9.85	4.66	45.92
PI82	42.29	0.92	0.80	18.3377	0.0006	15.6739	0.0007	38.425	0.002	2.09533	0.00005	0.85472	0.00001	446	9.92	4.05	40.20
PI83	23.82	2.49	1.12	18.7793	0.0006	15.6647	0.0006	38.381	0.002	2.04378	0.00004	0.83415	0.00001	69	9.79	3.70	36.22
PI84	22.83	0.38	0.73	18.5395	0.0006	15.6429	0.0006	38.215	0.003	2.06133	0.00008	0.84377	0.00001	233	9.75	3.78	36.83
PI85	28.05	0.13	0.26	18.6608	0.0007	15.6649	0.0006	38.420	0.002	2.05885	0.00005	0.83945	0.00001	146	9.81	3.77	36.99
PI86	44.73	1.31	0.77	18.2833	0.0007	15.6755	0.0007	38.434	0.002	2.10220	0.00008	0.85738	0.00002	488	9.94	4.10	40.80
PI87	55.45	1.30	0.77	18.2882	0.0010	15.6697	0.0009	38.402	0.003	2.09990	0.00005	0.85684	0.00001	461	9.92	4.06	40.26

Tableau A.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Nom	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
PI91	34.23	1.20	0.49	18.2469	0.0010	15.6664	0.0009	38.399	0.003	2.10450	0.00005	0.85859	0.00001	489	9.92	4.10	40.68
PI99	21.61	1.86	1.96	18.8336	0.0012	15.6854	0.0010	38.457	0.003	2.04199	0.00007	0.83287	0.00002	117	9.86	3.76	37.08
PI100	4.24	0.01	0.04	18.2855	0.0006	15.6103	0.0006	38.055	0.001	2.08111	0.00002	0.85369	0.00001	-610	9.65	2.94	28.39
PI101	8.52	0.02	0.09	18.2664	0.0011	15.6114	0.0010	38.052	0.003	2.08313	0.00003	0.85464	0.00001	339	9.69	3.81	36.94
PI106	8.86	0.01	0.16	18.2378	0.0017	15.6450	0.0015	38.268	0.004	2.09825	0.00004	0.85782	0.00001	425	9.83	3.96	38.97
PI108	3.08	0.03	0.15	18.2972	0.0009	15.6499	0.0008	38.285	0.002	2.09238	0.00005	0.85530	0.00001	806	9.86	4.49	44.29
PI111	23.92	0.18	0.41	18.6803	0.0008	15.6687	0.0006	38.377	0.002	2.05440	0.00004	0.83878	0.00001	146	9.82	3.75	36.79
PI112	17.20	1.18	0.92	18.6941	0.0015	15.6707	0.0014	38.443	0.004	2.05646	0.00008	0.83829	0.00002	189	9.83	3.84	37.72
PI123	35.67	0.56	0.31	18.3979	0.0011	15.6500	0.0012	38.321	0.004	2.08296	0.00010	0.85066	0.00002	321	9.81	3.90	38.26
PI124	28.55	0.75	0.34	18.4086	0.0007	15.6562	0.0006	38.351	0.002	2.08337	0.00004	0.85051	0.00001	333	9.83	3.92	38.59
PI125	31.27	1.02	0.29	18.3974	0.0012	15.6583	0.0010	38.371	0.003	2.08561	0.00007	0.85111	0.00001	339	9.84	3.94	38.80
PI134	50.22	3.17	0.84	18.1401	0.0010	15.6330	0.0009	38.402	0.003	2.11702	0.00007	0.86180	0.00001	518	9.81	4.21	41.30
PI135	42.09	2.09	0.34	18.1334	0.0008	15.6355	0.0008	38.403	0.003	2.11786	0.00008	0.86227	0.00001	497	9.82	4.17	40.92
PI136	19.81	0.08	0.07	18.3648	0.0008	15.6398	0.0008	38.340	0.002	2.08768	0.00005	0.85163	0.00001	316	9.78	3.91	38.24
PI138	24.27	0.67	0.21	18.4122	0.0006	15.6548	0.0006	38.332	0.002	2.08188	0.00006	0.85025	0.00001	319	9.83	3.90	38.36
BA	13.69	0.03	0.20	18.3805	0.0009	15.6688	0.0009	38.480	0.002	2.09350	0.00002	0.85244	0.00001	387	9.89	4.02	39.71
F1 MOR	12.20	0.01	0.03	18.3341	0.0014	15.6735	0.0016	38.477	0.002	2.09862	0.00003	0.85487	0.00001	399	9.92	4.01	39.82
MORS3	11.64	0.01	0.02	18.3391	0.0007	15.6808	0.0006	38.500	0.002	2.09934	0.00003	0.85505	0.00001	-862	9.90	2.86	28.30
KAB 77-5	2.86	0.04	0.11	19.1045	0.0008	15.7218	0.0007	38.781	0.003	2.02992	0.00004	0.82294	0.00001	-305	9.95	3.48	34.68
KAB 77-6	4.67	0.04	0.06	18.8078	0.0013	15.6987	0.0012	38.764	0.004	2.06105	0.00005	0.83469	0.00001	95	9.91	3.86	38.23
KAB 77-7	9.68	0.12	0.17	19.1267	0.0011	15.7169	0.0009	38.701	0.002	2.02329	0.00003	0.82172	0.00001	-110	9.93	3.64	36.10
L11	49.29	0.38	0.46	18.7546	0.0007	15.6774	0.0006	38.896	0.002	2.07396	0.00005	0.83595	0.00001	98	9.84	3.95	38.91
L12	7.77	0.84	1.25	18.7758	0.0008	15.6811	0.0009	38.920	0.003	2.07293	0.00006	0.83518	0.00002	-2175	9.84	2.33	22.89
L51	6.61	0.14	0.53	18.7807	0.0009	15.6786	0.0008	38.901	0.002	2.07137	0.00005	0.83483	0.00001	157	9.84	4.02	39.56
L63	18.79	0.18	0.06	18.8175	0.0007	15.6808	0.0006	38.910	0.002	2.06775	0.00005	0.83330	0.00001	53	9.84	3.92	38.55

Tableau A.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 104 échantillons de feldspaths potassiques analysés.

Nom	Pb (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
L71	6.54	2.44	3.43	18.8323	0.0010	15.6877	0.0010	38.947	0.003	2.06807	0.00008	0.83302	0.00002	-23	9.87	3.84	37.90
F7	29.55	5.48	6.42	19.1521	0.0008	15.6988	0.0008	38.912	0.003	2.03178	0.00007	0.81966	0.00001	394	9.84	4.40	43.33
II6	29.26	4.14	4.05	19.1586	0.0010	15.6971	0.0009	38.906	0.003	2.03081	0.00007	0.81933	0.00001	-1784	9.86	2.44	24.05
L47	37.94	0.60	0.19	18.8019	0.0007	15.6788	0.0007	38.897	0.002	2.06878	0.00007	0.83389	0.00001	61	9.84	3.92	38.58
U3	25.56	2.86	1.03	18.7580	0.0008	15.6791	0.0008	38.913	0.003	2.07453	0.00006	0.83588	0.00001	125	9.85	4.01	39.48
U4	24.24	1.75	0.37	18.7563	0.0009	15.6787	0.0008	38.913	0.003	2.07469	0.00007	0.83592	0.00001	103	9.85	3.98	39.16
U7	15.64	1.73	0.55	18.7576	0.0008	15.6776	0.0009	38.914	0.003	2.07465	0.00006	0.83582	0.00001	116	9.84	4.00	39.38
U12	34.13	1.49	2.07	18.7639	0.0012	15.6870	0.0012	38.924	0.004	2.07441	0.00010	0.83602	0.00002	170	9.88	4.04	39.87

Pour les échantillons soumis à plusieurs traitements, comme exposé dans le tableau A.1, les mesures présentées dans ce tableau sont en priorité celles effectuées après une dissolution partielle dans l'HF double distillé et une lixiviation à chaud.

Annexe B

Échantillons de pétrole brut

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
7120/1-3	71.90N	20.27E	Norvège	Mer de Barents	Gohta	7120/1-3		2337	2377
7121/7-2	71.44N	21.06E	Norvège	Snøhvit	Albatross Sør	7121/7-2	Test 1	2153	2180
7122/7-1	71.29N	22.32E	Norvège	Mer de Barents	Goliat	7122/7-1	MDT 1		1114
7128/4-1	71.54N	28.08E	Norvège	Mer de Barents	Omd Vest	7128/4-1	DTS 1-1A	1595	1610
7220/11-1	72.06N	20.55E	Norvège	Mer de Barents	Alta	7220/11-1		1913	1947
7222/6-1 S	71.64N	22.81E	Norvège	Mer de Barents	Tornerose	7222/6-1 S	DTS 1.01		1634
2/2-5	56.83N	3.46E	Norvège	Mer du Nord	Bumblebee	2/2-5	Test 1	3666	3670
6/3-1	57.97N	1.93E	Norvège	Mer du Nord	Gaupe	6/3-1	Test 2	2978	2993
7/7-A-2 HT4	57.49N	2.30E	Norvège	Mer du Nord	Brynhild	7/7-A-2 HT4			
7/7-2	57.48N	2.30E	Norvège	Mer du Nord	Brynhild	7/7-2	Test 2	3333	3342
7/12-6	57.12N	2.83E	Norvège	Mer du Nord	Ula	7/12-6	Test 2	0	3511
9/2-3	57.76N	4.37E	Norvège	Mer du Nord	Yme	9/2-3	Test 1	3258	3268
15/6-3	58.50N	1.71E	Norvège	Mer du Nord	Sleipner Vest	15/6-3	Test 2	3491	3497
15/9-5	58.40N	1.71E	Norvège	Mer du Nord	Sleipner Vest	15/9-5	Test 2	3588	3593
15/9-7	58.38N	1.71E	Norvège	Mer du Nord	Sleipner Vest	15/9-7	Test 3	3555	3565

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
15/9-12	58.46N	1.72E	Norvège	Mer du Nord	Sleipner Vest	15/9-12	Test 1B	3585	3595
*16/1-8	58.84N	2.24E	Norvège	Mer du Nord	Edvard Grieg	16/1-8		1933.6	
16/1-10	58.85N	2.28E	Norvège	Mer du Nord	Edvard Grieg	16/1-10		1897-1910	1920-1957
16/1-12	58.81N	2.26E	Norvège	Mer du Nord	Rolvsnes	16/1-12			
16/2-6	58.82N	2.62E	Norvège	Mer du Nord	Johan Sverdrup	16/2-6			
16/4-6S	58.69N	2.23E	Norvège	Mer du Nord	Luno II	16/4-6S		1961	1981
25/2-13	59.79N	2.45E	Norvège	Mer du Nord	Lille Frøy	25/2-13	DST 5	3345	3382
25/8-11	59.30N	2.45E	Norvège	Mer du Nord	Balder	25/8-11	DST 1	1893	1910
25/10-5	59.18N	2.32E	Norvège	Mer du Nord	Balder	25/10-5	DST 2	1732	1740
25/11-8	59.19N	2.36E	Norvège	Mer du Nord	Balder	25/11-8	DST 1	1720	1735
30/6-15	60.54N	2.76E	Norvège	Mer du Nord	Oseberg	30/6-15	DST 2	3324	3330
30/9-1	60.47N	2.88E	Norvège	Mer du Nord	Oseberg	30/9-1	DST 2A	2727	2733
31/3-1	60.78N	3.73E	Norvège	Mer du Nord	Troll	31/3-1	Test 2	1373	1383
*33/2-2S	61.75N	1.61E	Norvège	Mer du Nord	Morkel	33/2-2S		3008	3115
34/10-4	61.20N	2.23E	Norvège	Mer du Nord	Gullfaks	34/10-4	DST 2	1824	1826
35/11-2	61.17N	3.46E	Norvège	Mer du Nord	Vega	35/11-2	DST 4	3477	3487
35/11-2	61.17N	3.46E	Norvège	Mer du Nord	Vega	35/11-2	DTS 3	3370	3378
35/11-7	61.03N	3.59E	Norvège	Mer du Nord	Fram	35/11-7	DST 2	1829	1846
*UK1			Royaume-Uni	Mer du Nord					
*UK2			Royaume-Uni	Mer du Nord					
*UK3			Royaume-Uni	Mer du Nord					
*UK4			Royaume-Uni	Mer du Nord					
IGI 109	58.30N	-1.76E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P324)	Captain	13/22A-2	DST 1	1033	1070
IGI 110	58.23N	-1.70E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P635)		13/22B-4			

