

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE, DE L'UNIVERS ET DE  
L'ENVIRONNEMENT**

Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS)-UMR 7517

# THÈSE

présentée par

**Jean-Michel BRAZIER**

soutenue le : **4 avril 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline : Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement

Spécialité : Géochimie isotopique

**Rôle des phases minérales des sols en  
tant que réservoirs de nutriments :  
approche expérimentale (abiotique), en  
milieu naturel et multi-isotopique  
(isotopes stables Ca-Sr)**

**THÈSE dirigée par :**

**Anne-Désirée Schmitt**

Maître de conférences, HDR, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Christian Mustin**

**Nathalie Vigier**

Directeur de recherche, CNRS, LIEC, Vandoeuvre-lès-Nancy

Directrice de recherche, CNRS, LOV, Villefranche-sur-Mer

**EXAMINATEURS :**

**Pascale Louvat**

**Sabine Petit**

**Emmanuel Tertre**

Ingénieure de recherche, CNRS, IPGP, Paris

Directrice de recherche, CNRS, IC2MP, Poitiers

Professeur des Universités, IC2MP, Poitiers



« La Science n'est jamais qu'une succession de questions conduisant à  
d'autres questions »

La Longue Terre, Terry Pratchett



# Table des matières

Liste des tableaux. . . . .	XI
Liste des figures. . . . .	XV
<i>Introduction générale. . . . .</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre 1 : Etat de l'art. . . . .</i>	<i>9</i>
<b>1.1. Rappels isotopiques.....</b>	<b>11</b>
1.1.1. Introduction à l'isotopie stable.....	11
1.1.2. Conventions et notations.....	13
1.1.3. Les différentes facettes du fractionnement isotopique.....	14
1.1.4. Les isotopes du calcium et du strontium.....	16
1.1.4.a. Isotopes stables du calcium.....	16
1.1.4.b. Isotopes stables et radiogéniques du strontium.....	17
<b>1.2. Potentiel du Ca et du Sr en tant que traceurs de sources et de processus secondaires dans les sols.....</b>	<b>19</b>
1.2.1. Cycle biogéochimique du Ca.....	19
1.2.1.a. Introduction.....	19
1.2.1.b. Cycle du Ca à grande échelle.....	21
1.2.1.b.i. L'océan.....	21
1.2.1.b.ii. Les continents.....	22
1.2.1.c. Dynamique du Ca dans les sols.....	24
1.2.2. Cycle biogéochimique du Sr.....	26
1.2.2.a. Analogie avec le Ca.....	26
1.2.2.b. Traçage de source du Ca grâce au Sr radiogénique.....	27
1.2.2.c. Mécanismes de fractionnements isotopiques du Sr stable.....	28
<b>1.3. Mécanismes de rétention du Ca et du Sr dans les sols et lacunes de compréhension associées.....</b>	<b>31</b>
1.3.1. Mécanismes de complexation, d'adsorption et de désorption.....	31
1.3.2. Mécanismes de précipitations secondaires dans les sols.....	33
<b>1.4. Généralités sur les propriétés physico-chimiques des minéraux communs des sols.....</b>	<b>34</b>
1.4.1. Introduction.....	34
1.4.2. Les phyllosilicates.....	34
1.4.2.a. Structure.....	34
1.4.2.b. Origine de la charge de surface et sites de rétentions.....	38
1.4.2.c. Types d'adsorption.....	39
1.4.2.d. Capacités d'échanges cationiques et surface spécifique.....	40
1.4.2.e. Point de charge nulle.....	42
1.4.2.f. Objet multi-échelle.....	44
1.4.2.g. Porosité et capacité de gonflement.....	45
1.4.3. Les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes.....	47
1.4.3.a. Introduction.....	47
1.4.3.b. Oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer.....	47
1.4.3.b.i. Généralités.....	47

1.4.3.b.ii. <i>Goethite (α-phase)</i> .....	48
1.4.3.b.iii. <i>Ferrihydrite</i> .....	49
1.4.3.c. <i>Oxy-hydroxyde d'aluminium</i> .....	49
1.4.3.c.i. <i>Généralités</i> .....	49
1.4.3.c.ii. <i>Gibbsite (γ-phase)</i> .....	50
1.4.3.d. <i>Oxy-hydroxyde de manganèse</i> .....	51
1.4.3.d.i. <i>Généralités</i> .....	51
1.4.3.d.ii. <i>δ-MnO<sub>2</sub></i> .....	51
<b>1.4.4. Les carbonates</b> .....	<b>52</b>
1.4.4.a. <i>Généralités</i> .....	52
1.4.4.b. <i>Les différents groupes de carbonates</i> .....	53
1.4.4.c. <i>Processus généraux de formation des carbonates pédogéniques</i> .....	54
<b>Chapitre 2 : Matériel et méthodes</b> .....	<b>57</b>
<b>2.1. Description et caractérisation des consommables utilisés</b> .....	<b>59</b>
2.1.1. <b>Acides, eau distillée</b> .....	59
2.1.2. <b>Les sels</b> .....	60
2.1.3. <b>Le matériel de laboratoire</b> .....	61
<b>2.2. Méthodes de caractérisation des minéraux</b> .....	<b>63</b>
2.2.1. <b>La diffraction des rayons X (DRX)</b> .....	63
2.2.2. <b>La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)</b> .....	65
2.2.3. <b>La mesure de la surface spécifique (BET N<sub>2</sub>)</b> .....	67
<b>2.3. Description des matériaux naturels et synthétiques utilisés</b> .....	<b>68</b>
2.3.1. <b>Les minéraux argileux</b> .....	68
2.3.1.a. <i>Kaolinite (KGa-2)</i> .....	68
2.3.1.b. <i>Kaolinite (S053)</i> .....	69
2.3.1.c. <i>Montmorillonite (Swy-2)</i> .....	70
2.3.1.d. <i>Mélanges d'argiles naturelles</i> .....	71
2.3.2. <b>La muscovite de Tuftane</b> .....	72
2.3.3. <b>Les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes</b> .....	72
2.3.3.a. <i>Oxy-hydroxyde de fer (Goethite)</i> .....	73
2.3.3.b. <i>Oxy-hydroxyde de fer (Ferrihydrite)</i> .....	73
2.3.3.c. <i>Oxyde de manganèse (δ-MnO<sub>2</sub>)</i> .....	74
2.3.3.d. <i>Oxy-hydroxydes d'aluminium (Gibbsite)</i> .....	75
2.3.4. <b>Les rhizolithes, loess, sols et paléosols</b> .....	75
<b>2.4. Protocoles expérimentaux</b> .....	<b>77</b>
2.4.1. <b>Préparations préliminaires des matériaux</b> .....	77
2.4.1.a. <i>Extraction granulométrique</i> .....	77
2.4.1.b. <i>Saturation et dialyse</i> .....	79
2.4.1.c. <i>Caractérisation minérale post-préparation</i> .....	81
2.4.2. <b>Adsorption/désorption sur des minéraux communs des sols</b> .....	86
2.4.2.a. <i>Principe et application du système de batch</i> .....	86
2.4.2.b. <i>Modifications des paramètres expérimentaux</i> .....	90
2.4.3. <b>Expérimentations sur les échantillons de rhizolithes, loess sols et paléosols</b> .....	90
2.4.3.a. <i>Préparation mécanique</i> .....	90
2.4.3.b. <i>Séparation de la phase carbonatée, échangeable et résiduelle</i> .....	91
<b>2.5. Attaques chimiques et protocole de séparations et de purifications</b> .....	<b>92</b>
2.5.1. <b>Mise en solution acide en béchers Savillex™</b> .....	92
2.5.2. <b>Mise en solution en creuset en argent</b> .....	94

<b>2.6. Séparation et purification chimique par chromatographie sur résine échangeuse d'ions</b> .....	<b>95</b>
2.6.1. Généralités.....	95
2.6.2. Résines échangeuses d'ions utilisées.....	96
2.6.3. Chromatographie ionique.....	99
2.6.4. Rendement de chimie.....	100
<b>2.7. Mesures spectrométriques</b> .....	<b>101</b>
2.7.1. Introduction.....	101
2.7.2. Principes généraux des analyses spectrométriques.....	102
2.7.2.a. Introduction de l'échantillon.....	102
2.7.2.b. Source d'ionisation.....	104
2.7.2.c. Accélération et focalisation.....	105
2.7.2.d. Analyse et détection.....	105
2.7.3. Mesures élémentaires.....	106
2.7.4. Mesures isotopiques.....	108
2.7.4.a. Le strontium radiogénique au Neptune™ (MC-ICP-MS) et au Triton™ (TIMS) .....	108
2.7.4.a.i. Mesures réalisées au Neptune™.....	108
2.7.4.a.ii. Mesures réalisées au Triton™.....	109
2.7.4.a.iii. Normalisation et correction des interférences.....	110
2.7.4.a.iv. Précision et justesse des mesures.....	112
2.7.4.b. Le calcium stable au Triton™ (TIMS) .....	113
2.7.4.b.i. Préparations des échantillons, paramètres de mesures et interférences.....	113
2.7.4.b.ii. Reproductibilité et justesses des mesures.....	114

## Chapitre 3 : Développements analytiques. . . . .117

<b>3.1. Introduction</b> .....	<b>119</b>
<b>3.2. Développement de chimies séparatrices et purificatrices des alcalino-terreux</b> .....	<b>120</b>
3.2.1. Chimie séparatrice et purificatrice du calcium.....	120
3.2.1.a. Contexte.....	120
3.2.1.b. Chimie du calcium sur AG50W-X8.....	121
3.2.1.c. Chimie du calcium sur TODGA.....	123
3.2.2. Chimie séparatrice et purificatrice du strontium.....	126
3.2.2.a. Contexte.....	126
3.2.2.b. Chimie du strontium sur Sr-spec.....	127
3.2.3. Utilisation d'un double traceur.....	130
<b>3.3. Développement des mesures isotopiques</b> .....	<b>132</b>
3.3.1. Le strontium stable et radiogénique au Neptune™ (MC-ICP-MS) .....	132
3.3.1.a. Contexte et paramètres de mesures.....	132
3.3.1.b. Correction de la dérive instrumentale et des interférences.....	134
3.3.1.c. Reproductibilité et justesse des mesures.....	134
3.3.1.d. Problèmes de mesures du $\delta^{88}\text{Sr}$ au Neptune™ .....	137
3.3.2. Le strontium stable et radiogénique au Triton™ (TIMS) .....	139
3.3.2.a. Préparation du double traceur $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ .....	139
3.3.2.b. Déconvolution du double traceur.....	141
3.3.2.c. Paramètres de mesures et calibrations.....	141
<b>3.4. Signatures isotopiques de matériaux de références</b> .....	<b>146</b>

3.4.1.	Introduction.....	147
3.4.2.	Mise en solution, purification et mesures.....	148
3.4.3.	Résultats et discussion.....	154
3.4.4.	Conclusion.....	164
<b>Chapitre 4 : Phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca et fractionnements isotopiques associés sur des minéraux communément rencontrés dans les sols. .... 167</b>		
4.1.	<u>Introduction</u> .....	169
4.2.	<u>Fractionnement isotopique du Ca au cours des phénomènes d'adsorption et de désorption sur des minéraux phyllosilicatés communs des sols</u> .....	171
4.2.1.	Introduction.....	173
4.2.2.	Material and methods.....	175
4.2.2.a.	Preparation of phyllosilicate minerals.....	175
4.2.2.b.	Characterization of prepared phyllosilicate minerals.....	178
4.2.2.c.	Cation-exchange experiments.....	179
4.2.2.d.	Analytical procedures.....	181
4.2.3.	Results.....	183
4.2.3.a.	Minerals characteristics.....	183
4.2.3.b.	Calculation of the contributions due to residual liquid and hexaamine-cobalt solution used for the desorption experiments.....	187
4.2.3.c.	Calcium adsorption and desorption kinetics.....	192
4.2.3.d.	Calcium isotopic fractionation during adsorption and desorption.....	194
4.2.3.e.	Calcium adsorption/desorption and isotopic fractionation onto KGa-2 and Swy-2 by considering cationic competition for adsorption and ionic strength effect.....	196
4.2.4.	Discussion.....	200
4.2.4.a.	Parameters controlling the Ca adsorption and the associated isotopic fractionation.....	200
4.2.4.a.i.	<u>Effect of the contact time between the initial solution and the mineral</u> .....	200
4.2.4.a.ii.	<u>Effect of the pH</u> .....	202
4.2.4.a.iii.	<u>Effect of the cationic competition and ionic strength</u> .....	203
4.2.4.a.iv.	<u>Effect of the grain size fraction</u> .....	204
4.2.4.b.	Processes influencing the Ca isotopic fractionation during adsorption.....	206
4.2.4.c.	Mechanisms of Ca isotopic fractionation during adsorption.....	207
4.2.4.d.	Processes influencing the Ca isotopic fractionation during desorption.....	210
4.2.4.e.	Implications for other phyllosilicates minerals commonly found within soil.....	212
4.2.5.	Conclusion.....	214
4.3.	<u>Tests complémentaires sur les minéraux phyllosilicatés achetés dans le commerce</u> .....	216
4.3.1.	Introduction.....	216
4.3.2.	Modification du rapport solide/solution.....	216
4.3.3.	Modification des concentrations en ions dissous des solutions de départ.....	220
4.3.3.a.	Solution de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> pure.....	220
4.3.3.b.	Eau de mer (IAPSO) .....	225
4.3.4.	Utilisation d'une solution pure de Sr comme solution initiale.....	227
4.4.	<u>Tests sur les assemblages de minéraux argileux naturels</u> .....	230
4.5.	<u>Tests sur les oxydes, oxy-hydroxydes et hydroxydes achetés ou précipités</u> .....	237
4.5.1.	Introduction.....	237

4.5.2. Hydroxyde d'aluminium (gibbsite) .....	238
4.5.3. Oxy-hydroxydes de fer.....	238
4.5.3.a. Goethite.....	238
4.5.3.b. Ferrihydrite.....	242
4.5.4. Oxydes de manganèse ( $\delta$ -MnO <sub>2</sub> ) .....	243

## **Chapitre 5 : Stockage du Ca et du Sr et fractionnements isotopiques associés au cours de processus de précipitation de carbonates secondaires. .... 249**

5.1. <u>Introduction</u> .....	251
5.2. <u>Fractionnement isotopiques du Ca et du Sr lors de la précipitation de rhizolithes</u> .....	252
5.2.1. Introduction.....	253
5.2.2. Matériel et méthodes.....	255
5.2.2.a. Sites d'études et prélèvement.....	255
5.2.2.b. Préparation, lessivage et mise en solution acide des échantillons.....	256
5.2.2.c. Chimies purificatrices et mesures élémentaires et isotopiques.....	257
5.2.3. Résultats.....	259
5.2.3.a. Concentration en calcium et strontium.....	259
5.2.3.b. Signatures isotopiques en $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , $\delta^{88}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .....	261
5.2.4. Discussion.....	263
5.2.4.a. Diagenèse et validité des signaux élémentaires et isotopiques.....	263
5.2.4.b. Signatures élémentaires et isotopiques à l'échelle du transect rhizolithe-rhizosphère- loess.....	266
5.2.4.c. Signatures élémentaires et isotopiques à l'échelle de la séquence stratigraphique.....	270
5.2.4.d. Implications pour la formation des rhizolithes.....	272
5.2.5. Conclusion.....	276

## **Conclusion générale. .... 279**

## **Références bibliographiques .... 289**

## **Annexes. ....319**



# Liste des tableaux

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Tableau 1.1 : Abondances et masses atomiques des six isotopes stables du Ca (Coplen et al., 2002 ; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèse représentent les erreurs (SD) de mesures associées aux valeurs d'abondance et réfèrent aux derniers chiffres de la valeur indiquée. ....16

Tableau 1.2 : Abondances et masses atomiques des quatre isotopes stables du Sr (DeLaeter et al., 2003; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèse représentent les erreurs de mesures (SD) associées aux valeurs d'abondance et réfèrent aux derniers chiffres de la valeur indiquée. ....18

Tableau 1.3 : Propriétés physico chimiques du calcium et du strontium (Dean, 1999). ....26

Tableau 1.4 : Valeurs de CEC pour quelques minéraux phyllosilicatés typiquement retrouvés en milieu naturel (Meunier, 2002). ....42

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Tableau 2.1 : Composition en calcium et en strontium des différents acides utilisés. Les concentrations sont données en nmol.L<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées par ICP-MS (a) et ICP-AES(b). ....59

Tableau 2.2 : Composition en éléments majeurs et traces des eaux distillées utilisées. Les valeurs sont données en nmol.L<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées par ICP-AES (nd=non détecté). ....60

Tableau 2.3 : Composition en éléments majeurs et traces des différents sels utilisés au cours de travail de thèse. Les concentrations ont été mesurées par ICP-AES et sont données en µmol.g<sup>-1</sup> de sels. (nd = non détecté). ....61

Tableau 2.4 : Protocole de lavage du matériel. L'eau régale est un mélange de HCl et HNO<sub>3</sub> dans des proportions 2/3+1/3. Les acides utilisés ne sont pas distillés. ....62

Tableau 2.5 : Blancs de tubes à centrifuger réalisés sur 15mL et 50mL d'une solution d'HNO<sub>3</sub> 0,5N mis en contact 72h avec les tubes. Blancs de seringues et filtres seringues réalisés sur 20mL d'une solution d'HNO<sub>3</sub> 0,5N mis en contact 24h avec la seringue. Les concentrations sont données en nmol.L<sup>-1</sup> et ont été mesurées à l'ICP-AES (nd = non détecté). ....63

Tableau 2.6 : Caractéristiques des mesures de CEC réalisées sur nos échantillons. Toutes les mesures présentées ont été dupliquées. CH=cobalt-hexaamine, MDD= matériel de départ, TSD= trié, saturé, dialysé. ....66

Tableau 2.7 : Caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des seize échantillons de rhizolithes, sols, paléosols et loess étudiés. La composition minéralogique a été obtenue par DRX.....76

Tableau 2.8 : Paramètres de tri granulométrique et rendements de séparation pour les différents matériaux ayant nécessité un tri granulométrique. ....79

Tableau 2.9 : Composition minéralogique en terme qualitatif et semi-quantitatif (de la fraction argileuse) des échantillons d'argiles naturelles après saturation en Na<sup>+</sup> et dialyse. ....83

Tableau 2.10 : Capacité d'échange cationique et surface spécifique des matériaux triés granulométriquement et saturés sodium. n.m.=non mesuré. ....86

<u>Tableau 2.11</u> : Concentrations des solutions mères en Ca et Sr afin que ces dernières soient limitantes lors des expériences d'adsorption et de désorption pour des rapports solides solutions de 2.5g.L <sup>-1</sup> et sans force ionique. ....	<b>88</b>
<u>Tableau 2.12</u> : Masse d'échantillon total, de lessivat et de résidu après lessivage à l'HCl 0,5N et à l'eau distillée. ....	<b>91</b>
<u>Tableau 2.13</u> : Quantité de Ca et en Sr, en nmol, dans les blancs des attaques chimiques réalisées au laboratoire et destinées à être mesurées isotopiquement. La contribution est estimée à partir de la moyenne des concentrations des échantillons attaqués.....	<b>94</b>
<u>Tableau 2.14</u> : Concentrations élémentaires en mmol.L <sup>-1</sup> des cinq étalons servant à la calibration des mesures élémentaires sur ICP-AES iCAP 6000 series™. ....	<b>108</b>
<u>Tableau 2.15</u> : Paramètres des mesures isotopiques du strontium radiogénique <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr réalisées au Neptune™.....	<b>109</b>
<u>Tableau 2.16</u> : Paramètres des mesures isotopiques du strontium radiogéniques <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr réalisées au Triton™. ....	<b>110</b>
<u>Tableau 2.17</u> : Abondances naturelles et masses atomiques des deux isotopes naturels du rubidium (Wang et al., 2012; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèses sont les erreurs données en 2SD. ....	<b>111</b>
<u>Tableau 2.18</u> : Abondances naturelles et masses atomiques des six isotopes naturels du krypton (Wang et al., 2012 ; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèses sont les erreurs données en 2SD.....	<b>111</b>
<u>Tableau 2.19</u> : Paramètres des mesures isotopiques du calcium stable $\delta^{44/40}\text{Ca}$ réalisées au Triton™. ....	<b>114</b>

### **Chapitre 3 : Développements analytiques**

<u>Tableau 3.1</u> : Protocoles d'élutions du Ca testés adaptés depuis Wombacher et al. (2009). ....	<b>122</b>
<u>Tableau 3.2</u> : Composition élémentaire de la solution artificielle ayant servi aux tests de calibration des chimies purificatrices suivant le protocole de Wombacher et al. (2009). Les concentrations sont données en $\mu\text{mol. L}^{-1}$ . ....	<b>122</b>
<u>Tableau 3.3</u> : Protocole d'élution du Ca testé, adapté depuis Horwitz et al. (2005) et Romaniello et al. (2015). ....	<b>123</b>
<u>Tableau 3.4</u> : Composition élémentaire de la solution artificielle ayant servi aux tests de calibration des chimies purificatrices du Ca suivant le protocole de Horwitz et al. (2005) et Romaniello et al. (2015). Les concentrations sont données en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ . ....	<b>125</b>
<u>Tableau 3.5</u> : Protocoles d'élutions du Sr testés au cours de ce travail. Dans le cas où plusieurs normalités d'acides sont notées, elles correspondent au 1 <sup>er</sup> , 2 <sup>ème</sup> et 3 <sup>ème</sup> protocole, respectivement... <b>128</b>	
<u>Tableau 3.6</u> : Paramètres du Neptune ayant apporté la meilleure stabilité et sensibilité pour la mesure des rapports isotopiques du Sr stable et radiogénique. ....	<b>133</b>
<u>Tableau 3.7</u> : Mesures des abondances de chaque isotope dans chaque traceur comparativement aux valeurs certifiées par ORNL. ....	<b>140</b>
<u>Tableau 3.8</u> : Mesures isotopiques du double traceur <sup>84</sup> Sr/ <sup>87</sup> Sr réalisées au Triton™. ....	<b>142</b>

Tableau 3.9 : Description et fournisseur des treize standards mesurés dans cet article. ....149

Tableau 3.10 : Protocole d'élution du Sr radiogénique et du Sr stable sur résine Sr-spec (Triskem™).  
.....150

Tableau 3.11 : Compilation des meilleures, pires et des moyennes de reproductibilité mesurée dans la littérature pour les quatre standards les plus mesurés en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et comparaison avec les reproductibilités mesurées dans notre étude. Les caractéristiques techniques des mesures spectrométriques sont également données. ....154

Tableau 3.12 : Concentrations en Sr des standards, signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$  de chaque standard mesuré au LHyGeS. Il est à noter que pour le standard FBS une seule chimie a été réalisée et qu'une double mise en solution suivant le même protocole (notée duplicate) a été réalisée pour le GS-N, le BCR-2 et le JCP-1. La colonne « Number of chemistry » représente le nombre de chimies ayant permis de réaliser deux mesures indépendantes chacune. La colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean chemistry}}$  » représente la valeur moyenne des deux valeurs de chaque chimie. La colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean standard}}$  » représente la valeur moyenne des quatre mesures réalisées sur chaque standard. Il est à noter que dans le cas du standard FBS (mesuré une seule fois) et des duplicatas JCP-1, BCR-2 (mesurés deux fois chacun), la colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean standard}}$  » représente la valeur moyenne des valeurs disponibles ou à défaut la seule valeur disponible. ....157

#### **Chapitre 4 : Phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca et du Sr et fractionnements isotopiques associés sur des minéraux communément rencontrés dans les sols**

Table 4.1: Characteristics of the studied phyllosilicates minerals. <sup>1</sup> tr=traces, <sup>2</sup> Vogt et al. (2002), <sup>3</sup> The clay mineral society, <sup>4</sup> Dogan et al (2006), <sup>5</sup> Schroth and Sposito (1997), <sup>6</sup> Czimerova et al. (2006), <sup>7</sup> Mermut and Lagaly (2002), <sup>8</sup> Kalinowsky and Schweda (1996). ....176

Table 4.2 : Concentrations in  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  of the different elements present in each initial solution used in this study. ....181

Table 4.3 : Cation exchange capacity, and BET specific surface area of our prepared phyllosilicates minerals.....184

Table 4.4 : Amount of Ca adsorbed during the different experiments and isotopic signatures of the supernatant after adsorption of Ca using 100 mg of the different minerals. The amount of adsorbed Ca is given as  $\mu\text{mol}$  and represents the difference between the amount of Ca present in 40 mL of the initial solution and the amount of Ca remaining in the supernatant after the adsorption experiments using 100 mg of each mineral ( $n\text{Ca}_{\text{Ads}} = n\text{Ca}_{\text{IS}} - n\text{Ca}_{\text{MAA}}$ ). For the isotopic measurements, errors are given as 2SE. If the 2SE on a single measurement is lower than the external reproducibility (0.11 ‰), the latter is given as the errors (\*). Five more minutes have been added at each time step mentioned in section 2.3 corresponding to duration of the centrifugation. IS=Initial Solution; Ads=adsorbed; MAA=measured after adsorption. ....184

Table 4.5 : Amount of desorbed Ca and corresponding isotopic signature of desorbed Ca uncorrected and corrected from the different Ca contributions (i.e. residual liquid remaining in the slurry after adsorption experiments and Ca naturally present in the chloride hexaamine-cobalt solution used during desorption experiments). The amount of desorbed Ca is given as  $\mu\text{mol}$  in the 40 mL supernatant after 24 h of contact between the mixture (100 mg of mineral+residual liquid) and chloride hexaamine-cobalt solution. The contribution of the Ca in the HC solution and the residual liquid are given as a percentage of the total amount of Ca measured after the desorption experiments. For the isotopic measurements, errors are given as 2SE. If the 2SE on a single measurement is lower than the external reproducibility

(0.11 ‰), the latter is given as the errors (\*). Five more minutes have been added at each time step mentioned in section 2.3 corresponding to duration of the centrifugation.

HC= hexaamine-cobalt; MAD=measured after desorption; p=proportion of Ca coming from the initial HC solution; q=proportion of Ca coming from the residual liquid located in the clay slurry after the centrifugation performed at the end of the adsorption step. ....189

Table 4.6 : Adsorbed and desorbed quantities of each element (Ca, K, Sr and Mg) onto 100 mg of KGa-2 and Swy-2 minerals at pH=7 and after 120 min of reaction. ....199

Table 4.7 : Crystallographic characteristics of phyllosilicates commonly encountered within soils. The net layer charge is given as p.f.u. (i.e. per formula unit). Modified from Guggenheim et al. (2006). ....213

Tableau 4.8 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations visant à tester l'influence du rapport solide/solution sur les phénomènes d'adsorption. ....217

Tableau 4.9 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations visant à tester l'influence de la concentration en Ca de la solution initiale sur les phénomènes d'adsorption. ....221

Tableau 4.10 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption utilisant une solution initiale de strontium pure. ....227

Tableau 4.11 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption utilisant une solution initiale de calcium pure. ....231

Tableau 4.12 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la gibbsite. ....238

Tableau 4.13 : Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la goethite. ....238

Tableau 4.14 : Caractéristiques de la solution initiale utilisée dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la ferrihydrite. ....242

Tableau 4.15 : Caractéristiques de la solution initiale utilisée dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. ....243

## **Chapitre 5 : Stockage du Ca et du Sr et fractionnements isotopiques associés au cours de processus de précipitation de carbonates secondaires**

Tableau 5.1 : Concentrations en Ca et Sr (en  $\mu\text{mol/g}$  de roche totale) et signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur chacun des échantillons de cette étude. Les erreurs des mesures isotopiques sont données en 2SE. Si le 2SE d'une mesure unique ou d'une moyenne de mesures dupliquées est inférieure à la reproductibilité externe (0,11‰ et 0,013‰ pour  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$ , respectivement), alors cette dernière est utilisée pour recalculer un 2SE en fonction du nombre de mesures réalisées pour le même échantillon (\*). ....259

# Liste des figures

## Introduction Générale

Figure 1 : Schéma d'un profil de sol classique. Modifiée d'après Allaby, 2015. ....3

Figure 2 : Cycle des nutriments au sein des sols. Les flèches vertes représentent les sources, les flèches rouges les puits et les flèches bleues les flux existants entre les différents compartiments (Source INRA).....5

## Chapitre 1 : Etat de l'art

Figure 1.1 : Charte des nucléides. Chaque ligne représente un élément du tableau périodique de Mendeleïev. La vallée de stabilité isotopique est indiquée en noir. (Source : <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>) .....11

Figure 1.2: Variations naturelles du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  mesurées dans les principaux réservoirs terrestres et marins (Schmitt, 2016).....20

Figure 1.3 : Variabilité des compositions élémentaires et isotopiques des différents réservoirs qui constituent le cycle bio-géochimique du calcium à l'échelle globale. (Tipper et al., 2016).....23

Figure 1.4 : Variations naturelles des compositions isotopiques du Sr stable par rapport au SRM987 (Teng et al., 2017 et références associées). Les valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  des CAI et chondrules s'étendent jusqu'à  $-1,73\%$ . La ligne verticale correspond à la valeur moyenne du manteau terrestre ( $0,29\%$ ), entourée par 2SD ( $0,07\%$ ).....29

Figure 1.5 : Réservoirs impliqués dans le cycle biogéochimique du calcium à l'interface eau-sol-plante (Schmitt, 2014). ....32

Figure 1.6 : Couche tétraédrique des phyllosilicates (A) organisation générale (B) vu selon l'axe b, (C) vu selon l'axe c (a, b et c représente les axes cristallographiques). Modifiée d'après Caner, (2011). ....35

Figure 1.7 : Octaèdre et couches octaédriques des phyllosilicates. (A) Octaèdre ; (B) couche octaédrique ; (C) Couche trioctaédrique vue selon différent axe; (D) Couche dioctaédrique vue selon différent axe. Modifiée d'après Caner, (2011). ....36

Figure 1.8 : Fixation d'une couche tétraédrique sur une couche dioctaédrique (Image fournie par Valentin Robin). ....37

Figure 1.9 : Différents exemples d'empilements de couches élémentaires tétraédriques et octaédriques dans les feuillets des minéraux argileux. (A) Feuillet de type 1:1 (TO) ; (B) Feuillet de type 2:1 (TOT) ; (C) Feuillet de type 2:1:1. Modifiée d'après Caner, (2011). ....38

Figure 1.10 : Schéma représentant les trois complexations pouvant se produire dans le cas d'un minéral phyllosilicaté de type 2:1 possédant un interfoliaire ouvert à l'adsorption d'ions hydratés. Modifiée d'après Sposito, (1999). ....40

Figure 1.11 : Schéma représentant la relation entre la CEC, la charge structurale et le pourcentage de sites fixant irréversiblement des cations. (Meunier, 2002) .....41

Figure 1.12 : Schéma représentant les trois différentes unités structurales des minéraux argileux ainsi que les différentes porosités associées (Touret et al., 1990). ....45

Figure 1.13 : Structure atomique d'une goethite (Sposito, 2008). .....	48
Figure 1.14 : Représentation de la structure du ferrihydrite parfaite (Michel et al., 2007). .....	49
Figure 1.15 : Représentation de la structure d'une gibbsite. Image produite avec Vesta™ (Momma et Izumi, 2011) .....	50
Figure 1.16 : Structure parfaite du $\delta$ -MnO <sub>2</sub> (Thèse de Sylvain Grangeon, 2008). .....	52
Figure 1.17 : Schéma simplifié du processus de dissolution/ re-précipitation. Les sphères rouges et vertes représentent les cations et anions d'un minéral fictif. ....	54
Figure 1.18 : Schéma représentatif des quatre modèles de précipitation de carbonates pédogéniques au sein des sols. D=dissolution, P=précipitation. ....	56

