



# ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2011

**TITRE du SUJET : Fractionnements isotopiques du bore : du laboratoire au terrain.**

Directeur (trice) : GAILLARDET Jérôme, PR, gaillarde@ipgp.fr

Equipe d'accueil : **IPGP- Equipe de Géochimie-Cosmochimie – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres\_de\_thèse  
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Dans la nature, les variations de l'abondance isotopique du bore sont importantes. Cet élément de masse atomique 5, possède deux isotopes dont l'abondance est exprimée par les unités classiques en pour mille. En solution, le bore existe sous les deux formes acide borique et ion borate et ses isotopes sont fractionnés d'environ 20‰ entre ces deux molécules.

Des variations totales de plus de 70‰ ont été observées dans la nature !

Le plus grand succès des isotopes du bore ces dernières années a été la possibilité d'utiliser les variations isotopiques du bore dans les carbonates marins comme un traceur du paléo-pH de l'océan. On voit immédiatement l'application de ce traceur pour mieux comprendre les relations entre climat et teneur en gaz carbonique de l'atmosphère. Une autre application des isotopes du bore est en biogéochimie, car il est maintenant bien établi que le bore est un des constituant du vivant et que la vie induit des fractionnements importants.

Une abondante littérature est née de ces applications potentielles, dont il ressort que des problèmes analytiques subsistent, que la composition isotopique en bore d'un calcaire ne dépend pas que du pH mais aussi de celle de l'eau de mer de l'époque et que, globalement, nous ne connaissons pas les coefficients de fractionnements des isotopes du bore et les mécanismes d'incorporation dans les minéraux et les tissus biologiques. Des efforts ont été entrepris par notre équipe, il y a quelques années (Lemarchand et al., 2007), mais une meilleure connaissance des coefficients de fractionnement isotopiques du bore sont nécessaires pour avancer. Le coefficient de fractionnement en solution est le premier d'entre eux dont la détermination est essentielle. Les progrès analytiques récents de notre laboratoire (Louvât et al., 2011) permettent de réaliser des mesures inenvisageables auparavant.

Le but de cette thèse est de contribuer à une meilleure connaissance des fractionnements isotopiques du bore à la fois expérimentalement et à la fois dans la nature.

La partie expérimentale se fixe les buts suivants :

- La mesure du coefficient de fractionnement isotopique du bore entre les deux espèces en phase aqueuse, acide borique et ion borate. Pour l'heure, les données de la littérature sont contradictoires. Des protocoles expérimentaux originaux seront mis au point dans le cadre de cette thèse. Il s'agira essentiellement de la séparation des espèces en solution par

membrane ou de la séparation par évaporation. Des développements expérimentaux seront nécessaires, en grande partie en collaboration avec l'équipe de géochimie des eaux de l'IPGP (D. Jezequel, M. Benedetti).

- La mesure du coefficient isotopique apparent entre une solution et du calcaire qui y précipite. Pour cela, en collaboration avec le laboratoire GET à Toulouse (J. Schott), nous ferons précipiter diverses formes de calcaires à différents pH, sous différentes températures et mesurerons le fractionnement. Nous ajouterons à la dimension isotopique la caractérisation par RMN des solides formés afin de pouvoir relier les fractionnements isotopiques observés à la spéciation du bore dans le solide (tétravalent ou trivalent). La RMN sera faite en collaboration avec D. Neuville (IPGP) et V. Montouillout (CEMHTI d'Orléans).
- La mesure du fractionnement isotopique entre plante et solution nutritive. Des expériences seront conduites dans le cadre d'une collaboration avec des biogéochimistes de l'Université P. et M. Curie (M. Sebillou).

Les informations attendues auront des applications sur la connaissance des fractionnements isotopique du bore dans la nature et permettront de développer une modélisation physico-chimique d'incorporation du bore dans les phase minérales et vivantes.

La partie de la thèse s'adressant à des échantillons naturels aura pour but de travailler sur l'évolution isotopique de l'océan dans la continuité de travaux précédents effectués au laboratoire. Pour cela, l'idée est de poursuivre l'analyse des inclusions d'eau de mer emprisonnées dans les halites phanérozoïques (Paris et al., 2010). Le signal de composition isotopique obtenu aura des implications sur la géodynamique globale de la Terre, en particulier l'évolution des conditions d'altération chimique au cours du temps (apport des rivières).

Nous engagerons également l'étude fine du cycle du bore dans deux bassins versants tropicaux comparatifs, l'un en Guadeloupe et l'autre à Puerto Rico. Seule la roche mère diffère entre les deux sites (volcanique et granitique respectivement). L'accès aux échantillons de végétation, d'eaux de sols et de rivières, de pluviollessivats, se fera dans le cadre d'un programme de la Région Antilles-Guyane pilotée par Céline Dessert sous l'égide de l'observatoire Obsera et au travers d'une collaboration déjà engagée avec le *Critical Zone Observatory* à Puerto Rico (S. Brantley, professeur à Penn State University, H. Buss, professeur à Bristol, UK). L'idée est de mieux comprendre ce qui cause l'enrichissement isotopique en isotope lourd du bore qui caractérise les eaux de rivières en milieu tropical. Pour interpréter les résultats, nous utiliserons les résultats de la partie expérimentale.

Les travaux engagés dans cette thèse sont nouveaux et originaux et ils font l'objet de programmes de financements assurés. Ils permettront des collaborations importantes, y compris internationales, et une ouverture vers d'autres champs disciplinaires.

Le savoir faire acquis au cours de la thèse sera une expertise en spectrométrie de masse MC-ICPMS, en RMN, en expérimentation géochimique. Une expertise de terrain et la fréquentation d'observatoires biogéochimiques de bassins versants assurerons au candidat ou à la candidate une compétence dans le prélèvement et le traitement des échantillons du milieu naturel.

**Personnels de l'équipe impliqués :** Pascale Louvat, Céline Dessert, Julien Moureau, Caroline Gorge.

## References.

Lemarchand, E., J. Schott and J. Gaillardet (2007) How surface complexes impact boron isotope fractionation: Evidence from Fe and Mn oxides sorption experiments. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 260, p. 277-296

Ecole Doctorale des Sciences de la Terre ✉ IPGP – 1, rue Jussieu – Bureau P27 – 75005 Paris

Directrice : Laure Meynadier - ✉ dir-Ed@ipgp.fr

Secrétariat : Prisca Rasolofomanana ☎ +33(0)1.83.95.75.10 - ✉ scol-Ed@ipgp.fr

Paris, G., Gaillardet, J. and Louvat P. (2010). The geological evolution of boron isotopic composition of seawater recorded in evaporites, *Geology*, November 2010; v. 38; no. 11; p. 1035–1038;

Louvat P., Bouchez J., Paris G., 2010. Boron isotope measurements by MC-ICP-MS and direct injection nebulization (d-DIHEN): optimization and application to carbonate and seawater samples, *Geostand. Geoanal. Res.*, doi: 10.1111/j.1751-908X.2010.00057.x.