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
IGI 169	57.47N	0.46E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P351)	Kittiwake	21/18-6	DST	3133	3153
IGI 447	57.13N	0.53E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P77)	Fyne & Dandy	21/28A-4	FMT	1292	1366
*IGI 540	56.72N	1.70E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	Beechnut	29/9B-2	DST		
IGI 541	56.72N	1.70E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	Beechnut	29/9B-2	RFT		
*IGI 542	56.72N	1.70E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	Beechnut	29/9B-2	DST		
IGI 543	56.72N	1.70E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	Beechnut	29/9B-2	DST		
IGI 547	56.89N	1.24E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P748)	Kyle	29/2C-8	DST 2A		
*IGI 574	57.03N	2.06E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P264)		23/26B-4			
IGI 581	59.70N	1.56E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P209)	Bruce	9/8A-9	DST 1		
IGI 594	58.07N	1.08E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P213)	Alba	16/26-5			
IGI 971	58.88N	1.52E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P108)	East Brae	16/3A-1			
IGI 1157	58.51N	1.27E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P212)	Tiffany	16/12A-7			
IGI 1230	57.97N	1.89E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	Seymour	22/5B-3	DST 3		
IGI 1231	57.97N	1.89E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	Seymour	22/5B-3	DST 3B		
IGI 1232	57.97N	1.89E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	Seymour	22/5B-3	DST 1		
IGI 1233	57.97N	1.89E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	Seymour	22/5B-3	DST 2		
IGI 1829	57.65N	0.34E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P73)		21/12-2/2b			
*IGI 1831	57.51N	0.32E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P73)	Goosander	'21/12-3	DST 1		
*IGI 1832	57.51N	0.34E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P73)	Goosander	'21/12-4			
*IGI 1878	60.99N	1.74E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P119)	Brent	'3/4-3			
*IGI 1881	57.92N	0.26E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P244)	Glenn	21/2-1	DST 5 ?	3932	3944
IGI 1914	58.25N	0.39E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P185)	Blackhorse	15/22-16			
*IGI 1916	58.01N	0.01E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P1298)	Kildare	15/26B-9			4129
IGI 1917	58.04N	0.11E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P1298)	Rochelle West	15/26B-10			
IGI 1918	57.88N	-0.89E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P928)	Buzzard	20/1-5			2926

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
IGI 1920	57.87N	-0.33E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P1100)	Polecat	20/04A-9			3001
*IGI 1921	57.82N	-0.97E	Royaume-Uni	Mer du Nord (P986)	Buzzard	20/06A-B14			
IGI 255	53.63N	-3.16E	Royaume-Uni	Irish Sea (P791)	Lennox	110/15-6Z			
IGI 478	53.52N	-3.55E	Royaume-Uni	Irish Sea (P710)	Douglas	110/13-10		767	773
*UK5			Royaume-Uni	*Onshore*					
*UK6			Royaume-Uni	*Onshore*					
*UK7			Royaume-Uni	*Onshore*					
*529-003	53.37N	0.05E	Royaume-Uni	East Midlands		Keddington			
530-001	53.24N	-0.41E	Royaume-Uni	East Midlands		Fiskerton Airfield-1			
*641-002	53.24N	-0.43E	Royaume-Uni	East Midlands		Reepham-1			
1578-009	51.22N	-0.30E	Royaume-Uni	Weald		Brockham-2			
2610-001	50.67N	-2.00E	Royaume-Uni	Hampshire Basin		Wytch Farm			
2610-003	50.67N	-2.00E	Royaume-Uni	Hampshire Basin		Wytch Farm			
3418-001	51.18N	-0.21E	Royaume-Uni	Weald		Horsehill-1		899	
3418-002	51.18N	-0.21E	Royaume-Uni	Weald		Horsehill-1		853	
3418-003	51.18N	-0.21E	Royaume-Uni	Weald		Horsehill-1		610	
3461-001	53.21N	-0.66E	Royaume-Uni	East Midlands		Whisby-6			
Welton A7	53.28N	-0.45E	Royaume-Uni	East Midlands		Welton A7			
Welton A19	53.28N	-0.44E	Royaume-Uni	East Midlands		Welton A19			
1928	49.52N	1.82E	France	Bassin parisien		Pays de Bray 101		502	
4896	49.28N	2.24E	France	Bassin parisien		Noailles 101		1099	
5144	48.51N	2.95E	France	Bassin parisien		Nangis 1		2265	
5164	49.41N	2.03E	France	Bassin parisien		Aux Marais 101		704	
5306	48.19N	2.57E	France	Bassin parisien		Aufferville 1		1588	
5322	48.15N	2.50E	France	Bassin parisien		Beaumont 1		1754	

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
*6151	48.97N	3.41E	France	Bassin parisien		Essises 1		27993	
*52433	48.49N	3.12E	France	Bassin parisien		Donnemarie 1		2460	
63005	48.53N	3.00E	France	Bassin parisien		Charmottes 1			
63011	48.77N	3.18E	France	Bassin parisien		Malnoue 1			
77548			France	Bassin parisien				1500	
P1	48.82N	4.03E	France	Bassin parisien	Val des Marais				
P2	48.91N	4.16E	France	Bassin parisien	Plivot				
P3	48.80N	4.18E	France	Bassin parisien	Sourdron Rhétien				
P4	48.83N	3.92E	France	Bassin parisien	Vert de la Gravelle				
P5	48.86N	3.92E	France	Bassin parisien	Vert de la Gravelle				
P6	48.85N	3.91E	France	Bassin parisien	Vert de la Gravelle				
P7	48.83N	4.15E	France	Bassin parisien	Villeseneux				
10881	45.92N	20.93E	Roumanie	Pannonian Basin		Sandra 57		2083	
10885	45.92N	20.97E	Roumanie	Pannonian Basin		Satchinez 105		1570	
1508-1	31.15N	11.81E	Lybie	Bassin de Hamada		A1-NC3A			
1508-2	30.77N	12.96E	Lybie	Bassin de Hamada		Z1-NC5			
*1508-3	29.27N	13.29E	Lybie	Bassin de Hamada		2A4-NC8			
1508-4	29.30N	13.30E	Lybie	Bassin de Hamada		2L4-NC8			
1508-5	29.47N	12.31E	Lybie	Bassin de Hamada		Q1-NC7A			
1508-6	29.40N	13.30E	Lybie	Bassin de Hamada		F1-NC8			
1508-7	32.18N	11.48E	Lybie	Bassin de Hamada		A1-NC1			
1508-8	31.78N	11.10E	Lybie	Bassin de Hamada		G1-NC2			
1508-9	29.48N	12.31E	Lybie	Bassin de Hamada		2A1-NC7A			
1508-10	29.30N	13.40E	Lybie	Bassin de Hamada		V17-NC8			
A1-NC4	31.23N	12.10E	Lybie	Bassin de Ghadamès		A1-NC4	DST 4		

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
A1-NC8	29.29N	13.30E	Lybie	Bassin de Ghadamès		A1-NC8			
*A2-NC1	32.22N	11.49E	Lybie	Bassin de Ghadamès		A2-NC1	DST 3		
2A3-NC8	29.30N	13.45E	Lybie	Bassin de Ghadamès		2A3NC8			
*C1-NC1	32.21N	11.49E	Lybie	Bassin de Ghadamès		C1-NC1	DST 1		
D1-NC1	32.19N	11.48E	Lybie	Bassin de Ghadamès		D1-NC1	DST 1		
2F1-NC8	29.30N	13.43E	Lybie	Bassin de Ghadamès		2F1-NC8			
F5-NC8	29.25N	13.45E	Lybie	Bassin de Ghadamès		F5-NC8			
I1-NC8	29.25N	13.30E	Lybie	Bassin de Ghadamès		I1-NC8			
O1-NC8	29.31N	13.25E	Lybie	Bassin de Ghadamès		O1-NC8			
V8-NC8	29.20N	13.35E	Lybie	Bassin de Ghadamès		V8-NC8			
Z1-NC7A	29.47N	12.35E	Lybie	Bassin de Ghadamès		Z1-NC7A	DST 1		
*Z1-NC7A	29.48N	12.31E	Lybie	Bassin de Ghadamès		Z1-NC7A	DST 3		
Z4-NC5	30.55N	12.96E	Lybie	Bassin de Ghadamès		Z4-NC5			
Z9-NC5A	30.66N	12.95E	Lybie	Bassin de Ghadamès		Z9-NC5A			
AH84	29.07N	48.07E	Koweït		Ahwadi	AH84			
AO-11	30.09N	47.73E	Koweït		Abdali	AO-11			
BG110	28.85N	48.10E	Koweït		Burgan	BG110			
BG404	28.85N	48.10E	Koweït		Burgan	BG404			
BG434	28.85N	48.11E	Koweït		Burgan	BG434			
BG490	28.85N	48.10E	Koweït		Burgan	BG490			
BH4	29.61N	47.85E	Koweït		Bahrah	BH4			
MN58	29.22N	47.94E	Koweït		Magwa	MN58			
MN59	29.06N	47.49E	Koweït		Minagish	MN59			
MN8	29.06N	47.50E	Koweït		Minagish	MN8			
RA-1	29.90N	47.65E	Koweït		Raudhatain	RA-1			

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
RA38	29.90N	47.64E	Koweït		Raudhatain	RA38			
RA-56	29.90N	47.64E	Koweït		Raudhatain	RA-56			
RA58	29.90N	47.64E	Koweït		Raudhatain	RA58			
RQ123	30.08N	47.49E	Koweït		Ratqa	RQ123			
SA62	29.78N	47.79E	Koweït		Sabiriyah	SA62			
SA83	29.78N	47.80E	Koweït		Sabiriyah	SA-83			
#1 :6			Kazakhstan		SK-2	#1 :6			
#8			Kazakhstan		KK	#8			
#10			Kazakhstan		SK2	#10			
#12			Kazakhstan		MB	#12			
#15			Kazakhstan		MB	#15			
#21 /O.K.			Kazakhstan		SK3	#21 /O.K.			
#22 /O.K.			Kazakhstan		SK3	#22 /O.K.			
#34			Kazakhstan		Kolzhan	#34			
#112			Kazakhstan		KK	#112			
#116			Kazakhstan		AR	#116			
#128			Kazakhstan		AR	#128			
#138			Kazakhstan		KSM1	#138			
#145			Kazakhstan		KSM1	#145			
#202			Kazakhstan		KK	#202			
#244			Kazakhstan		KSM1	#244			
#347			Kazakhstan		KS2	#347			
#400			Kazakhstan		KSM2	#400			
#402			Kazakhstan		KS3	#402			
**#407			Kazakhstan		KS4	#407			