## Chapitre 2 : Matériel et méthodes

Figure 2.1 : Diffractogramme de la kaolinite KGa-2 sans traitement granulométrique. Les traits bleus correspondent aux pics caractéristiques de la kaolinite tandis que les traits en rouges correspondent aux pics caractéristiques du quartz. ....	69
Figure 2.2 : Diffractogramme de la montmorillonite Swy-2 sans traitement granulométrique. Les traits violets correspondent aux pics caractéristiques de la montmorillonite tandis que les traits en rouge correspondent aux pics caractéristiques du quartz. ....	71
Figure 2.3 : Principe de la dialyse. Les points rouges représentent les éléments à éliminer. Les symboles hexagonaux blancs représentent nos minéraux. ....	80
Figure 2.4 : Diffractogrammes de (A) KGa-2 et (B) Swy-2 après tri granulométrique et saturation. Traits rouges = pics caractéristiques du quartz ; traits verts = pics caractéristiques de la kaolinite ; traits violets = pics caractéristiques de la montmorillonite.....	82
Figure 2.5 : Diffractogramme de la muscovite de Tuftane (A) 50-200 $\mu$ m et (B) 0,1-1 $\mu$ m après tri granulométrique et saturation Na <sup>+</sup> . Traits rouges = pics caractéristiques de la muscovite.....	83
Figure 2.6 : Diffractogrammes des fractions <2 $\mu$ m de : (A) Argile 2-12, (B) Argile 40-52 et (C) Argile 68-72 obtenus par quatre traitements différents après saturation Na <sup>+</sup> .....	84
Figure 2.7 : Diffractogrammes de (A) goethite, (B) ferrihydrite et (C) $\delta$ -MnO <sub>2</sub> après tri granulométrique et saturation.....	85
Figure 2.8 : Explication schématique des expérimentations d'adsorption et désorption en système de batch, réalisées au cours de ce travail. ....	89
Figure 2.9 : Protocole de mise en solution acide en béchers Saville™.....	93
Figure 2.10 : (A) Schéma structural des polymères de la résine TODGA, (B) affinité de différents éléments pour la résine TODGA en fonction du milieu de conditionnement. Modifiée d'après Horwitz et al. (2005). ....	97

Figure 2.11 : (A) Schéma structural des éthers couronnes de la résine Sr-Spec, (B) affinité de différents éléments pour la résine Sr-spec en fonction de la concentration du milieu nitrique de conditionnement (Source : Triskem<sup>TM</sup> international). .....**98**

Figure 2.12 : Description schématique du fonctionnement de la chromatographie ionique Dionex ICS-3000<sup>TM</sup> utilisée au cours de ce travail. D'après Schmitt et al. (2009). .....**100**

Figure 2.13 : Schémas synthétiques des différents composants d'un (A) ICP-AES de type iCAP 6000 series<sup>TM</sup>, (B) MC-ICP-MS de type Neptune<sup>TM</sup> et (3) d'un TIMS de type Triton<sup>TM</sup>. Images provenant des fiches techniques de ThermoFisher Scientific. ....**103**

Figure 2.14 : Mesures du standard SRM987, durant ce travail de thèse, au (A) Triton<sup>TM</sup> et au (B) Neptune<sup>TM</sup>. Il est à noter que sur la figure (A), le décalage entre les cinq premiers points et les autres est le résultat d'un changement des cages de faraday. Les couleurs sur la figure (B) représentent chacune une session de mesure à part entière. ....**112**

Figure 2.15 : Mesures des deux standards d'eau de mer et de carbonate de calcium au Triton<sup>TM</sup>. (A) Eau de mer (B) SRM915a. ....**115**

### **Chapitre 3 : Développements analytiques**

Figure 3.1 : Allure des courbes d'élutions de différents éléments par passage d'échantillons à la chromatographie ionique Dionex ICS-3000<sup>TM</sup>. L'axe des abscisses représente le temps en minutes et l'axe des ordonnées représente la conductance en micro-siemens ( $\mu$ S). (A) Elution d'un échantillon à matrice simple, (B) Elution d'un échantillon à matrice chargée de cobalt-hexaamine, il est à noter que l'élution du Ca est décalée dans le temps (encadrée de pointillés rouges), (C) Elution d'un échantillon très chargé en NaCl (0,1M), il est à noter la formation de pics carrés, à conductance très importante, en début d'élution qui rend la séparation très difficile. ....**121**

Figure 3.2 : Courbes d'élutions de quatorze éléments majeurs et traces en fonction des protocoles de (A) Wombacher et (B) Wombacher allongé. ....**123**

Figure 3.3 : Caractéristiques et morphologies des deux types de colonnes utilisés pour les tests de chimies purificatrices du Ca sur résine TODGA. (A) Colonne assemblée au laboratoire, (B) colonne Poly-prep<sup>TM</sup> de Biorad<sup>TM</sup>. Les traits en rouge représentent les positions des frittés dans les colonnes. ....**124**

Figure 3.4 : Courbes d'élutions de douze éléments majeurs et traces en fonction des deux colonnes testées, (A) Colonne Poly-prep<sup>TM</sup> BIORAD, (B) Colonne assemblée au laboratoire. ....**126**

Figure 3.5 : Caractéristiques et morphologies des colonnes utilisées pour les tests de chimies purificatrices du Sr sur résine Sr-pec. Le trait en rouge représente la position du fritté. ....**127**

Figure 3.6 : Courbes d'élutions de quinze éléments majeurs et traces en fonction des trois protocoles testés (A) protocole 2N, (B) protocole 4N et (C) protocole 7N. ....**129**

Figure 3.7 : Diagramme schématique du principe de l'utilisation d'un double traceur, modifiée d'après Rudge et al. (2009). ....**131**

Figure 3.8 : Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur le IAPSO. Les ronds bleus représentent les valeurs moyennes trouvées dans la littérature et les carrés rouges représentent les valeurs moyennes mesurées au LHyGeS (Fietzke et Eisenhauer, 2006; Halicz et al., 2008; Krabbenhöft et al., 2009; Krabbenhöft et al., 2010; Kramchaninov et al., 2012; Liu et al., 2012; Ma et al., 2013; Shalev et al., 2013; Wei et al., 2013; Stevenson et al., 2014; Chao et al., 2015;

Pearce et al., 2015 ; Romaniello et al., 2015 ; Voigt et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Stevenson et al., 2016 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Andrews et Jacobson, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Mavromatis et al., 2017 ; Shalev et al., 2017 ; Wakaki et al., 2017). La moyenne représentée est celle des valeurs issues de la littérature. ....135

Figure 3.9 : Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{66}\text{Sr}$  mesurées sur le BCR-2. Les ronds bleus représentent les valeurs moyennes trouvées dans la littérature et les carrés rouges représentent les valeurs moyennes mesurées au LHyGeS (pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$  : Moynier et al., 2010 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Neymark et al., 2014 ; Romaniello et al., 2015 ; Stevenson et al., 2016 ; pour le  $^{87}\text{Sr}/^{66}\text{Sr}$  : données issue du site <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). La moyenne représentée est celle des valeurs issues de la littérature. ....136

Figure 3.10 : Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{66}\text{Sr}$  mesurées sur le standard interne AAS mesuré au LHyGeS. ....137

Figure 3.11 : Fractionnement isotopique de masse interne au Neptune<sup>TM</sup> mesuré sur des standards de bracketing au cours d'une session ne donnant aucune valeur juste ou reproductible. ....139

Figure 3.12 : Rapport Sr échantillon-Sr double traceur optimal en fonction du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{64}\text{Sr}$  dans notre double traceur. Minimisation de l'erreur propagée en fonction du rapport Sr échantillon-Sr double traceur. Le trait rouge représente un rapport 20% $^{88}\text{Sr}$  DT-80%  $^{88}\text{Sr}$  échantillon et les traits bleus en pointillés, un rapport 30% Sr DT-70% Sr échantillon. Données calculées à l'aide de « The Double spike toolbox » de Rudge et al. (2009). ....143

Figure 3.13 : Erreur associée à la valeur de déconvolution du SRM987 et erreur propagée en fonction du rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon. Les traits en rouge représentent le rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon permettant de minimiser l'erreur propagée par la déconvolution. ....144

Figure 3.14 : Signatures isotopiques du Sr stable ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) du SRM987 en fonction de quatre proportions du rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon. ....145

Figure 3.15 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) du SRM987 mesurées au cours de ce travail, (A) avec une calibration du double traceur basée sur les valeurs mesurées lors de la première session, (B) après recalibration du double traceur à chaque session de mesures. ....151

Figure 3.16 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) du IAPSO (Fietzke et Eisenhauer, 2006 ; Halicz et al., 2008 ; Krabbenhöft et al., 2009 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Kramchaninov et al., 2012 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013 ; Stevenson et al., 2014 ; Chao et al., 2015 ; Pearce et al., 2015 ; Romaniello et al., 2015 ; Voigt et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Stevenson et al., 2016 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Andrews et Jacobson, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Mavromatis et al., 2017 ; Shalev et al., 2017 ; Wakaki et al., 2017). Les ronds rouges représentent les données issues de la littérature, le carré vert représente la valeur moyenne mesurée au LHyGeS (N=11). ....152

Figure 3.17 : Signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{66}\text{Sr}$ , de sept standards, mesurées dans ce travail (carrés rouges) et comparaison par rapport aux données disponibles dans la littérature (ronds bleus). **SRM1400** (Galler et al., 2007 ; Balter et al., 2008 ; De Mynck et al., 2009 ; Romaniello et al., 2015) ; **SRM1486** (Galler et al., 2007 ; De Mynck et al., 2009 ; Galiova et al., 2013 ; Irrgeher et al., 2016) ; **SRM1570a** (DeBord et al., 2017) ; **JCp-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Sano et al., 2008 ; Krabbenhöft et al., 2009, 2010 ; Hori et al., 2013 ; Vollstaedt et al., 2014 ; Voigt et al., 2015 ; Fruchter et al., 2016) ; **JIs-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Li et al., 2014 ; Brzobohaty et al., 2016 ; Rasmussen et al., 2016) ; **UB-N** (Ma et al., 2013) et **BCR-2** (données <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>).....158

Figure 3.18 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987), de onze standards, mesurées dans ce travail et comparaison par rapport aux données disponibles dans la littérature. **SRM1400** (Romaniello et al., 2015) ; **JCp-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Krabbenhöft et al., 2009, 2010 ; Raddatz et al., 2013 ; Vollstaedt et al., 2014 ; Voigt et al., 2015 ; Fruchter et al., 2016, AlKhatib et Eisenhauer, 2017 ; LeHouedec et al., 2017) ; **JIs-1** (Ohno et Hirata, 2007) ; **UB-N** (Ma et al., 2013) et **BCR-2** (Moynier et al., 2010 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013, Neymark et al., 2014 ; Romaniello et al., 2015 ; Stevenson et al., 2016). (1) chimie purificatrice n°1, (2) chimie purificatrice n°2. ....160

Figure 3.19 : Signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , des treize standards, mesurées dans ce travail en fonction du type de matrices de chacun d'entre eux. La valeur de l'IAPSO a été mesurée à  $0.709169 \pm 11$  (2SD, N=2). ....162

Figure 3.20 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987), des treize standards, mesurées dans ce travail en fonction du type de matrices de chacun d'entre eux. ....164

#### **Chapitre 4 : Phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca et du Sr et fractionnements isotopiques associés sur des minéraux communément rencontrés dans les sols**

Figure 4.1 : Calcium separation experiments on TODGA resin. An artificial solution containing 50 $\mu\text{g}$  of each element have been loaded on the resin. ....182

Figure 4.2 : Amount of Ca measured in  $\mu\text{mol}$  in the 40 mL supernatant recovered after the adsorption experiments and in the 20 mL supernatant recovered after the desorption. Experiments used 100 mg of each mineral and were carried out at pH=4 and at 7 as a function of time (up to 48 h). ....193

Figure 4.3 : Ca isotopic signatures measured in the 40 mL of supernatant recovered after the adsorption experiments (red circles) and in the 20 mL supernatant recovered after the desorption (blue square). Experiments used 100 mg for each mineral. No isotopic values were measured for experiments performed with the Tuftane muscovite at pH=4 due to the absence of elementary Ca adsorption. IS=initial solution, IP=isotopic plateau. ....195

Figure 4.4 : Amount of Ca remaining in the supernatant recovered after adsorption and desorption experiments and isotopic signatures of the supernatant recovered after the adsorption experiments as a function of the fraction of Ca remaining in the supernatant after adsorption experiments. Experiments were performed by using 100 mg of KGa-2 or Swy-2. Data are obtained by considering different concentrations of Mg, Sr and K to test cationic competition fixed by Mg, Sr and K concentrations (A) and ionic strength (B) fixed by NaCl. Note that for both effect, Test (1) considers the highest concentration of competing cations while Test (3) considers the lowest ones (see text for details). IS=initial solution. ....198

Figure 4.5 : Time to reach a chemical stationary state for the Ca adsorption reaction as a function of the cation exchange capacity (CEC) of each mineral. ....201

Figure 4.6 : SEM images of the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) (on the left), and of the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) (on the right). Notice that the delamination is predominant for the lowest size fraction. ....205

Figure 4.7 : Kinetic Rayleigh and thermodynamic equilibrium fractionation law for the supernatant after the Ca adsorption onto the Swy-2 and the Tuftane muscovite at both pH=4 and pH=7. ....206

<u>Figure 4.8</u> : Results of the calculation of the $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{DES}}$ as a function of the fraction of Ca adsorbed onto the mineral, following the Eq. (8). .....	<b>211</b>
<u>Figure 4.9</u> : Quantité de Ca en $\mu\text{mol}$ mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2, la S053 et la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) pour des rapports solide/solution de 25g.L <sup>-1</sup> . .....	<b>218</b>
<u>Figure 4.10</u> : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la KGa-2 (cercle rouge), la S053 (carré bleu) et la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) (triangle vert). Les expérimentations ont été réalisées avec un rapport solide/solution de 25g.L <sup>-1</sup> . SI= solution initiale. ....	<b>219</b>
<u>Figure 4.11</u> : Quantité de Ca en $\mu\text{mol}$ mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2 et la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) pour des concentrations de 125 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en Ca des solutions initiales. Il est à noter que les échelles de l'axe des ordonnées ont été ajustées dans un souci de visibilité des phénomènes d'adsorption potentiels.....	<b>222</b>
<u>Figure 4.12</u> : Quantité de Ca en $\mu\text{mol}$ mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la S053 et la Swy-2 pour des concentrations de 125 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ et 1250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ en Ca des solutions initiales, respectivement. Il est à noter que les échelles de l'axe des ordonnées ont été ajustées dans un souci de visibilité des phénomènes d'adsorption potentiels. ....	<b>223</b>
<u>Figure 4.13</u> : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la KGa-2 à pH=4 et 7, la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) à pH=4, la S053 à pH=4 et 7 et la Swy-2 à pH=4 et 7. Les expérimentations ont été réalisées avec des solutions initiales non limitantes en Ca. ....	<b>224</b>
<u>Figure 4.14</u> : (A) Quantité de Ca en $\mu\text{mol}$ mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), la KGa-2, la S053 et la Swy-2. (B) Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), la KGa-2, la S053 et la Swy-2. Les expérimentations ont été réalisées avec une eau de mer IAPSO comme solution initiale.....	<b>226</b>
<u>Figure 4.15</u> : Quantités de Sr en $\mu\text{mol}$ mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2 et la Swy-2 à pH=4 et 7. ....	<b>229</b>
<u>Figure 4.16</u> : Signatures isotopiques en Sr radiogénique ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption du Sr sur la KGa-2. ....	<b>230</b>
<u>Figure 4.17</u> : Quantité de Ca en $\mu\text{mol}$ mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorptions sur les trois échantillons de fractions argileuses à pH=4 et 7. Un point théorique a été rajouté à l'origine représentant l'absence de CEC si aucun minéral n'est présent. ....	<b>233</b>
<u>Figure 4.18</u> : Proportion de minéraux interstratifiés illite/vermiculite en fonction de la CEC des trois échantillons de fraction argileuse. ....	<b>234</b>
<u>Figure 4.19</u> : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur les trois échantillons de fractions argileuses naturelles. ....	<b>235</b>

Figure 4.20 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorptions et de désorptions sur de la goethite à pH=7 et à pH= 9,5. ....239

Figure 4.21 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption, pour trois concentrations différentes de Si dans la solution initiale, sur de la goethite et de la gibbsite à pH=9,5. ....241

Figure 4.22 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur de la ferrihydrite à pH= 9,5. ....243

Figure 4.23 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption et dans les 20mL de surnageants récupérés après les expériences de désorption sur le  $\delta\text{-MnO}_2$  à pH=7. ....244

Figure 4.24 : Signatures isotopiques mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur le  $\delta\text{-MnO}_2$  à pH=7. ....245

## **Chapitre 5 : Stockage du Ca et du Sr et fractionnements isotopiques associés au cours de processus de précipitation de carbonates secondaires**

Figure 5.1 : (A) Localisation des séquences loess-paléosols de Nussloch et (B) Position des différents profils, passés et actuels, sur la carrière HeidelbergCement AG (Gocke et al., 2014b). ....256

Figure 5.2 : Concentrations en Ca, Sr et rapports Sr/Ca des échantillons de sols, paléosols, rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail. ....262

Figure 5.3 : Signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des échantillons de sols, paléosols, rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail. ....264

Figure 5.4 : Signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des échantillons de rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail. ....269

Figure 5.5 : (A) Signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  en fonction du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et (B) signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  en fonction du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour toutes les phases lessivées des échantillons mesurés dans ce travail. ....273

Figure 5.6 : Schéma conceptuel de formations des rhizolithes étudiées au cours de ce travail permettant d'expliquer les signatures isotopiques mesurées pour chacun des échantillons. ....275



---

*Introduction*

*Générale*

---



Les sols sont le résultat de l'altération d'un substratum rocheux par des processus physiques, chimiques et biologiques générant un gradient d'altération depuis la profondeur (moins altéré) vers la surface (plus altéré) (Figure 1). Ils sont un support indispensable à la vie terrestre et ont, plus largement, un lien étroit avec les différentes sphères conceptuelles de notre environnement (biosphère, lithosphère, hydrosphère, atmosphère) en faisant partie intégrante de la « zone critique ». Cette dernière est caractérisée spatialement comme étant la zone s'étendant du sommet de la végétation jusqu'au point le plus bas des eaux de nappes souterraines et représente un espace d'interactions fortes entre organismes vivants, eau et minéraux permettant la subsistance des écosystèmes terrestres (Brantley et al., 2007).

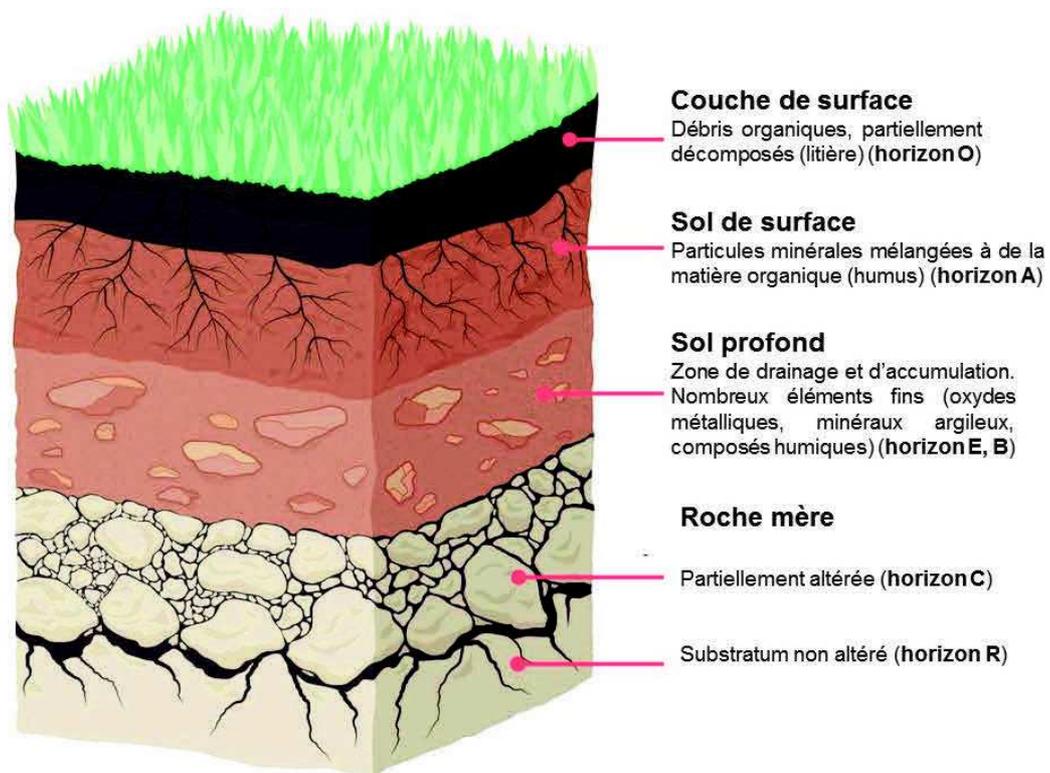


Figure 1 : Schéma d'un profil de sol classique. Modifiée d'après Allaby, 2015.

L'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) décrétait l'année 2015 comme étant l'« Année internationale des sols ». Cette décision fit suite à un constat de détérioration des sols à l'échelle planétaire où près de 33% en surface sont dégradés de manière modérée à grave (données FAO). Ces dégradations sont fortement liées aux activités anthropiques (e.g. utilisation de pesticides, appauvrissement en nutriments par surexploitation...) mais peuvent également être le résultat de processus naturels sur des échelles de temps

importantes. L'état des sols et plus particulièrement leurs réserves nutritives va donc poser des questions à fort enjeux économique, sociétaux mais également écologiques. Car, au-delà des problématiques de nutrition humaines pour les sols dits « arables », les couverts forestiers vont également être impactés par la qualité des sols et par leur capacité à produire de la biomasse végétale.

Les forêts couvrent 30% de la surface des terres émergées (4 milliards de km<sup>2</sup> ; données FAO) et jouent un rôle de puits de CO<sub>2</sub> extrêmement important au sein du cycle du carbone (par production de bois composé à ~50% de carbone et tant que ce dernier n'est pas utilisé comme bois de chauffe ; Pettersen, 1984), contribuant à la régulation du climat à l'échelle mondiale. La bonne santé de ce couvert forestier est dépendante de la fertilité des sols qui peut être définie à deux échelles temporelles : (1) une fertilité de court terme liée au stock de nutriment disponible immédiatement et (2) une fertilité à long terme dépendante de la capacité de recyclage du stock de nutriments. Il apparaît que les activités anthropiques ont un impact très important sur ces réserves de nutriments et notamment dans le cas d'acidification des eaux de pluies (par rejet dans l'atmosphère de polluants atmosphériques tels que le NO<sub>2</sub> ou le SO<sub>2</sub>) qui vont avoir pour conséquence d'appauvrir les sols en nutriments en favorisant leur lessivage hors du système sol-plante (Huntington et al., 2000 ; Bailey et al., 2005, Duchesne et Houle, 2006). L'industrie du bois est également responsable d'une partie de l'appauvrissement des sols forestiers en nutriments par le prélèvement de biomasse (e.g. troncs, branches, feuilles) ne permettant plus le recyclage in situ de la matière organique riche en nutriments. Ces pertes sont très difficilement compensables par les apports atmosphériques (e.g. poussières) ou par l'altération de la roche mère, menant inexorablement aux dépérissements, à long terme, des forêts concernées.

Parmi ces nutriments, le Ca est un élément essentiel à la croissance végétale et il a été montré que sa quantité disponible dans les sols est corrélée à un bon développement des forêts (Graveland et al., 1994 ; Driscoll et al., 2001, Hamburg et al., 2003). Il est majoritairement libéré par l'altération de minéraux primaires, riche en Ca, provenant de la roche mère, expliquant ainsi que dans le cas de substratum acide, ne possédant que peu de minéraux calciques altérables, les quantités de Ca soient faibles dans les sols et ne permettent pas la mise en place de couverts forestiers pérennes (Fichter et al., 1998 ; Dijkstra, 2003). Ainsi, la gestion durable des

écosystèmes naturels est étroitement liée à la connaissance des cycles biogéochimiques des nutriments, et notamment du Ca.

Son cycle bio-géochimique à l'échelle globale est fortement relié à celui du C par les processus d'altération continentale des roches carbonatées et/ou silicatées. Une partie du Ca, libérée par cette mise en solution des roches mères, va être utilisée par la végétation ou va rester stockée dans les sols. Une autre partie sera exportée par les rivières vers les océans où, après un temps de résidence estimé à 1 million d'années, elle quittera le système océanique, sous la forme de précipitation carbonatée, biotique ou abiotique. L'océan est à l'équilibre isotopique ( $1,89 \pm 0,02\text{‰}$  ; Tipper et al., 2016), ce qui implique que ses sources et ses puits se compensent en termes de signatures isotopiques, pondérées par leurs flux respectifs.

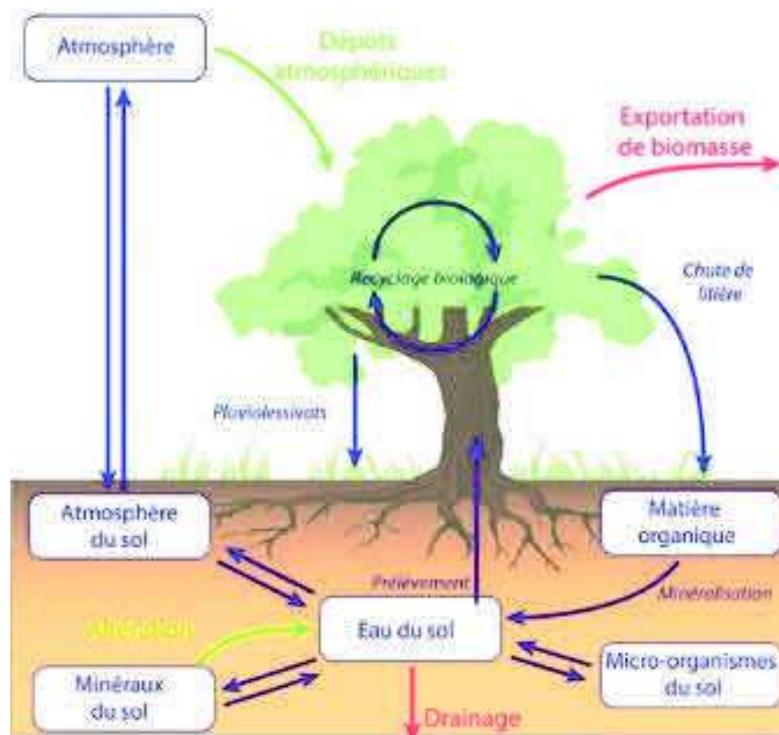


Figure 2 : Cycle des nutriments au sein des sols. Les flèches vertes représentent les sources, les flèches rouges les puits et les flèches bleues les flux existants entre les différents compartiments (Source INRA).

Les principales sources de Ca de l'océan sont les rivières, et il s'avère que leurs compositions isotopiques moyennes, permettant à l'océan d'être à l'équilibre isotopique, ne sont explicables ni par les effets de la végétation ni par les effets de l'altération continentale. Ce constat implique que d'autres processus continentaux se

produisent entre la mise en solution du Ca par dissolution et son arrivée aux océans par les rivières. De récentes études ont proposé que les composés minéraux ou organiques des sols, qui sont des réservoirs importants de Ca dans les sols, pourraient influencer significativement la signature isotopique du Ca arrivant aux océans.

De nombreux réservoirs de nutriments existent au sein des sols (Figure 2), et il a été mis en lumière que le Ca est fortement représenté dans les interactions existant entre les minéraux du sol et les eaux du sol. En effet, les phases minérales des sols (e.g ; minéraux primaires, minéraux argileux, oxy-hydroxydes...) jouent un rôle important dans le stockage/libération de nutriments de par leur capacité de rétention des cations, liée à des phénomènes d'adsorption/désorption (Barber et al., 1995). Des travaux antérieurs ont mis en évidence le potentiel des isotopes du Ca dans l'identification des processus secondaires (e.g. précipitations, recyclage par la végétation...) se produisant dans les sols (Schmitt et al., 2016 et références associées, Tipper et al., 2016 et références associées). En revanche, l'étude des mécanismes de fractionnements isotopiques (amplitude, nature) associés aux phénomènes d'adsorption/désorption du Ca sur différents minéraux du sol reste mal comprise. Au-delà de ces échanges cationiques ou moléculaires, la précipitation de carbonates secondaires est également un contributeur très important au processus de stockage/libération des nutriments au sein des sols. Ces précipitations secondaires peuvent prendre de nombreuses formes allant des échelles millimétrique à plurimétrique et ont lieu dans différents contextes biotiques ou abiotiques (Zamanian et al., 2016). Les mécanismes de fractionnements isotopiques du Ca au cours de ces différents processus présentent des variations importantes et, malgré de nombreuses études publiées les quinze dernières années, restent à l'heure actuelle seulement partiellement compris (e.g. Ockert et al., 2013 ; Schmitt et al., 2016 et références associées). C'est pourquoi il est aujourd'hui fondamental de comprendre les processus de stockage/libération du Ca dans les sols afin d'améliorer notre compréhension du cycle biogéochimiques du Ca à l'interface eau-sol-plantes.

N'employer qu'un seul système isotopique (Ca) est limitant étant donné que l'ion Ca est souvent associé à d'autres ions dans les sols, tels que le Sr qui est considéré comme son analogue et qui va être un compétiteur à l'adsorption et un excellent traceur de source (Sr radiogénique,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ; e.g. Clow et al., 1997 ; Drouet et al., 2005). De plus, de récentes études ont montré le potentiel des isotopes stables du Sr dans la compréhension des processus d'altération chimique et de pédogénèse

(e.g. Halicz et al., 2008 ; Shalev et al., 2013 ; Liu et al., 2017) . Par conséquent, la combinaison de ces deux systèmes isotopiques (Ca et Sr) fournira une identification plus précise des mécanismes et processus déterminant le devenir et la (bio-) disponibilité du Ca dans les sols.

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est d'appréhender expérimentalement les processus de stockage du Ca et du Sr au sein des sols. Pour atteindre cet objectif, une première étape a consisté à développer la mesure isotopique des isotopes stables du Sr et à mesurer, en parallèle du développement, les isotopes stables du Ca dont la méthode était déjà en place au laboratoire pour des échantillons à matrices simples. Des expériences d'adsorption/désorption du Ca ont été réalisées sur des substrats « modèles » et communs des sols (minéraux argileux commerciaux ou naturels, oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn) afin d'identifier et de quantifier les mécanismes à l'origine d'un fractionnement isotopique lors de ces phénomènes. Le stockage du Ca et du Sr, dans des carbonates secondaires, et les fractionnements isotopiques associés ont quant à eux été appréhendés sur des échantillons de racines fossiles encroûtées de carbonates (i.e. rhizolithes).

