

Directeur de thèse : Pierre CARTIGNY

Sujet : Variations du Degré Rédox vues par les Géochimies Isotopiques du Sélénium et du Soufre

Les différents objets du système solaire et a fortiori la Terre ont eu une histoire complexe qu'il est possible de comprendre par l'emploi de différentes méthodes. La géochimie isotopique en particulier permet de poser - entre autres - des contraintes temporelles (pour la géochimie des isotopes radiogéniques) ou de température (pour la géochimie des isotopes stables). Il reste cependant des paramètres qui restent difficiles à contraindre et ce sujet de thèse se focalise sur les variations du degré redox.

Les grands événements tels que la différenciation du noyau, mais aussi l'apparition de la Vie sont associés à des variations du degré redox. La vie, via l'apparition des organismes photosynthétiques a permis l'oxygénation (au moins de la partie superficielle) de la colonne d'eau puis de l'atmosphère. Aujourd'hui l'oxygénation de l'atmosphère est datée via les trois rapports isotopiques et la disparition des fractionnements dits indépendants de la masse (qu'on peut simplifier par $d^{33}S \neq 0,515 d^{34}S$) il y a ~ 2.45 Gy. L'oxygénation de la colonne d'eau durant l'Archéen, la persistance d'eaux profondes anoxiques ferrugineuses ou sulfidiques durant le Protérozoïque, ou même leur réapparition lors des épisodes de grandes glaciations (Snowball Earth) restent cependant beaucoup plus difficiles à contraindre.

L'analyse des isotopes stables moins conventionnels (e.g. Fe, Mo, Se, U, V, Si) offrent la possibilité d'apporter des contraintes nouvelles sur les variations du degré redox (Fe, Mo, Se, U dans l'hydrosphère; Si, S et V pour le manteau et noyau). Si les premières mesures isotopiques de Se et Si ont été réalisées par spectrométrie de masse à source gazeuse, celles-ci sont aujourd'hui entreprises par MC-ICP-MS (MultiCollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). L'analyse par MC-ICP-MS n'est pas sans difficulté, et pour le sélénium, les problèmes d'interférence sont notoires (e.g. $^{40}Ar_2^+$ interfère sur $^{80}Se^+$) et peuvent être permis par des mesures à haute résolution. On s'affranchit des problèmes de fractionnement de masse via la technique du double-spike et on obtient in fine des résultats précis, mais on ne peut pas utiliser tous isotopes (généralement on perd ^{74}Se et ^{77}Se à cause du double spike). De nombreuses informations sont potentiellement perdues : mise en évidence de fractionnement cinétique ou d'équilibre ou même mise en évidence d'effets magnétiques (associés à des réactions radicalaires) qui pourraient être identifiés par l'analyse de l'isotope impair du sélénium.

Or de nombreux éléments peuvent en théorie être mesurés par spectrométrie de masse à source gazeuse (c'est à dire comme les isotopes *traditionnels* tels que C, N, S, H, O). En effet, le sélénium (tout comme le silicium et beaucoup d'autres éléments) forme un fluorure gazeux (SeF_6) et comme le fluor n'a qu'un seul isotope, aucune correction n'est à appliquer et permet - comme pour l'analyse des trois rapports isotopiques du soufre sur la molécule SF_6) une analyse précise des 6 isotopes du sélénium ($Z=74, 76, 77, 78, 80, 82$). En pratique, ce type d'analyse requiert la maîtrise des techniques de fluoration (qui sont utilisées en routine à l'IPGP) mais aucun spectromètre de masse standard ne permet l'analyse de molécules de masse atomique > 150 amu (à part pour Si et S sur SiF_4 et SF_6). Or l'installation (Mars-Avril 2016) d'un spectromètre de masse de haute-résolution à l'IPGP (MAT 253-Ultra) permettra justement l'analyse de molécule de masse atomique > 300 amu.

Ce projet de thèse comprend une phase de développement analytique qui comprendra deux principaux aspects: la purification/enrichissement du sélénium au moyen de méthodes de chimie inorganique, puis sa conversion en hexafluorure de sélénium et sa mesure isotopique par spectrométrie de masse.

- Dans un premier temps, je développerai une chimie séparatrice du sélénium, permettant d'extraire quantitativement le sélénium de différents types de roches.
- Une fois ce protocole validé, il s'agira de convertir le sélénium en hexafluorure de sélénium.

Les premières applications de ce nouvel outil iront au traçage des conditions redox dans différents paléo-environnements, notamment archéens ; Ce travail pour s'appuyer sur les grandes collections d'échantillons disponibles à l'IPGP (P. Philippot, Eq. GAP). Il est envisagé de tester les possibilités de tracer les conditions de pH, car le sélénium peut exister sous différentes formes qui pourraient être associées à des compositions/fractionnements isotopiques caractéristiques. De même, lors de phase d'englacement complet de la Terre, la sortie de glaciation serait caractérisée -suivant de nombreux auteurs- par des profonds changements des conditions (redox et pH) des océans. Là aussi, les isotopes du sélénium pourraient apporter des contraintes nouvelles.