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
#410			Kazakhstan		KS4	#410			
#430			Kazakhstan		KSM2	#430			
#2034			Kazakhstan		KS2	#2034			
#2074			Kazakhstan		KS2	#2074			
#2125			Kazakhstan		KS2	#2125			
#2180			Kazakhstan			#2180			
#3032			Kazakhstan		KS3	#3032			
#3054			Kazakhstan		KS3	#3054			
#3086			Kazakhstan			#3086			
67	-38.40N	148.32E	Australie	Gippsland	Central Deep	Hallibut 1		0	
105	-37.87N	148.00E	Australie	Gippsland	Central Deep	Lakes Entrance 1		0	
187	-38.31N	148.70E	Australie	Gippsland	Central Deep	Basker 1	RFT	3092	3092
840	-38.32N	148.45E	Australie	Gippsland	Central Deep	Flounder A 24	RFT	3345	3351
880	-18.78N	117.83E	Australie	Northern Carnarvon	Beagle Sub-basin	Nebo 1	DST 1	2665	2668
19999156	-38.39N	148.27E	Australie	Gippsland	Central Deep	Fortescue 3	RFT 1	2440	2440
20009038	-13.63N	124.59E	Australie	Browse	Yampi Shelf	Focus 1	FMT	718	
20029014	-13.70N	124.49E	Australie	Browse	Yampi Shelf	Cornea 1		804	
20029022	-13.73N	124.46E	Australie	Browse	Yampi Shelf	Cornea South 2	Test 1	593	
20059016	-13.82N	123.19E	Australie	Browse	Caswell Sub-basin	Dinichthys 1	DST 2	4080	4100
20059020	-13.95N	123.19E	Australie	Browse	Caswell Sub-basin	Ichthys 1A	DST 2	4035	4052
20139143	-13.70N	122.19E	Australie	Browse	Scott Reef Trend continuation	Kronos 1	DST 1	4999	5052
20139147	-14.07N	121.83E	Australie	Browse	Scott Reef Trend	Scott Reef 1	DST 4	4299	4305
20139153	-13.78N	123.23E	Australie	Browse	Caswell Sub-basin	Dinichthys North 1	Production Test Ex-15075-1B	4553	4592
20139158	-14.53N	123.98E	Australie	Browse	Yampi Shelf	Gwydion 1	RFT No. RFS-AD 1224	813	

Tableau B.1 – Tableau présentant la localisation, la profondeur et les spécificités des 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6.

Nom	Latitude	Longitude	Pays	Zone	Champs	Puits	Test	Profondeur borne supérieure (m)	Profondeur borne inférieure (m)
20149018	-38.55N	148.56E	Australie	Gippsland	Central Deep	Blackback 1 ST2	RFT 2-30	3806	
20149164	-38.49N	147.38E	Australie	Gippsland	Central Deep	Dolphin 2	RFT	1247	
20149219	-38.43N	148.27E	Australie	Gippsland	Central Deep	Fortescue 2	RFT 1 and 2	2447	
20179025	-18.72N	118.70E	Australie	Roebuck	Bedout Sub-basin	Phoenix South 1 ST2	MDT, Ex-MPSR 2248 2014031-04-01	4233	
20189095	-13.73N	124.56E	Australie	Browse	Yampi Shelf	Sparkle 1		652	652
20189096	-22.42N	114.08E	Australie	Northern Carnarvon	Exmouth Sub-basin	Rough Range 01B	D/S choke		
20189097	-38.58N	147.32E	Australie	Gippsland	Central Deep	Perch 1			
***NIST SRM 1634c									

* = Échantillons déjà publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

** = Échantillon non publié

*** = Échantillon standard NIST SRM 1634c

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
7120/1-3	1.3			18.7608	0.0011	15.6607	0.0011	38.512	0.003	2.05283	0.00004	0.83475	0.00001	54	9.78	3.75	36.61
7121/7-2	8.0	12.0	3.8	18.4572	0.0007	15.6289	0.0006	38.220	0.002	2.07073	0.00003	0.84678	0.00001	219	9.71	3.77	36.65
7122/7-1	8.4	9.2	3.2	18.5021	0.0006	15.6394	0.0006	38.318	0.002	2.07105	0.00003	0.84528	0.00001	206	9.74	3.80	37.03
7128/4-1	221.9	9.6	3.2	18.1009	0.0009	15.6179	0.0008	38.110	0.002	2.10539	0.00004	0.86283	0.00001	463	9.76	3.95	38.50
7220/11-1	4.0			18.9006	0.0007	15.6826	0.0007	38.559	0.002	2.04010	0.00005	0.82974	0.00001	-7	9.83	3.69	36.31
7222/6-1 S	2.2	8.1	2.6	18.1628	0.0042	15.5858	0.0037	38.019	0.009	2.09327	0.00011	0.85812	0.00005	357	9.61	3.84	36.94
2/2-5	0.1			18.4117	0.0008	15.6310	0.0008	38.229	0.002	2.07630	0.00005	0.84896	0.00002	257	9.73	3.81	37.06
6/3-1	0.9			18.8343	0.0006	15.6755	0.0006	38.479	0.002	2.04306	0.00004	0.83227	0.00001	28	9.82	3.69	36.22
7/7-A-2 HT4	13.8			18.8426	0.0005	15.6502	0.0005	38.786	0.001	2.05841	0.00003	0.83057	0.00001	-29	9.72	3.83	37.20
7/7-2	0.7			18.3525	0.0006	15.6197	0.0006	38.294	0.002	2.08657	0.00003	0.85109	0.00001	279	9.70	3.88	37.61
7/12-6	9.5			18.4104	0.0005	15.6224	0.0004	38.283	0.001	2.07938	0.00002	0.84856	0.00001	241	9.70	3.83	37.19
9/2-3	525.8			19.0445	0.0010	15.6804	0.0008	38.701	0.002	2.03212	0.00002	0.82337	0.00001	-120	9.80	3.67	36.02
15/6-3	0.8			18.3378	0.0008	15.6174	0.0007	38.220	0.002	2.08425	0.00003	0.85164	0.00001	286	9.69	3.85	37.29
15/9-5	10.3			18.5354	0.0010	15.6249	0.0009	38.393	0.002	2.07134	0.00003	0.84299	0.00001	152	9.68	3.81	36.91
15/9-7	0.9			18.1051	0.0007	15.5730	0.0006	37.999	0.002	2.09873	0.00003	0.86013	0.00001	376	9.57	3.87	37.02
15/9-12	0.6			18.2617	0.0007	15.6246	0.0007	38.081	0.002	2.08527	0.00004	0.85559	0.00001	356	9.74	3.82	37.25
*16/1-8	11.0			18.5165	0.0006	15.6438	0.0004	38.295	0.001	2.06817	0.00003	0.84487	0.00001	203	9.76	3.78	36.89
16/1-10	52.6			19.0761	0.0013	15.6991	0.0010	38.641	0.003	2.02567	0.00004	0.82300	0.00001	-105	9.87	3.63	35.86
16/1-12	15.8			19.0923	0.0005	15.7015	0.0005	38.618	0.001	2.02268	0.00004	0.82241	0.00001	-112	9.87	3.61	35.69
16/2-6	47.1			19.1240	0.0009	15.7007	0.0008	38.640	0.003	2.02053	0.00005	0.82098	0.00001	-138	9.87	3.61	35.59
16/4-6S	2.9			18.9570	0.0007	15.6882	0.0007	38.602	0.002	2.03634	0.00004	0.82758	0.00001	-38	9.85	3.68	36.24
25/2-13	13.1			18.6192	0.0008	15.6456	0.0007	38.518	0.002	2.06872	0.00002	0.84028	0.00001	130	9.74	3.83	37.33
25/8-11	0.7			18.7118	0.0009	15.6558	0.0008	38.427	0.002	2.05365	0.00003	0.83667	0.00001	81	9.77	3.73	36.43
25/10-5	7.7			18.4560	0.0011	15.6299	0.0009	38.343	0.002	2.07749	0.00002	0.84687	0.00001	222	9.72	3.84	37.31
25/11-8	2.9			18.1882	0.0008	15.5972	0.0007	38.011	0.002	2.08987	0.00003	0.85756	0.00001	360	9.65	3.83	36.92

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
30/6-15	1.3			18.5320	0.0006	15.6473	0.0007	38.357	0.002	2.06972	0.00003	0.84430	0.00001	199	9.77	3.80	37.16
30/9-1	18.0			17.9493	0.0008	15.5809	0.0006	37.816	0.002	2.10678	0.00002	0.86806	0.00001	508	9.65	3.87	37.37
31/3-1	0.1			18.3577	0.0013	15.6412	0.0012	38.080	0.003	2.07434	0.00005	0.85203	0.00001	316	9.78	3.77	36.86
*33/2-2S	80.9			18.9143	0.0011	15.6871	0.0011	38.541	0.003	2.03764	0.00008	0.82938	0.00002	-8	9.85	3.68	36.21
34/10-4	11.8			17.8991	0.0006	15.5677	0.0005	37.824	0.002	2.11319	0.00002	0.86974	0.00001	521	9.61	3.91	37.56
35/11-2	0.5			18.4316	0.0007	15.6424	0.0007	38.281	0.002	2.07690	0.00004	0.84867	0.00001	264	9.77	3.83	37.40
35/11-2	0.3			17.9335	0.0009	15.5942	0.0008	37.807	0.002	2.10817	0.00003	0.86957	0.00001	544	9.71	3.88	37.70
35/11-7	0.6			17.9593	0.0008	15.6006	0.0007	37.772	0.002	2.10319	0.00004	0.86864	0.00001	536	9.73	3.85	37.42
*UK1	141.4			18.3277	0.0004	15.6555	0.0004	38.401	0.001	2.09523	0.00003	0.85420	0.00001	365	9.85	3.96	39.04
*UK2	1.4			18.4795	0.0005	15.6453	0.0006	38.366	0.002	2.07614	0.00005	0.84663	0.00001	234	9.77	3.84	37.54
*UK3	1,928.1			17.2063	0.0004	15.5034	0.0005	37.031	0.001	2.15218	0.00003	0.90103	0.00001	927	9.58	3.91	37.48
*UK4	12.5			18.5518	0.0009	15.6543	0.0007	38.503	0.002	2.07544	0.00003	0.84382	0.00001	197	9.79	3.87	37.89
IGI 109	12.2			18.6799	0.0006	15.6978	0.0005	38.722	0.002	2.07288	0.00003	0.84035	0.00001	186	9.94	3.91	38.89
IGI 110	25.5			18.6719	0.0007	15.7176	0.0006	38.736	0.002	2.07453	0.00004	0.84177	0.00001	229	10.01	3.93	39.39
IGI 169	88.4			18.6441	0.0009	15.6864	0.0008	38.580	0.002	2.06931	0.00004	0.84135	0.00001	191	9.90	3.86	38.22
IGI 447	83.0			18.0480	0.0008	15.6229	0.0007	38.075	0.002	2.10971	0.00003	0.86562	0.00001	511	9.79	3.97	38.83
*IGI 540	267.0			17.6331	0.0009	15.5822	0.0010	37.294	0.003	2.11502	0.00006	0.88370	0.00002	745	9.76	3.79	36.95
IGI 541	234.9			18.3177	0.0008	15.6278	0.0008	38.207	0.002	2.08581	0.00003	0.85316	0.00001	321	9.74	3.86	37.57
*IGI 542	2,896.8			18.9946	0.0010	15.6750	0.0009	38.555	0.002	2.02974	0.00004	0.82523	0.00001	-93	9.79	3.63	35.55
IGI 543	157.0			17.6587	0.0008	15.5701	0.0007	37.525	0.002	2.12497	0.00004	0.88172	0.00001	705	9.70	3.90	37.85
IGI 547	6.0			17.7161	0.0006	15.5898	0.0006	37.530	0.002	2.11839	0.00004	0.87998	0.00001	697	9.76	3.87	37.79
*IGI 574	3,100.1			18.3892	0.0010	15.6332	0.0008	38.416	0.002	2.08906	0.00004	0.85013	0.00001	278	9.75	3.92	38.23
IGI 581	76.1			18.4996	0.0008	15.6624	0.0008	38.534	0.002	2.08295	0.00004	0.84664	0.00001	252	9.84	3.92	38.58
IGI 594	662.9			17.9547	0.0007	15.5996	0.0007	37.836	0.002	2.10727	0.00004	0.86883	0.00001	538	9.72	3.89	37.79
IGI 971	842.1			18.4152	0.0008	15.6278	0.0008	38.122	0.002	2.07014	0.00004	0.84863	0.00002	248	9.72	3.75	36.43