Ce travail de thèse s'articule autour de cinq chapitres qui vont permettre de répondre aux différentes facettes du stockage du Ca et du Sr dans les sols qui ont été abordées. Il est également à noter qu'un important travail de développement analytique a été réalisé au cours de cette thèse de doctorat et que plusieurs chapitres lui sont consacrés.

Le **chapitre 1** présente un état de l'art des connaissances actuelles sur la méthode isotopique, sur les cycles biogéochimiques du Ca et du Sr à différentes échelles ainsi qu'un rappel des différentes caractéristiques cristallographiques, physiques et chimiques des minéraux utilisés au cours de ce travail de thèse (phyllosilicates, oxyhydroxydes, carbonates).

Les différents matériaux, consommables et méthodes analytiques sont présentés dans le **chapitre 2**. Cette partie va permettre de présenter l'origine des nombreux matériaux utilisés et les méthodes de préparations et caractérisations associées. Elle présente également les bases de la mise en solution acide oxydante d'échantillons en béchers Savillex™ ainsi que celles de la séparation et purification chimique par chromatographie sur résine échangeuses d'ions. Cette partie porte également sur les méthodologies, déjà maîtrisées au laboratoire, des mesures élémentaires et isotopiques sur différents spectromètres utilisés au cours de ce travail de thèse.

Le **chapitre 3**, a concerné le développement analytique de méthodes permettant d'améliorer le protocole de chimie séparatrice du Ca sur une nouvelle résine échangeuse d'ion, d'améliorer le protocole de chimie séparatrice du Sr et de mesurer efficacement les isotopes du Sr stable, qui est, tout comme pour le Ca, une méthode maîtrisée seulement par quelques laboratoires à travers le monde.

Le **chapitre 4** se consacre à l'appréhension expérimentale des processus d'adsorption/désorption du Ca sur des substrats « modèles » et communs des sols (minéraux primaires phyllosilicatés, minéraux argileux, oxy-hydroxydes) afin d'identifier et de quantifier les mécanismes à l'origine d'un fractionnement isotopique lors de ces phénomènes. L'originalité principale de cette partie a résidé dans l'analyse en laboratoire des processus précédemment cités, en conditions abiotiques, dans des systèmes de « batch eau-minéral » et en contrôlant très précisément les conditions physico-chimiques.

Enfin, le **chapitre 5** présente la dernière problématique de cette thèse qui vise à améliorer les connaissances des mécanismes de fractionnements isotopiques du Ca et du Sr au cours de processus de précipitations de carbonates secondaires (types rhizolithes) au sein des sols.

---

# *Chapitre 1*

## *Etat de l'art*

---



## 1.1. Rappels isotopiques

### 1.1.1. Introduction à l'isotopie stable

Les isotopes sont des nucléides possédant le même nombre de protons ( $p^+$ ) et d'électrons ( $e^-$ ) (permettant la neutralité) mais un nombre de neutrons ( $n$ ) différents. Cette différence prend sa source lors de la nucléosynthèse au cours de laquelle tous les noyaux atomiques et, par conséquent, tous les isotopes naturels sont formés. Ces derniers se divisent en deux catégories; ceux qui possèdent un noyau instable et qui vont avoir une tendance à la décomposition au cours du temps (isotopes dit radioactifs) et ceux qui possèdent un noyau qui reste stable au cours du temps (isotopes dit stables). Tous les isotopes recensés (plus de 3000 isotopes naturels et synthétiques (seulement 254 stables) ; Thoennesen, 2013) peuvent être représentés sous forme graphique dans la charte des nucléides (Figure 1.1).

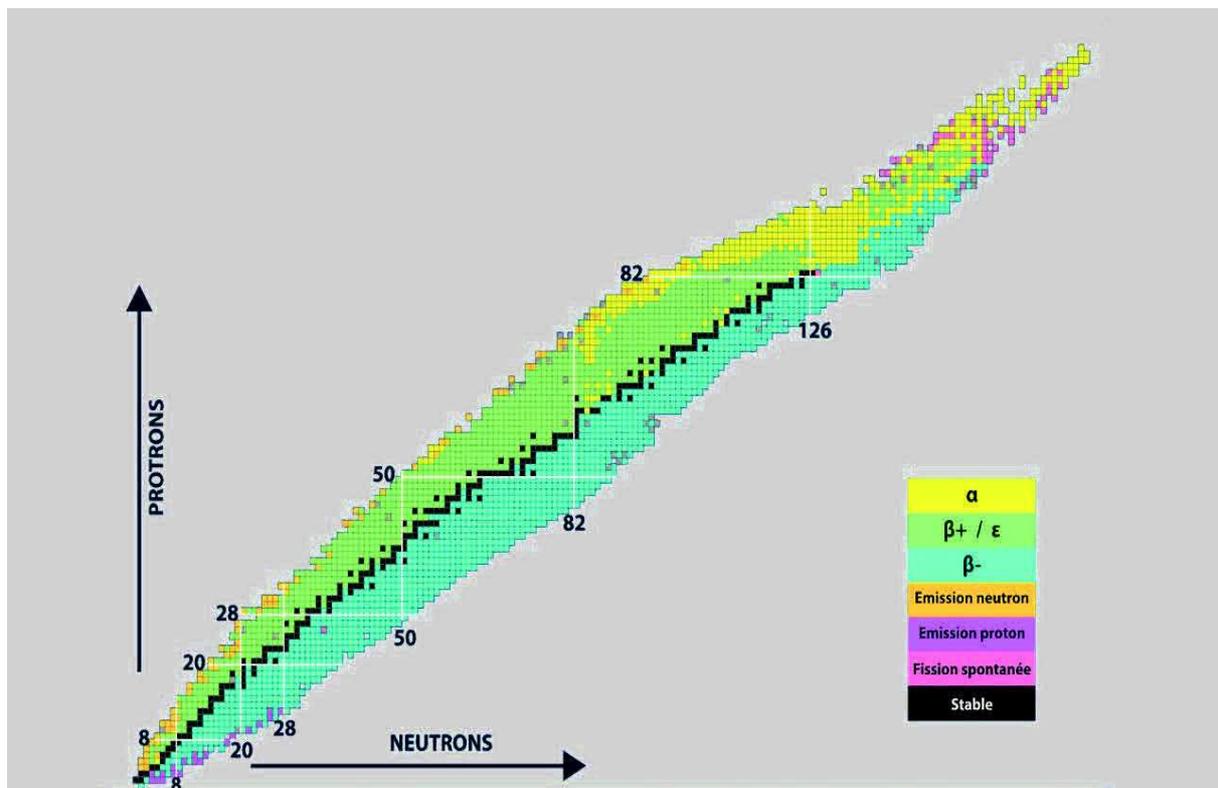


Figure 1.1 : Charte des nucléides. Chaque ligne représente un élément du tableau périodique de Mendeleïev. La vallée de stabilité isotopique est indiquée en noir. (Source : <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>)

Malgré leurs ressemblances liées à leur nombre de protons et d'électrons similaire, les isotopes d'un même élément possèdent des différences de masses liées à un nombre de neutrons variable. Ceci permet d'expliquer que les différents isotopes d'un même élément vont présenter des caractéristiques physico-chimiques très proches mais que leurs propriétés cinétiques et thermodynamiques vont être suffisamment différentes pour engendrer une modification des rapports d'abondance naturelle isotopique (proportion de chaque isotope par rapports aux autres) au cours de différents processus. Cette répartition sélective des isotopes d'un même élément va permettre, pour tous les éléments possédant deux isotopes ou plus, de mesurer un rapport isotopique quantifiant le fractionnement isotopique. Dans le cas de l'étude d'un couple isotopique, il est d'un usage commun en isotopie de nommer « isotope léger » et « isotope lourd » l'isotope d'un même élément possédant le moins et le plus de neutrons respectivement.

Le développement de la géochimie des isotopes stables a vu ses débuts dans les années 1960 dans un contexte de volonté de compréhension paléo-climatique (e.g. Dansgaard, 1964). A cette époque, seuls les isotopes du carbone, oxygène, soufre et azote ont été étudiés et sont actuellement retrouvés dans la bibliographie sous la dénomination communément admise « d'isotopes stables traditionnels ». Les avancées technologiques des cinquante dernières années, et notamment depuis le début des années 2000 avec l'avènement des spectromètres de masse à multi-collection et à plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) et des dernières générations de spectromètres, à thermo-ionisation (TIMS), ont permis d'améliorer considérablement la qualité et la précision des mesures ouvrant de nouveaux horizons à la géochimie des isotopes stables. En effet, la charte des nucléides (Figure 1.1) montre que le nombre d'éléments possédant au moins deux isotopes stables est très important. Ainsi, de nombreux éléments (Ca, Sr, Mg, Fe, B, Cu, Zn, Si...) possédant au moins deux isotopes stables sont actuellement étudiés et sont même devenus incontournables dans de nombreux domaines associés à la géologie au sens large (Beard et al., 2004 ; Teng et al., 2017 et références associées). Ces isotopes sont souvent reconnus sous la dénomination d'« isotopes stables non traditionnels ». Ce travail de thèse de doctorat va s'inscrire dans cette continuité de développement analytique et d'application au milieu naturel en se concentrant sur l'étude des isotopes stables « non traditionnels » de deux métaux alcalino-terreux, à savoir le calcium et le strontium.

### 1.1.2. Conventions et notations

Avant d'approfondir la notion de fractionnement isotopique et d'en aborder les différents aspects (voir partie 1.1.3.), il est important de rappeler que la lecture et la compréhension de l'information géochimique par le plus grand nombre de personnes passe par des conventions de notations.

Comme expliqué précédemment, la répartition sélective des isotopes en fonction de leur masse (fractionnement isotopique dépendant de la masse) va engendrer l'existence d'un rapport isotopique quantifiable entre l'isotope lourd et l'isotope léger d'un même élément. Ce rapport d'abondance de deux isotopes s'écrira sous la forme :

$$R = \frac{a_X}{b_X} \quad (1.1)$$

Où  ${}^aX$  et  ${}^bX$  représentent le nombre d'atomes des isotopes a (lourd) et b (léger) de l'élément X respectivement dans l'échantillon étudié.

McKinney et al. (1950) ont introduit la notion de **delta «  $\delta$  »** qui, dans le cas des isotopes stables, permet de normaliser le rapport d'abondance des deux isotopes d'un échantillon à celui d'un matériel de référence (standard) permettant d'exprimer l'écart relatif entre échantillon et standard. Les variations isotopiques étant faibles, cette normalisation est multipliée par mille et peut donc s'écrire :

$$\delta {}^aX = \left( \frac{\frac{a_X}{b_X}_{\text{échantillon}}}{\frac{a_X}{b_X}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.2)$$

Les valeurs sont exprimées en pour mille (‰) par rapport au standard choisi. Un  $\delta > 0$  est synonyme d'une abondance plus importante en isotope lourd ou une abondance plus faible en isotope léger dans l'échantillon tandis qu'un  $\delta < 0$  est synonyme d'une abondance plus importante en isotope léger ou une abondance plus faible en isotope lourd dans l'échantillon par rapport au standard.

Un fractionnement isotopique peut être observé entre deux phases reliées par un processus naturel (e.g. précipitation à partir d'un fluide). Ce facteur de fractionnement isotopique **alpha « α »** est défini comme le rapport de deux isotopes d'un élément dans une phase divisé par le même rapport isotopique dans une autre phase. Il s'écrit sous la forme :

$$\alpha_{(phase\ 1-phase\ 2)} = \frac{\frac{aX}{bX}_{phase\ 1}}{\frac{aX}{bX}_{phase\ 2}} \quad (1.3)$$

Ce facteur de fractionnement isotopique peut également être relié aux valeurs  $\delta$  (en ‰) par l'équation :

$$\alpha_{(phase\ 1-phase\ 2)} = \frac{\delta^{aX}_{phase\ 1} + 1000}{\delta^{aX}_{phase\ 2} + 1000} \quad (1.4)$$

Le coefficient de fractionnement «  $\alpha$  » est une valeur donnée sans unité.

La dernière notation couramment utilisée en géochimie des isotopes stables est la notion de **delta majuscule « Δ »** qui est également exprimée en ‰. Le «  $\Delta$  » exprime l'écart existant entre deux valeurs  $\delta$  mesurées dans deux matériaux différents et s'écrit sous la forme :

$$\Delta_{(phase\ 1-phase\ 2)} = \delta^{aX}_{phase\ 1} - \delta^{aX}_{phase\ 2} \quad (1.5)$$

$$\Delta_{(phase\ 1-phase\ 2)} \approx 1000 \times \ln \alpha_{(phase\ 1-phase\ 2)} \approx 1000 \times (\alpha_{(phase\ 1-phase\ 2)} - 1) \quad (1.6)$$

### 1.1.3. Les différentes facettes du fractionnement isotopique

L'amplitude du fractionnement isotopique est inversement corrélée à la masse atomique de l'élément et est dépendante de la différence de masse existante entre les deux isotopes considérés. Plus l'élément sera léger et plus la différence de masse entre les deux isotopes sera importante, plus le fractionnement isotopique sera marqué. Pour exemple, le fractionnement isotopique existant entre les isotopes du calcium ( $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  ; 9,1% d'écart de masse relatif) sera de fait plus important que le

fractionnement isotopique existant entre les isotopes du strontium ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ; 2.28% d'écart de masse relatif). Le fractionnement isotopique dépendant de la masse va être induit par des processus d'origine thermodynamique ou cinétique. Dans les deux cas, ces processus vont entraîner une répartition préférentielle des isotopes au cours de processus physiques ou chimiques.

Les processus thermodynamiques (**fractionnement isotopique à l'équilibre**) vont impliquer des réactions d'échange isotopique entre deux substances, ou plus, qui sont toutes à l'équilibre chimique (Urey, 1947; Schauble, 2004). L'augmentation ou la diminution en abondance d'un isotope, dans l'une ou l'autre phase, va être dépendante des propriétés mécaniques des phases en réactions ainsi que des propriétés intrinsèques des éléments. En effet, à l'équilibre, les isotopes lourds vont avoir tendance à se concentrer dans les phases où ils vont former les liaisons chimiques les plus « stables ». La formation de liaisons chimiques « fortes » peut, par exemple, être dépendante de : la température, l'état d'oxydation plus ou moins élevé de l'élément considéré, la tendance des éléments à former des liaisons avec les autres éléments proches de sa position dans le tableau périodique, du faible nombre de coordination de l'élément considéré... (Schauble, 2004). Ces réactions d'échange isotopique à l'équilibre peuvent être traduites en équation sous la forme :



La constante d'échange K de la réaction pourra donc s'écrire :

$$K = \frac{\left(\frac{C1_b}{C1_a}\right)}{\left(\frac{C2_b}{C2_a}\right)} \quad (1.8)$$

Où C1 et C2 représentent deux composés différents et a et b les isotopes lourds et légers, respectivement, d'un élément donné.

Les processus cinétiques (**fractionnement isotopique cinétique**) vont impliquer des mécanismes unidirectionnels et incomplets, n'atteignant jamais l'équilibre et où les produits de la réaction seront isolés des réactifs. Ce fractionnement est induit par la différence de masse existante entre les différents isotopes d'un même élément, générant une différence de vitesse de réaction. De fait, les isotopes légers

vont réagir plus rapidement que les isotopes lourds et vont donc s'accumuler dans les produits de la réaction laissant les réactifs enrichis en isotopes lourds. Ce type de fractionnement se retrouve lors de processus impliquant des réactions biologiques (e.g. formation de coquilles chez certains bivalves) ou physiques (e.g. évaporation/condensation d'eau de mer). Ces réactions cinétiques peuvent être traduites sous la forme d'équation cinétique de 1<sup>er</sup> ordre :



Une constante de réaction cinétique  $k$  est associée à chacune de ces réactions.

#### 1.1.4. Les isotopes du calcium et du strontium

##### 1.1.4.a. Isotopes stables du calcium

Le **calcium** possède 24 isotopes connus allant de la masse 34 à la masse 57. Six de ses isotopes sont naturels et considérés comme stables au cours du temps (Tableau 1.1). Le <sup>40</sup>Ca et le <sup>46</sup>Ca sont les isotopes, le plus et le moins abondant, respectivement.

Tableau 1.1 : Abondances et masses atomiques des six isotopes stables du Ca (Coplen et al., 2002 ; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèse représentent les erreurs (SD) de mesures associées aux valeurs d'abondance et réfèrent aux derniers chiffres de la valeur indiquée.

Isotopes	<sup>40</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>46</sup> Ca	<sup>48</sup> Ca
<b>Abondance (%)</b>	96,941(156)	0,647(23)	0,135(10)	2,086(110)	0,004(3)	0,187(21)
<b>Masse atomique (u)</b>	39,9625912 (3)	41,9586183 (4)	42,9587668 (5)	43,9554811 (9)	45,9536927 (25)	47,95253 (4)

Une partie du <sup>40</sup>Ca peut provenir de la désintégration radioactive β<sup>-</sup> du <sup>40</sup>K pouvant entraîner un excès très marqué du <sup>40</sup>Ca par rapport à la quantité présente liée uniquement au fractionnement de masse (Marshall et DePaolo, 1982). Afin que cet effet soit quantifiable, l'échantillon doit présenter un rapport K/Ca très élevé ou être

très âgé afin que suffisamment de  $^{40}\text{K}$  se soit désintégré en  $^{40}\text{Ca}$  (constante de désintégration  $\lambda = 4,962 \cdot 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ ; Steiger et Jäger, 1977) (Nägler et Villa, 2000). Le  $^{48}\text{Ca}$  est, pour sa part, radioactif et se désintègre en  $^{48}\text{Ti}$  par double désintégration  $\beta^-$ , mais il est considéré comme stable dû à sa constante de désintégration très élevée ( $\lambda = 1.611 \cdot 10^{-20} \text{ a}^{-1}$ ; Balysh et al., 1996). Ces cas particuliers ne seront pas abordés au cours de ce travail.

Le fractionnement isotopique du calcium peut s'exprimer sous deux formes différentes à savoir le  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et le  $\delta^{44/42}\text{Ca}$ . La forme choisie sera dépendante du type de machine sur laquelle les mesures seront réalisées. En effet, les analyses sur des spectromètres de masse à source plasma ne permettront pas de mesurer le  $^{40}\text{Ca}$  du fait de la forte interférence créée par le  $^{40}\text{Ar}$  constituant le plasma. Afin d'éviter toutes ambiguïtés, les notations des deltas en Ca nécessitent donc la présence du numérateur mais également du dénominateur (Hippler et al., 2003 ; Eisenhauer et al., 2004). Dans le cadre de cette étude, le fractionnement isotopique sera défini sous la forme :

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left( \frac{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.10)$$

Tous les rapports isotopiques seront exprimés en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  (‰) par rapport au SRM915a (standard certifié NIST). D'autres standard sont communément admis dans la littérature, comme l'eau de mer (1,89‰ par rapport au SRM915a ; Schmitt et al., 2001) ou le SRM915b (0,72‰ par rapport au SRM915a ; Heuser et Eisenhauer, 2008). Les transformations d'un standard à l'autre s'écriront sous la forme (dans le cas de l'eau de mer) :

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{SRM915a}} = \delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{SW}} + 1,89 \quad (1.11)$$

#### 1.1.4.b. Isotopes stables et radiogéniques du strontium

Le **strontium** possède 35 isotopes connus allant de la masse 73 à 107. Quatre de ses isotopes sont naturels et considérés comme stables au cours du temps (Table

1.2). Les isotopes  $^{88}\text{Sr}$  et  $^{84}\text{Sr}$  sont les isotopes les plus abondants et les moins abondants, respectivement.

Tableau 1.2 : *Abondances et masses atomiques des quatre isotopes stables du Sr (DeLaeter et al., 2003; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèse représentent les erreurs de mesures (SD) associées aux valeurs d'abondance et réfèrent aux derniers chiffres de la valeur indiquée.*

Isotopes	$^{84}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$
Abondance (%)	0,56(2)	9,86(20)	7,00(20)	82,58(35)
Masse atomique (u)	83.913 426(4)	85.909 2647(25)	86.908 8816(25)	87.905 6167(25)

L'isotope  $^{87}\text{Sr}$  est naturellement stable mais est également radiogénique et provient de la désintégration radioactive  $\beta^-$  du  $^{87}\text{Rb}$  ( $\lambda = 1,420 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ ; Faure, 1986). Cet effet sera d'autant plus important dans le cas de matériaux possédant des rapports Rb/Sr très élevés ainsi qu'un âge important.

Le fractionnement isotopique du strontium va s'exprimer sous deux formes différentes n'impliquant pas les mêmes isotopes et ne donnant pas accès aux mêmes informations. La première forme va être la quantification du strontium radiogénique grâce au rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  qui va se traduire sous la forme :

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = \frac{^{87}\text{Sr}_{\text{échantillon}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{échantillon}}} \quad (1.12)$$

Ce rapport est donné sans unité et est, la plupart du temps, normalisé relativement à la valeur du  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des abondances naturelles du Sr. La deuxième forme va être la quantification du fractionnement isotopique du strontium stable exprimée grâce au  $\delta^{88}\text{Sr}$  qui s'écrira sous la forme :

$$\delta^{88}\text{Sr} = \left( \frac{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1.13)$$

Tous les rapports isotopiques stables du Sr seront exprimés en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰) par rapport au SRM987 (standard certifié NIST). Les rapports isotopiques radiogéniques du Sr peuvent être exprimés en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ou  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$  qui sont respectivement normalisés relativement au rapport  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des abondances naturelles des isotopes du Sr et au rapport  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de l'échantillon considéré (Ma et al., 2013). Dans ce travail, seul le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sera considéré.

## **1.2. Potentiel du Ca et du Sr en tant que traceurs de sources et de processus secondaires dans les sols**

### **1.2.1. Cycle biogéochimique du Ca**

#### *1.2.1.a. Introduction*

Le Ca est un élément majeur de la famille des alcalino-terreux et du fait de sa configuration électronique et de sa forte énergie d'ionisation, il est souvent retrouvé sous une forme cationique divalente ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (Huheey et al., 2006). Son potentiel ionique étant faible, le  $\text{Ca}^{2+}$  se retrouve sous forme dissoute en solution aqueuse expliquant ainsi sa forte concentration dans les eaux de surface continentales ( $\sim 13.4\text{mg.L}^{-1}$ ; Berner et Berner, 1996) ainsi que dans l'eau de mer ( $422\text{mg.L}^{-1}$ ; Amini et al., 2008). C'est également un des cations les plus abondants de la croûte continentale (4,6% de la masse; Rudnick et Gao, 2003) ce qui est explicable par son comportement lithophile (affinité pour les phases silicatées) et par sa prépondérance dans les roches carbonatées ( $\text{CaCO}_3$ ).

Au cours de cette dernière décennie, plusieurs études se sont intéressées à l'implication du Ca dans de nombreux processus bio-géochimiques secondaires au sein de la zone critique (e.g. prélèvement et restitution par la végétation, dissolution et précipitation de minéraux secondaires, activités microbiennes). Il en ressort que le Ca est un macronutriment essentiel à la croissance végétale et que son accumulation au sein de la biomasse végétale n'est pas négligeable (0,5% de la masse sèche de la biomasse actuelle; Taiz et Zeiger, 2010). De plus, de nombreux réservoirs de Ca ont pu être mis en avant au sein des sols (Ca lié à la matière organique, Ca présent dans les minéraux primaires et secondaires, Ca dans les solutions de sols...) complexifiant

ainsi notre compréhension du cycle bio-géochimique continental du Ca. Etant fractionné au cours de différents processus primaires (formation de minéraux primaires ; Schiller et al., 2016) ou secondaires, le Ca apparaît comme un bon traceur de mécanismes. Malgré cela, l'amplitude des variations globales en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  reste faible (Figure 1.2) et nécessite donc une excellente reproductibilité analytique afin de mesurer des variations significatives.

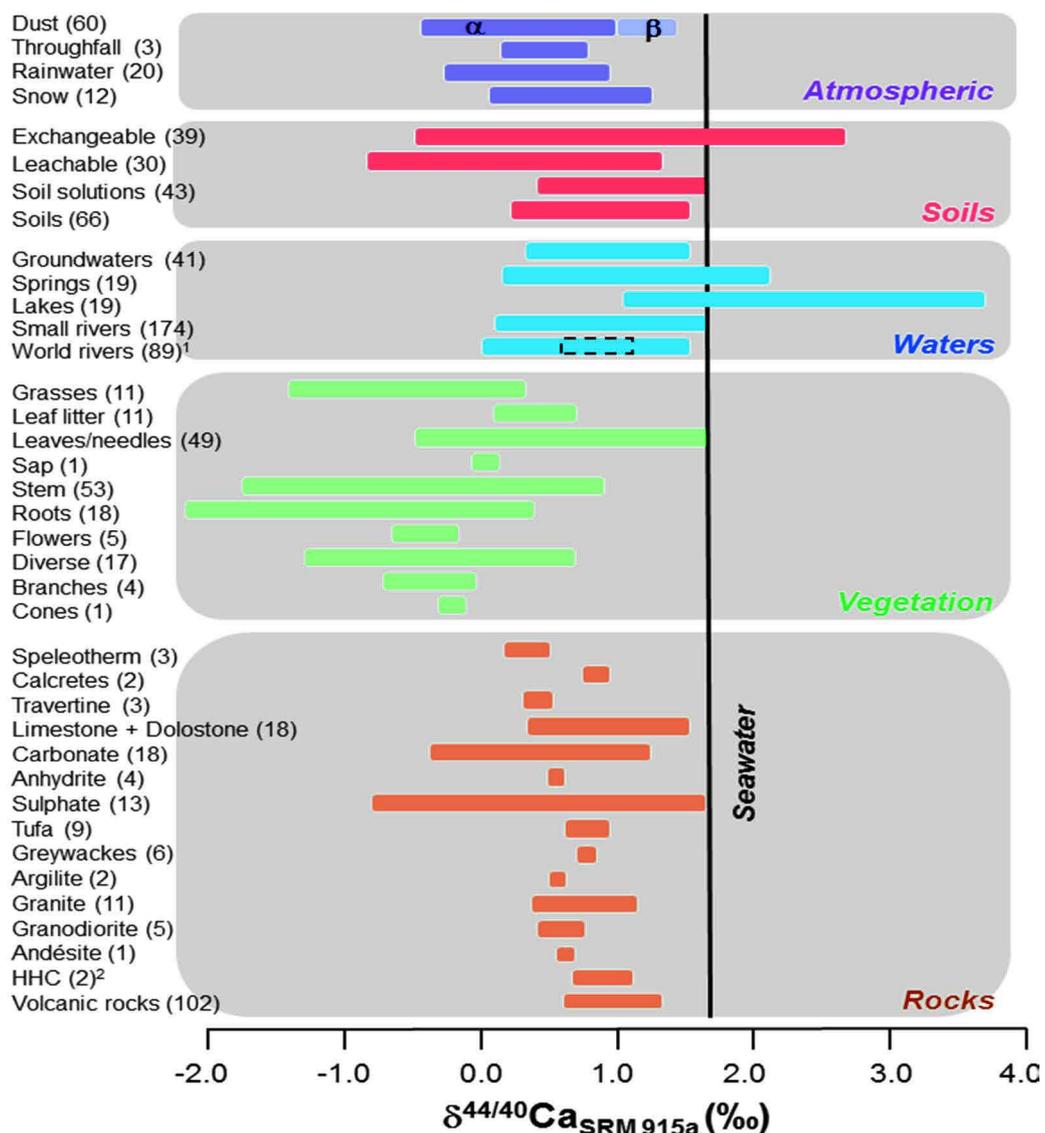


Figure 1.2: Variations naturelles du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  mesurées dans les principaux réservoirs terrestres et marins (Schmitt, 2016).

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés particulièrement aux phénomènes de rétentions du Ca sur différents minéraux phyllosilicatés communs des sols ainsi que la rétention du Ca lors de précipitation secondaire de  $\text{CaCO}_3$ . C'est

pourquoi il apparaît important de synthétiser, de manière non exhaustive, les connaissances acquises sur le cycle bio-géochimique du Ca à différentes échelles afin d'appréhender la dynamique complexe de cet élément ubiquiste. Cette synthèse va permettre d'identifier les lacunes de compréhension associées à différents mécanismes impliquant le Ca au sein des systèmes océaniques et continentaux avec un intérêt particulier pour le système eau-sol-plante.

#### *1.2.1.b. Cycle du Ca à grande échelle*

##### *1.2.1.b.i. L'océan*

Le cycle bio-géochimique du Ca océanique a été largement étudié ces dernières années de par son lien très étroit avec le cycle du carbone. En effet, le Ca et le C partagent des puits dans leur cycle respectif, dont la sédimentation carbonatée océanique. Cette dernière est le puits de Ca et C le plus important sur Terre et va donc jouer un rôle essentiel dans la concentration du CO<sub>2</sub> atmosphérique, qui est un paramètre majeur dans la compréhension de l'évolution du climat (Ridgwell et Zeebe, 2005). La composition isotopique en Ca de l'océan actuel ( $1,89 \pm 0,02\text{‰}$  par rapport au SRM915a) ainsi que sa concentration sont globalement homogènes, indépendantes de la profondeur et des coordonnées géographiques (Hippler et al., 2003 ; Fantle et Tipper, 2014). Cette homogénéité est explicable par le temps de résidence relativement long du calcium dans les océans ( $\sim 0,5\text{-}1$  Ma) par rapport à leur temps de mélange ( $\sim 1500$  ans) (Blättler et al., 2011).

Le cycle du Ca océanique est contrôlé par un bilan de masse entre flux entrants et flux sortants pondérés par leurs compositions isotopiques. Les apports de Ca à l'océan sont représentés par deux sources principales :

- 1) le **Ca dissout des rivières** (altération continentale et dégradation de matière organique) ( $0,85 \pm 0,03\text{‰}$  à  $1,08 \pm 0,14\text{‰}$  en moyenne; Zhu et Macdougall, 1998 ; Schmitt et al., 2003 ; Tipper et al., 2006b, 2008a, 2010a, 2016 ; Holmdem et Bélanger, 2010 ; Fantle et Tipper, 2014 ; Jacobson et al., 2015).
- 2) les **fluides hydrothermaux** produits au niveau des dorsales médio-océaniques (minoritaire par rapport aux flux de rivières) ( $1,44 \pm 0,14\text{‰}$  en

moyenne) (Zhu et Macdougall, 1998 ; Schmitt et al., 2003 ; Amini et al., 2008).

Le puits principal du Ca océanique est la **sédimentation carbonatée** ( $0,76 \pm 0,03\%$  en moyenne; Gussone et al., 2016 et références associées) permettant un enrichissement de l'eau de mer en  $^{44}\text{Ca}$  par rapport au  $^{40}\text{Ca}$  lorsque l'équilibre entre flux entrants et flux sortants est réalisé (Payne et al., 2010).

#### 1.2.1.b.ii. Les continents

Malgré l'intérêt porté ces dernières années à la compréhension des mécanismes de stockage des nutriments, associés à un fractionnement isotopique du calcium, à l'interface eau-sol-plante (Schmitt et al., 2003 ; Cenki-Tok et al., 2008 ; Bagard et al., 2013 ; Fantle et Tipper., 2014, Schmitt et al., 2017, 2018), de nombreuses informations manquent encore rendant notre interprétation du cycle du calcium continental incomplète. En effet, ce cycle est une addition de processus complexes d'actions et de rétroactions (apport, export, recyclage...) qui va permettre la conservation ou l'élimination du calcium au sein du système (Figure 1.3).

Au premier ordre, les deux sources principales de calcium naturel continental sont :

- 1) les **apports atmosphériques** dans lesquels nous retrouvons les dépôts humides (pluie et neige,  $0,70 \pm 0,16\%$  et  $0,76 \pm 0,18\%$  en moyenne respectivement ; Tipper et al., 2016), les dépôts secs ( $0,69 \pm 0,15\%$ ) et les différents évaporats, dont les signatures isotopiques sont supposées similaires à leurs sources.
- 2) **l'altération de la roche mère** qui se divise en deux grands compartiments, les roches carbonatées et les roches silicatées ( $0,64 \pm 0,09\%$  et  $0,80 \pm 0,20\%$  en moyenne, respectivement ; Tipper et al., 2016).

Associés à ces deux sources, il existe deux puits majoritaires du calcium sur les continents :

- 1) le **stockage dans la biomasse végétale** ( $0,01 \pm 0,10\%$  en moyenne ; Figure 1.3 ; Tipper et al., 2016 et références associées) qui peut également se

comporter comme une source localisée. Le Ca est prélevé par la végétation au sein de la rhizosphère qui est un environnement caractérisé par une forte activité microbienne et des échanges ioniques importants entre le sol et les racines (Hinsinger, 1998 ; Hinsinger et al., 2005, 2006).

- 2) les **processus secondaires qui ont lieu dans les sols** ( $0.90 \pm 0.05\%$  en moyenne ; Figure 1.3 ; Wiegand et al., 2005 ; Tipper et al., 2006b ; Farkas et al., 2011 ; Bagard et al., 2013) tels que les précipitations de minéraux secondaires, les échanges ioniques, l'adsorption et la désorption sur différents matériaux réactifs des sols, les complexations sur la matière organique.

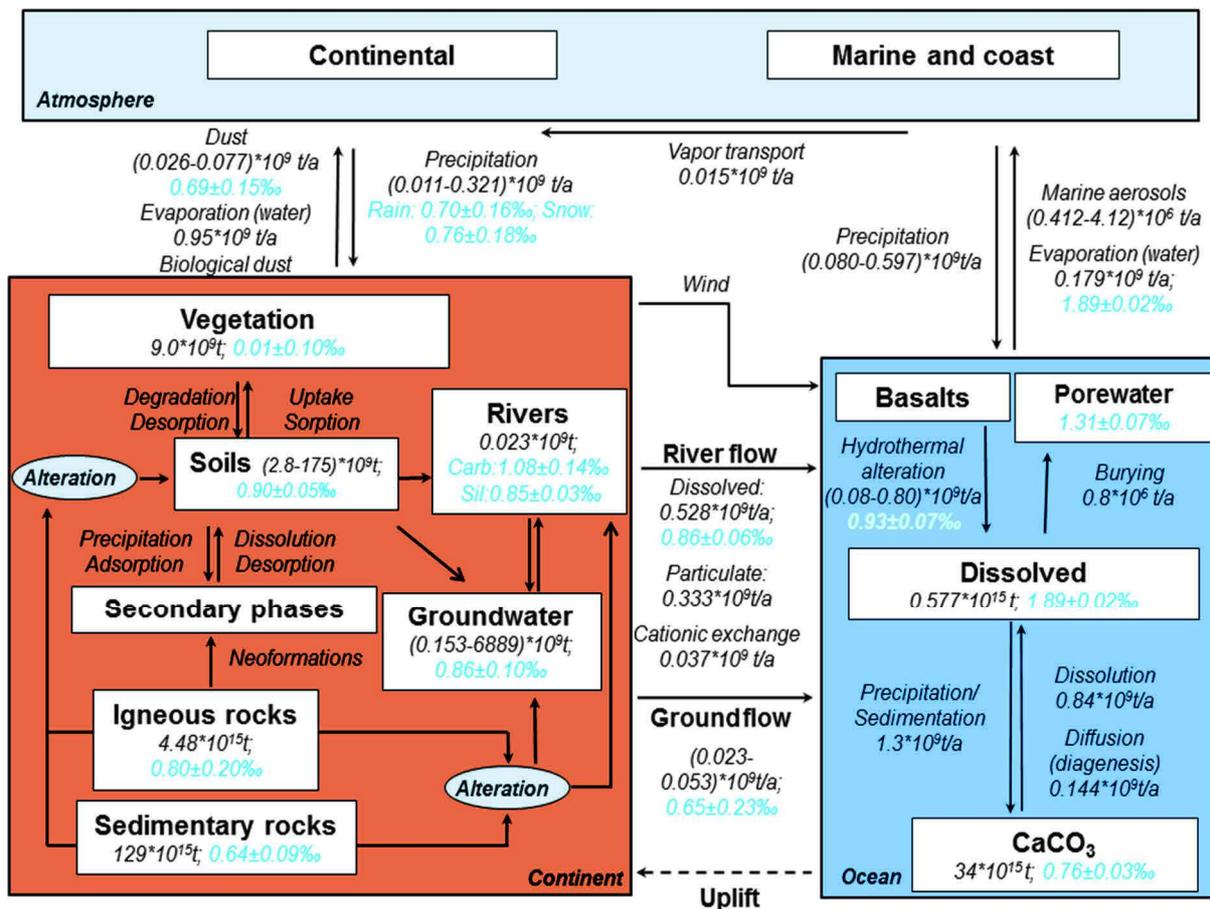


Figure 1.3 : Variabilité des compositions élémentaires et isotopiques des différents réservoirs qui constituent le cycle bio-géochimique du calcium à l'échelle globale. (Tipper et al., 2016).

Plusieurs études ont suggéré que certains des processus se produisant dans les sols pourraient être à l'origine d'une modification de la signature isotopique du calcium

arrivant aux océans (Ockert et al., 2013 ; Fantle et Tipper, 2014). Il apparaît donc important de mieux contraindre ces processus et leurs impacts sur les mécanismes de fractionnements isotopiques du calcium.

### 1.2.1.c. Dynamique du Ca dans les sols

Les sols sont un des grands réservoirs de Ca continental actuel. Ils sont générés par l'altération d'une roche mère (carbonatée ou silicatée) sous l'effet de processus physico-chimiques, impliquant des modifications des milieux naturels (saisonnalité, climat, hydrométrie...), et biologiques (couvert végétal et production d'acides organiques associée, micro- et macro-organismes). Cette pédogenèse étant graduelle, les sols seront marqués par des gradients d'altération allant de la roche mère solide jusqu'à la surface meuble.

La quantité de Ca retrouvée dans les sols sera majoritairement dépendante de trois facteurs :

- 1) la **nature de la roche mère** sur laquelle le sol s'est formé (Fichter et al., 1998 ; Dijkstra et al., 2002 ; Dijkstra, 2003). Les roches carbonatées riches en Ca et en Mg sont, par exemple, plus rapidement solubilisées par rapport aux roches silicatées (Tipper et al., 2006a). En effet les minéraux constituant ces dernières sont plus ou moins résistants à l'altération et donc plus ou moins réactifs. Il est à noter que les principaux minéraux primaires porteurs de Ca sont les plagioclases et les apatites (Probst et al., 2000 ; Blum et al., 2002). Ainsi, dans les sols seront retrouvés :

- Des minéraux **primaires** non altérés hérités de la roche mère (e.g. quartz, muscovite)
- Des minéraux **transformés** qui ont été partiellement altérés (e.g. vermiculite)
- Des minéraux **néoformés** (secondaires) suite à l'altération de minéraux primaires (e.g. minéraux argileux de type kaolinite ou smectite, oxyhydroxyde, carbonates, oxalates de calcium)

A ces phases minérales viennent s'ajouter des phases organiques, de l'eau circulant entre les pores du sol (solution de sol), du gaz et des micro-organismes.

- 2) le **recyclage des nutriments** va également impacter la quantité de Ca dans les sols. Notamment grâce au rôle des micro-organismes des sols qui vont dégrader la litière (couche superficielle du sol constituée de matière organique végétale ou animale) permettant ainsi la resubtilisation des nutriments dans les solutions de sols qui seront de nouveau disponibles pour le prélèvement par la végétation.
  
- 3) les **dépôts atmosphériques** dont la proportion est très variable selon la position géographique des zones étudiées. Ce Ca atmosphérique est produit majoritairement à partir de sels marins et de poussières continentales qui peuvent être déposés sous forme de dépôts secs ou humides (Hinds, 1999) à même le sol ou sur la canopée. Les précipitations peuvent ensuite remobiliser le Ca sur la canopée sous forme de pluviollessivats (prenant également en compte les exsudats) ou d'écoulement supercortical (ruissellement le long du tronc).

Une partie du Ca va être extraite du système par le ruissellement ou le drainage qui le transférera depuis les sols vers les rivières et les eaux de nappes respectivement. Il va également être stocké en grande partie par la végétation en tant que nutriments lors du prélèvement racinaire (Epstein et Bloom, 2005) et par la formation (précipitation) ou les échanges ioniques avec des phases secondaires minérales ou organiques du sol.

Il apparaît que la signature isotopique en Ca des rivières permettant à l'océan d'être à l'équilibre isotopique, n'est explicable ni par la contribution des différentes phases minérales silicatées et carbonatées ni par la contribution du couvert végétal continental (Schmitt et al., 2003 ; Tipper et al., 2010 ; Fantle et Tipper, 2014). Il semble donc que d'autres mécanismes continentaux vont impacter la signature isotopique des rivières et qu'il est nécessaire, pour notre compréhension, de les identifier. Pour cela, il semble important d'étudier le rôle des différents réservoirs des sols en terme de capacité de stockage/libération de Ca (e.g. précipitation/dissolution de minéraux secondaires, adsorption/désorption/échanges cationiques, complexes organo-minéraux) ainsi que les fractionnements isotopiques associés à ces mécanismes.

## 1.2.2. Cycle biogéochimique du Sr

### 1.2.2.a. Analogie avec le Ca

Le Sr est un élément trace de la famille des alcalino-terreux et du fait de sa configuration électronique et de sa forte énergie d'ionisation, il est souvent retrouvé sous une forme cationique divalente ( $\text{Sr}^{2+}$ ) (Huheey et al., 2006). Il est souvent considéré comme un analogue du calcium dû à la ressemblance de leurs caractéristiques physico-chimiques (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Propriétés physico chimiques du calcium et du strontium (Dean, 1999).

	Calcium	Strontium
Etat d'oxydation	2+	2+
Electronégativité (unité de Pauling)	1	0,95
Energie de première ionisation (kJ/mol)	589,8	549,5
Energie de seconde ionisation (kJ/mol)	1145,4	1064,2
Rayon ionique (pm)	197	215
Volume atomique ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	29,9	33,7

Ces similarités lui confèrent la particularité de se substituer au Ca lors de la formation de minéraux habituellement calciques (plagioclase, apatite, carbonates ; Faure, 1986). Le Sr est donc abondant dans la croûte continentale ( $320\text{mg.kg}^{-1}$  ; Rudnick et Gao, 2003). Il est beaucoup moins concentré dans l'eau de mer ( $7,447\mu\text{g.L}^{-1}$  ; Amini et al., 2008) et encore moins dans les eaux de surfaces continentales (de 60 à  $78\mu\text{g.L}^{-1}$  en moyenne ; Stallard, 1985 ; Palmer et Edmond, 1992).

A contrario du Ca, le Sr n'est pas un élément essentiel à la croissance végétale mais va quand même être incorporé au sein de la biomasse végétale (Walsh, 1944, White, 2001). Les concentrations en Sr dans la végétation ( $2,5$  à  $300\mu\text{g.g}^{-1}$ ) varient sensiblement entre les régions, les espèces considérées, la disponibilité du Sr et les caractéristiques physico-chimique des sols (Aberg et al., 1989, 1990 ; Bailey et al., 1996 ; Tyler et Olsson, 2001 ; Reynolds et al., 2012). Dans les sols, le Sr suit des tendances de stockage similaires à celle du Ca et va être retrouvé dans de nombreux réservoirs (présence dans des minéraux primaires et secondaires, dans les solutions

de sols, complexation avec la matière organique) (Capo et al., 1998 ; Liu et al., 1995 ; Trivedi et Axe, 1999 ; Cole et al., 2000). Malgré ces résultats, de nouvelles études montrent que des différences significatives peuvent apparaître dans le comportement du Sr et du Ca (Farkas et al., 2011 et référence associées). Par exemple lors de l'accumulation de ces deux éléments dans la végétation, le Ca est stocké préférentiellement dans les parties à faible durée de vie (e.g. les feuilles) tandis que le Sr est quant à lui stocké dans les parties « pérennes » (e.g. parties ligneuses telles que le tronc, les branches). Le  $\text{Ca}^{2+}$  semble également être plus retenu que le  $\text{Sr}^{2+}$  sur les sites d'échanges cationiques de sols enrichis en matière organique (Blum et al., 2008). Néanmoins, sur de longues périodes temporelles (dizaine de milliers à millions d'années), les réserves de  $\text{Ca}^{2+}$  des sols s'appauvrissent plus que les réserves de  $\text{Sr}^{2+}$  indiquant un lessivage préférentiel du  $\text{Ca}^{2+}$  (Capo et al., 1998 ; Wiegand et al., 2005). Ces quelques exemples de comportements différents entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  impliquent que de nombreux mécanismes au sein des sols restent, à l'heure actuelle, partiellement compris.

Que cela soit dans le compartiment océanique, continental ou atmosphérique de son cycle bio-géochimique, le Sr semble tout de même présenter les mêmes sources et les mêmes puits que le calcium.

#### *1.2.2.b. Traçage de source du Ca grâce au Sr radiogénique*

Il existe trois caractéristiques qui feront, d'un système isotopique, un traceur de source robuste :

- 1) Chaque source doit avoir une **composition isotopique significativement différente** des autres et être **mesurable** (disponible en quantité suffisante).
- 2) La composition isotopique de chaque source doit être **impactée le moins possible par des processus secondaires** biologiques, physiques ou chimiques.
- 3) La contribution des sources peut être **appliquée à un autre élément** s'ils ont une dynamique similaire et commune.

Ainsi le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (rapport isotopique radiogénique du strontium) est utilisé depuis de nombreuses années comme un traceur de source du calcium (Clow et al., 1997 ; Probst et al., 2000 ; Bullen et Bailey, 2005 ; Drouet et al., 2005 ; Bagard et al., 2013 ; Schmitt et al., 2017). En effet, ce rapport enregistre l'enrichissement en  $^{87}\text{Sr}$  (lié à la décroissance radioactive du  $^{87}\text{Rb}$ ) et est très peu fractionné par les processus secondaires de basse température (e.g. précipitation, dissolution) ou les processus biotiques (Shand et al., 2007). Ces fractionnements de faible amplitude, qui peuvent tout de même survenir, sont éliminés par la normalisation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à un rapport d'abondance naturelle  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  (dont la valeur est supposée connue et constante,  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0,1194$  ; Steiger et Jäger, 1977) au cours de la mesure isotopique. Par conséquent, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'un échantillon ne représentera la signature isotopique que de sa/ses sources dans les environnements de surface et est donc un marqueur robuste de l'altération chimique (Capo et al., 1998 ; Farkas et al., 2011). Dans les milieux où les sources sont bien contraintes, la mesure du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  va permettre de quantifier l'influence de chaque source grâce à la résolution d'équations de mélange (Faure et Mensing, 2005).

#### *1.2.2.c. Mécanismes de fractionnements isotopiques du Sr stable*

Comme expliqué précédemment, le rapport  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  a longtemps été supposé comme étant stable ( $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ ) dû à notre incapacité technologique à mesurer ses très faibles variations. Depuis maintenant une dizaine d'année, grâce à l'évolution des techniques de spectrométrie de masse et des méthodes analytiques, quelques études se sont concentrées sur la quantification du fractionnement isotopique dépendant de la masse pouvant exister entre le  $^{88}\text{Sr}$  et le  $^{86}\text{Sr}$  dans des environnements marins et terrestres (Figure 1.4) (Halicz et al., 2008 ; De Souza et al., 2010 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013).

De fortes variations isotopiques du Sr stable ont été observées dans des carbonates biogéniques et inorganiques (Fietzke and Eisenhauer, 2006; Ruggeberg et al., 2008; Krabbenhoff et al., 2010; Bohm et al., 2012; Raddatz et al. 2013; Stevenson et al. 2014; Vollstaedt et al., 2014) et dans des résidus d'altération (Halicz et al., 2008; de Souza et al., 2010; Krabbenhoff et al., 2010; Wei et al., 2013;

Stevenson et al., 2016) indiquant le potentiel du Sr stable comme traceur d'altération et de compréhension des cycles marin et continental du Sr (Figure 1.4).

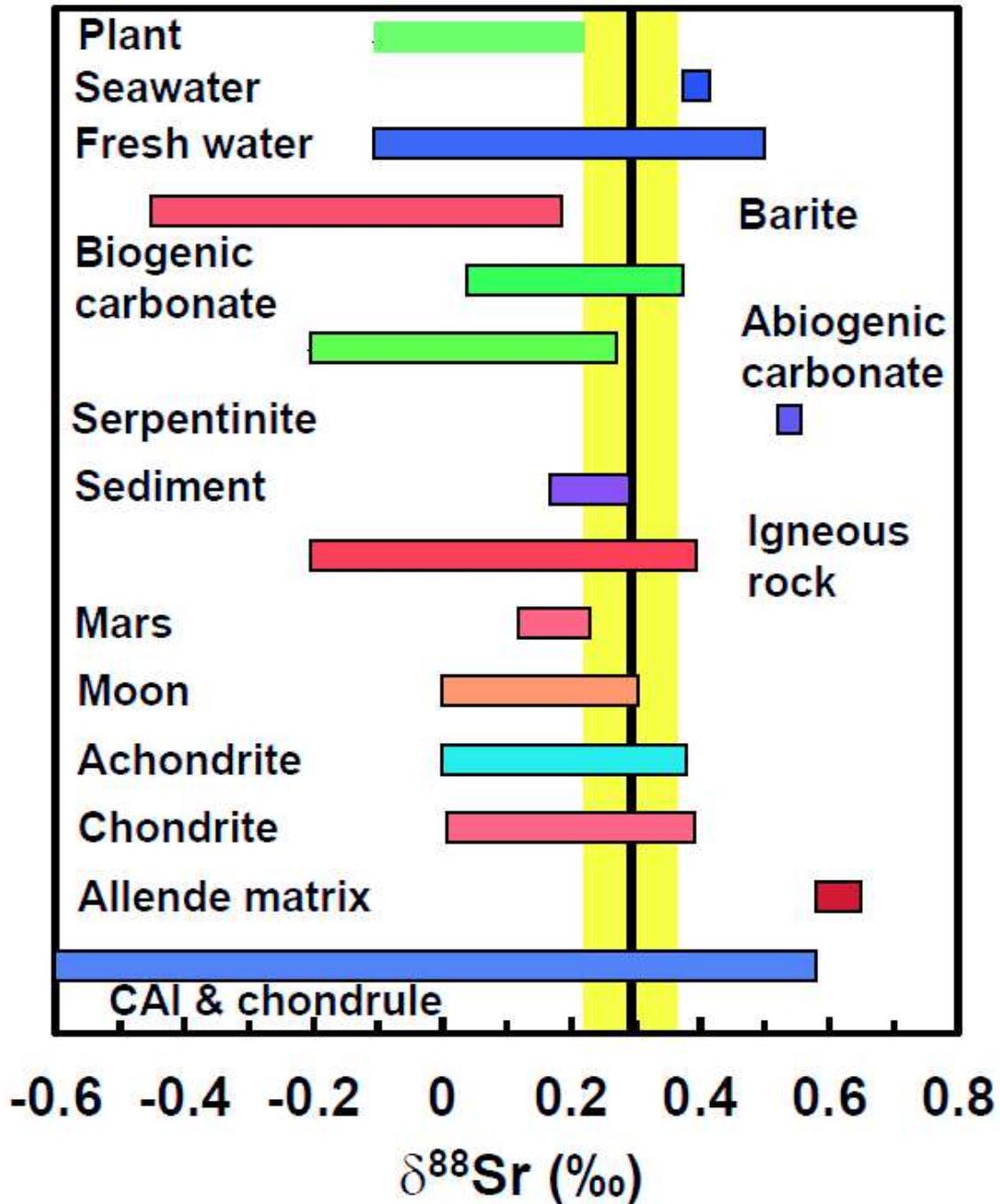


Figure 1.4 : Variations naturelles des compositions isotopiques du Sr stable par rapport au SRM987 (Teng et al., 2017 et références associées). Les valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  des CAI et chondrules s'étendent jusqu'à  $-1,73\text{‰}$ . La ligne verticale correspond à la valeur moyenne du manteau terrestre ( $0,29\text{‰}$ ), entourée par 2SD ( $0,07\text{‰}$ ).

En général, les carbonates tendent à avoir des valeurs isotopiquement plus légères que les fluides dans lesquels ils précipitent. Cet effet a été montré pour les

carbonates marins qui ont des valeurs plus faibles que celle de l'eau de mer (0,387‰ ; Shalev et al., 2013). Le fractionnement des isotopes du Sr dans le cas de précipitation carbonatée semble également être dépendant du taux de croissance (cinétique) et de la température, tout comme le Ca (Ruggeberg et al. 2008; Bohm et al. 2012; Stevenson et al. 2014).

Wei et al. (2013) ont également montré que les rivières ont des signatures isotopiques en Sr stable qui varient en fonction des saisons (flux d'eau) et qui sont corrélées avec les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Ces variations (de 0,147 à 0,661‰) sont contrôlées par les différentes contributions des sources de Sr (carbonates isotopiquement légers et silicates isotopiquement lourds).

Dans le cas de la végétation, les plantes semblent assimiler préférentiellement les isotopes légers du Sr stable de la même façon que pour le Ca (Wiegand et al., 2005 ; Page et al., 2008). Par conséquent, la végétation a tendance à laisser les sols environnants enrichis en  $^{88}\text{Sr}$ . Les signatures isotopiques en Sr stable dans les tissus foliaires sont toutefois isotopiquement plus légères que celles retrouvées dans les racines et dans les tiges, contrairement à ce qui a été montré pour le Ca (De Souza et al., 2010). En effet, le Sr s'accumule dans les racines et parties ligneuses alors que le Ca s'accumule dans les feuilles (Myttenaere et Masset, 1971 ; Wallace et Romney, 1971, Dash et al., 2006) ce qui est explicable par le fait que le Sr est plus retenu que le Ca par les sites chargés négativement des pectines des parois cellulaires (Biddulph et al., 1958 ; Smith, 1971).

Dans les sols, le Sr stable apparaît également comme fractionné au cours de processus pédogéniques (Shalev et al., 2013). Plus le lessivage des sols et la précipitation secondaire sont importants, plus la signature isotopique de ces sols est légère, tendant à indiquer que le Sr stable est un traceur d'altération chimique terrestre.

Finalement, la détermination du rapport  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans des matériaux de différentes natures a permis de mettre en évidence que ce rapport n'est pas fixe (égal aux rapports des abondances naturels des isotopes du strontium) comme cela a été suggéré pendant de nombreuses années. Malgré les avancées récentes, les mécanismes de fractionnement du  $\delta^{88}\text{Sr}$  restent actuellement très mal compris et très peu contraints dans les sols.

### **1.3. Mécanismes de rétention du Ca et du Sr dans les sols et lacunes de compréhension associées**

#### **1.3.1. Mécanismes de complexation, d'adsorption et de désorption**

Dans les sols, le  $\text{Ca}^{2+}$  est un des cations les plus retenus par les complexes organiques telles que les substances humiques ou fulviques. Ces agrégats supramoléculaires (liaisons faibles non covalentes) sont chargés négativement et le Ca y est complexé et permet de réaliser des liaisons entre les groupements organiques fonctionnels protégeant les substances humiques de la dégradation (Simpson et al., 2002). Plus la concentration de Ca sous forme hydratée va être importante dans les sols et plus il va être lié aux molécules organiques (Clarholm et Skyllberg, 2013). Le Ca peut également former des liaisons entre des substances humiques et des minéraux argileux au cours de réactions de complexolyse créant ainsi des complexes argilo-humiques très résistants aux altérations chimiques. Le  $\text{Sr}^{2+}$  est également retenu par les complexes organiques et va jouer un rôle dans la formation de complexes argilo-humiques. La capacité de rétention du Sr sur des acides humiques semble être liée à la concentration de Sr dans les sols ainsi qu'au pH (pH optimal autour de 8) (Lee et al., 2016 ; Volkov et al., 2017). Dans l'état actuel des connaissances, aucune étude ne s'est proposée d'aborder les fractionnements isotopiques du Ca et du Sr liés à ces phénomènes de complexation.

L'altération d'un sol a pour conséquence la formation de minéraux secondaires tels que des minéraux argileux ou des oxy-hydroxydes plus ou moins bien cristallisés (Fe, Al, Mn) (e.g. Jackson et al., 1959 ; Nagy, 1995 ; Sposito, 2008). Nombre de ces minéraux sont porteurs de charges négatives permanentes ou dépendantes du pH qui vont ainsi permettre l'adsorption du  $\text{Ca}^{2+}$  et du  $\text{Sr}^{2+}$  par compensation de charge par des liaisons faibles électrostatiques et non-spécifiques. Ces adsorptions sont, dans la plupart des cas, réversibles et le  $\text{Ca}^{2+}$  et le  $\text{Sr}^{2+}$  peuvent donc être désorbés de ces particules lors de perturbations chimiques du système. Ces dernières peuvent prendre la forme de percolation d'eau enrichie en  $\text{NH}_4^+$  produit par la dégradation de matière organique par des micro-organismes ou encore par des eaux très concentrées en cations majeurs (e.g. K, Ca, Mg) qui deviendront des compétiteurs à l'adsorption et pourront donc venir désorber des cations ayant moins d'affinité qu'eux avec les sites

de rétentions du minéral. La quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Sr}^{2+}$  adsorbée/désorbée sur ces minéraux secondaires est relativement bien contrainte et décrite comme étant dépendante du pH, de la normalité cationique du milieu ou encore du rapport solide/solution (Wahlberg et al., 1965 ; Levy et Shainberg, 1972 ; McBride, 1994 ; Liu et al., 1995 ; Trivedi et Axe, 1999 ; Hakem et al., 2000 ; Missana et al., 2008 ; Tertre et al., 2011a, b ; Lu et al., 2014). Cependant, l'amplitude et la nature des mécanismes de fractionnement isotopiques qui pourraient se produire lors de ces processus d'adsorption et de désorption restent peu étudiées et mal comprises (Figure 1.5) (Cenki-Tok et al., 2009 ; Stille et al., 2012 ; Bagard et al., 2013).

Une seule étude est connue pour s'être intéressée aux fractionnements isotopiques du Ca lors de mécanismes d'adsorption et de désorption sur des minéraux argileux (kaolinite/illite/montmorillonite) (Ockert et al., 2013). Il en ressort que l'isotope léger ( $^{40}\text{Ca}$ ) est préférentiellement adsorbé au détriment de l'isotope lourd ( $^{44}\text{Ca}$ ) et que l'amplitude du fractionnement isotopique associée est dépendante du minéral considéré. Néanmoins, cette étude s'est intéressée aux phénomènes d'adsorption/désorption sur des minéraux argileux en milieu marin, aucune étude équivalente n'a été publiée concernant les milieux terrestres.

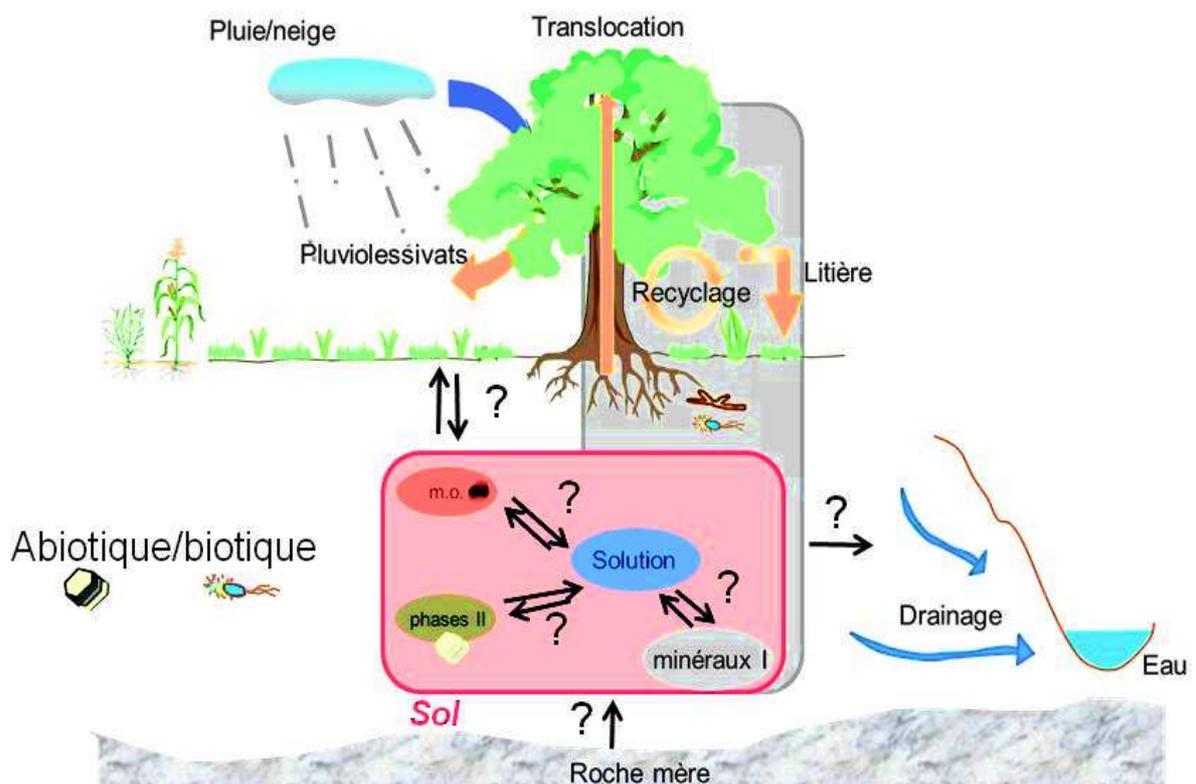


Figure 1.5 : Réservoirs impliqués dans le cycle biogéochimique du calcium à l'interface eau-sol-plante (Schmitt, 2014).

### 1.3.2. Mécanismes de précipitations secondaires dans les sols

Les sols sont un réservoir important de précipitations secondaires carbonatées (Lal et al., 2000) qui peuvent être liées à des phénomènes physico-chimiques ou à des phénomènes biologiques. Ces précipitations peuvent se retrouver sous différentes formes allant de grains micrométriques isolés à la précipitation de roches coalescentes pluri-métriques. Elles sont principalement formées de calcite, de calcite magnésienne, de dolomite (Whipkey et al., 2002) et plus rarement d'aragonite (Schaetzl et Anderson, 2005). L'altération de minéraux primaires ou de carbonates secondaires va enrichir les solutions de sols en Ca et ainsi permettre la précipitation de carbonates lorsque les conditions physico-chimiques s'y prêtent. Lors de ces processus, les isotopes légers ( $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ) sont préférentiellement prélevés dans la solution, la laissant enrichie en isotopes lourds (Gussone et Dietzel, 2016, Shalev et al., 2013). Néanmoins ces processus ont rarement été étudiés en milieu naturel laissant ainsi beaucoup de questionnements quant à l'amplitude des fractionnements isotopiques associés.