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
IGI 1157	6,815.3			18.3307	0.0011	15.6060	0.0010	38.184	0.003	2.08307	0.00005	0.85134	0.00002	270	9.65	3.83	36.95
IGI 1230	70.0			18.3292	0.0009	15.6218	0.0009	38.127	0.002	2.08013	0.00004	0.85229	0.00001	301	9.71	3.80	36.95
IGI 1231	253.4			18.3167	0.0007	15.6211	0.0006	38.125	0.002	2.08139	0.00004	0.85282	0.00001	309	9.71	3.81	37.02
IGI 1232	31.0			18.4157	0.0007	15.6301	0.0006	38.212	0.002	2.07498	0.00003	0.84873	0.00001	252	9.73	3.80	36.93
IGI 1233	33.0			18.4067	0.0007	15.6253	0.0006	38.198	0.002	2.07522	0.00003	0.84888	0.00001	250	9.71	3.79	36.83
IGI 1829	97.2			18.1667	0.0006	15.6047	0.0005	38.131	0.001	2.09896	0.00003	0.85898	0.00001	390	9.69	3.91	37.86
*IGI 1831	2,927.1	8.1	3.1	18.2714	0.0009	15.6051	0.0008	38.192	0.002	2.09022	0.00004	0.85405	0.00001	312	9.66	3.87	37.40
*IGI 1832	87,840.1	8.7	4.1	18.2242	0.0008	15.5919	0.0007	38.117	0.002	2.09159	0.00004	0.85556	0.00001	323	9.62	3.86	37.11
*IGI 1878	7,034.0			18.3208	0.0006	15.5995	0.0005	38.255	0.001	2.08803	0.00003	0.85147	0.00001	265	9.63	3.87	37.27
*IGI 1881	1,083.2	9.4	3.1	18.3795	0.0011	15.6371	0.0011	38.428	0.003	2.09078	0.00005	0.85077	0.00001	292	9.76	3.94	38.44
IGI 1914	1.8			18.1594	0.0008	15.6137	0.0008	37.928	0.002	2.08866	0.00003	0.85982	0.00001	412	9.72	3.80	37.00
*IGI 1916	520.4	10.0	6.7	18.7593	0.0005	15.6527	0.0005	38.349	0.001	2.04424	0.00004	0.83440	0.00001	39	9.75	3.66	35.68
IGI 1917	9.9			18.1951	0.0006	15.5993	0.0006	38.000	0.002	2.08849	0.00003	0.85734	0.00001	358	9.66	3.82	36.85
IGI 1918	262.3			18.1766	0.0008	15.6051	0.0007	37.896	0.002	2.08487	0.00003	0.85853	0.00001	383	9.68	3.77	36.54
IGI 1920	120.0			18.0899	0.0005	15.5857	0.0005	37.938	0.001	2.09719	0.00003	0.86157	0.00001	412	9.63	3.85	37.04
*IGI 1921	390.4	11.0	4.1	18.0292	0.0006	15.5451	0.0006	37.695	0.001	2.09077	0.00003	0.86223	0.00001	381	9.48	3.74	35.44
IGI 255	122.1			18.3229	0.0009	15.6317	0.0008	38.248	0.002	2.08744	0.00004	0.85313	0.00001	324	9.75	3.88	37.82
IGI 478	3.8			18.3533	0.0006	15.6650	0.0006	38.334	0.002	2.08871	0.00004	0.85354	0.00001	364	9.88	3.91	38.67
*UK5	54.6			18.8695	0.0003	15.6805	0.0003	38.415	0.017	2.03579	0.00089	0.83099	0.00001	12	9.83	3.64	35.77
*UK6	0.6			18.3920	0.0010	15.6397	0.0009	38.412	0.002	2.08854	0.00005	0.85036	0.00001	288	9.77	3.92	38.31
*UK7	1.0			18.3106	0.0019	15.6279	0.0019	38.277	0.004	2.09039	0.00004	0.85348	0.00003	326	9.74	3.90	37.99
*529-003	269.8	8.6	2.8	18.2245	0.0007	15.6258	0.0006	38.278	0.002	2.10036	0.00003	0.85742	0.00001	386	9.76	3.96	38.61
530-001	2.6			18.3578	0.0005	15.6335	0.0004	38.301	0.001	2.08636	0.00002	0.85159	0.00001	302	9.75	3.88	37.87
*641-002	338.1	8.3	2.8	19.3164	0.0006	15.7094	0.0006	38.895	0.002	2.01355	0.00003	0.81327	0.00001	-265	9.87	3.62	35.74
1578-009	0.6			18.1214	0.0024	15.6103	0.0021	38.057	0.005	2.10013	0.00008	0.86143	0.00002	434	9.72	3.90	37.92

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
2610-001	1.3			18.9267	0.0008	15.6866	0.0007	38.570	0.002	2.03785	0.00004	0.82882	0.00002	-18	9.84	3.68	36.26
2610-003	4.1			18.5386	0.0006	15.6448	0.0005	38.410	0.001	2.07191	0.00003	0.84391	0.00001	189	9.76	3.83	37.34
3418-001	33.8			18.8785	0.0005	15.6860	0.0004	38.541	0.001	2.04152	0.00003	0.83088	0.00001	16	9.85	3.70	36.42
3418-002	30.0			18.9397	0.0006	15.6902	0.0006	38.595	0.001	2.03782	0.00003	0.82844	0.00001	-21	9.86	3.69	36.36
3418-003	17.6			18.9254	0.0004	15.6874	0.0004	38.597	0.001	2.03942	0.00003	0.82891	0.00001	-16	9.85	3.70	36.41
3461-001	1.4			18.2440	0.0006	15.6196	0.0006	38.165	0.002	2.09191	0.00003	0.85615	0.00001	360	9.73	3.88	37.74
Welton A7	48.3			18.7979	0.0005	15.6577	0.0005	38.519	0.001	2.04909	0.00003	0.83295	0.00001	20	9.76	3.72	36.34
Welton A19	152.2			18.8011	0.0005	15.6538	0.0005	38.594	0.001	2.05276	0.00002	0.83260	0.00001	10	9.74	3.76	36.62
1928	71.4			18.3467	0.0008	15.6409	0.0008	38.404	0.002	2.09334	0.00006	0.85254	0.00001	324	9.79	3.95	38.63
4896	19,088.1			18.2607	0.0008	15.6268	0.0008	38.329	0.002	2.09901	0.00005	0.85576	0.00001	361	9.75	3.96	38.62
5144	1,246.0			18.5310	0.0014	15.6672	0.0013	38.684	0.004	2.08753	0.00005	0.84547	0.00001	237	9.85	3.98	39.21
5164	77,357.5			18.2448	0.0008	15.6319	0.0007	38.324	0.002	2.10055	0.00008	0.85678	0.00001	382	9.77	3.97	38.81
5306	777.1			18.2686	0.0007	15.6356	0.0007	38.351	0.002	2.09932	0.00005	0.85587	0.00001	372	9.78	3.97	38.84
5322	2,745.6			18.2103	0.0012	15.6299	0.0012	38.296	0.004	2.10294	0.00010	0.85830	0.00002	404	9.78	3.98	38.89
*6151	15,168.2			18.2120	0.0008	15.6238	0.0008	38.293	0.003	2.10256	0.00007	0.85789	0.00001	392	9.75	3.97	38.74
*52433	116,837.1			17.7706	0.0011	15.5846	0.0012	37.786	0.004	2.12625	0.00009	0.87699	0.00002	647	9.72	3.98	38.72
63005	42.0			18.7774	0.0010	15.6605	0.0008	38.451	0.002	2.04771	0.00004	0.83400	0.00001	41	9.77	3.70	36.20
63011	27.8			18.0936	0.0009	15.6155	0.0008	38.018	0.003	2.10119	0.00006	0.86304	0.00001	464	9.75	3.90	38.02
77548	2.4			18.3350	0.0008	15.6462	0.0009	38.506	0.002	2.10010	0.00005	0.85336	0.00001	343	9.81	4.01	39.36
P1	0.1			18.5837	0.0035	15.6283	0.0031	38.267	0.008	2.05917	0.00009	0.84099	0.00005	123	9.68	3.72	36.01
P2	0.2			18.5195	0.0016	15.6371	0.0017	38.289	0.004	2.06761	0.00007	0.84439	0.00002	188	9.73	3.77	36.72
P3	1.2			18.5242	0.0008	15.6393	0.0007	38.396	0.002	2.07272	0.00004	0.84428	0.00001	189	9.74	3.83	37.26
P4	7.5			18.0738	0.0005	15.6123	0.0005	37.888	0.001	2.09630	0.00004	0.86381	0.00001	473	9.74	3.84	37.40
P5	10.5			18.5567	0.0007	15.6377	0.0007	38.495	0.002	2.07447	0.00003	0.84271	0.00001	161	9.73	3.86	37.51