La précipitation de carbonates secondaires dans les sols est également fortement liée à la présence d'organismes et peut être retrouvée à différentes échelles spatiales (Milliere et al., 2011 ; Verrechia, 2011). Cette bio-minéralisation carbonatée peut être induite (rôle direct des organismes dans la précipitation) ou influencée (rôle de catalyseur des organismes à la précipitation). Ainsi la fraction carbonatée des sols ( $\text{CaCO}_3$ ) pourra être retrouvée sous différentes formes telles que des fragments de coquilles (gastropodes, oiseaux), des nids indurés (coléoptères), des excréments (termites), des bio-sphéroïdes (vers de terre), des aiguilles de calcites (champignons) ou encore des rhizolithes (racines calcifiées) (Tipper et al., 2016). Les précipitations secondaires biotiques fractionnent également les isotopes du calcium et du strontium en prélevant les isotopes légers ( $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ) laissant la source enrichie en isotopes lourds comme cela a été montré dans des études incluant des travertins, des carbonates ou des sulfates (Tipper et al., 2006b ; Ewing et al., 2008 ; Yan et al., 2016 ; Shalev et al., 2017). Cependant les études restent rares concernant l'évaluation des amplitudes de fractionnements isotopiques liées à chaque mécanisme pris séparément, rendant notre compréhension des dynamiques de précipitations secondaires de carbonates très limitée.

## **1.4. Généralités sur les propriétés physico-chimiques des minéraux communs des sols**

### **1.4.1. Introduction**

Dans les sols, la fraction argileuse au sens granulométrique ( $<2\mu\text{m}$ ) est considérée comme l'une des plus réactives. Elle est généralement dominée par des minéraux phyllosilicatés bien que des proportions variables de nombreux autres minéraux peuvent y être retrouvées (oxy-hydroxyde de fer, d'aluminium, de manganèse, du quartz, du carbonate de calcium, de la matière organique...). Les minéraux phyllosilicatés et les oxy-hydroxydes vont souvent jouer un rôle important dans les caractéristiques physico-chimiques du milieu (adsorption/désorption élémentaire, agrégation...) et notamment dans le cas des minéraux argileux usuellement appelés « argiles gonflantes » qui possèdent des propriétés mécaniques et physiques particulières. Ce sont également des marqueurs de l'altération chimique de la roche mère à partir de laquelle ils sont formés. En effet, ces minéraux dits « secondaires » sont issus de l'altération de minéraux primaires ou secondaires. Tout comme les oxy-hydroxydes, de nombreuses variétés de phyllosilicates existent et présentent des différences de structure cristalline, de capacité de rétention des cations ou encore de taille granulométrique. Ces différences cristallographiques ainsi que leurs différentes conditions de formations ont déjà été discutées dans la littérature (Drits et Tchoubar, 1990, Meunier, 2005, Guggenheim et al., 2006).

Au cours de ce travail de thèse, nous allons nous intéresser particulièrement aux phénomènes de rétentions cationiques sur différents minéraux communs des sols. Il apparaît donc important d'introduire les notions concernant leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques.

### **1.4.2. Les phyllosilicates**

#### *1.4.2.a. Structure*

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets possédant une organisation bidimensionnelle. Ils sont constitués de deux types de couches :

- 1) Les **couches tétraédriques (T)** sont constituées de tétraèdres composés de quatre oxygènes ( $O^{2-}$ ) à leurs sommets et d'un cation central. Ce site central est souvent occupé par du silicium ( $Si^{4+}$ ) et moins fréquemment par de l'aluminium ( $Al^{3+}$ ) et du fer ( $Fe^{3+}$ ). Les tétraèdres sont liés dans le même plan par la mise en commun de trois sommets formant un plan d'oxygènes basaux. Le quatrième oxygène, pointant perpendiculairement à ce plan (la plupart du temps du même côté) est appelé oxygène apical (Figure 1.6). Les oxygènes basaux s'arrangent idéalement sous une symétrie hexagonale et présentent des cavités hexagonales.

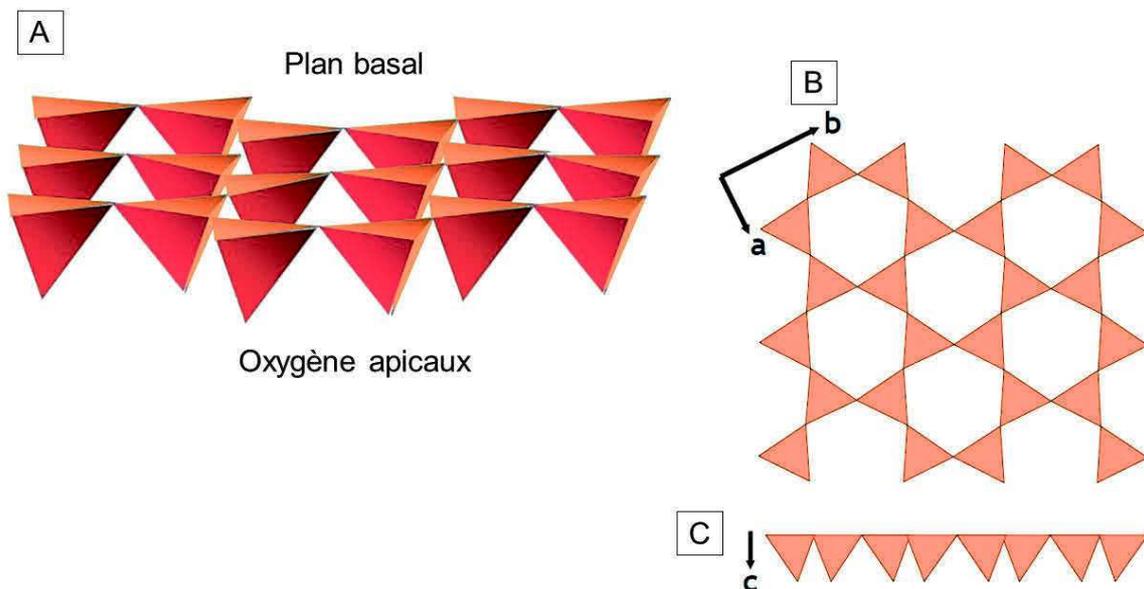


Figure 1.6 : Couches tétraédrique des phyllosilicates (A) organisation générale (B) vu selon l'axe b, (C) vu selon l'axe c (a, b et c représente les axes cristallographiques). Modifiée d'après Caner, (2011).

- 2) Les **couches octaédriques (O)** sont constituées d'octaèdres composés d'oxygènes ( $O^{2-}$ ) ou d'hydroxyles ( $OH^-$ ) à leur sommet et d'un cation central. Ces cations sont souvent trivalents ( $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ) mais peuvent aussi être divalents ( $Fe^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ ) créant ainsi deux types de couches octaédriques différentes en fonction de la valence de leurs cations centraux. Dans le cas de cations trivalents, deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième est dit vacant, chaque anion est partagé par deux octaèdres voisins et la

couche est dite **dioctaédrique**. Dans le cas où le site central est occupé par des cations divalents, chaque anion est partagé par trois cations de trois octaèdres voisins et la couche est dite **trioctaédrique** (Figure 1.7). Les octaèdres sont liés dans le même plan par la mise en commun de six sommets (représentant seulement trois arêtes dans le cas des couches dioctaédriques) et la couche possède une symétrie hexagonale.

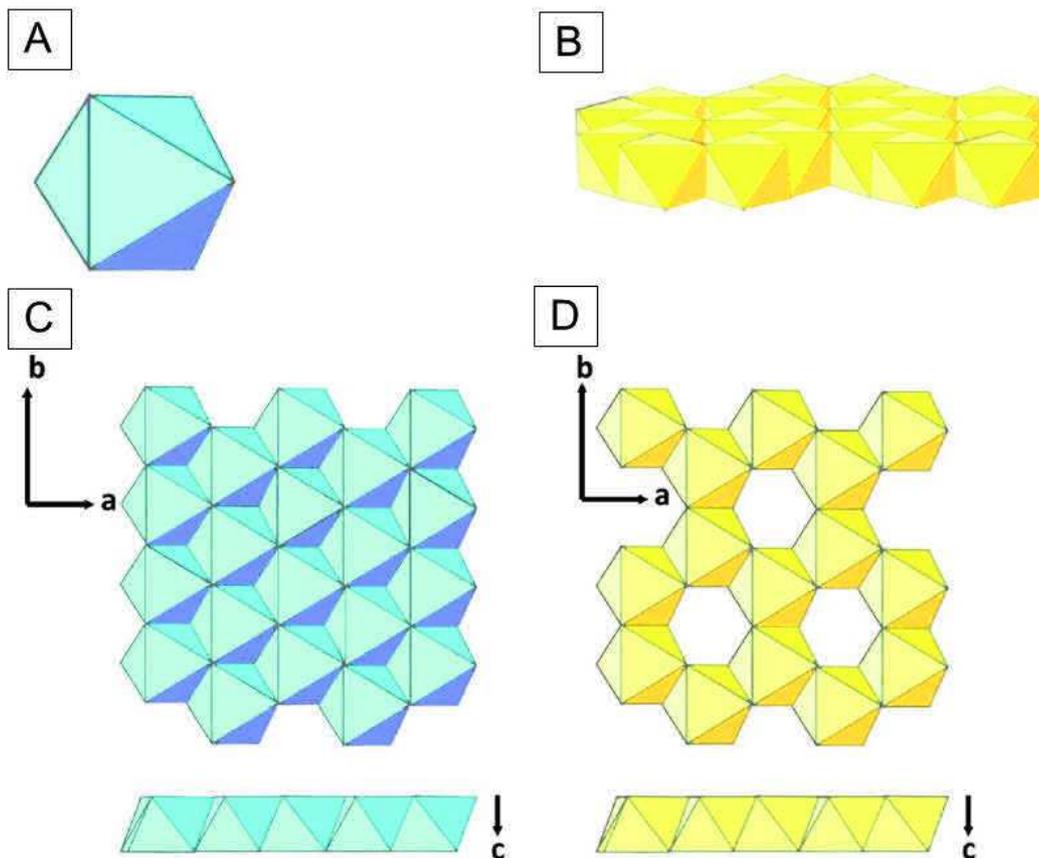


Figure 1.7 : Octaèdre et couches octaédriques des phyllosilicates. (A) Octaèdre ; (B) couche octaédrique ; (C) Couche trioctaédrique vue selon différent axe ; (D) Couche dioctaédrique vue selon différent axe. Modifiée d'après Caner, (2011).

Les feuillets des minéraux argileux sont formés par l'assemblage de couches tétraédriques et octaédriques, les oxygènes apicaux permettant la liaison avec les couches octaédriques. Lors de cette association, les couches tétraédriques vont avoir tendance à se déformer, présentant une ondulation sur leur couche d'oxygènes basaux et une symétrie ditrigonale de leurs cavités liées à une rotation des tétraèdres autour des oxygènes basaux (Figure 1.8).

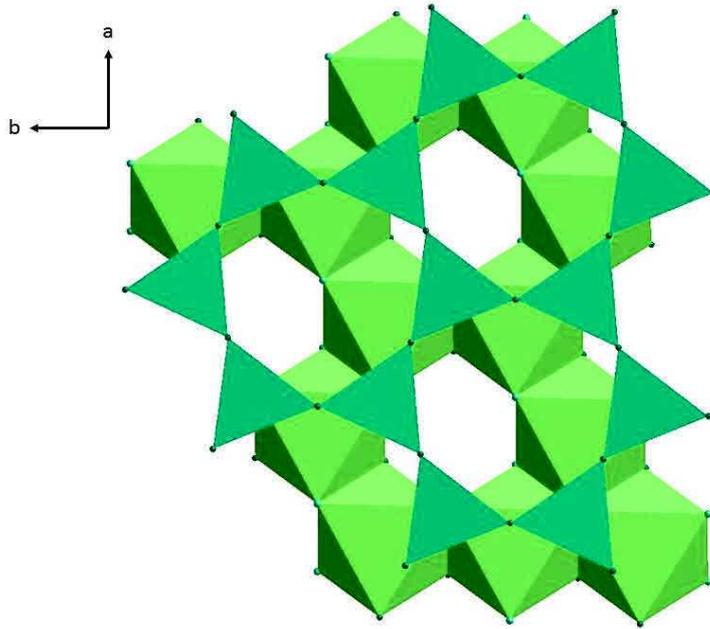


Figure 1.8 : Fixation d'une couche tétraédrique sur une couche dioctaédrique (Image fournie par Valentin Robin).

Cet empilement de couches élémentaires va permettre la formation de trois types de feuillets :

- 1) Les feuillets de **type 1:1 (TO)** (Figure 1.9A) sont constitués d'une couche tétraédrique liée à une couche octaédrique. Leur maille va contenir quatre octaèdres occupés par  $\text{Al}^{3+}$  et quatre tétraèdres occupés par  $\text{Si}^{4+}$ . La majeure partie des minéraux formés de feuillets 1 :1 font partie de la famille des kaolinites.
  
- 2) Les feuillets de type **2:1 (TOT)** (Figure 1.9B) sont constitués de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. Dans ces minéraux des substitutions isomorphiques peuvent avoir lieu, c'est-à-dire la substitution de cations centraux par d'autres cations possédant une valence similaire (homovalence) ou différente (hétérovalence). Ces substitutions sont contrôlées par le diamètre des cations (règle de Pauling), expliquant ainsi que les substitutions sont plus nombreuses dans les couches octaédriques liées à l'espace plus important offert par les octaèdres que par les tétraèdres. Les substitutions octaédriques (remplacement d'un cation

trivalent par un cation divalent), en plus de la présence de vacances, vont donner lieu à un excès de charge négative qui ne pourra être compensé par les cations structuraux. La compensation de cette charge négative structurale se fera par une couche cationique interfoliaire. Parmi les phyllosilicates de type 2 :1, on retrouve notamment la famille des smectites, la vermiculite, l'illite ou encore les micas.

- 3) Les feuillets de **type 2:1:1 (TOT O)** (Figure 1.9C) possèdent une couche octaédrique en position interfoliaire entre deux empilements TOT. Dans ce cas-là une structure di-trioctaédrique est possible si la couche octaédrique de l'empilement TOT et celle en position interfoliaire sont de nature différente. Ce type de phyllosilicates forme la famille des chlorites.

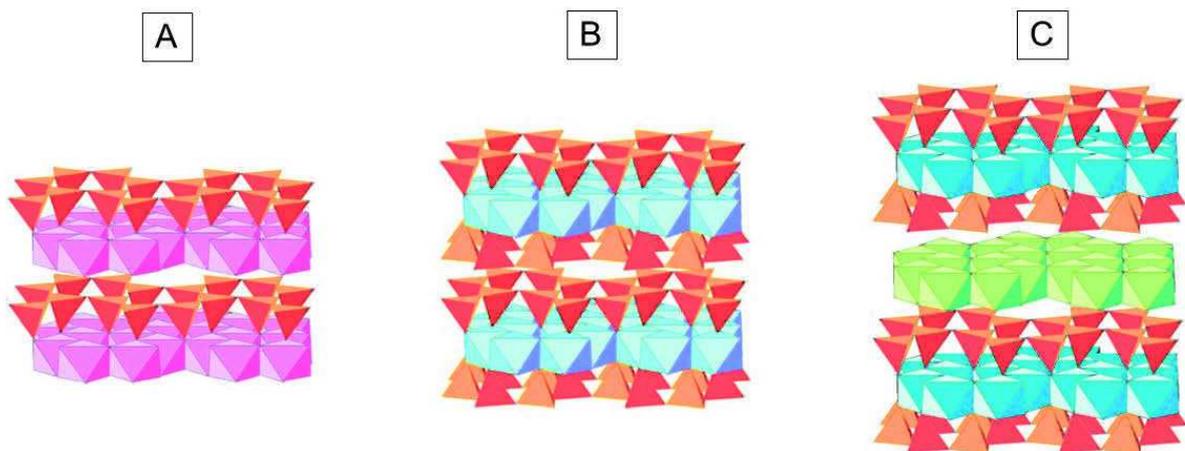


Figure 1.9: *Différents exemples d'empilements de couches élémentaires tétraédriques et octaédriques dans les feuillets des minéraux argileux. (A) Feuille de type 1:1 (TO) ; (B) Feuille de type 2:1 (TOT) ; (C) Feuille de type 2:1:1. Modifiée d'après Caner, (2011).*

#### 1.4.2.b. Origine de la charge de surface et sites de rétentions

Certains minéraux argileux présentent une charge de surface négative qui va leur conférer leur capacité à adsorber ou échanger des cations. Cette charge a deux origines distinctes :

- 1) Une **charge structurale dite permanente** est liée à des défauts cristallins (zones vacantes) au sein de la structure du minéral et/ou à des substitutions isomorphiques (par exemple le remplacement d'un  $\text{Si}^{4+}$  par un  $\text{Al}^{3+}$  dans les tétraèdres). Elle est indépendante des conditions physico-chimiques du milieu dans lequel se trouve le minéral et peut être calculée théoriquement à l'aide de la formule structurale. Ce déficit de charge positive est compensé par l'adsorption de cations sur les surfaces externes (surfaces basales) et dans l'espace interfoliaire.
  
- 2) Une **charge dite variable** est liée aux liaisons chimiques en bordure des feuillets cristallins. En effet, les bordures des feuillets sont souvent caractérisées par des liaisons rompues qui vont donner lieu à des défauts de charges. Elle va donc dépendre de la réactivité chimique des groupements fonctionnels OH (aluminol  $\text{AlOH}$  et Silanol  $\text{SiOH}$ ) en bordure de feuillet et donc de leurs degrés de protonation. Cette charge est considérée comme variable car elle va dépendre du degré de protonation des sites de bordures et, de fait, du pH du milieu dans lequel le minéral se trouve.

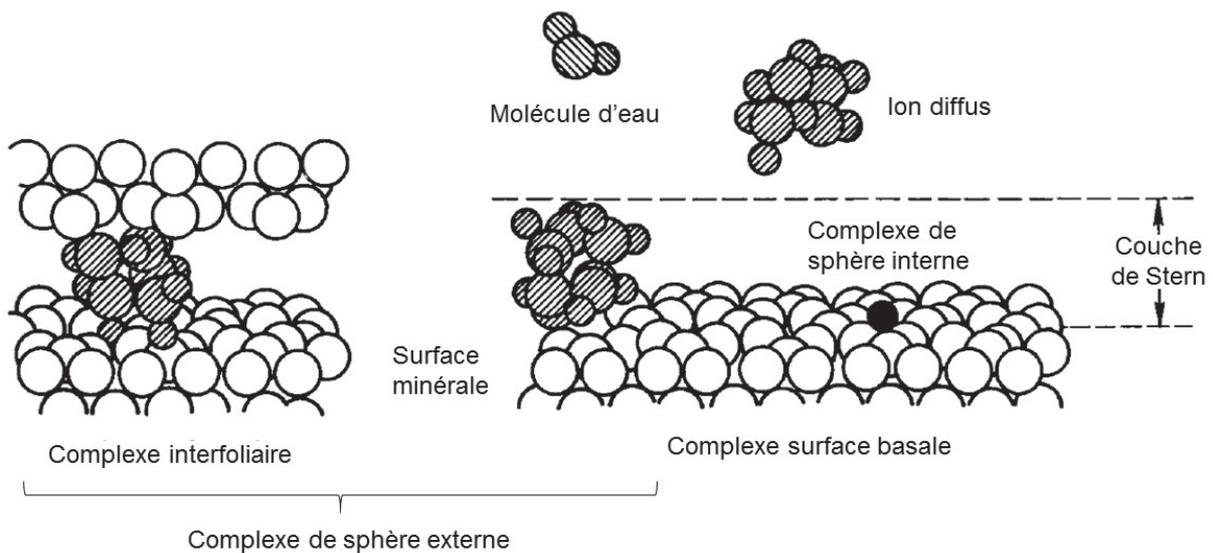
#### *1.4.2.c. Types d'adsorption*

Trois grands « types » d'adsorption des ions hydratés peuvent se produire au niveau des surfaces des minéraux phyllosilicatés (Figure 1.10; Sposito, 1999, Sposito, 2004; Bourg et Sposito, 2011) :

- 1) La **complexation de sphère interne** des ions à la surface des minéraux. Les ions perdent partiellement ou totalement leurs sphères d'hydratation (par rapport à la sphère d'hydratation qu'ils possèdent en solution aqueuse) et vont former des liaisons très fortes avec les surfaces chargées des particules minérales.
  
- 2) La **complexation de sphère externe** des ions (ou des contre-ions) à proximité de la surface des minéraux (sur le plan de Stern). Les ions

conservent leurs sphères d'hydratation et se fixent à une distance égale à l'épaisseur de cette dernière, par rapport à la surface du minéral.

- 3) Le « **nuage ou essaim** » d'ion diffus (ion diffuse swarm) correspondant à une couche d'ions (ou des contre-ions) conservant leurs sphères d'hydratation et se positionnant à la limite de la couche de Stern afin de compenser les charges électriques restantes.

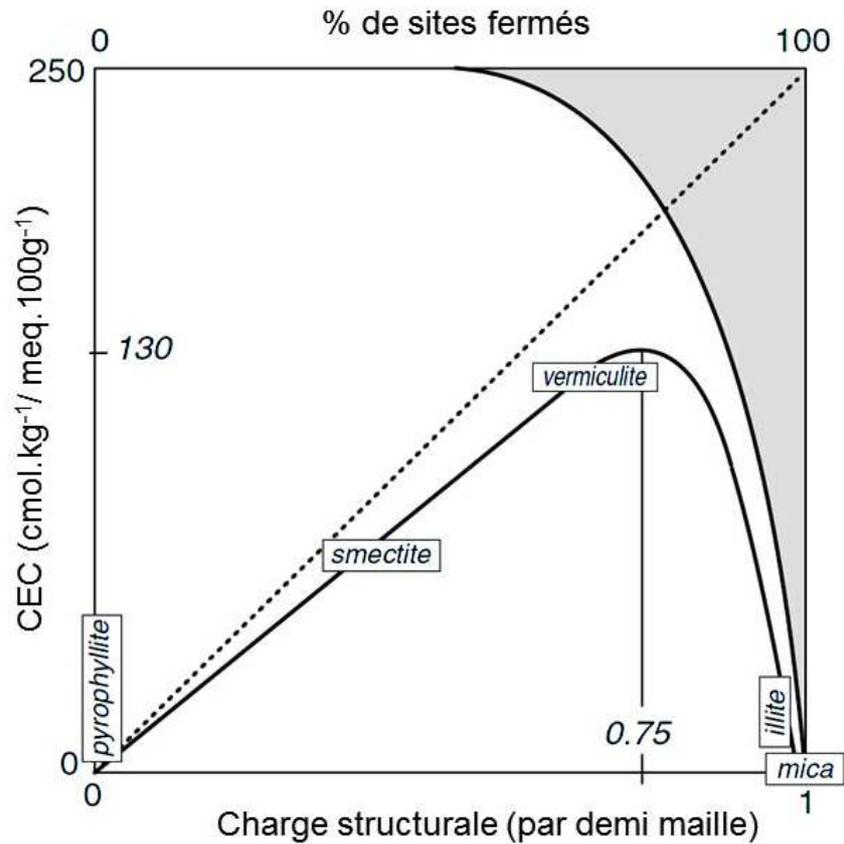


**Figure 1.10 :** Schéma représentant les trois complexations pouvant se produire dans le cas d'un minéral phyllosilicaté de type 2:1 possédant un interfoliaire ouvert à l'adsorption d'ions hydratés. Modifiée d'après Spósito, (1999).

#### 1.4.2.d. Capacités d'échanges cationiques et surface spécifique

Il apparaît donc que les minéraux argileux ont la capacité d'adsorber de manière réversible ou irréversible des cations contenus dans des solutions avec lesquelles ils sont en contact. Cette propriété est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et est définie comme étant le nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations par unité de masse (Meunier, 2002). La CEC totale d'un minéral argileux est donc composée d'une part fixe (charge structurale, CEC interne) et d'une part variable (charge de bordure, CEC externe). Il est à noter que la CEC interne du minéral n'est pas toujours proportionnelle à la charge structurale du minéral. En effet, lorsque la charge structurale devient trop importante ( $>1,5$ /maille), les cations se fixent de façon

irréversible dans les espaces interfoliaires des minéraux afin de compenser le déficit de charge positive et faisant ainsi fortement diminuer, voir disparaître, la CEC interne (voir Figure 1.11).



**Figure 1.11** : Schéma représentant la relation entre la CEC, la charge structurale et le pourcentage de sites fixant irréversiblement des cations. (Meunier, 2002)

Les différentes CEC sont exprimées en  $\text{cmol.kg}^{-1}$  (centimoles par kilogramme) ou en  $\text{még.100g}^{-1}$  (milliéquivalents pour 100 grammes) (Tableau 1.4). La CEC totale est très variable d'un minéral à l'autre selon leurs caractéristiques cristallographiques et il apparaît que la contribution des sites de bordures dans cette CEC est d'autant plus importante que la taille des particules est faible. Néanmoins dans le cas de minéraux de type 2:1 possédant un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés, la CEC externe ne représentera qu'une faible proportion (de l'ordre d'une dizaine de pour cents) de la CEC totale. Cette dernière peut varier en fonction des conditions du milieu et des sondes utilisées, il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales (solution de saturation des sites spécifique, types de mesure) de sa mesure.

Tableau 1.4 : Valeurs de CEC pour quelques minéraux phyllosilicatés typiquement retrouvés en milieu naturel (Meunier, 2002).

Minéral phyllosilicaté	CEC (mécq.100g <sup>-1</sup> )
Kaolinite (TO)	5-15
Montmorillonite (TOT)	80-120
Illite (TOT)	25-40
Vermiculite (TOT)	100-150

La CEC est étroitement liée à la surface spécifique des minéraux argileux ( $S_0$ ) qui est définie comme étant la somme de toutes les surfaces échangeables accessibles à un ion ou à une molécule donnée. Ces surfaces échangeables se retrouvent sur les surfaces basales, sur les sites de bordures et dans l'espace interfoliaire et leur nombre varie en fonction du minéral et des conditions de pH. Il est donc nécessaire de définir quelle surface est sondée lors de l'analyse : (1) surface externe, c'est-à-dire les surfaces basales et de bordures, ou (2) la surface totale, à savoir la surface externe plus la surface interfoliaire. Cette surface peut être calculée théoriquement mais dans la majorité des cas, elle est mesurée par la méthode Brunauer, Emmett, Teller (BET) basée sur de l'adsorption à basse température de gaz à la surface des minéraux considérés. L'azote (BET  $N_2$ ) est couramment utilisé pour sonder les surfaces externes des minéraux tandis que des composés organiques ou inorganiques carbonés sont utilisés pour sonder la surface totale du minéral (surface externe et interne). Elle est exprimée en  $m^2.g^{-1}$  (voir partie 2.2.3.).

#### 1.4.2.e. Point de charge nulle

Comme il a été discuté précédemment, le pH a une forte influence sur la charge de surface variable. En effet, la charge permanente du minéral sera toujours négative pour les argiles naturelles mais la charge variable va pouvoir être positive ou négative selon le pH. Cette dernière va ainsi pouvoir compenser la charge structurale sous certaines conditions. Ainsi le point de charge nulle (PZC=point of zero charge; point de charge nulle) est défini comme étant le pH auquel la charge de surface est égale à zéro (Kosmulski, 2001). Néanmoins de nombreuses variantes de ce point existent au

sein de la littérature due à la difficulté d'obtenir le point de charge nulle au sens strict (=PZC) sous certaines conditions expérimentales et pour certains minéraux.

Sposito, (2008) décrit quatre points de charges particuliers donnant des informations complémentaires mais différentes. Le PZC (point of zero charge), le PZNC (point of zero net charge), le PZNPC (point of zero net proton charge) et le PZSE (point of zero salt effect). Ces quatre points sont caractérisés par la « charge » qu'ils vont définir comme étant nulle. En effet, différents types de charges électriques existent chez les minéraux :

- 1) Une **charge structurale permanente** notée  $\sigma_0$ .
  
- 2) Des **charges de surface variables** liées aux associations de cations sur les groupements hydroxyles à la surface des minéraux. Elles sont divisées en trois catégories :
  - La « **net proton charge** » définie comme étant la différence entre le nombre de moles de protons et le nombre de moles d'hydroxydes complexés à la surface du minéral. Elle est notée  $\sigma_H$ .
  - La charge représentée par la **complexation de sphère interne** (inner sphere) d'autres ions que le proton. Elle est notée  $\sigma_{IS}$ .
  - La charge représentée par la **complexation de sphère externe** (outer sphere) d'autres ions que le proton. Elle est notée  $\sigma_{OS}$ .
  
- 3) Une charge portée par un **nuage d'ions diffus autour du minéral** (ion diffuse swarm) notée  $\sigma_d$ .

La charge totale portée par un minéral est donc égale à  $\sigma_P$  et est définie comme la somme des charges précédemment citées ( $\sigma_P = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_d$ ). La charge nette des ions adsorbés est quant à elle égale à  $\Delta_q$  qui est définie comme la somme des ions adsorbés autres que le proton ( $\Delta_q = \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_d$ ). Ainsi le PZC est défini comme étant la valeur de pH pour laquelle  $\sigma_P=0$ , le PZNC est défini comme étant la valeur de pH pour laquelle  $\Delta_q=0$ , le PZNPC est défini comme étant la valeur de pH pour laquelle  $\sigma_H=0$ . Concernant le PZSE, ce dernier représente la valeur de pH pour laquelle la dérivée de  $\sigma_H$  par rapport à la force ionique, à une température et à une pression donnée, est égale à zéro.

Dans la plupart des cas, ces différents points sont déterminés pour un minéral à l'aide d'un titrage acide-base. Ces valeurs étant dépendantes des conditions ioniques du milieu et de la méthode, il apparaît bon de préciser la méthode utilisée pour leurs mesures.

#### *1.4.2.f. Objet multi-échelle*

Les minéraux argileux sont des objets complexes qui peuvent être décrits sous la forme de différentes unités structurales qui vont s'arranger spatialement (Figure 1.12; Touret et al., 1990). On distingue trois unités qui sont :

- 1) Le **feuillelet ou cristallite** qui est l'unité structurale de base et est composé d'un assemblage de couches tétraédriques et octaédriques. Il définit l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques et le comportement macroscopique des minéraux. Ces feuillelets peuvent avoir des formes diverses, isotropes ou anisotropes selon la famille de phyllosilicates à laquelle ils appartiennent.
- 2) La **particule** qui représente le premier plan d'organisation des minéraux argileux et correspond à l'empilement successif de feuillelets. L'ordre et la force de cohésion entre les feuillelets va varier selon leurs composition, la nature des cations compensateurs et la nature de la phase aqueuse entourant les particules. Cet empilement de feuillelets peut se faire par des feuillelets de même composition ou par des feuillelets de composition différente, dans ce dernier cas, nous parlerons de minéraux argileux interstratifiés (voir Meunier, 2002).
- 3) L'**agrégat** qui représente un assemblage désordonné de particules et dont la forme et la dimension peuvent varier sensiblement. Les particules sont liées par des substances organiques ou inorganiques les unes aux autres et leurs arrangements vont dépendre des forces d'interactions existant entre les différentes particules ainsi que du degré de compaction.

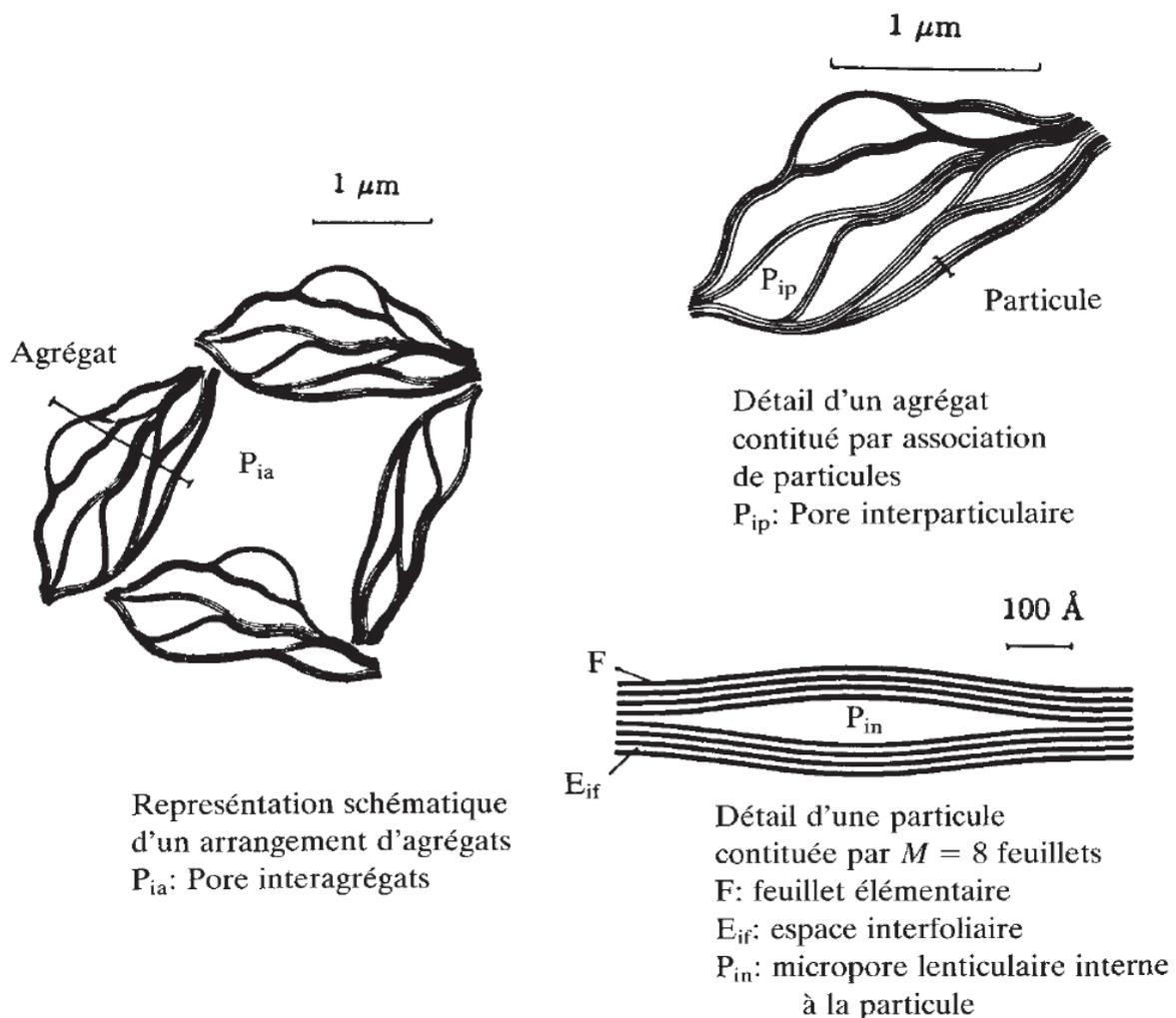


Figure 1.12 : Schéma représentant les trois différentes unités structurales des minéraux argileux ainsi que les différentes porosités associées (Touret et al., 1990).

#### 1.4.2.g. Porosité et capacité de gonflement

Après avoir introduit la notion d'objet multi-échelle, il est compréhensible que les interactions entre les minéraux argileux et le fluide ionique environnant vont également se faire à différentes échelles spatiales. En suivant le modèle de Touret et al. (1990), trois grands types de porosité vont permettre l'hydratation des argiles (Figure 1.12). Ces différents espaces poreux sont explicables par des modifications des forces de cohésion entre unités structurales et par l'orientation des différentes unités lors de leurs assemblages, qui vont créer des espaces « vides ». Ils sont également dépendants de la granulométrie des minéraux, de leur caractère « gonflant », de la nature du liquide et des contraintes physico-chimiques du milieu.

Ainsi, l'agencement des feuillets va créer :

- 1) Une **porosité intra-particulaire** (à l'échelle du nanomètre) dans laquelle l'eau va surtout être retrouvée dans les sphères d'hydratation des cations fixés dans l'espace interfoliaire ou sur les surfaces basales du minéral considéré. Néanmoins, dans certains cas particuliers, de l'eau « libre » peut également rentrer dans l'espace interfoliaire.
- 2) A plus grande échelle (à l'échelle de la dizaine de nanomètres), l'arrangement des particules va entraîner une **porosité inter-particulaire** où l'eau va être adsorbée sur les surfaces externes des particules. Cette eau est moins fortement liée au minéral que celle que l'on peut retrouver au sein des espaces interfoliaires.
- 3) A encore plus grande échelle (dizaines voire centaines de nanomètres) l'arrangement des agrégats va créer une **porosité inter-agrégats** dans laquelle va circuler de l'eau dite « libre » répondant à la loi de Darcy.

L'adsorption d'eau dans les espaces interfoliaires va également entraîner un gonflement des minéraux argileux (Tamura et al., 2000 ; Ferrage et al., 2005a; Laird, 2006 ; Salles et al., 2008 ; Anderson et al., 2010) qui va se diviser en deux types selon le nombre de molécules d'eau présentes, et donc la distance, entre les feuillets :

- 1) Le **gonflement cristallin** qui correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Jusqu'à quatre couches d'eau peuvent être superposées chez les smectites entraînant un gonflement nanométrique entre état sec et état hydraté quadricouche (4W ; de ~1nm à ~2,15nm).
- 2) Le **gonflement osmotique** qui correspond à un gonflement se produisant lorsque les teneurs en eau sont plus importantes que dans le cas du gonflement cristallin. En effet, lorsque l'état hydraté dépasse les quatre couches d'eau dans les espaces interfoliaires, les forces de rétention existant entre les feuillets sont fortement diminuées et le gonflement peut s'accroître jusqu'à être observable à l'échelle macroscopique. Il peut également modifier l'état physique de l'échantillon qui peut passer de solide hydraté à gel.

### 1.4.3. Les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes

#### 1.4.3.a. Introduction

Les oxydes, les hydroxydes et les oxy-hydroxydes font partis des minéraux formés dans le dernier stade d'altération chimique des sols (Jackson et Sherman, 1953) et peuvent être retrouvés en abondance (jusqu'à plus de 50% de la masse des sols) dans des sols fortement altérés. La différence entre ces trois types d'oxydes réside dans la nature des ions associés au cation métallique. Les oxydes sont exclusivement formés d'ions oxygène ( $O^{2-}$ ), les hydroxydes sont exclusivement formés d'ions hydroxyde ( $OH^-$ ) et les oxy-hydroxydes sont formés d'un mélange d'ions oxygène et d'hydroxyde. Cinq types différents d'oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes sont principalement retrouvés dans les sols: (1) de fer, (2) d'aluminium, (3) de manganèse, (4) de titane et (5) de silicium. Ils sont caractérisés par de faibles tailles granulométriques et une faible solubilité dans les pH classiquement rencontrés dans les sols. Des substitutions isomorphiques ainsi que des lacunes de cristallisation peuvent apparaître au sein de phases cristallines imparfaites conférant ainsi aux oxydes, au sens large, une charge structurale variant énormément d'un minéral à l'autre. Dans ce travail, seuls les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse seront étudiés.

#### 1.4.3.b. Oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes de fer

##### 1.4.3.b.i. Généralités

Les oxydes de fer au sens large (incluant les hydroxydes et les oxy-hydroxydes) sont des minéraux ubiquistes dans les sols. Ils sont particulièrement retrouvés en tant que ciment lors de l'agrégation d'autres minéraux présents dans les sols. Lorsque la proportion de ces ciments est forte dans un sol, nous parlerons de latérite ou de ferricrète. De manière plus ponctuelle, ils peuvent également être fortement concentrés dans certains horizons, couches, bandes, nodules ou encore dans des patchs au sein des sols.

Cristallographiquement, les oxydes de fer au sens large sont formés d'octaèdres au centre desquels est majoritairement retrouvé un ion  $Fe^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  formant un réseau serré avec des ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  (Cornell et Schwertmann, 2003).

Ces éléments s'arrangent dans l'espace sous forme de couche compacte. En fonction de l'ordre d'empilement compact des couches, des polymorphes cristallins sont formés. Pour exemple, chez les oxy-hydroxydes de fer, la goethite qui possède un empilement compact hexagonal (hexagonal close-packed, *hcp*) est appelée  $\alpha$ -phase, l'akaganéite qui possède un empilement compact cubique centré est appelée  $\beta$ -phase et enfin la lépidocrocite qui possède un empilement compact cubique à face centrée (cubic close-packing, *ccp*) est appelée  $\gamma$ -phase.

Une faible taille granulométrique et un désordre structural sont classiquement observés chez les oxydes de fer naturels, leur conférant une surface spécifique élevée ( $70\text{-}250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Les groupes hydroxyles à la surface des minéraux vont permettre l'existence d'une charge variable en fonction de leurs degrés de protonation (PZC entre  $\text{pH}=7$  à  $9$ ). Ainsi les oxydes de fer sont reconnus comme étant des adsorbants, entre autres, de métaux lourds dans les sols (e.g. Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Mn).

#### 1.4.3.b.ii. Goethite ( $\alpha$ -phase)

La goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) a une structure en double chaîne octaédrique (Figure 1.13). Les octaèdres au sein d'une double chaîne sont reliés les uns aux autres par leurs arêtes. Chaque double chaîne est reliée à d'autres doubles chaînes par des liaisons hydrogènes au niveau des angles des octaèdres.

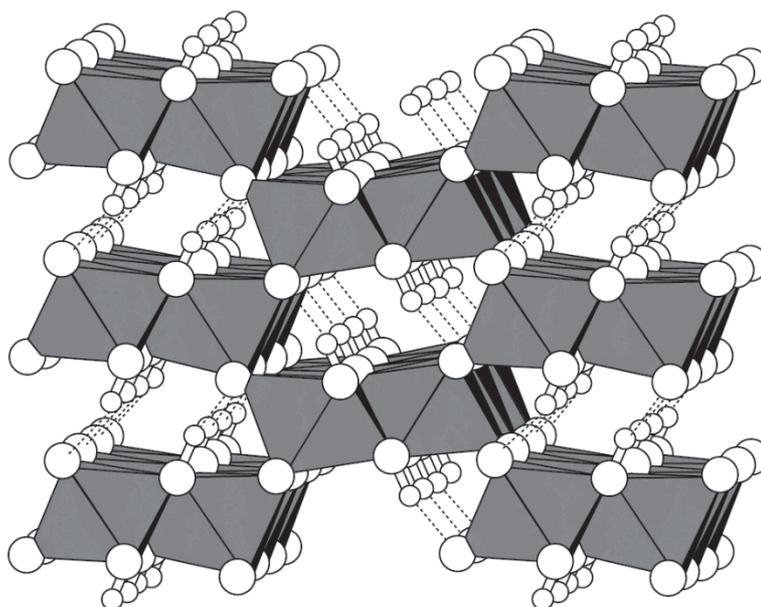


Figure 1.13 : Structure atomique d'une goethite (Sposito, 2008).

### 1.4.3.b.iii. Ferrihydrite

La ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) est un oxy-hydroxyde de fer possédant une structure désordonnée et qui pourrait être comparée à une « hématite à défauts ». Elle est composée de tétraèdres et d'octaèdres de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure 1.14). Ces derniers sont reliés entre eux par les faces ainsi que par les arêtes. Sa structure cristalline est caractérisée par un nombre important de sites vacants et un nombre plus important de  $\text{OH}^-$  et de  $\text{H}_2\text{O}$  et moins important de  $\text{Fe}^{3+}$  que dans une hématite (rapport  $\text{Fe}/\text{O} < 2/3$ ).

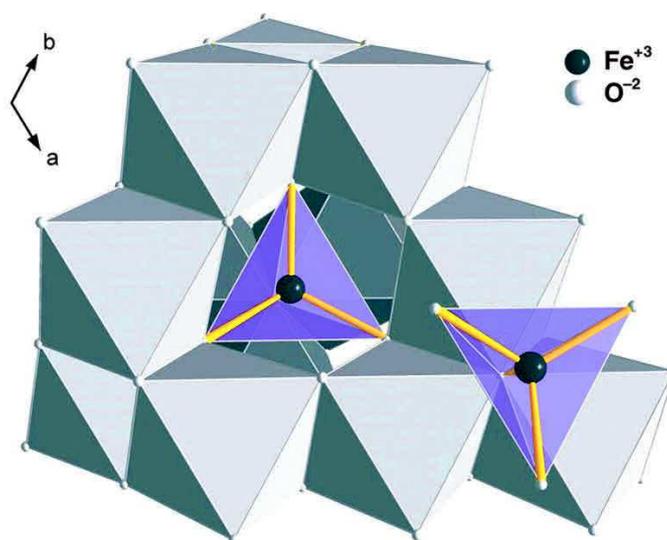


Figure 1.14 : Représentation de la structure du ferrihydrite parfaite (Michel et al., 2007).

### 1.4.3.c. Oxy-hydroxyde d'aluminium

#### 1.4.3.c.i. Généralités

Les oxydes d'aluminium au sens large sont moins représentés dans les sols que leurs analogues ferreux et/ou ferriques. Cette abondance moindre est explicable par l'implication de l'aluminium dans d'autres processus et notamment dans la formation d'aluminosilicates au sein des sols. Parmi les six oxydes d'aluminium recensés, seules la gibbsite et la boehmite (en très faible proportion) ont été enregistrées dans les sols.

Cristallographiquement, les oxydes d'aluminium sont strictement composés d'octaèdres d' $\text{Al}^{3+}$ . Les oxy-hydroxydes d'aluminium sont des iso-structures des oxy-

hydroxydes de fer, ainsi les définitions des phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre 4.3.b.i.

Les oxydes d'aluminium sont caractérisés par une surface spécifique élevée ( $100\text{-}220\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) et possèdent une charge de surface variable et une PZC élevée à  $\text{pH}=5$  à  $9$ . Ils sont considérés dans la littérature comme de bons adsorbants de métaux lourds (e.g. Pb, Zn, Ni, Co, Cd) et d'anions (e.g.  $\text{PO}_4^{4-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Hingston et al., 1974; McBride et Wesselink, 1988; McBride, 1989).

#### 1.4.3.c.ii. Gibbsite ( $\gamma$ -phase)

La gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), parfois appelée hydrargillite, est le minéral  $\gamma$ -phase des hydroxydes d'aluminium. Elle est constituée de couches d'octaèdres reliées par leurs arêtes où deux octaèdres sur trois contiennent des ions  $\text{Al}^{3+}$ . L'agencement des couches de gibbsite est un analogue des couches di-octaédriques des phyllosilicates formant des anneaux de six octaèdres avec un espace vacant au centre (Figure 1.15). Les attractions interfoliaires sont faibles chez ces minéraux et sont dominées par des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles de chaque couche mis en contact. Ce minéral n'est pas reconnu pour ses substitutions isomorphiques, ainsi il peut être présumé qu'il ne possède pas de charge structurale permanente liée à ces phénomènes.

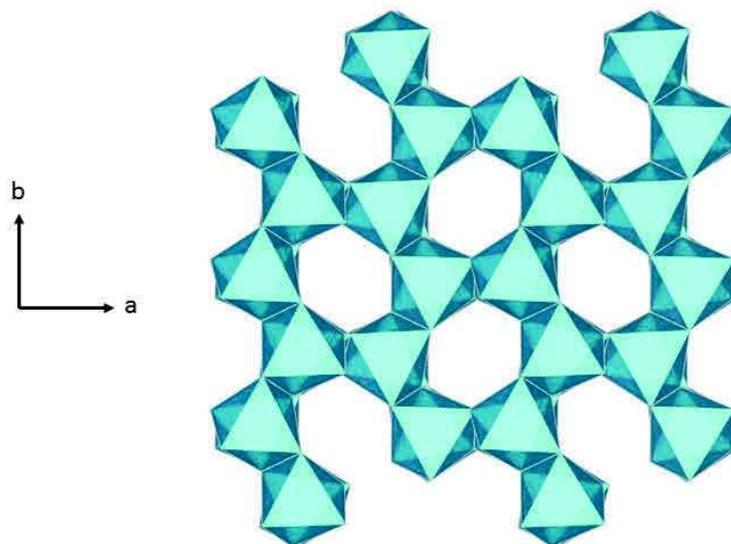


Figure 1.15 : Représentation de la structure d'une gibbsite. Image produite avec Vesta<sup>TM</sup> (Momma et Izumi, 2011)

#### 1.4.3.d. Oxy-hydroxyde de manganèse

##### 1.4.3.d.i. Généralités

Les oxydes de manganèse au sens large sont souvent faiblement représentés dans les sols et sont, dans la plupart des cas, formés par des octaèdres au centre desquels se trouvent des ions  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{4+}$ . Ils sont classés en trois groupes, dont les différences proviennent des liens existant entre les octaèdres et des arrangements entre les différentes couches : (1) les tectomanganates qui ont une structure dite « en tunnel », (2) les phyllomanganates qui ont une structure en couche proche de celle des phyllosilicates et (3) les structures compactes.

En général, les oxydes de manganèse ont une PZC faible à  $pH < 4$ , une forte charge structurale négative et une très large gamme de surface spécifique (5 à  $360\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Ils sont également caractérisés par une forte capacité d'adsorption des cations métalliques qu'ils soient alcalins ou de transitions (Murray, 1975).

##### 1.4.3.d.ii. $\delta$ - $MnO_2$

Le minéral  $\delta$ - $MnO_2$  fait partie du groupe des phyllomanganates et est l'équivalent synthétique de la vernadite naturelle. Il est considéré comme une birnessite (phyllomanganate le plus précipité dans les sols) désordonnée présentant des empilements de feuillets irréguliers (empilement turbostratiques avec une translation ou une rotation aléatoire entre chaque empilement de feuillets, Figure 1.16) (Huang et al, 2012). Son empilement de couche se fait de façon hexagonale (hexagonal close-packing, *hcp*) dans lequel moins de la moitié des octaèdres sont occupés par des ions manganèse. La vernadite est produite naturellement en partie par oxydation microbienne du  $Mn^{2+}$  (Chukrhov et Gorshkov, 1981, Tebo et al., 2004).

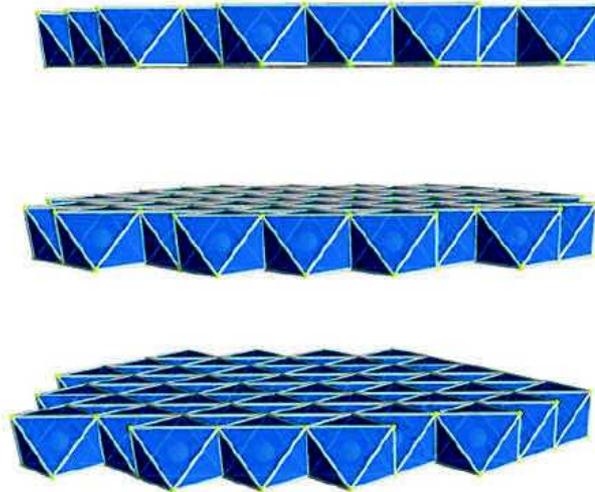


Figure 1.16 : Structure parfaite du  $\delta\text{-MnO}_2$  (Thèse de Sylvain Grangeon, 2008).

#### 1.4.4. Les carbonates

##### 1.4.4.a. Généralités

Le sol représente le plus grand réservoir de carbone terrestre (2470 Pg C; Eswaran et al., 2000) et le troisième mondial derrière les océans et les réservoirs de carburants fossiles. Ce carbone peut avoir une origine :

- 1) **Organique** (« *soil organic carbon* », SOC; i.e. litière végétale, dépôts rhizosphériques, biomasse microbienne...). Il est alors fortement représenté dans le premier mètre du sol et montre des échanges très importants avec l'atmosphère (IPCC, 2007).
- 2) **Inorganique** (« *soil inorganic carbon* », SIC; i.e. minéraux primaires ou secondaires...). Contrairement au SOC, ce carbone inorganique est faiblement représenté dans le premier mètre des sols et se retrouve plus en profondeur, s'échangeant, ainsi, plus difficilement avec l'atmosphère (Diaz-Hernandez et al., 2003; Wang et al., 2010).

Le temps de résidence, dans les sols, du SIC (centaines à dizaines de milliers d'années) est beaucoup plus important que celui du SOC (de l'heure à plusieurs

centaines d'années), indiquant le rôle marqué du SIC dans les processus de long terme. Le stockage de SOC dans les sols est contrôlé par un équilibre entre les entrées de carbone sous la forme de matière organique (e.g. débris végétaux ou animaux en surface, décomposition de racine en profondeur ; Amundson, 2001) et les sorties de carbone (sous forme de CO<sub>2</sub>) par décomposition de cette dernière et par érosion/solubilisation de composés organiques menant à la formation de carbone organique dissous (Girard et al., 2010). Le SIC, quant à lui, peut être stocké dans les sols sous la forme de précipitations carbonatées lorsque du Ca<sup>2+</sup> dissous (e.g. altération de roches silicatées ou carbonatées, décomposition de matière organique, Ca<sup>2+</sup> dans les eaux de pluies; Monger et al., 2015), est présent en concentration suffisante dans les solutions de sols. Cette précipitation aura pour effet de consommer du CO<sub>2</sub> atmosphérique et ainsi de réguler, en partie, sa concentration à long terme.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à des échantillons de carbonates pédogéniques dans un contexte d'encroûtement racinaire au sein de sols et de paléosols. C'est pourquoi seule cette partie du système carbonaté sera discutée.

#### *1.4.4.b. Les différents groupes de carbonates*

D'après Zamanian et al. (2016) les carbonates formants ou formés à partir du SIC peuvent être divisés en trois grands groupes :

- 1) les **carbonates géogéniques** qui sont des carbonates primaires hérités de la roche mère formant les sols ou importés depuis d'autres localisations par une mobilisation éolienne ou des glissements de terrain.
- 2) les **carbonates biogéniques** qui sont formés à l'intérieur d'organismes vivants, animaux ou végétaux, et qui prennent la forme de squelettes carbonatés. Dans ce groupe seront retrouvés, par exemple, les coquilles, les os ou encore des excréments carbonatés de certains organes comme c'est le cas pour les glandes œsophagiennes des vers de terre.
- 3) les **carbonates pédogéniques** qui sont formés par des processus de dissolution de carbonates (géogéniques, biogéniques ou pédogéniques) ou de minéraux primaires et de re-précipitation des ions dissous sous

différentes morphologies. La précipitation de ces carbonates pédogéniques a souvent pour cause de modifier les caractéristiques physiques et chimiques des sols (e.g. obstruction des pores du sol diminuant ainsi les échanges avec les fluides ou l'atmosphère, modification du pH...).

#### 1.4.4.c. Processus généraux de formation des carbonates pédogéniques

Comme introduit brièvement dans le paragraphe précédent, et toujours d'après Zamanian et al. (2016), la formation de carbonates pédogéniques est contrôlée par trois processus (Figure 1.17) :

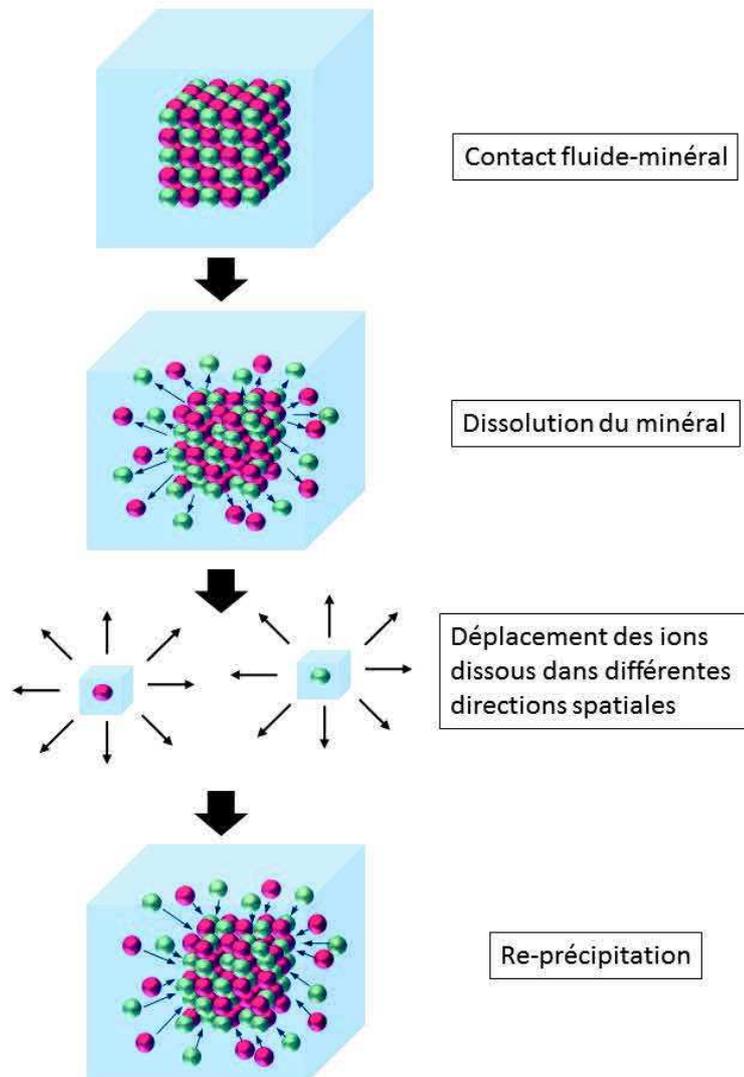


Figure 1.17 : Schéma simplifié du processus de dissolution/ re-précipitation. Les sphères rouges et vertes représentent les cations et anions d'un minéral fictif.

- 1) La **dissolution** correspondant à la mise en solution d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  provenant de roches silicatées ou carbonatées (souvent en plus grande proportion dûe à un produit de solubilité,  $K_s$ , élevé). Le taux de dissolution est contrôlé par le pH des sols qui est relié à la quantité de  $\text{CO}_2$  dissout dans les solutions de sols, elle-même reliée à la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2$ ).
- 2) Le **déplacement** des ions dissous qui vont être mobilisés par les fluides au sein des sols à des échelles allant du nanomètre au kilomètre. Ces déplacements peuvent être unidirectionnels ou multidirectionnels en fonction des processus impliqués (e.g. diffusion (multidirectionnel), capillarité (unidirectionnel), percolation (vers les zones plus profondes), évaporation (vers les zones moins profondes)).
- 3) La **re-précipitation** de carbonates qui se produit lorsque les solutions de sols sont sur-saturées vis-à-vis du  $\text{CaCO}_3$ . Cette sur-saturation peut être induite par une diminution de la quantité d'eau dans les sols liée à l'évapotranspiration ou par une diminution de la  $p\text{CO}_2$ .

A delà de ces trois processus, Monger (2002), ensuite repris par Zamanian et al. (2016), a présenté quatre modèles de précipitations pour les carbonates pédogéniques (Figure 1.18) :

- 1) Le modèle « **per-descensum** » consistant en la dissolution de carbonates pré-existants dans les compartiments de sols les plus proches de la surface. Les eaux météoriques déplacent les ions dissous vers les compartiments de sol plus en profondeur, où les carbonates pédogéniques vont re-précipiter.
- 2) Le modèle « **per-ascensum** » où la dissolution des carbonates se fait dans les niveaux profonds du sol. Les éléments dissous migrent vers le haut et les carbonates précipitent dans les niveaux de surface des sols.
- 3) Le modèle « **in-situ** » où la dissolution et la reprécipitation se produisent au même endroit sans déplacement significatif des ions dissous.

- 4) Le modèle « **biologique** » où les activités biologiques déplacent et concentrent des ions dissous à l'intérieur ou à proximité des organismes vivants favorisant la précipitation de carbonates pédogéniques.

De nombreux facteurs vont conditionner les processus de dissolution/re-précipitation, les modèles de précipitation carbonatée suivis et finalement le stockage de carbonates pédogéniques à l'échelle d'un sol. Ces facteurs peuvent être externes (climat au sens large) ou internes au sol (types de roches mères, topographie, couvert végétal, activité biologique au sein du sol).

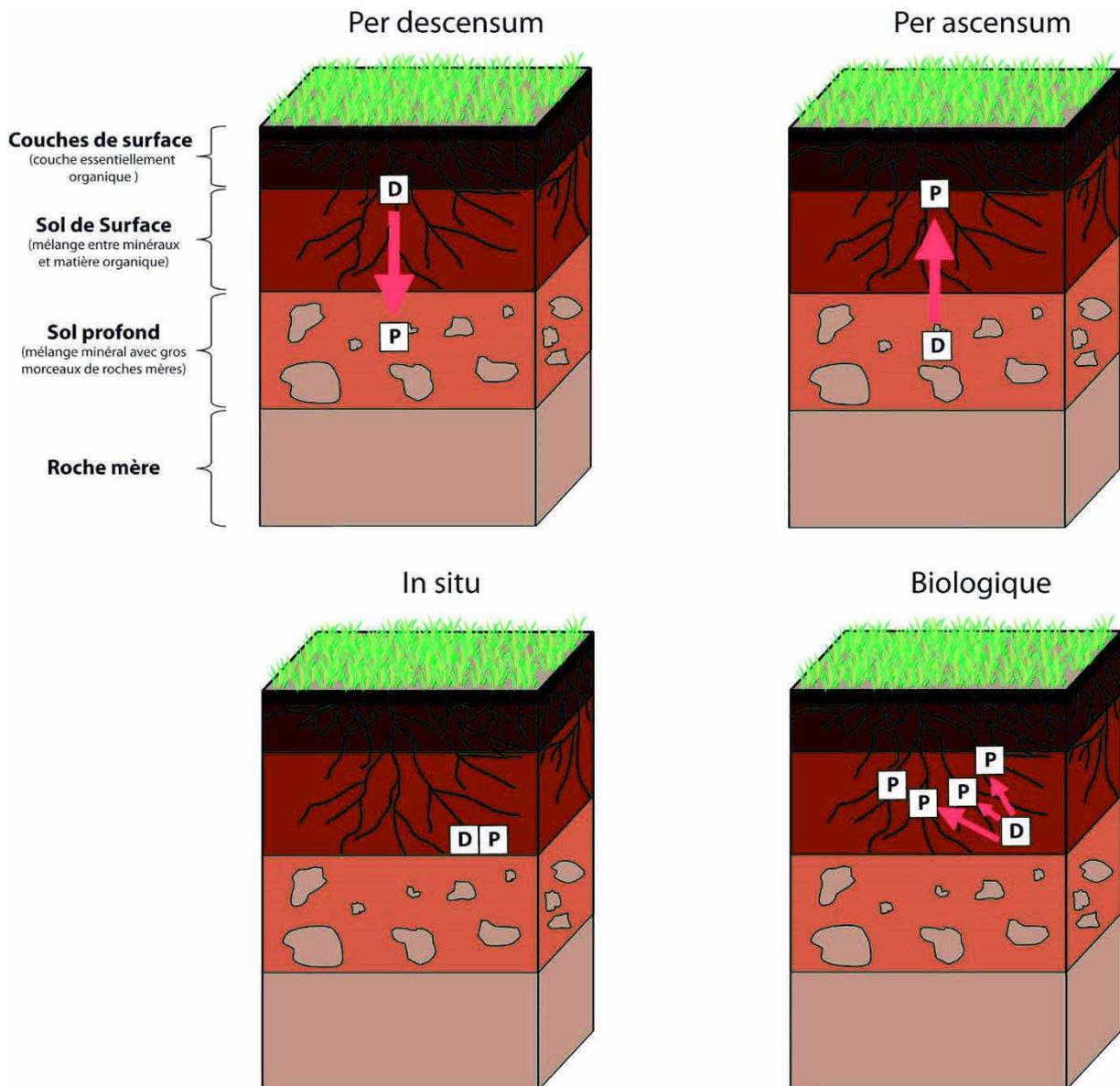


Figure 1.18 : Schéma représentatif des quatre modèles de précipitation de carbonates pédogéniques au sein des sols. D=dissolution, P=précipitation.