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
P6	0.7			18.8566	0.0009	15.6780	0.0009	38.521	0.002	2.04286	0.00006	0.83142	0.00002	17	9.82	3.70	36.33
P7	0.2			18.7308	0.0025	15.6387	0.0020	38.437	0.005	2.05206	0.00008	0.83492	0.00003	32	9.70	3.72	36.05
10881	17.8			18.3231	0.0011	15.6269	0.0012	38.353	0.004	2.09312	0.00010	0.85286	0.00002	315	9.74	3.93	38.27
10885	2,732.3			18.4529	0.0018	15.6413	0.0019	38.527	0.006	2.08776	0.00012	0.84762	0.00002	246	9.76	3.94	38.49
1508-1	137.8			19.1129	0.0007	15.6924	0.0006	38.653	0.002	2.02233	0.00002	0.82104	0.00001	-146	9.84	3.62	35.58
1508-2	8.6			18.4602	0.0022	15.7086	0.0019	38.800	0.005	2.10179	0.00008	0.85093	0.00002	366	10.03	4.10	41.17
*1508-3	81,545.5	10.1	2.8	18.6914	0.0008	15.6404	0.0006	38.194	0.002	2.04340	0.00003	0.83676	0.00001	66	9.71	3.62	35.15
1508-4	56.7			18.4846	0.0007	15.6265	0.0006	38.333	0.001	2.07381	0.00002	0.84538	0.00001	194	9.70	3.81	37.00
1508-5	9.5			17.8286	0.0021	15.5882	0.0020	37.686	0.005	2.11376	0.00007	0.87433	0.00002	611	9.71	3.88	37.74
1508-6	10.0			17.1023	0.0017	15.6017	0.0016	36.924	0.004	2.15891	0.00006	0.91225	0.00002	1162	10.09	3.95	39.86
1508-7	65.4			18.8543	0.0011	15.6642	0.0010	38.589	0.002	2.04670	0.00002	0.83081	0.00001	-9	9.77	3.73	36.43
1508-8	23.0			19.2336	0.0007	15.7086	0.0008	38.779	0.002	2.01624	0.00004	0.81673	0.00001	-204	9.88	3.61	35.70
1508-9	24.9			18.2182	0.0007	15.6343	0.0007	38.259	0.002	2.10003	0.00004	0.85817	0.00001	406	9.79	3.95	38.71
1508-10	15.8			18.0868	0.0010	15.6046	0.0010	37.918	0.003	2.09648	0.00005	0.86277	0.00002	449	9.71	3.84	37.32
A1-NC4	16.7			18.8957	0.0008	15.6923	0.0007	38.593	0.002	2.04243	0.00005	0.83048	0.00001	16	9.87	3.71	36.67
A1-NC8	7.8			17.9729	0.0037	15.5875	0.0032	37.738	0.008	2.09976	0.00006	0.86729	0.00003	502	9.67	3.81	36.88
*A2-NC1	1,260.2	9.8	2.9	17.1593	0.0013	15.5239	0.0013	36.918	0.004	2.15143	0.00008	0.90469	0.00002	996	9.70	3.88	37.62
2A3-NC8	7.9			17.8640	0.0028	15.5727	0.0025	37.632	0.006	2.10654	0.00006	0.87169	0.00003	557	9.64	3.82	36.86
*C1-NC1	1,788.7	9.5	2.9	17.3648	0.0007	15.5361	0.0008	37.099	0.002	2.13647	0.00006	0.89469	0.00001	864	9.66	3.85	37.15
D1-NC1	37.9			19.2099	0.0007	15.7143	0.0006	38.680	0.002	2.01359	0.00004	0.81805	0.00001	-174	9.90	3.58	35.48
2F1-NC8	9.4			17.2636	0.0008	15.5503	0.0008	37.045	0.002	2.14586	0.00004	0.90076	0.00001	963	9.77	3.89	38.01
F5-NC8	8.4			17.6742	0.0016	15.6147	0.0015	37.497	0.004	2.12157	0.00008	0.88347	0.00002	770	9.88	3.89	38.44
I1-NC8	10.9			17.3608	0.0007	15.6329	0.0007	37.200	0.002	2.14274	0.00004	0.90046	0.00001	1025	10.10	3.94	39.80
O1-NC8	9.6			18.0721	0.0008	15.6223	0.0008	37.973	0.002	2.10119	0.00004	0.86445	0.00001	492	9.78	3.89	38.07
V8-NC8	7.2			18.0432	0.0015	15.6091	0.0013	37.920	0.003	2.10160	0.00004	0.86509	0.00002	490	9.74	3.88	37.75

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
Z1-NC7A	31.6			19.1729	0.0009	15.7078	0.0008	38.689	0.002	2.01789	0.00005	0.81927	0.00001	-160	9.89	3.60	35.64
*Z1-NC7A	801.0			18.7955	0.0006	15.6889	0.0006	38.678	0.002	2.05783	0.00002	0.83471	0.00001	84	9.88	3.82	37.70
Z4-NC5	10.2			17.8627	0.0013	15.5903	0.0012	37.798	0.003	2.11609	0.00005	0.87280	0.00002	589	9.71	3.93	38.14
Z9-NC5A	6.9			18.0971	0.0065	15.5381	0.0056	37.847	0.014	2.09139	0.00010	0.85860	0.00004	315	9.44	3.78	35.63
AH84	35.1			18.4997	0.0007	15.6950	0.0007	38.756	0.002	2.09494	0.00004	0.84839	0.00001	312	9.96	4.05	40.36
AO-11	3.6			18.5160	0.0007	15.6933	0.0006	38.770	0.002	2.09384	0.00004	0.84755	0.00001	297	9.95	4.05	40.27
BG110	7.3			17.5268	0.0011	15.5657	0.0011	37.532	0.003	2.14141	0.00006	0.88811	0.00002	795	9.73	4.00	38.95
BG404	1.2			18.2862	0.0008	15.6633	0.0008	38.442	0.002	2.10220	0.00006	0.85656	0.00001	410	9.89	4.02	39.73
BG434	9.5			18.4766	0.0009	15.6923	0.0008	38.702	0.002	2.09470	0.00004	0.84932	0.00001	324	9.96	4.04	40.20
BG490	32.9			18.4985	0.0009	15.6923	0.0008	38.743	0.002	2.09438	0.00003	0.84831	0.00001	308	9.95	4.04	40.24
BH4	39.5			18.4459	0.0006	15.6853	0.0006	38.662	0.002	2.09593	0.00003	0.85034	0.00001	334	9.94	4.03	40.09
MN58	31.4			18.5227	0.0010	15.6940	0.0009	38.771	0.002	2.09318	0.00004	0.84730	0.00001	294	9.96	4.04	40.24
MN59	12.5			18.4540	0.0005	15.6776	0.0005	38.648	0.002	2.09431	0.00004	0.84956	0.00001	314	9.91	4.02	39.80
MN8	3.2			18.2218	0.0007	15.6528	0.0007	38.318	0.002	2.10286	0.00003	0.85901	0.00001	438	9.87	3.99	39.36
RA-1	0.5			17.8935	0.0012	15.6162	0.0012	37.929	0.003	2.11970	0.00005	0.87274	0.00002	612	9.81	3.99	39.14
RA38	10.1			18.3189	0.0006	15.6643	0.0006	38.442	0.002	2.09844	0.00004	0.85508	0.00001	388	9.89	3.99	39.50
RA-56	26.5			18.4556	0.0006	15.6899	0.0006	38.696	0.002	2.09671	0.00003	0.85013	0.00001	335	9.95	4.05	40.28
RA58	35.8			18.3957	0.0006	15.6756	0.0006	38.602	0.002	2.09839	0.00004	0.85213	0.00001	352	9.91	4.03	39.97
RQ123	34.0			18.5223	0.0006	15.6972	0.0005	38.775	0.002	2.09344	0.00004	0.84749	0.00001	300	9.97	4.05	40.32
SA62	20.6			18.4774	0.0006	15.6845	0.0006	38.671	0.002	2.09285	0.00004	0.84884	0.00001	309	9.93	4.02	39.88
SA83	35.1			18.4729	0.0007	15.6639	0.0006	38.391	0.002	2.07817	0.00004	0.84792	0.00001	274	9.85	3.87	38.06
#1 :6	250.9			18.3780	0.0009	15.6363	0.0011	38.263	0.003	2.08194	0.00009	0.85080	0.00001	292	9.76	3.85	37.57
#8	1.4			18.2686	0.0009	15.6173	0.0008	38.196	0.002	2.09079	0.00004	0.85488	0.00001	338	9.71	3.88	37.68
#10	3.2			18.2704	0.0006	15.6261	0.0006	38.196	0.002	2.09055	0.00004	0.85526	0.00001	353	9.75	3.88	37.83
#12	3.8			18.2366	0.0006	15.6306	0.0005	38.190	0.001	2.09420	0.00004	0.85711	0.00001	386	9.77	3.90	38.14

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
#15	3.5			18.2285	0.0006	15.6311	0.0006	38.072	0.002	2.08861	0.00004	0.85751	0.00001	393	9.78	3.84	37.58
#21 /O.K.	1.2			18.3506	0.0011	15.6320	0.0010	38.191	0.003	2.08110	0.00011	0.85185	0.00003	304	9.75	3.83	37.32
#22 /O.K.	0.8			18.1321	0.0016	15.6135	0.0013	38.076	0.003	2.09991	0.00010	0.86110	0.00002	432	9.73	3.91	38.00
#34	2.2			18.3437	0.0009	15.6384	0.0008	38.239	0.002	2.08460	0.00005	0.85252	0.00001	321	9.78	3.86	37.74
#112	1.2			18.3833	0.0007	15.6282	0.0006	38.284	0.002	2.08251	0.00004	0.85012	0.00001	273	9.73	3.85	37.50
#116	20.7			18.4306	0.0007	15.6412	0.0007	38.232	0.002	2.07441	0.00004	0.84865	0.00001	262	9.77	3.80	37.13
#128	145.4			18.2421	0.0010	15.6295	0.0011	38.162	0.003	2.09197	0.00007	0.85676	0.00001	380	9.77	3.88	37.92
#138	2.7			18.6055	0.0005	15.6558	0.0004	38.352	0.001	2.06132	0.00003	0.84146	0.00001	160	9.79	3.76	36.78
#145	2.4			18.2519	0.0007	15.6289	0.0007	38.202	0.002	2.09305	0.00006	0.85629	0.00001	372	9.76	3.90	38.05
#202	0.6			18.2119	0.0014	15.6191	0.0010	38.140	0.002	2.09423	0.00011	0.85762	0.00003	383	9.73	3.89	37.84
#244	2.0			18.2360	0.0005	15.6279	0.0005	38.143	0.001	2.09161	0.00003	0.85698	0.00001	382	9.76	3.88	37.84
#347	1.8			18.5030	0.0006	15.6446	0.0006	38.286	0.002	2.06915	0.00003	0.84552	0.00001	215	9.76	3.78	36.95
#400	237.7			18.2704	0.0007	15.6287	0.0007	38.180	0.002	2.08975	0.00003	0.85541	0.00001	358	9.76	3.87	37.79
#402	136.3			18.4024	0.0006	15.6387	0.0006	38.272	0.002	2.07974	0.00003	0.84983	0.00001	279	9.76	3.84	37.49
**#407	0.1																
#410	2			18.3017	0.0008	15.6308	0.0008	38.180	0.002	2.08614	0.00004	0.85408	0.00001	338	9.76	3.85	37.60
#430	7.6			18.2171	0.0006	15.6261	0.0006	38.156	0.002	2.09455	0.00003	0.85778	0.00001	392	9.76	3.90	38.02
#2034	0.5			18.3010	0.0040	15.6039	0.0037	38.080	0.010	2.08064	0.00012	0.85257	0.00003	288	9.65	3.79	36.58
#2074	0.8			18.2733	0.0008	15.6245	0.0007	38.175	0.002	2.08909	0.00003	0.85504	0.00001	348	9.74	3.87	37.67
#2125	3.5			18.0480	0.0006	15.6085	0.0005	37.914	0.001	2.10072	0.00003	0.86484	0.00001	485	9.73	3.87	37.67
#2180	1.1			18.9473	0.0009	15.6849	0.0008	38.609	0.002	2.03770	0.00006	0.82781	0.00002	-37	9.84	3.69	36.28
#3032	3.7			19.1572	0.0009	15.6954	0.0008	38.641	0.002	2.01702	0.00004	0.81930	0.00001	-174	9.84	3.59	35.30
#3054	7.3			18.6853	0.0006	15.6655	0.0005	38.383	0.002	2.05415	0.00003	0.83837	0.00001	120	9.81	3.73	36.56
#3086	7.8			18.0849	0.0006	15.5999	0.0005	38.074	0.002	2.10532	0.00004	0.86259	0.00001	442	9.69	3.93	38.09
67	24.0	9.6	3.0	17.5300	0.0008	15.5455	0.0008	37.364	0.002	2.13144	0.00003	0.88680	0.00001	757	9.64	3.89	37.51