---

## *Chapitre 2*

# *Matériel et méthodes*

---



## 2.1. Description et caractérisation des consommables utilisés

### 2.1.1. Acides, eau distillée

Au cours de ce travail de thèse, de nombreux acides ont été utilisés dans le cadre de mises en solutions d'échantillons, de protocoles de vaisselles de matériels de laboratoire ou de protocoles de séparations chimiques. Les acides chlorhydriques (HCl), nitriques (HNO<sub>3</sub>) et perchloriques (HClO<sub>4</sub>) sont distillés au laboratoire par Eric Pelt à partir d'acides Normapur achetés chez VWR et à l'aide d'un système de distillation DST-1000 de chez Savillex<sup>TM</sup> pour l'HCl et le HNO<sub>3</sub> et à l'aide d'un système Evapoclean de chez Analab<sup>TM</sup> pour le HClO<sub>4</sub>. Dû à la difficulté matérielle et à la dangerosité de distiller de l'acide fluorhydrique au laboratoire, ce dernier est acheté chez Merck<sup>TM</sup> sous sa forme suprapur à 40%. L'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) est quant à lui acheté sous forme solide (Suprapur 99,9999% chez Merck<sup>TM</sup>) et dissout dans de l'eau distillée jusqu'à saturation avant utilisation. Les puretés de ces acides ont été vérifiées par mesure élémentaire et sont listées pour le calcium et le strontium dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : *Composition en calcium et en strontium des différents acides utilisés. Les concentrations sont données en nmol.L<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées par ICP-MS <sup>(a)</sup> et ICP-AES<sup>(b)</sup>.*

Acide	Calcium	Strontium
HCl mono-distillé	<24,95 <sup>b</sup>	0,010 <sup>a</sup>
HNO <sub>3</sub> mono-distillé	13,72 <sup>a</sup>	0,012 <sup>a</sup>
HClO <sub>4</sub> mono-distillé	97,73 <sup>b</sup>	0,124 <sup>a</sup>
HF suprapur	99,81 <sup>b</sup>	0,624 <sup>a</sup>
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> suprapur	<7,485 <sup>b</sup>	0,374 <sup>a</sup>

Les eaux distillées utilisées au cours de cette thèse proviennent de trois systèmes différents:

- 1) Un Q-Pod milliQ associé à un Integral 3 de Millipore<sup>TM</sup> en salle blanche Triton (SBT).

- 2) Un Synergy 185 associé à un Elix 3 de Millipore™ en salle blanche Neptune (SBN).
- 3) Un MilliQ gradient associé à un Elix 15 de Millipore™ au Laboratoire des Eaux (LDE).

Afin de s'assurer de leurs puretés, des mesures élémentaires ont été réalisées sur des blancs de 150mL chacun (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Composition en éléments majeurs et traces des eaux distillées utilisées. Les valeurs sont données en nmol.L<sup>-1</sup>. Les mesures ont été réalisées par ICP-AES (nd=non détecté).

Distillateur	Si	Al	Ca	Fe	K	Sr	Li	Na	Ba	Mg	Mn	P
SBN	nd	nd	nd	nd	0,973	nd						
SBT	nd	nd	nd	nd	1,522	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,249
LDE	nd	nd	nd	nd	0,698	nd						

### 2.1.2. Les sels

De très nombreux sels ont été utilisés au cours de ce travail dans le cadre de précipitations de minéraux (voir partie 2.3.3.) mais également pour la saturation des minéraux et les expérimentations en système de batch à l'aide de solution mono et multi-élémentaire (voir partie 2.4.1.b et 2.4.2.a.). Des mesures élémentaires ont été réalisées sur tous les produits utilisés afin de s'assurer de leur pureté et ainsi éviter les contaminations potentielles. Tous les résultats sont présentés dans le tableau 2.3.

**Tableau 2.3 :** Composition en éléments majeurs et traces des différents sels utilisés au cours de travail de thèse. Les concentrations ont été mesurées par ICP-AES et sont données en  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  de sels. (nd = non détecté).

Sels	Si	Al	Ca	Fe	K	Sr	Li	Na	Ba	Mg	Mn	P
Nitrate de calcium <b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	nd	0,003	265,5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nitrate de strontium <b>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	nd	nd	nd	nd	0,168	109,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nitrate de magnésium <b>Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	nd	nd	nd	nd	0,090	nd	nd	nd	nd	86,73	nd	nd
Nitrate de potassium <b>KNO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	nd	nd	nd	nd	243,6	nd	nd	nd	nd	0,014	nd	nd
Cobalt-hexaamine <b>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub></b>	0,002	0,001	0,054	nd	0,002	nd	nd	0,001	nd	0,000	nd	nd
Acétate d'ammonium <b>C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub></b>	nd	nd	0,001	nd	0,004	nd	nd	nd	nd	0,001	nd	nd
Chlorure de sodium <b>NaCl</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	17024	nd	nd	nd	hd
Nitrate de Fer(III) <b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	6,943	20,35	nd	2073	nd	nd	nd	448,8	nd	nd	nd	nd
Permanganate de potassium <b>KMnO<sub>4</sub></b>	nd	nd	nd	nd	6146	nd	nd	1,675	nd	nd	6129	nd
Chlorure de manganèse <b>MnCl<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O</b>	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16,66	nd	nd	4935	nd
Hydroxyde de potassium <b>KOH</b>	190,8	nd	nd	nd	13621	nd	nd	349,4	nd	nd	nd	nd
Hydroxyde de sodium	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	26588	nd	nd	nd	nd

### 2.1.3. Le matériel de laboratoire

Le matériel de laboratoire utilisé au cours de ce travail de thèse se présente sous différentes formes :

- 1) Des **béchers Savillex™** en téflon-PFA (7, 15, 30 75 et 125mL).
- 2) Des **tubes à centrifuger** de 15 et 50mL en polypropylène (de marque FisherBrand™ jusqu'en Juin 2015 puis Corning CentriStar™).
- 3) Des **bouteilles** de stockage en polypropylène (125, 250 ,1000 et 2000mL de marque Nalgène™).

- 4) Des **béchers et cristallisoirs** en verre borosilicaté (600mL de marque Duran)
- 5) Des **seringues** (20mL de marque BD Plastipak™) **et filtres seringues** en polypropylène contenant de la cellulose régénérée (0,2µm et 0,45µm Minisart RC25 de marque Sartorius™)
- 6) Des **pointes de pipettes** en polypropylène (0,2, 1, 5 et 10mL epT.I.P.S. de marque Eppendorf™)

Avant toute utilisation chaque matériel a subi des cycles de lavage (tableau 2.4) plus ou moins poussés afin de s'assurer de la pureté et de la non contamination de nos expérimentations.

Tableau 2.4 : Protocole de lavage du matériel. L'eau régale est un mélange de HCl et HNO<sub>3</sub> dans des proportions 2/3+1/3. Les acides utilisés ne sont pas distillés.

	Béchers Savillex™	Tubes à centrifuger	Bouteilles, béchers et cristallisoirs	Pointes de pipettes
Rinçage à l'eau distillée	X	X	X	X
Rinçage à l'acétone	X			
Bain d'eau régale (24h)	X (130°C)			
Bain HCl à 10% (24h)	X (130°C)	X	X	X
1 <sup>er</sup> Bain H <sub>2</sub> O distillée (24h)	X (130°C)	X	X	X
2 <sup>nd</sup> Bain H <sub>2</sub> O distillée (24h)	X (130°C)	X	X	X

Au vu de l'énorme consommation de tubes à centrifuger de 15 et 50mL (plusieurs milliers au cours de ce travail de thèse) et de seringues, chacune associée à un filtre seringue (plusieurs centaines), des blancs ont été réalisés afin de vérifier la nécessité et l'efficacité du lavage décrit précédemment. Les résultats (Tableau 2.5) ont montré que les tubes, les seringues et les filtres seringues ne contenaient aucun élément susceptible d'interférer ou de contaminer nos échantillons. Il a donc été décidé de ne plus faire subir de cycles de lavage aux tubes à centrifuger ni aux seringues et filtres seringues qui sont tout de même rincés à l'eau distillée trois fois avant leur utilisation.

Tableau 2.5 : Blancs de tubes à centrifuger réalisés sur 15mL et 50mL d'une solution d'HNO<sub>3</sub> 0,5N mis en contact 72h avec les tubes. Blancs de seringues et filtres seringues réalisés sur 20mL d'une solution d'HNO<sub>3</sub> 0,5N mis en contact 24h avec la seringue. Les concentrations sont données en nmol.L<sup>-1</sup> et ont été mesurées à l'ICP-AES (nd = non détecté).

	Si	Al	Ca	Fe	K	Sr	Li	Na	Ba	Mg	Mn	P
Tubes 15mL	12,10	4,076	nd	5,730	nd	nd	14,12	nd	nd	nd	nd	nd
Tubes 50mL	8,545	25,94	nd	nd	1,534	nd	nd	nd	nd	16,46	nd	nd
Seringue+Filtre	nd	9,673	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

## 2.2. Méthodes de caractérisation des minéraux

Avant de présenter les matériaux à proprement parler, il apparaît nécessaire d'introduire trois méthodes utilisées au cours de ce travail de thèse et servant de base à la caractérisation des dits matériaux.

### 2.2.1. La diffraction des rayons X (DRX)

La méthode de diffraction des rayons X (DRX) a pour but d'identifier les phases cristallines présentes à l'intérieur d'un échantillon et d'en identifier le degré de cristallinité. Elle repose sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique (les rayons X) avec de la matière et sur la diffusion, sans perte d'énergie, de ce dernier par les particules chargées qu'il va rencontrer. Dans le cas des cristaux, où la matière est agencée de façon périodique, les rayons X vont interférer entre eux de manière constructive dans certaines directions et destructive dans d'autres. Les directions constructives sont appelées pics de diffraction et peuvent être déterminées grâce à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \times \sin\theta \quad (2.1)$$

Avec  $n$  l'ordre de la diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement diffracté,  $d$  la distance inter-réticulaire des deux plans parallèles de diffraction et  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident et le plan de diffraction.

Ainsi tout échantillon cristallisé peut être analysé par DRX et à chaque phase cristalline va correspondre un ensemble unique et caractéristique de pics de diffraction

appelé un « diffractogramme ». Les mesures de ces derniers ont été réalisées au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg par Amélie Aubert sur un diffractomètre à rayons X de type D5000™ de chez Bruker AXS. Pour cela deux méthodes ont été utilisées permettant chacune d'obtenir des informations différentes :

- 1) La **méthode des poudres** qui consiste à analyser des échantillons sous forme de poudre désorientée et qui permet de décrire qualitativement les phases cristallines en présence dans l'échantillon.
- 2) La **méthode des agrégats orientés** qui consiste à analyser la fraction  $<2\mu\text{m}$  en orientant les cristaux par rapport au faisceau incident de rayons X. Cette méthode permet la description qualitative et semi-quantitative des phases cristallines en présence, même faiblement représentées, dans l'échantillon.

Lorsque la quantité d'échantillon, de la fraction  $<2\mu\text{m}$ , analysable est très faible, la poudre est mélangée à de l'eau distillée et quelques gouttes de solution concentrée de ce mélange sont déposées sur une lame en verre et séchées à l'air libre. Lors de l'analyse en DRX des échantillons ayant subi cette préparation, il est possible de ne pas pouvoir dissocier tous les minéraux parfaitement. En effet, pour exemple, la réflexion (001) de la kaolinite à  $\sim 7,15\text{\AA}$  est indissociable de la réflexion (002) de la chlorite. Afin d'éliminer ce problème, quatre diffractogrammes sont mesurés pour chaque échantillon et pour quatre préparations différentes permettant de sonder des minéraux particuliers sous des conditions proposées par Thiry et al., (2013 et références associées) :

- 1) Le **traitement classique** correspondant à la mesure du diffractogramme de l'échantillon orienté après un séchage à l'air libre du mélange eau distillée/fraction  $<2\mu\text{m}$ . Ce traitement sert de référence afin de déterminer les modifications engendrées par les trois autres traitements.
- 2) Le **traitement à l'éthylène-glycol** dont le but est de forcer l'adsorption de molécules de grandes tailles d'éthylène-glycol dans les espaces interfoliaires des minéraux de la famille des smectites afin de les faire

gonfler. Pour cela, les lames ayant subi un traitement classique (et donc une première mesure en DRX) sont placées pendant 12h dans un dessiccateur sous une atmosphère d'éthylène-glycol afin de s'assurer la saturation des espaces interfoliaires avant l'analyse des échantillons en DRX.

- 3) Le **traitement à l'hydrazine-monohydrate** nécessitant le même procédé de saturation que pour celui à l'éthylène-glycol. Cette molécule a une affinité particulière avec les minéraux de la famille des kaolins et possède la capacité de les faire gonfler permettant une meilleure dissociation de ces minéraux au cours de l'analyse en DRX.
- 4) Le **chauffage à 490°C** de l'échantillon qui aura pour effet de détruire les kaolinites de l'échantillon et de déshydrater de manière irréversible les minéraux de la famille des smectites et vermiculites. Cette fermeture des espaces interfoliaires est une caractéristique permettant l'identification des minéraux interstratifiés composés de vermiculites ou smectites, lors des analyses en DRX.

### 2.2.2. La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les minéraux phyllosilicatés sont caractérisés par leur capacité d'échange cationique (CEC) qui représente le nombre de cations monovalents qu'il est possible d'adsorber afin de compenser la charge négative du minéral. La CEC s'exprime en  $\text{m\acute{e}q}\cdot 100\text{g}^{-1}$  (ou  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et a été déterminée au laboratoire en suivant le protocole de Cieselski et al. (1997).

Dans un tube à centrifuger de 50mL préalablement lavé, une masse **m** de minéral est ajoutée dans un volume précis **V** d'une solution, de concentrations variables, de cobalt-hexaamine (en milieu chloride) qui est un désorbant extrêmement puissant (Tableau 2.6). Le but est que les molécules de cobalt-hexaamine prennent la place des autres cations compensateurs déjà adsorbés sur les minéraux. Cieselski (1997), préconise des rapports solides/solutions allant de 25 à  $100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  et des solutions de cobalt-hexaamine à  $10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  pour mesurer la CEC d'échantillons de sols totaux. Au vu des faibles quantités de matériel dont nous disposons, des tests de mesure de CEC par cette méthode, ont été réalisés avec des rapports

solides/solutions beaucoup plus faibles que ceux préconisés par Cieselski et al. (1997) et, dans certains cas, des solutions de cobalt-hexaamine, plus faiblement concentrées. Il est apparu, que dans le cas des minéraux phyllosilicatés présentant un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés, le rapport solide/solution doit être bas (de l'ordre de 2 à 2,6g.L<sup>-1</sup>; Swy-2) et les solutions de cobalt-hexaamine nécessitent d'être concentrées (10<sup>-2</sup>mol.L<sup>-1</sup>) (voir Tableau 2.6). Ce cas de figure a également été observé pour la muscovite de Tuftane de faible taille (0.1-1µm) (1,661g.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-2</sup>mol.L<sup>-1</sup>) et l'oxyde de manganèse (δ-MnO<sub>2</sub>; 2,217g.L<sup>-1</sup> et 10<sup>-2</sup>mol.L<sup>-1</sup>).

Ces mélanges sont ensuite mis à l'agitation pendant deux heures à 40tr.min<sup>-1</sup> sur un tourniquet et à température ambiante afin de s'assurer que le maximum de sites d'adsorptions aient été mis en contact avec la solution de cobalt-hexaamine. Finalement, les solutions sont filtrées à 0,45µm, à l'aide de seringues associées à des filtres contenant de la cellulose régénérée, avant d'être analysées élémentairement par ICP-AES.

Tableau 2.6 : Caractéristiques des mesures de CEC réalisées sur nos échantillons. Toutes les mesures présentées ont été dupliquées. CH=cobalt-hexaamine, MDD= matériel de départ, TSD= trié, saturé, dialysé.

Echantillon	Masse de minéral (g)	Masse de CH (g)	Concentration CH (mol.L <sup>-1</sup> )	Rapport solide/solution (g.L <sup>-1</sup> )
KGa-2 (MDD)	0,198	30,29	10 <sup>-3</sup>	6,533
KGa-2 (TSD)	0,102	30,19	10 <sup>-3</sup>	3,369
Swy-2 (MDD)	0,102	44,27	10 <sup>-2</sup>	2,299
Swy-2 (TSD)	0,103	40,13	10 <sup>-2</sup>	2,574
Muscovite de Tuftane (50-200µm) (TSD)	0,101	30,18	10 <sup>-3</sup>	3,346
Muscovite de Tuftane (0,1-1µm) (TSD)	0,050	30,09	10 <sup>-2</sup>	1,661
Goethite (TSD)	0,107	40,14	10 <sup>-3</sup>	2,665
Ferrihydrite (TSD)	0,041	30,09	10 <sup>-3</sup>	1,362
δ-MnO <sub>2</sub> (TSD)	0,100	45,11	10 <sup>-2</sup>	2,217
Argile 2-12cm (TSD)	0,099	30,05	10 <sup>-3</sup>	3,295
Argile 40-52cm (TSD)	0,100	30,12	10 <sup>-3</sup>	3,320
Argile 68-72cm (TSD)	0,100	29,98	10 <sup>-3</sup>	3,336

### 2.2.3. La mesure de la surface spécifique (BET N<sub>2</sub>)

La mesure de la surface spécifique de chaque minéral, exprimée en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, permet une estimation de la surface totale du minéral, par unité de masse, accessible aux atomes et aux molécules. Dans notre cas, la méthode employée est basée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938) et consiste en l'adsorption de molécules de diazote (N<sub>2</sub>) à basse température à la surface d'un minéral grâce à des liaisons chimiques faibles de type Van der Waals.

Les mesures ont été réalisées par Jean-Dominique Comparot à l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) sur un appareil automatisé d'adsorption d'azote Micrometrics Tristar<sup>TM</sup> et uniquement sur les matériaux ayant subi une phase de tri granulométrique, de saturation Na<sup>+</sup> et de dialyse (voir partie 2.4.1.a. et 2.4.1.b.). Après la mise en contact entre un solide sous forme de poudre et un volume d'azote donné, des isothermes d'adsorptions sont mesurées expérimentalement et vont permettre de calculer le volume nécessaire de gaz pour recouvrir toute la surface du minéral d'une monocouche de N<sub>2</sub> complète grâce aux deux équations BET définies telles que :

$$\frac{p}{[V \times (p_0 - p)]} = \left( \frac{1}{V_M \times C} \right) + \left( \frac{C - 1}{V_M \times C} \right) \times \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad (2.2)$$

Avec **p** la pression partielle de l'adsorbat à l'équilibre en kPa, **p<sub>0</sub>** la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure en kPa, **V** le volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression **p** en L, **V<sub>M</sub>** le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir toute la surface du minéral d'une monocouche d'adsorbat en L, **C** la constante BET caractéristique du système solide-gaz étudié.

Une fois le volume **V<sub>M</sub>** connu, la surface spécifique de l'échantillon est calculée à l'aide de l'équation :

$$S_{BET} = \frac{\left( \frac{V_M \times N_a \times \sigma}{V_g} \right)}{m} \quad (2.3)$$

Avec **N<sub>a</sub>** le nombre d'Avogadro en mol<sup>-1</sup>, **σ** la surface occupée par une molécule d'adsorbat à une température donnée en m<sup>2</sup>, **V<sub>g</sub>** le volume occupé par une mole du

gaz utilisé pour la mesure de la surface spécifique ( $L \cdot mol^{-1}$ ) et  $m$  la masse d'échantillon solide en g.

Il est à noter qu'avec la méthode utilisée, seuls les sites de surfaces et de bordures des minéraux sont sondés. En effet, le diazote est une molécule de trop grande taille et ne peut donc par conséquent pas sonder les espaces interfoliaires. Afin de quantifier la surface spécifique interne (i.e. espace interfoliaire), il est nécessaire d'utiliser d'autres adsorbats tels que des mélanges « azote+eau », « azote+bromure de N-cetylpyridinium (PCB) », du bleu de méthylène, de l'alcool polyvinylique ou encore des éthers monoéthyl d'éthylène glycol (EMGE) (Hang et Brindley, 1970; Blum et Eberl, 2004; Meunier, 2002; Pennell, 2016).

## **2.3. Description des matériaux naturels et synthétiques utilisés**

Le choix des différents matériaux utilisés au cours de ce travail de thèse s'est basé sur une analogie avec le milieu naturel pour la recherche de minéraux communément retrouvés dans les sols. Des consensus dans le nombre de phases minérales à étudier ont dû être trouvés afin que ce travail soit réalisable dans le temps imparti.

### **2.3.1. Les minéraux argileux**

#### *2.3.1.a. Kaolinite (KGa-2)*

La kaolinite (KGa-2, high defect) choisie pour cette étude provient de l'état de Géorgie (Etats-Unis) et a été achetée à la « Source Clay Repository of The Clay Mineral Society ». Elle a été sélectionnée car elle est considérée comme une « référence » de par les nombreuses études qui ont été dédiées à définir ses caractéristiques (Schroth et Sposito, 1997, Ma et Eggleton, 1999 ; Chipera et Bish, 2001 ; Guggenheim et Vangroos, 2001 ; Madejova et Komadel, 2001 ; Mermut et Cano, 2001 ; Moll, 2001 ; Vogt et al., 2002 ; Dogan et al., 2006). Sa formule structurale ([http://www.clays.org/sourceclays\\_data.html](http://www.clays.org/sourceclays_data.html)) est définie comme :



C'est un minéral argileux qui se présente sous la forme d'une poudre blanche et dont la pureté minéralogique est très élevée. En effet, seuls 1,2% de la masse de la fraction <2µm est représentée par des impuretés telles que des quartzs ou des clinopyroxènes (Vogt et al., 2002). Ces données sont cohérentes avec les diffractogrammes (Figure 2.1) mesurés au laboratoire sur nos argiles initiales non triées granulométriquement.

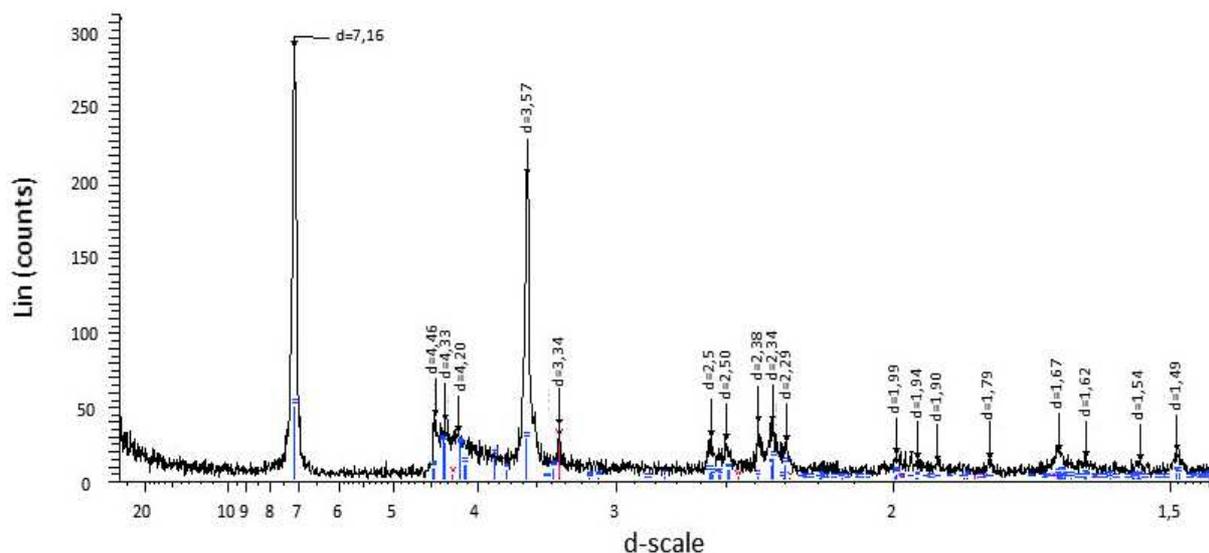


Figure 2.1 : Diffractogramme de la kaolinite KGa-2 sans traitement granulométrique. Les traits bleus correspondent aux pics caractéristiques de la kaolinite tandis que les traits en rouges correspondent aux pics caractéristiques du quartz.

La CEC de cette kaolinite est estimée à 3,3méc.100g<sup>-1</sup> pour du matériel non trié (données de « The Clay Mineral Society » ; mesurée entre 2,6 et 2,8méc.100g<sup>-1</sup> au laboratoire) et sa surface spécifique a été estimée entre 18,1 et 23,8m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) azote (Kretzschmar et al., 1997, 1998 ; Heidman et al., 2005). Elle est également caractérisée par une absence de charge structurale (0/maille ; aucune charge à compenser par maille cristalline ; Ferris and Jepson, 1975).

### 2.3.1.b. Kaolinite (S053)

Cette seconde kaolinite a été l'un des objets de l'étude d'Ockert et al. (2013) et a été sélectionnée afin de reproduire une partie de nos expérimentations sur un

matériel dont les fractionnements isotopiques en Ca au cours des phénomènes d'adsorption ont déjà été publiés. Cette kaolinite provient d'un gisement uruguayen et a été obtenue de BGR (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Allemagne). Elle est caractérisée par une haute pureté (98% de kaolinite et 2% de quartz) et par une CEC de  $2.1\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$  (Ockert et al., 2013). En l'état des connaissances actuelles, aucune autre information, concernant ce minéral, n'est disponible dans la littérature.

### 2.3.1.c. Montmorillonite (Swy-2)

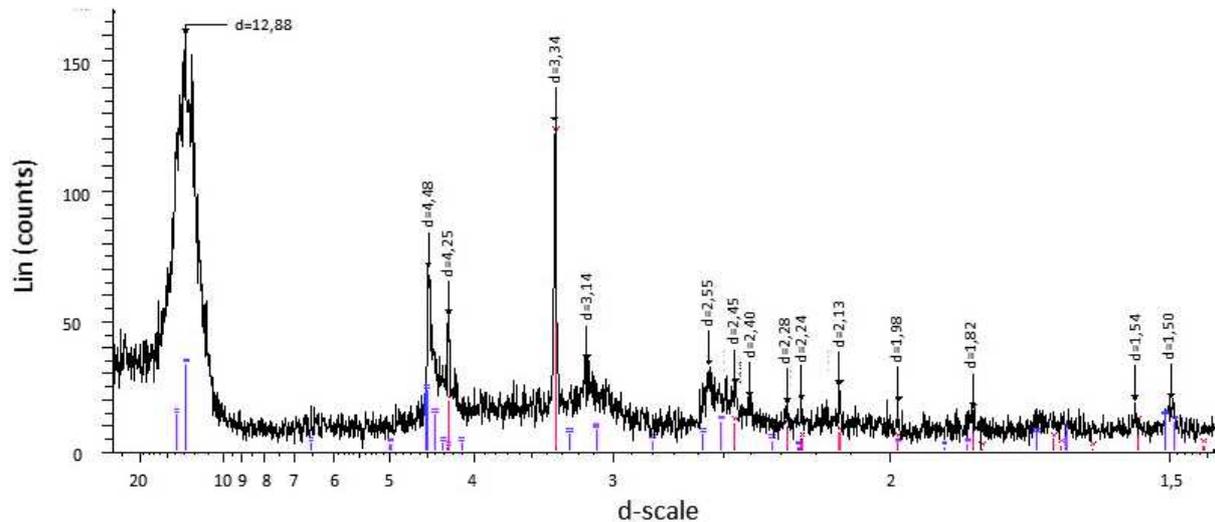
La montmorillonite (famille des smectites ; Swy-2, Na-rich Montmorillonite) choisie pour cette étude provient de l'état du Wyoming (Etats-Unis) et a été achetée à la « Source Clay Repository of The Clay Mineral Society ». Tout comme la kaolinite KGa-2, cette argile est considérée comme une référence et a été sujette à de nombreuses études (Chipera et Bish, 2001 ; Guggenheim et Vangroos, 2001 ; Madejova et Komadel, 2001 ; Mermut et Cano, 2001 ; Moll, 2001 ; Vogt et al., 2002 ; Dogan et al., 2006). Sa formule structurale est définie par Czimerova et al. (2006) :



Ce minéral argileux, qui se présente sous la forme d'une poudre grise, présente une pureté importante bien que d'autres phases minérales puissent lui être associées dont notamment du quartz, pyroxène et carbonate de calcium (calcite, dolomite). D'après Vogt et al. (2002), ces impuretés représentent jusqu'à 13,3% de la masse pour la fraction granulométrique  $<2\mu\text{m}$ . Les diffractogrammes mesurés au laboratoire semblent, comme dans le cas de la KGa-2, être en accord avec ces données (Figure 2.2).

Cette argile, bien que principalement sodique, présente tout de même une concentration en autres cations compensateurs non négligeable et notamment en calcium. Sa CEC a été estimée à  $76,4\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$  (données de « The Clay Mineral Society ») et mesurée au laboratoire entre 75 et  $78\text{meq}\cdot 100\text{g}^{-1}$  sur le matériel initial non trié. Cette CEC élevée est révélatrice de la capacité de gonflement liée à l'ouverture de l'espace interfoliaire chez la montmorillonite. Sa surface spécifique a été estimée entre  $15,2$  et  $36,4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  par la méthode de BET azote (Strawn et Sparks,

1999 ; Barbier et al., 2000 ; Chorover et Amistadi, 2001 ; Fan et al., 2005 ; Ikhsan et al., 2005). Elle est également caractérisée par une charge structurale intermédiaire de l'ordre de 0,6/maille cristalline (Mermut et Lagaly, 2001).



*Figure 2.2 : Diffractogramme de la montmorillonite Swy-2 sans traitement granulométrique. Les traits violets correspondent aux pics caractéristiques de la montmorillonite tandis que les traits en rouge correspondent aux pics caractéristiques du quartz.*

#### 2.3.1.d. Mélanges d'argiles naturelles

Des échantillons d'origine naturelle ont également été utilisés afin d'effectuer des tests d'adsorption sur des mélanges de différentes argiles. Ces échantillons proviennent d'une campagne d'échantillonnage de 2011 et ont été prélevés le long d'un profil de sol de la parcelle sous hêtraie du bassin versant du Strengbach (Vosges, France) qui est un site instrumenté et suivi depuis 1986 (<http://ohge.unistra.fr/>). Trois profondeurs de sols ont été sélectionnées, représentant, respectivement, un sol de surface (2-12cm de profondeur), un sol impacté par la rhizosphère (40-52cm) et un sol de profondeur en dessous de l'action des racines (68-72cm). Les fractions argileuses au sens granulométrique du terme (<2µm) ont été extraites par Amélie Aubert au laboratoire. Aucune mesure physique ou chimique n'ont été réalisées sur ces échantillons avant leurs phases de préparation (voir partie 2.4.1.).