Tableau B.2 – Tableau présentant la concentration en Pb, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 196 échantillons de pétrole étudiés au chapitre 6, ainsi que les concentrations en Th et U de 36 d'entre eux.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
105	61,014.9	16.9	7.6	17.1282	0.0009	15.4997	0.0009	36.926	0.002	2.15585	0.00005	0.90493	0.00001	980	9.60	3.90	37.46
187	1,921.1	5.6	1.7	18.6365	0.0009	15.6338	0.0007	38.204	0.002	2.04995	0.00003	0.83888	0.00001	94	9.70	3.66	35.44
840	41.6	8.2	2.6	18.7724	0.0006	15.6904	0.0006	38.740	0.002	2.06368	0.00003	0.83582	0.00001	104	9.89	3.86	38.19
880	15.0	9.7	2.9	19.4036	0.0008	15.7243	0.0007	38.859	0.002	2.00270	0.00003	0.81037	0.00001	-299	9.91	3.56	35.31
19999156	3.8	8.4	2.7	17.4908	0.0008	15.5397	0.0007	37.343	0.002	2.13500	0.00004	0.88844	0.00001	776	9.63	3.91	37.61
20009038	7.0	7.6	2.4	18.6056	0.0009	15.6190	0.0008	38.256	0.002	2.05620	0.00004	0.83949	0.00001	87	9.64	3.70	35.65
20029014	5.6	7.8	2.5	18.8637	0.0008	15.6950	0.0007	38.659	0.002	2.04937	0.00004	0.83202	0.00001	45	9.89	3.77	37.25
20029022	1,954.2	8.6	2.7	18.7000	0.0007	15.6478	0.0007	38.504	0.002	2.05910	0.00004	0.83679	0.00001	74	9.74	3.77	36.75
20059016	1.9	8.1	2.6	19.1167	0.0017	15.7008	0.0014	38.676	0.004	2.02317	0.00005	0.82132	0.00002	-132	9.87	3.63	35.80
20059020	30.5	8.5	2.8	18.8004	0.0007	15.6672	0.0006	38.464	0.002	2.04591	0.00003	0.83335	0.00001	37	9.79	3.70	36.23
20139143	2.6	14.1	3.9	18.9028	0.0021	15.6722	0.0018	38.491	0.005	2.03622	0.00004	0.82907	0.00002	-30	9.79	3.65	35.78
20139147	1.5	8.3	2.7	18.0253	0.0036	15.5977	0.0031	37.810	0.008	2.09761	0.00009	0.86532	0.00004	482	9.69	3.82	37.07
20139153	35.5	7.7	2.5	18.2439	0.0007	15.6248	0.0006	37.958	0.002	2.08055	0.00003	0.85643	0.00001	370	9.75	3.77	36.74
20139158	265.6	8.2	2.6	18.0386	0.0008	15.6023	0.0007	37.812	0.002	2.09618	0.00003	0.86494	0.00001	480	9.71	3.82	37.06
20149018	31.2	9.3	2.9	18.7411	0.0010	15.6570	0.0009	38.414	0.002	2.04972	0.00004	0.83545	0.00001	61	9.77	3.71	36.19
20149164	1.7	10.7	3.0	18.5188	0.0068	15.6383	0.0058	38.187	0.014	2.06195	0.00012	0.84440	0.00004	191	9.74	3.72	36.23
20149219	3.7	9.0	2.7	18.4755	0.0009	15.6132	0.0008	38.118	0.002	2.06317	0.00004	0.84507	0.00001	174	9.65	3.70	35.73
20179025	16.4	9.4	2.8	18.1358	0.0007	15.6629	0.0007	38.212	0.002	2.10700	0.00004	0.86364	0.00001	518	9.93	3.99	39.67
20189095	6.9	7.1	2.3	18.1836	0.0007	15.6253	0.0007	37.986	0.002	2.08905	0.00004	0.85931	0.00001	415	9.76	3.82	37.35
20189096	12.1	5.8	1.8	18.0107	0.0007	15.6131	0.0006	37.821	0.002	2.09991	0.00004	0.86688	0.00001	521	9.76	3.84	37.53
20189097	1.4	11.7	2.9	18.0807	0.0186	15.4975	0.0157	37.782	0.040	2.09003	0.00022	0.85731	0.00011	248	9.28	3.74	34.67
***NIST SRM 1634c	817.8			19.1822	0.0008	15.6905	0.0006	38.660	0.002	2.01542	0.00003	0.81796	0.00001	203	9.82	3.58	35.15

* = Échantillons déjà publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

** = Échantillon non publié

*** = Échantillon standard NIST SRM 1634c

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
7120/1-3	Norvège	Mer de Barents	72.59	0.20
7121/7-2	Norvège	Snøhvit	26.62	
7122/7-1	Norvège	Mer de Barents	531.54	-0.04
7128/4-1	Norvège	Mer de Barents	50.72	0.39
7220/11-1	Norvège	Mer de Barents	48.52	0.09
7222/6-1 S	Norvège	Mer de Barents	7.37	
2/2-5	Norvège	Mer du Nord	5.70	
6/3-1	Norvège	Mer du Nord	6.93	
7/7-A-2 HT4	Norvège	Mer du Nord	834.38	0.74
7/7-2	Norvège	Mer du Nord	15.86	0.08
7/12-6	Norvège	Mer du Nord	37.74	0.02
9/2-3	Norvège	Mer du Nord	825.76	0.27
15/6-3	Norvège	Mer du Nord	4.92	
15/9-5	Norvège	Mer du Nord	18.60	-0.25
15/9-7	Norvège	Mer du Nord	8.60	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
15/9-12	Norvège	Mer du Nord	38.74	-0.10
16/1-10	Norvège	Mer du Nord	392.14	0.11
16/1-12	Norvège	Mer du Nord	74.83	0.01
16/2-6	Norvège	Mer du Nord	47.25	0.15
16/4-6S	Norvège	Mer du Nord	33.28	0.01
25/2-13	Norvège	Mer du Nord	28.68	-0.02
25/8-11	Norvège	Mer du Nord	4.41	
25/10-5	Norvège	Mer du Nord	107.01	0.26
25/11-8	Norvège	Mer du Nord	78.20	0.15
30/6-15	Norvège	Mer du Nord	14.41	-0.41
30/9-1	Norvège	Mer du Nord	45.58	-0.37
31/3-1	Norvège	Mer du Nord	2.98	
34/10-4	Norvège	Mer du Nord	49.27	-0.56
35/11-2	Norvège	Mer du Nord	9.97	
35/11-2	Norvège	Mer du Nord	4.74	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
35/11-7	Norvège	Mer du Nord	5.61	
IGI 109	Royaume-Uni	Mer du Nord (P324)	1,217.14	0.78
IGI 110	Royaume-Uni	Mer du Nord (P635)	876.62	0.26
IGI 169	Royaume-Uni	Mer du Nord (P351)	2,268.53	0.16
IGI 447	Royaume-Uni	Mer du Nord (P77)	187,839.33	0.30
IGI 541	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	619.69	0.10
IGI 543	Royaume-Uni	Mer du Nord (P227)	257.18	-0.20
IGI 547	Royaume-Uni	Mer du Nord (P748)	31.07	0.25
IGI 581	Royaume-Uni	Mer du Nord (P209)	1,476.43	0.28
IGI 594	Royaume-Uni	Mer du Nord (P213)	17,907.97	0.16
IGI 971	Royaume-Uni	Mer du Nord (P108)	5,701.44	0.64
IGI 1157	Royaume-Uni	Mer du Nord (P212)	9,406.82	0.56
IGI 1230	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	59.09	0.12
IGI 1231	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	351.54	0.22
IGI 1232	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	68.95	0.35

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
IGI 1233	Royaume-Uni	Mer du Nord (P356)	69.61	0.31
IGI 1829	Royaume-Uni	Mer du Nord (P73)	392.19	0.30
IGI 1914	Royaume-Uni	Mer du Nord (P185)	100.60	0.21
IGI 1917	Royaume-Uni	Mer du Nord (P1298)	200.21	0.19
IGI 1918	Royaume-Uni	Mer du Nord (P928)	7,947.46	0.05
IGI 1920	Royaume-Uni	Mer du Nord (P1100)	2,314.82	0.06
IGI 255	Royaume-Uni	Irish Sea (P791)	2,790.65	0.00
IGI 478	Royaume-Uni	Irish Sea (P710)	6,969.91	0.11
530-001	Royaume-Uni	East Midlands	18.24	0.07
1578-009	Royaume-Uni	Weald	25.17	0.13
2610-001	Royaume-Uni	Hampshire Basin	1,063.19	0.06
2610-003	Royaume-Uni	Hampshire Basin	1,294.01	0.02
3418-001	Royaume-Uni	Weald	90.67	-0.08
3418-002	Royaume-Uni	Weald	78.03	0.04

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
3418-003	Royaume-Uni	Weald	265.49	0.01
3461-001	Royaume-Uni	East Midlands	19.75	0.11
Welton A7	Royaume-Uni	East Midlands	113.07	0.21
Welton A19	Royaume-Uni	East Midlands	73.26	0.26
1928	France	Bassin parisien	1,517.32	1.12
4896	France	Bassin parisien	149.72	0.24
5144	France	Bassin parisien	709.01	2.00
5164	France	Bassin parisien	929.68	0.27
5306	France	Bassin parisien	364.73	0.16
5322	France	Bassin parisien	160.29	0.10
63005	France	Bassin parisien	149.47	0.20
63011	France	Bassin parisien	115.04	-0.04
77548	France	Bassin parisien	120.41	-0.33
P1	France	Bassin parisien	38.78	
P2	France	Bassin parisien	25.32	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
P3	France	Bassin parisien	32.48	
P4	France	Bassin parisien	418.04	0.13
P5	France	Bassin parisien	201.28	
P6	France	Bassin parisien	24.69	
P7	France	Bassin parisien	67.22	
10881	Roumanie	Pannonian Basin	851.95	0.21
10885	Roumanie	Pannonian Basin	1,036.38	0.54
1508-1	Lybie	Bassin de Hamada	246.45	0.47
1508-2	Lybie	Bassin de Hamada	335.98	0.73
1508-4	Lybie	Bassin de Hamada	491.26	0.11
1508-5	Lybie	Bassin de Hamada	104.84	0.23
1508-6	Lybie	Bassin de Hamada	0.00	
1508-7	Lybie	Bassin de Hamada	13,737.30	0.32
1508-8	Lybie	Bassin de Hamada	53.61	0.34
1508-9	Lybie	Bassin de Hamada	103.03	0.32

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
1508-10	Lybie	Bassin de Hamada	156.03	-0.07
A1-NC4	Lybie	Bassin de Ghadamès	30.64	0.63
A1-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	6.16	
2A3-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	9.29	
D1-NC1	Lybie	Bassin de Ghadamès	960.00	0.17
2F1-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	18.22	
F5-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	21.05	-0.01
I1-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	9.24	
O1-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	40.41	
V8-NC8	Lybie	Bassin de Ghadamès	5.49	
Z1-NC7A	Lybie	Bassin de Ghadamès	107.28	0.41
Z4-NC5	Lybie	Bassin de Ghadamès	40.82	0.26
Z9-NC5A	Lybie	Bassin de Ghadamès	3.15	
AH84	Koweït		107.32	-0.16
AO-11	Koweït		216.49	0.54

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
BG110	Koweït		9.13	
BG404	Koweït		27.98	
BG434	Koweït		74.41	0.10
BG490	Koweït		80.22	-0.04
BH4	Koweït		109.12	0.05
MN58	Koweït		79.98	-0.07
MN59	Koweït		81.33	0.18
MN8	Koweït		60.74	0.04
RA-1	Koweït		108.42	0.84
RA38	Koweït		11.34	
RA-56	Koweït		99.28	-0.05
RA58	Koweït		112.38	0.07
RQ123	Koweït		122.37	0.01
SA62	Koweït		68.57	0.10
SA83	Koweït		119.86	0.23

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
#1 :6	Kazakhstan		34.87	
#8	Kazakhstan		8.81	
#10	Kazakhstan		30.09	
#12	Kazakhstan		53.68	
#15	Kazakhstan		69.36	0.00
#21 /O.K.	Kazakhstan		12.58	
#22 /O.K.	Kazakhstan		21.75	
#34	Kazakhstan		49.89	0.04
#112	Kazakhstan		37.19	
#116	Kazakhstan		57.42	
#128	Kazakhstan		96.75	0.08
#138	Kazakhstan		3.83	
#145	Kazakhstan		22.67	
#202	Kazakhstan		94.93	-0.05
#244	Kazakhstan		9.42	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
#347	Kazakhstan		0.00	
#400	Kazakhstan		21.22	
#402	Kazakhstan		31.52	
#407	Kazakhstan		0.96	
#410	Kazakhstan		25.41	
#430	Kazakhstan		0.14	
#2034	Kazakhstan		0.00	
#2074	Kazakhstan		6.86	
#2125	Kazakhstan		23.90	
#2180	Kazakhstan		13.26	
#3032	Kazakhstan		6.99	
#3054	Kazakhstan		3.73	
#3086	Kazakhstan		55.67	-0.22
67	Australie	Gippsland	55.56	-0.09
105	Australie	Gippsland	25,374.53	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
187	Australie	Gippsland	1,454.23	0.26
840	Australie	Gippsland	262.14	0.33
880	Australie	Northern Carnarvon	59.20	0.18
19999156	Australie	Gippsland	6.17	
20009038	Australie	Browse	277.62	0.47
20029014	Australie	Browse	1,045.08	0.20
20029022	Australie	Browse	1,272.99	-0.08
20059016	Australie	Browse	10.39	
20059020	Australie	Browse	6.02	
20139143	Australie	Browse	0.00	
20139147	Australie	Browse	17.43	
20139153	Australie	Browse	59.37	0.40
20139158	Australie	Browse	1,355.40	0.13
20149018	Australie	Gippsland	139.85	0.54
20149164	Australie	Gippsland	9.78	

Tableau B.3 – Tableau présentant la localisation ainsi que la concentration et la composition isotopique du Zn des 170 échantillons de pétrole non publiés dans Fetter et al. (2019) (article présenté en section 3.2).

Nom	Pays	Zone	Zn (ng/g)	δ^{66}Zn
20149219	Australie	Gippsland	0.55	
20179025	Australie	Roebuck	471.56	-0.19
20189095	Australie	Browse	2,146.88	0.07
20189096	Australie	Northern Carnarvon	240.52	0.08
20189097	Australie	Gippsland	6.73	
NIST SRM 1634c			4,288.37	0.04

Annexe C

Échantillons de schiste noir

Tableau C.1 – Tableau présentant la concentration en Pb, Th et U, la composition isotopique du Pb et les paramètres géochimiques dérivés ($Tmod$, μ, κ et $\mu\kappa$) pour les 17 échantillons de schiste noir analysés.

Nom	Pb (ng/g)	Th (ng/g)	U (ng/g)	$^{206}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{204}Pb$	2σ	$^{208}Pb/^{206}Pb$	2σ	$^{207}Pb/^{204}Pb$	2σ	$Tmod$ (Ma)	μ	κ	$\mu\kappa$
SSK101624	5.7	6.0	0.6	18.8288	0.0008	15.6358	0.0007	38.895	0.002	2.06571	0.00003	0.83041	0.00001	-300	9.59	4.18	40.11
SSK101625	10.6	12.4	3.3	18.9985	0.0013	15.6584	0.0011	38.606	0.003	2.03201	0.00005	0.82417	0.00001	163	9.64	3.62	34.95
SSK101626	5.1	8.4	0.1	18.8526	0.0006	15.6594	0.0006	38.695	0.002	2.05253	0.00003	0.83062	0.00001	-66	9.68	3.94	38.14
SSK101627	9.4	11.3	1.1	18.7591	0.0010	15.6318	0.0009	38.785	0.003	2.06749	0.00004	0.83328	0.00001	-224	9.59	4.13	39.59
SSK101628	20.1	8.9	0.2	18.5930	0.0005	15.6459	0.0005	38.595	0.001	2.07574	0.00004	0.84146	0.00001	115	9.67	3.80	36.75
SSK101629	9.4	8.5	0.6	18.7466	0.0009	15.6482	0.0008	38.773	0.002	2.06823	0.00004	0.83471	0.00001	-5	9.65	3.88	37.42
SSK101630	17.9	11.0	0.9	18.6058	0.0007	15.6316	0.0007	38.625	0.002	2.07599	0.00004	0.84015	0.00001	106	9.61	3.81	36.58
SSK101631	8.7	9.0	0.5	18.7568	0.0010	15.6338	0.0009	38.763	0.002	2.06655	0.00003	0.83349	0.00001	-69	9.59	3.94	37.85
SSK101632	9.3	7.2	0.4	18.7117	0.0007	15.6408	0.0007	38.743	0.002	2.07051	0.00004	0.83588	0.00001	12	9.63	3.86	37.21
SSK101633	10.2	7.1	0.3	18.6826	0.0007	15.6243	0.0007	38.565	0.002	2.06423	0.00004	0.83629	0.00001	-4	9.57	3.80	36.40
SSK101634	8.0	13.2	1.9	18.8917	0.0009	15.6516	0.0008	38.963	0.002	2.06241	0.00004	0.82847	0.00001	190	9.64	3.63	34.96
SSK101635	6.0	8.8	1.1	18.9825	0.0016	15.6538	0.0012	39.042	0.003	2.05668	0.00004	0.82462	0.00001	928	9.61	2.26	21.67
SSK101636	5.1	10.6	5.5	20.9347	0.0009	15.7615	0.0008	39.476	0.002	1.88564	0.00004	0.75288	0.00001	234	9.66	3.62	34.97
SSK101637	2.9	6.5	1.6	19.4807	0.0010	15.6389	0.0009	39.264	0.002	2.01554	0.00004	0.80280	0.00001	224	9.47	3.55	33.63
SSK101638	3.3	7.2	0.3	19.0259	0.0008	15.6833	0.0007	38.877	0.002	2.04332	0.00004	0.82430	0.00001	-302	9.74	4.61	44.94
SSK101639	8.4	7.7	1.1	18.6416	0.0008	15.5499	0.0008	38.331	0.002	2.05620	0.00004	0.83415	0.00001	-1670	9.31	4.55	42.36
SSK101640	10.8	6.7	0.3	18.5481	0.0007	15.5933	0.0006	38.397	0.002	2.07014	0.00004	0.84070	0.00001	44	9.48	3.75	35.52

Bibliographie

Al-Swaidan, H. M. 1996 The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* **43**, 1313–1319.

Albarede, F. & Beard, B. 2004 Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 113–152.

Albarède, F., Desaulty, A. M., & Blichert-Toft, J. 2012 A geological perspective on the use of Pb isotopes in archaeometry. *Archaeometry* **54**, 853–867.

Albarede, F. & Juteau, M. 1984 Unscrambling the lead model ages. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 207–212.

Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., & Nelson, B. 2004 Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2725–2744.

Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., & Ferreira, S. L. C. 2007 Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta* **72**, 349–359.

Anderson, R. F. & Fleisher, M. Q. 1991 Uranium precipitation in Black Sea sediments. In İzdar, E. & Murray, J. W., editors, *Black Sea Oceanography*, volume 351 of *NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences)*. Springer, Dordrecht.

Andrews, I. J. 2013 *The Carboniferous Bowland Shale gas study: geology and resource estimation*. British Geological Survey for Department of Energy and Climate Change, London, UK.

Andrews, I. J. 2014 *The Jurassic shales of the Weald Basin: geology and shale oil and shale gas resource estimation*. British Geological Survey for Department of Energy and Climate Change, London, UK.

Ayuso, R. A. & Bevier, M. L. 1991 Regional differences in Pb isotopic compositions of feldspars in plutonic rocks of the northern Appalachian Mountains, U.S.A. and Canada: A geochemical method of terrane correlation. *Tectonics* **10**, 191–212.

Barnes, C. E. & Cochran, J. K. 1991 Geochemistry of uranium in Black Sea sediments. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* **38**, S1237–S1254.

Belshaw, N. S., Freedman, P. A., O'Nions, R. K. O., Frank, M., & Guo, Y. 1998 A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes. *International Journal of Mass Spetrometry* **181**, 51–58.

Blichert-Toft, J., Delile, H., Lee, C.-T., Stos-Gale, Z., Billström, K., Andersen, T., Hannu, H., & Albarède, F. 2016 Large-scale tectonic cycles in Europe revealed by distinct Pb isotope provinces. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **17**, 3854–3864.

Blichert-Toft, J., Weis, D., Maerschalk, C., Agranier, A., & Albarède, F. 2003 Hawaiian hot spot dynamics as inferred from the Hf and Pb isotope evolution of Mauna Kea volcano. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **4**.

Blichert-Toft, J., Zanda, B., Ebel, D. S., & Albarède, F. 2010 The Solar System primordial lead. *Earth and Planetary Science Letters* **300**, 152–163.

Bouchet, R. A., Blichert-Toft, J., Reid, M. R., Levander, A., & Albarède, F. 2014 Similarities between the Th/U map of the western US crystalline basement and the seismic properties of the underlying lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **391**, 243–254.

Brennecka, G. A. & Wadhwa, M. 2012 Uranium isotope compositions of the basaltic angrite meteorites and the chronological implications for the early Solar System. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 9299–9303.

Burguera, J. L. & Burguera, M. 2012 Analytical applications of emulsions and microemulsions. *Talanta* **96**, 11–20.

Cardarelli, E., Cifani, M., Mecozzi, M., & Sechi, G. 1986 Analytical application of emulsions - Determination of lead in gasoline by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* **33**, 279–280.

Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, Å., Wielandt, D., & Ivanova, M. A. 2012 The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science* **338**, 651–655.

Conway, T. M. & John, S. G. 2014 The biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes in the North Atlantic Ocean. *Global Biogeochemical Cycles* **28**, 1111–1128.

Coveney, R. M., Goebel, E. D., & Ragan, V. M. 1987 Pressures and temperatures from aqueous fluid inclusions in sphalerite from Midcontinent country rocks. *Economic Geology* **82**, 740–751.

Cumming, G. L. & Richards, J. R. 1975 Ore lead isotope ratios in a continuously changing earth. *Earth and Planetary Science Letters* **28**, 155–171.

Delile, H., Blichert-Toft, J., Goiran, J.-P., Keay, S., & Albarède, F. 2014 Lead in ancient Rome's city waters. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **111**, 6594–6599.

Doe, B. R. & Delevaux, M. H. 1972 Source of lead in Southeast Missouri galena ores. *Economic Geology* **67**, 409–425.

Dreyfus, S., Pécheyran, C., Lienemann, C. P., Magnier, C., Prinzhofer, A., & Donard, O. F. X. 2007 Determination of lead isotope ratios in crude oils with Q-ICP/MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 351–360.

Eisele, J., Abouchami, W., Galer, S. J. G., & Hofmann, A. W. 2003 The 320 kyr Pb isotope evolution of Mauna Kea lavas recorded in the HSDP-2 drill core. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **4**.

Elshaafi, A. & Gudmundsson, A. 2017 Distribution and size of lava shields on the Al Haruj al Aswad and the Al Haruj al Abyad Volcanic Systems, Central Libya. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **338**, 46–62.

England, W. A., MacKenzie, A. S., Mann, D. M., & Quigley, T. M. 1987 The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of the Geological Society, London* **144**, 327–347.

Evans, D., Graham, C., Armour, A., & Bathurst, P., editors 2003 *The Millennium Atlas: Petroleum Geology of the Central and Northern North Sea*. The Geological Society, London.

Fetter, N., Blichert-Toft, J., Ludden, J., Lepland, A., Sánchez Borque, J., Greenhalgh, E., Garcia, B., Edwards, D., Télouk, P., & Albarède, F. submitted Lead isotopes as tracers of the origin and evolution of crude oil within deep crustal fluid systems. *submitted to EPSL*.

Fetter, N., Blichert-Toft, J., Télouk, P., & Albarède, F. 2019 Extraction of Pb and Zn from crude oil for high-precision isotopic analysis by MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **511**, 112–122.

Fujii, B. T., Moynier, F., Agranier, A., Ponzevera, E., & Abe, M. 2011 Nuclear field shift effect of lead in ligand exchange reaction using a crown ether. *Proc. Radiochim. Acta* **1**, 387–392.

Garven, G. & Freeze, R. A. 1984 Theoretical analysis of the role of groundwater flow in the genesis of stratabound ore deposits. *American Journal of Science* **284**, 1085–1174.

Glandt, C. A. & Chapman, W. G. 1995 Effect of water dissolution on oil viscosity. *SPE Reservoir Engineering*, 59–64.

Góral, M., Wiśniewska-Gocłowska, B., & Mączyński, A. 2004 Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 3. Alkylbenzene-water systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **33**, 1159–1188.

Graham, M. D. & Steen, P. H. 1994 Plume formation and resonant bifurcations in porous-media convection. *Journal of Fluid Mechanics* **272**, 67–89.

Greenhalgh, E. 2016 *The Jurassic shales of the Wessex Area: geology and shale oil and shale gas resource estimation*. British Geological Survey for Department of Energy and Climate Change, London, UK.

Griswold, J. & Kasch, J. E. 1942 Hydrocarbon-water solubilities at elevated temperatures and pressures. *Industrial and Engineering Chemistry* **34**, 804–806.

Hallett, D. & Clark-Lowes, D., editors 2016 *Petroleum Geology of Libya*. Elsevier, second edition.

Heyl, A. V., Landis, G. P., & Zartman, R. E. 1974 Isotopic evidence for the origin of Mississippi Valley-Type mineral deposits: A review. *Economic Geology* **69**, 992–1006.

Hirao, Y. & Patterson, C. C. 1974 Lead aerosol pollution in the high sierra overrides natural mechanisms which exclude lead from a food chain. *Science* **184**, 989–992.

Hunt, J. M. 1984 Generation and migration of light hydrocarbons. *Science* **226**, 1265–1270.

Hwang, J. D. 2011 Applications of ICP-MS in the petroleum industry. In Nadkarni, K., editor, *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*, chapter 9, pages 208–245. ASTM International.

Jiang, S.-Y., Zhao, H.-X., Chen, Y.-Q., Yang, T., Yang, J.-H., & Ling, H.-F. 2007 Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiangsu province, China. *Chemical Geology* **244**, 584–604.

Khuhawar, M. Y., Mirza, M. A., & Jahangir, T. M. 2012 Determination of metal ions in crude oils. In El-Sayed Abdul-Raouf, M., editor, *Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization*, chapter 7, pages 121–144. InTech.

Korn, M. D. G. A., de Andrade, J. B., de Jesus, D. S., Lemos, V. A., Bandeira, M. L. S. F., dos Santos, W. N. L., Bezerra, M. A., Amorim, F. A. C., Souza, A. S., & Ferreira, S. L. C. 2006 Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta* **69**, 16–24.

Korn, M. D. G. A., Santos, D. S. S. D., Welz, B., Vale, M. G. R., Teixeira, A. P., Lima, D. D. C., & Ferreira, S. L. C. 2007 Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels - A review. *Talanta* **73**, 1–11.

Leach, D. L., Taylor, R. D., Fey, D. L., Diehl, S. F., & Saltus, R. W. 2010 *A deposit model for Mississippi Valley-Type lead-zinc ores*. Chap. A of Mineral Deposit Models for Resource Assessment: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070–A.

Leventhal, J. S. 1991 Comparison of organic geochemistry and metal enrichment in two black shales: Cambrian Alum Shale of Sweden and Devonian Chattanooga Shale of United States. *Mineralium Deposita* **26**, 104–112.

Lord, C. J. 1991 Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction. *Analytical Chemistry* **63**, 1594–1599.

Lord, C. J. 1994 Determination of Lead and Lead isotope ratios in gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**, 599 – 603.

Mackenzie, A. S., Leythaeuser, D., Muller, P., Quigley, T. M., & Radke, M. 1988 The movement of hydrocarbons in shales. *Nature* **331**, 63–65.

Mączyński, A., Wiśniewska-Gocłowska, B., & Góral, M. 2004 Recommended liquid-liquid equilibrium data. Part 1. Binary alkane–water systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **33**, 549–577.

Maréchal, C. N., Télouk, P., & Albarède, F. 1999 Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251–273.

Marsh, S. F., Alarid, J. E., Hammond, C. F., McLeod, M. J., Roensch, F. R., & Rein, J. E. 1978 Anion exchange of 58 elements in hydrobromic acid and in hydriodic acid.

Mello, P. A., Pereira, J. S. F., Mesko, M. F., Barin, J. S., & Flores, E. M. M. 2012 Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil–A review. *Analytica Chimica Acta* **746**, 15–36.

Moorbath, S. 1962 Lead isotope abuncance studies on mineral occurrences in the British Isles and their geological significance. In *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, volume 254 of *Series A. Mathematical and Physical Sciences*, pages 295–360. Royal Society.

Moynier, F., Pichat, S., Pons, M. L., Fike, D., Balter, V., & Albarède, F. 2009 Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* **267**, 125–130.

Patterson, C. 1956 Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **10**, 230–237.

Pereira, J. S. F., Moraes, D. P., Antes, F. G., Diehl, L. O., Santos, M. F. P., Guimarães, R. C. L., Fonseca, T. C. O., Dressler, V. L., & Flores, É. M. M. 2010 Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. *Microchemical Journal* **96**, 4–11.

Prinzhofer, A., Girard, P. J., Buschaert, S., Huiban, Y., & Noirez, S. 2009 Chemical and isotopic characterization of hydrocarbon gas traces in porewater of very low permeability rocks: The example of the Callovo-Oxfordian argillites of the eastern part of the Paris Basin. *Chemical Geology* **260**, 269–277.

Rudge, J. F., Shaw Champion, M. E., White, N., McKenzie, D., & Lovell, B. 2008 A plume model of transient diachronous uplift at the Earth's surface. *Earth and Planetary Science Letters* **267**, 146–160.

Sanabria Ortega, G., Pécheyran, C., Hudin, G., Marosits, E., & Donard, O. F. X. 2013 Different approaches of crude oil mineralisation for trace metal analysis by ICPMS. *Microchemical Journal* **106**, 250–254.

Schaule, B. & Patterson, C. C. 1980 The occurrence of lead in the Northeast Pacific and the effects of anthropogenic inputs. In Branica, M. & Konrad, Z., editors, *Lead in the Marine Environment*, pages 31–43. Pergamon.

Selby, D. & Creaser, R. A. 2005 Direct radiometric dating of hydrocarbon deposits using rhenium-osmium isotopes. *Science* **308**, 1293–1295.

Simms, M. A. & Garven, G. 2004 Thermal convection in faulted extensional sedimentary basins: theoretical results from finite-element modeling. *Geofluids* **4**, 109–130.

Sobotovich, E. V. & Grashchenko, S. M. 1965 Isotopic composition of recent leads as age criterion for isolated igneous rock samples (in russian). *Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Geol.* **4**, 3.

Speight, J. G. 2001 *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley & Sons, Inc.

Stacey, J. S. & Kramers, J. D. 1975 Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Science Letters* **26**, 207–221.

Stigter, J. B., Haan, H. P. M. D., Guicherit, R., Dekkers, C. P. A., & Daane, M. L. 2000 Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes. *Environmental Pollution* **107**, 451–464.

Strelow, F. W. E. 1978 Distribution coefficients and anion exchange behavior of elements in hydrobromic-nitric acid mixtures. *Analytical Chemistry* **50**, 1359–1361.

Strelow, F. W. E. & Toerien, F. V. S. 1966 Separation of lead (II) from bismuth (III), thallium (III), cadmium (II), mercury (II), gold (III), platinum (IV), palladium (II), and other elements by anion exchange chromatography. *Analytical Chemistry* **38**, 545–548.

Sverjensky, D. A. 1986 Genesis of Mississippi Valley-Type lead-zinc desposits. *Annual Review of Earth and Planetary Science Letters* **14**, 177–199.

Swanson, V. E. 1961 Geology and geochemistry of uranium in marine black shales – A review. Technical report.

Thiem, T. L. & Watson, J. D. 1997 Extraction efficiencies of emulsions for 21 elements in oil and transmission fluids by inductively coupled plasma spectroscopy. *Microchemical Journal* **57**, 245–250.

Tissot, B. P. & Welte, D. H. 1984 The composition and classification of crude oils and the influence of geological factors. In *Petroleum Formation and Occurrence*, pages 375–414. Springer, Berlin, Heidelberg.

Ventura, G. T., Gall, L., Siebert, C., Prytulak, J., Szatmari, P., Hürlimann, M., & Halliday, A. N. 2015 The stable isotope composition of vanadium, nickel, and molybdenum in crude oils. *Applied Geochemistry* **59**, 104–117.

Weiss, D. J., Mason, T. F. D., Zhao, F. J., Kirk, G. J. D., Coles, B. J., & Horstwood, M. S. A. 2005 Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* **165**, 703–710.

Wessel, P. & Smith, W. H. F. 1991 Free software helps map and display data. *Eos Trans. AGU* **72**, 445–446.

White, W. M., Albarède, F., & Télouk, P. 2000 High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology* **167**, 257–270.

Widmer, D. R., Calhoun, D. F., Thurston, D., & Edwards, A. M. 2014 Fluid phase equilibria water diffusivity in a mixed phase binary system: Effective water diffusion coefficients in tetradecanol-eicosanol mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **379**, 157–166.

Woodhead, J. 2002 A simple method for obtaining highly accurate Pb isotope data by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 1381–1385.

Zanella, E. & Coward, M. P. 2003 *The Millennium Atlas: Petroleum Geology of the Central and Northern North Sea*, chapter 4. Structural framework. The Geological Society, London.

Zartman, R. E. & Doe, B. R. 1981 Plumbotectonics - the model. *Tectonophysics* **75**, 135–162.

Zartman, R. E. & Haines, S. M. 1988 The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs – A case for bi-directional transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1327–1339.