### 2.3.2. La muscovite de Tuftane

En plus des minéraux argileux précédemment énumérés, un autre phyllosilicate a été sélectionné sous la forme d'un minéral primaire qu'est la muscovite. Celle-ci provient de la région de Tuftane (Norvège) et a été achetée chez KRANTZ ([www.krantz-online.de](http://www.krantz-online.de), Bonn, Allemagne). Ce minéral a été très peu étudié bien qu'une étude de Kalinowsky et Schweda (1996) se soit attachée à décrire plusieurs de ses caractéristiques cristallographiques. Ainsi, sa formule structurale a été définie comme :



A la différence de la montmorillonite, la muscovite est caractérisée par la présence d'un espace interfoliaire qui reste fermé par la présence d'ions potassium. Sa surface spécifique a été estimée à  $7,41 \pm 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour des tailles de particules de 10-20 $\mu\text{m}$  par adsorption d'un mélange de 30% d'azote et de 70% d'hélium (Kalinowsky et Schweda, 1996). Ce minéral se présentant sous la forme d'un monocristal décimétrique, aucun diffractogramme et aucune CEC n'ont été mesurés pour le matériel avant préparation. La muscovite est également caractérisée par une très haute charge structurale (2/maille ; Mermut et Lagaly, 2001) nous permettant ainsi d'avoir accès à un gradient de charge structurale allant de la plus faible (KGa-2) à la plus forte (muscovite de Tuftane) en passant par une charge structurale intermédiaire (Swy-2).

### 2.3.3. Les oxydes, hydroxydes et oxy-hydroxydes

Les oxy-hydroxydes métalliques forment un réservoir important des minéraux communément retrouvés dans les sols et leurs impacts sur le stockage potentiel de nutriments ne doit pas être négligés (voir partie 1.4.3.a). C'est dans cette optique que ce travail s'est également intéressé à quatre oxy-hydroxydes, parmi les plus représentés dans les sols, et à leurs capacités de complexations cationiques.

#### 2.3.3.a. *Oxy-hydroxyde de fer (Goethite)*

Cet oxy-hydroxyde de fer(III) (polymorphe  $\alpha$ ), caractérisé par une bonne cristallisation, a été précipité au laboratoire en suivant le protocole de Liu et al. (2009). Pour cela deux solutions ont été préparées :

- 1) Une solution contenant 50g de KOH dans 180mL d'eau distillée.
- 2) Une solution contenant 40g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  dans 100mL d'eau distillée.

Dans un bécher en borosilicate préalablement lavé et sous agitation d'un barreau magnétique à  $400\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , la solution 1) a été ajoutée au goutte à goutte à la solution 2). Après 15min, toute la solution 1) a été consommée et le mélange obtenu était formé de précipités de très fines tailles d'une couleur rouge. Ces précipités ont été transvasés dans des tubes à centrifuger propres de 50mL et ont été rincés et conditionnés en eau distillée au cours de quinze cycles de lavage. Ces derniers ont consisté en un remplacement du surnageant par de l'eau distillée suivi d'une agitation de 1h à  $40\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  sur un tourniquet et d'une centrifugation à  $4700\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 15min. Suite à cela, les précipités ont été mis à évaporation à  $70^\circ\text{C}$  pendant 72h dans une étuve ventilée jusqu'à séchage total puis broyés délicatement au mortier/pilon en agate et stockés, au sec, à température ambiante jusqu'à leur utilisation. Il est à noter que les précipités prennent une couleur jaune après leur passage à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$ .

#### 2.3.3.b. *Oxy-hydroxyde de fer (Ferrihydrite)*

Cet oxy-hydroxyde de fer(III) est caractérisé par une très mauvaise cristallisation et une forte hydratation. Il a également été précipité au laboratoire en suivant le protocole de Cornell et Schwermann (2003). Pour cela deux solutions ont été préparées :

- 1) Une solution contenant 18,5g de KOH dans 330mL d'eau distillée.
- 2) Une solution contenant 20,3g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  dans 500mL d'eau distillée.

Dans un bécher en borosilicate, préalablement lavé et sous agitation d'un barreau magnétique à 400tr.min<sup>-1</sup>, la solution 1) a été ajoutée au goutte à goutte à la solution 2) jusqu'à ce que le mélange ait atteint un pH de 7,2 (environ 250mL de solution 1) consommés). Les précipités de couleur rouge brun qui se sont formés lors du mélange ont ensuite été rincés et conditionnés en eau distillée, dans des tubes à centrifuger de 50mL préalablement lavés, par les mêmes cycles de lavage que dans le cas de la goethite (partie 2.3.3.a.). Une fois propre, les précipités ont été laissés à l'air libre, en milieu légèrement ventilé, jusqu'à séchage total puis broyés délicatement au mortier/pilon en agate avant d'être stockés au sec à température ambiante jusqu'à leur utilisation.

### 2.3.3.c. Oxyde de manganèse ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)

Ce phyllomanganate est caractérisé par une mauvaise cristallisation et par son analogie avec le minéral naturel vernadite. Il a été précipité au laboratoire en suivant le protocole de Villalobos et al. (2003). Pour cela trois solutions ont été préparées :

- 1) Une solution contenant 28g de NaOH dans 1440mL d'eau distillée.
- 2) Une solution contenant 40g de KMnO<sub>4</sub> dans 1280mL d'eau distillée.
- 3) Une solution contenant 75g de MnCl<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O dans 1280mL d'eau distillée.

Dans un bécher en borosilicate préalablement lavé et sous agitation d'un barreau magnétique à 400tr.min<sup>-1</sup>, toute la solution 2) a été ajoutée lentement à la solution 1). Suite à cela, la solution 3) a été ajoutée à ce mélange au goutte à goutte (3mL.min<sup>-1</sup>). Les précipités de couleur brune qui se sont formés ont ensuite été transvasés dans des tubes à centrifuger de 50mL et rincés par cinq cycles de lavage avec une solution de NaCl à 1M sur le même modèle que pour les oxy-hydroxydes de fer. S'en sont suivis cinq cycles de rinçage et un conditionnement en eau distillée avant un séchage de 72h à l'étuve à 60°C. Les résidus secs ont été broyés délicatement au mortier/pilon en agate et stockés au sec à température ambiante jusqu'à leur utilisation.

#### 2.3.3.d. Oxy-hydroxydes d'aluminium (Gibbsite)

Etant dans l'incapacité matérielle et temporelle de précipiter de la gibbsite au laboratoire, de l'oxy-hydroxyde d'aluminium (Hydrargillite,  $\text{Al}(\text{OH})_3 \times \text{H}_2\text{O}$ ) de haute pureté a été acheté chez Merck Millipore<sup>TM</sup>. Il est certifié ne contenir que quatre autres éléments ou molécule en traces, à savoir du chlore (<0,1%), des sulfates (<0,05%), du fer (<0,01%) et du sodium (<0,3%).

#### 2.3.4. Les rhizolithes, loess, sols et paléosols

Au-delà des échanges cationiques et/ou des complexations qui peuvent être sources de stockage/libération de nutriments dans les sols, la précipitation de carbonates secondaires va également jouer un rôle très important. Afin de sonder cette autre facette du stockage de nutriments dans les sols, des échantillons de rhizolithes, loess, sols et paléosols ont également été étudiés. Ceux-ci ont été prélevés en 2009 le long d'un profil sédimentaire dans la région de Nussloch (Allemagne), sur le versant Est de la vallée du rift du Rhin (Göcke et al., 2011), et nous ont été fournis par Martina Göcke, chercheuse à l'Université de Bonn et Guido Wiesenberg, chercheur à l'Université de Zürich. Ce profil, d'alternance sol-loess, expose dix-huit mètres de sédiment pour un âge estimé allant jusqu'à 130000ans et a été largement étudié d'un point de vue géologique ou géochimique (Antoine et al., 2001, 2009 ; Göcke et al., 2010, 2011a, 2011b 2013, 2014a, 2014b, 2014c ; Prud'homme et al., 2016). Les échantillons à notre disposition ont été prélevés à des profondeurs allant de 40cm à 8,25m et couvre une période allant de moins de 10000 à 32000ans.

Pour rappel les rhizolithes sont des racines fossiles pétrifiées de plantes terrestres constituées en très grande partie de carbonate de calcium et dont la partie organique a été partiellement ou totalement dégradée (Klappa, 1980). L'origine des éléments nécessaires à leurs calcifications, ainsi que les mécanismes de formations associés, sont encore sujets à débat et c'est pourquoi nous nous sommes proposés de sonder ces mécanismes et de tester plusieurs sources possibles sur un transect proximal-distal allant des rhizolithes jusqu'à la rhizosphère loessique environnante (0 à 5cm de distance des rhizolithes) et au loess (roche détritique formée par accumulation de dépôts éoliens) non modifié par l'action des racines. De plus, des échantillons de sols et de paléosols, situés stratigraphiquement au-dessus des

niveaux contenant les rhizolithes et les loess, ont été étudiés afin de contraindre leurs impacts sur les signatures isotopiques des niveaux sous-jacents.

Ainsi seize échantillons de différentes natures ont été sélectionnés à différentes profondeurs. Des analyses en DRX ont permis de déterminer leurs spécificités qui sont présentées dans le Tableau 2.7. Au vu du nombre important de diffractogrammes, ces derniers sont présentés en Annexe.

**Tableau 2.7 :** Caractéristiques physiques, chimiques et minéralogiques des seize échantillons de rhizolithes, sols, paléosols et loess étudiés. La composition minéralogique a été obtenue par DRX.

Echantillon	Type	Profondeur (m)	Composition minéralogique										
			Quartz	Calcite	Dolomite	Albite	Microcline	Illite	Chlorite	Kaolinite	Montmorillonite	Vermiculite	
104B14MG 13	Sol	0,4-0,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
104B14MG 19	Sol	0,6-0,7	X			X	X	X	X	X	X	X	X
104B14MG 32	Sol	1,0-1,1	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
104B14MG 92	Paléosol	2,9-3,2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
104B14MG 137	Paléosol	5,6-5,8	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
104B14MG 146	Paléosol	7,8-8,25	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
36Go11Cor55R - 3.2.1	Rhizolithe	3,2	X	X	X	X			X	X	X		
36Go11Cor55RL8 - 3.2.2	Rhizosphère loess 0-2,5cm	3,2	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
36Go11Cor55RL6 - 3.2.3	Rhizosphère loess 2,5-5cm	3,2	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
37Go11Loe133 - 3.2.4	Loess	3,2	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
36Go11Cor138R - 6.6.1	Rhizolithe	6,6	X	X	X	X	X						
36Go11Cor138RL8 6.6.2	Rhizosphère loess 0-2,5cm	6,6	X	X	X	X	X						
37Go11Loe260 - 6.6.4	Loess	6,6	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
36Go11Cor163R - 8.4.1	Rhizolithe	8,4	X	X	X	X	X						
36Go11Cor163RL7 8.4.2	Rhizosphère loess 0-2,5cm	8,4	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
37Go11Loe295 - 8.4.4	Loess	8,4	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

## 2.4. Protocoles expérimentaux

### 2.4.1. Préparations préliminaires des matériaux

Cette partie rend compte des traitements physiques et chimiques nécessaires à la préparation des échantillons avant leur utilisation lors de nos expérimentations. Tous les minéraux ont été préalablement préparés, à l'exception des rhizolithes, loess, sols et paléosols. En effet, ces derniers n'ont été soumis à aucune expérimentation d'adsorption ou de désorption.

#### 2.4.1.a. *Extraction granulométrique*

Après avoir été sélectionnés, les matériaux ont été triés granulométriquement. Une fraction de 0,1-1 $\mu$ m a été choisie pour tous les minéraux afin de s'assurer de la reproductibilité de nos expériences mais également afin de pouvoir comparer nos résultats entre eux. De plus, cette fraction permet, dans le cas des minéraux phyllosilicatés, d'assurer une proportion fixe de surfaces externes et de sites de bordures et d'éviter les impuretés minéralogiques potentiellement présentes (phases cristallines insolubles). Il est à noter qu'une seconde fraction granulométrique plus grossière (50-200 $\mu$ m) a été préparée pour la muscovite de Tuftane afin de sonder les effets du rapport surfaces externes/sites de bordures sur les mécanismes d'adsorptions et de désorptions élémentaires et sur les fractionnements isotopiques associés.

Contrairement aux minéraux argileux commerciaux et aux oxy-hydroxydes précipités qui se présentaient sous la forme de poudre, la muscovite de Tuftane, lors de son achat, se présentait sous la forme de monocristaux décimétriques et a donc nécessité un broyage préalable. Les parties les plus propres du cristal, ne présentant aucune trace visible d'altération ou d'impureté, ont été effeuillées manuellement et découpées en carrés d'environ 1cm<sup>2</sup>. Ces derniers ont ensuite été broyés manuellement en phase aqueuse à l'aide d'un mixeur d'usage ménager (mixeur plongeant SEB Slimforce™). La fraction 50-200 $\mu$ m a été récupérée par tamisage après quelques heures de broyage tandis que la fraction à trier pour atteindre une masse suffisante de minéral à 0,1-1 $\mu$ m a été atteinte au bout de sept jours de broyage.

Pour chaque minéral, 1g de poudre brute (non triée ; fraction <50µm pour la muscovite de Tuftane) a été mélangée à 50mL d'eau distillée à laquelle un défloculant (Tétra-Sodium diphosphate-10-hydrate) a été ajouté en faible concentration (0,01M), dans des tubes à centrifuger de 50mL, afin de disperser au maximum les particules et ainsi éviter les agrégats. Après 24h d'agitation à 40tr.min<sup>-1</sup> sur un tourniquet, les échantillons ont été laissés au repos 24h afin d'éliminer manuellement les particules les plus grossières, par prélèvement des surnageants liquides dans les tubes. Ces surnageants ont ensuite subi des centrifugations successives afin d'éliminer, d'une part, les particules de taille supérieure à 1µm et, d'autre part, les particules de taille inférieure à 0,1µm. Les vitesses et les temps de centrifugations ont été différents pour chaque minéral et répondent à un dérivé de la loi de Stokes se présentant sous la forme :

$$t = \frac{63 \times 10^8 \times \eta \times \log\left(\frac{R}{S}\right)}{N^2 \times D^2 \times \Delta d} \quad (2.4)$$

Avec **t** le temps de centrifugation en minutes, **η** la viscosité dynamique du liquide en poises, **R** le rayon de rotation de la centrifugeuse jusqu'à la surface du culot en cm, **S** la distance de rotation à la surface du liquide en cm, **N** la vitesse de rotation en tours par minute, **D** le diamètre des particules en µm et **Δd** la différence de densité entre le liquide et les particules. Il est à noter que la viscosité dynamique du liquide est dépendante de la température et qu'avant chaque extraction granulométrique, cette dernière a été mesurée.

Pour réaliser ces tris granulométriques, deux centrifugeuses ont été utilisées au laboratoire, à savoir une Heraus Megafuge 40R<sup>TM</sup> de Thermo Scientific permettant la centrifugation simultanée de vingt-huit tubes de 50mL à une vitesse maximale de 4700tr.min<sup>-1</sup> et une ultracentrifugeuse Beckman Coulter Avanti<sup>TM</sup> centrifuge J-30I permettant la centrifugation simultanée de huit tubes de 50mL à une vitesse maximale de 25000tr.min<sup>-1</sup>. Les rendements des séparations pour les minéraux (par rapport à la masse de minéral de départ) ainsi que les paramètres des tris granulométriques sont présentés en Tableau 2.8.

Il est à noter que dans le cas des mélanges d'argiles naturelles, seule la fraction <2µm a été utilisée en raison de la faible quantité d'échantillon à notre disposition et

de la volonté de conserver la fraction traditionnellement utilisée dans la littérature pour les échantillons naturels pluri-minéraux. Les échantillons de rhizolithes, sols, paléosols et loess n'ont pas été triés granulométriquement.

*Tableau 2.8 : Paramètres de tri granulométrique et rendements de séparation pour les différents matériaux ayant nécessité un tri granulométrique.*

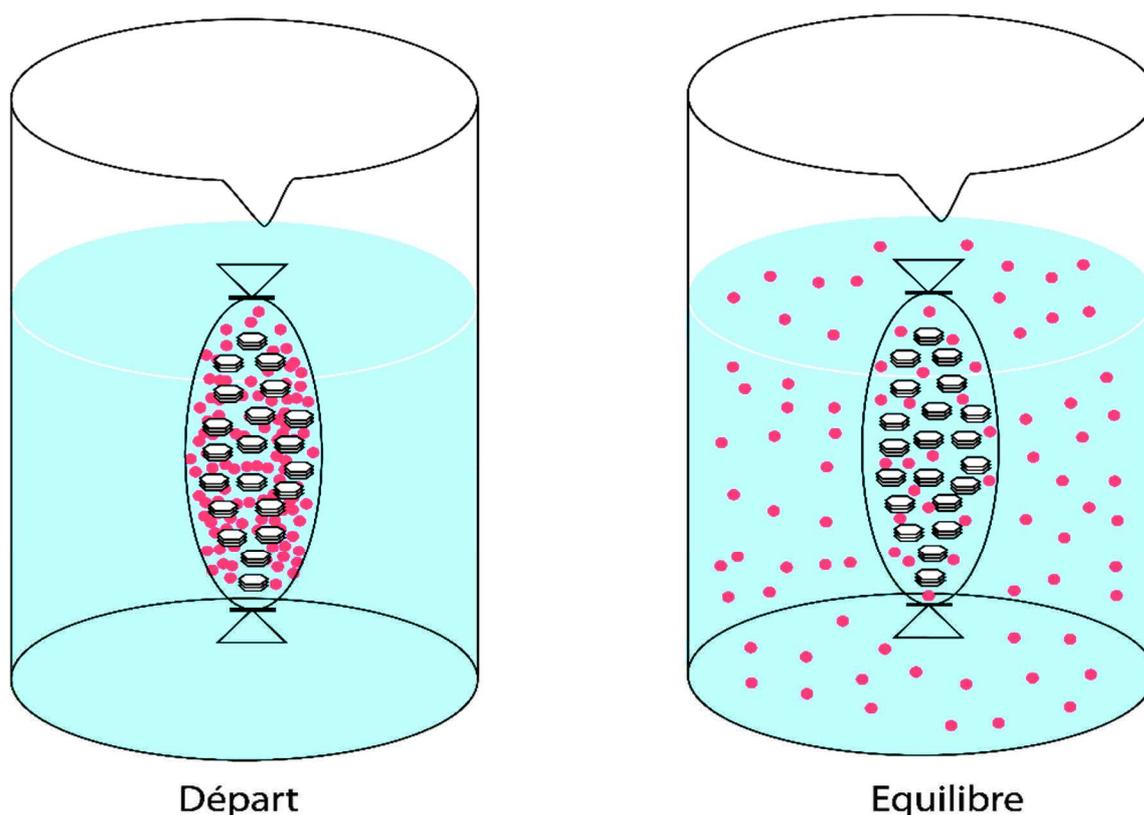
Echantillon	Vitesse de centrifugation (tr.min-1)	Durée de centrifugation (min)	Rendement de séparation (%)
KGa-2 < 1µm	1200	7	41,05
KGa-2 > 0,1 µm	8000	8	
Swy-2 < 1µm	1200	7	18,30
Swy-2 > 0,1 µm	8000	8	
Muscovite < 1µm	1500	4	0,649
Muscovite > 0,1 µm	4700	40	
Goethite < 1µm	1200	4	18,75
Goethite > 0,1 µm	4700	25	
Ferrihydrite < 1µm	1200	4	17,56
Ferrihydrite > 0,1 µm	4700	25	
δ-MnO <sub>2</sub> < 1µm	1000	4	34,82
δ-MnO <sub>2</sub> > 0,1 µm	4700	18	

#### *2.4.1.b. Saturation et dialyse*

Après avoir été triés granulométriquement, tous les matériaux à notre disposition (à l'exception des rhizolithes, sols, paléosols et loess) ont été conditionnés sous forme mono-ionique en Na<sup>+</sup>, c'est-à-dire que l'adsorption de sodium a été forcée sur la totalité, ou presque, des sites disponibles à l'adsorption de nos minéraux. Le sodium ayant une affinité moindre que le calcium ou le strontium, ces derniers le remplaceront naturellement lors des expériences d'adsorptions présentées en partie 2.4.2.a. Afin de compenser l'affinité moindre du sodium et lui permettre de se fixer sur des sites potentiellement déjà occupés par des cations de plus fortes affinités, des solutions de conditionnement fortement concentrées ont été utilisées. Pour chaque minéral, 0,25g de poudre a été mise en contact avec 50mL d'une solution de NaCl

(99,99%) à 1M (à pH de l'eau distillée =5,6) pendant neuf jours. Tous les trois jours, le surnageant a été remplacé par de la solution propre afin d'éliminer les éléments désorbés et un passage intermédiaire à pH=3 a permis la décarbonatation de nos échantillons.

Suite à ce conditionnement, les échantillons ont été dialysés durant cinq jours dans des sacs à dialyse de marque Spectrum Laboratories Inc<sup>TM</sup> et dont la porosité est certifiée entre 6 et 8kDa. Le principe, présenté en Figure 2.3, repose sur l'équilibrage de la solution (chargée ioniquement) à l'intérieur des sacs avec celle à l'extérieur (non chargée ioniquement) dans le but d'éliminer tous les éléments indésirables non adsorbés sur nos minéraux. Pour cela, les sacs de dialyse sont remplis avec 200mL de solution (NaCl + minéraux) et sont mis à l'équilibrage dans 1,5L d'eau distillée. Cette eau distillée est renouvelée toutes les 24h jusqu'à ce que sa conductivité soit suffisamment faible ( $\sim 30\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et n'évolue plus indiquant que la dialyse est terminée.



*Figure 2.3 : Principe de la dialyse. Les points rouges représentent les éléments à éliminer. Les symboles hexagonaux blancs représentent nos minéraux.*

Tous les minéraux ont ensuite été séchés à l'étuve à 60°C pendant cinq jours, à l'exception de la ferrihydrite qui a été séchée à température ambiante afin qu'elle n'évolue pas cristallographiquement. Ils ont ensuite été broyés finement et délicatement à l'aide d'un mortier /pilon en agate et stockés jusqu'à leurs utilisations dans des tubes à centrifuger de 50mL préalablement lavés.

#### *2.4.1.c. Caractérisation minérale post-préparation*

Afin de vérifier l'efficacité des tris granulométriques sur la pureté des minéraux argileux et de vérifier que les oxy-hydroxydes précipités correspondaient bien aux phases cristallines attendues, des analyses en DRX ont été réalisées au laboratoire sur tous les échantillons. Dans le cas de la KGa-2 et de la Swy-2, une disparition et une forte diminution de la quantité de quartz ont, respectivement été observée suite au tri granulométrique (Figure 2.4).

Des analyses en DRX ont également été réalisées sur la muscovite de Tuftane pour les deux tailles granulométriques (50-200 $\mu$ m et 0,1-1 $\mu$ m) utilisées au cours de ce travail afin de vérifier leurs puretés respectives. Dans les deux cas, les échantillons sont purs et ne présentent pas de phases minérales secondaires détectables (Figure 2.5) indiquant que le broyage et le tri granulométrique, de ce minéral, n'impactent pas sa pureté.

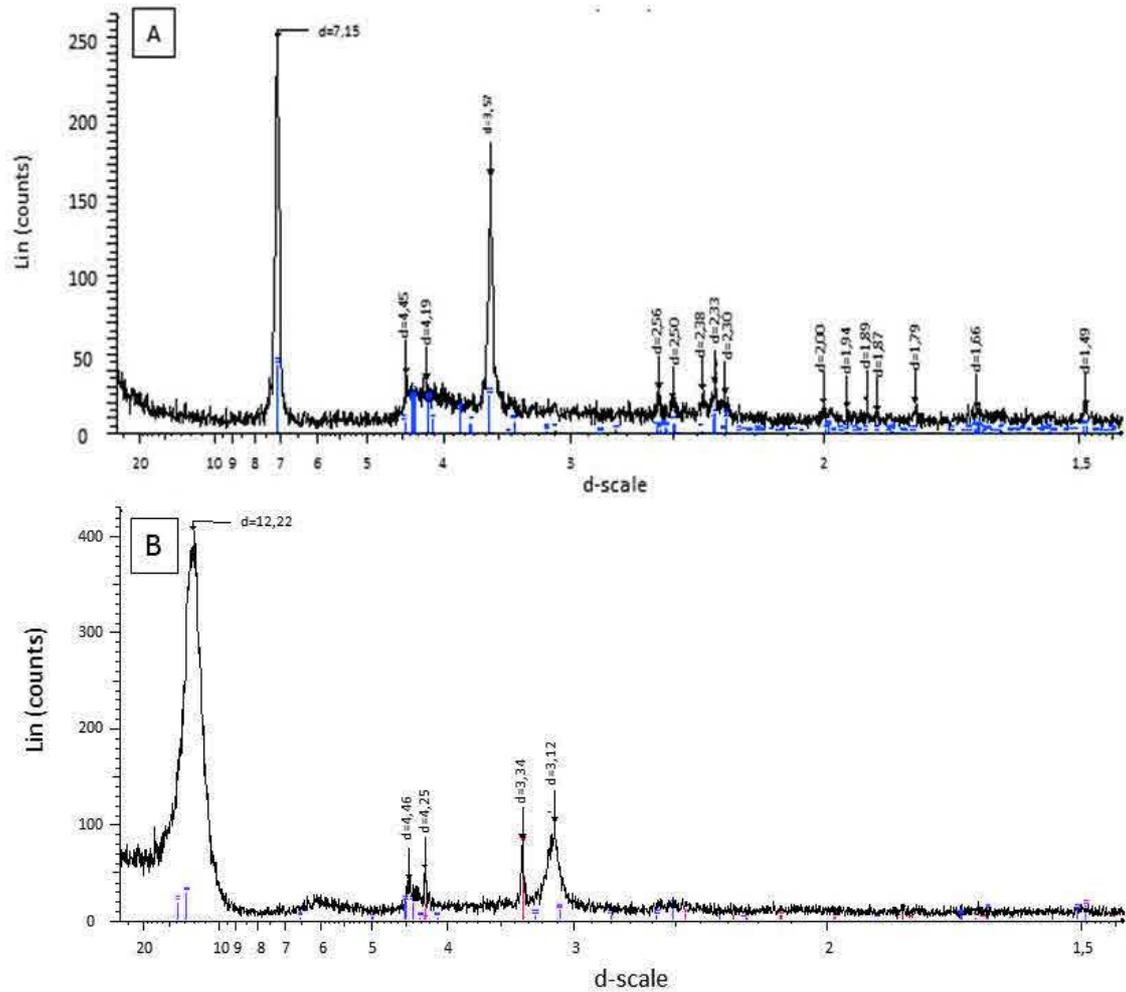


Figure 2.4 : Diffractogrammes de (A) KGa-2 et (B) Swy-2 après tri granulométrique et saturation. Traits rouges = pics caractéristiques du quartz ; traits bleus = pics caractéristiques de la kaolinite ; traits violets = pics caractéristiques de la montmorillonite.

Des analyses en DRX réalisées au laboratoire par la méthode des agrégats orientés ont permis de caractériser la composition minéralogique, en terme qualitatif et semi-quantitatif, des trois échantillons d'assemblage d'argile naturelle (Tableau 2.9). Il est à noter que dans ce cas-là, quatre traitements ont été appliqués aux échantillons (voir partie 2.2.1.) afin d'affiner au maximum l'identification minérale (Figure 2.6)

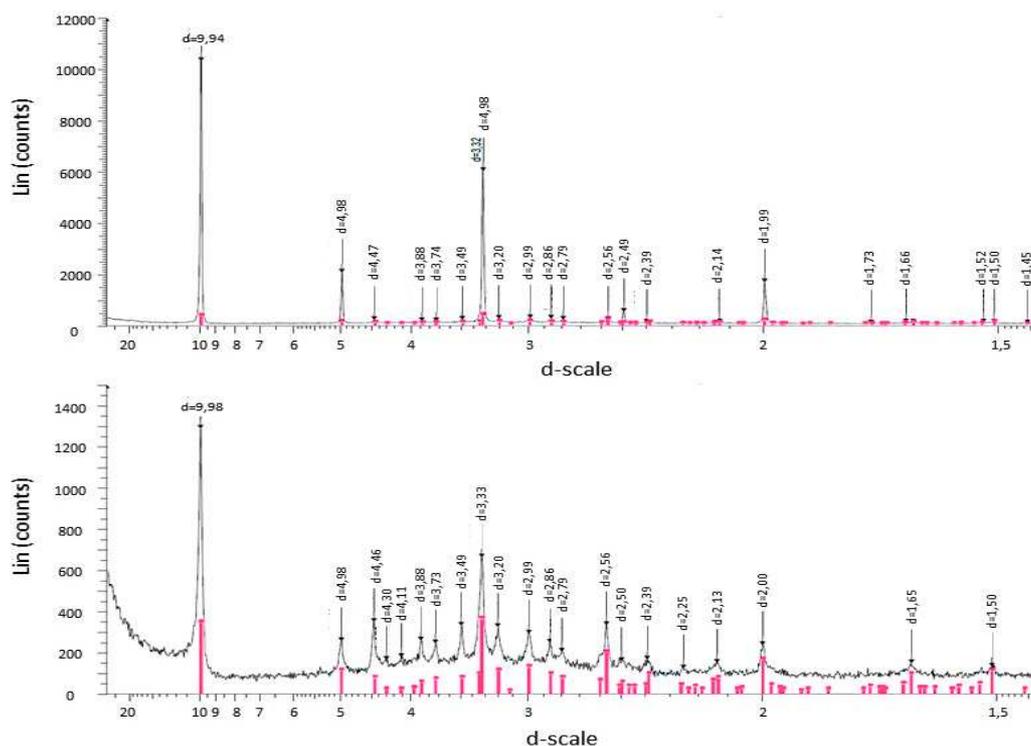


Figure 2.5 : Diffractogramme de la muscovite de Tuftane (A) 50-200 $\mu\text{m}$  et (B) 0,1-1 $\mu\text{m}$  après tri granulométrique et saturation  $\text{Na}^+$ . Traits rouges = pics caractéristiques de la muscovite.

Tableau 2.9 : Composition minéralogique en terme qualitatif et semi-quantitatif (de la fraction argileuse) des échantillons d'argiles naturelles après saturation en  $\text{Na}^+$  et dialyse.

Echantillon	Minéraux en présence	Pourcentage
Argile 2-12cm	Illite-Mica	18
	Kaolinite	8
	Vermiculite	/
	Interstratifiés illite/vermiculite	75
	Quartz	/
	Albite	/
Argile 40-52cm	Microcline	/
	Illite-Mica	24
	Kaolinite	13
	Vermiculite	9
	Interstratifiés illite/vermiculite	55
	Quartz	/
Argile 68-72cm	Albite	/
	Microcline	/
	Illite-Mica	22
	Kaolinite	4
	Vermiculite	33
	Interstratifiés illite/vermiculite	41
	Quartz	/
	Albite	/
	Microcline	/

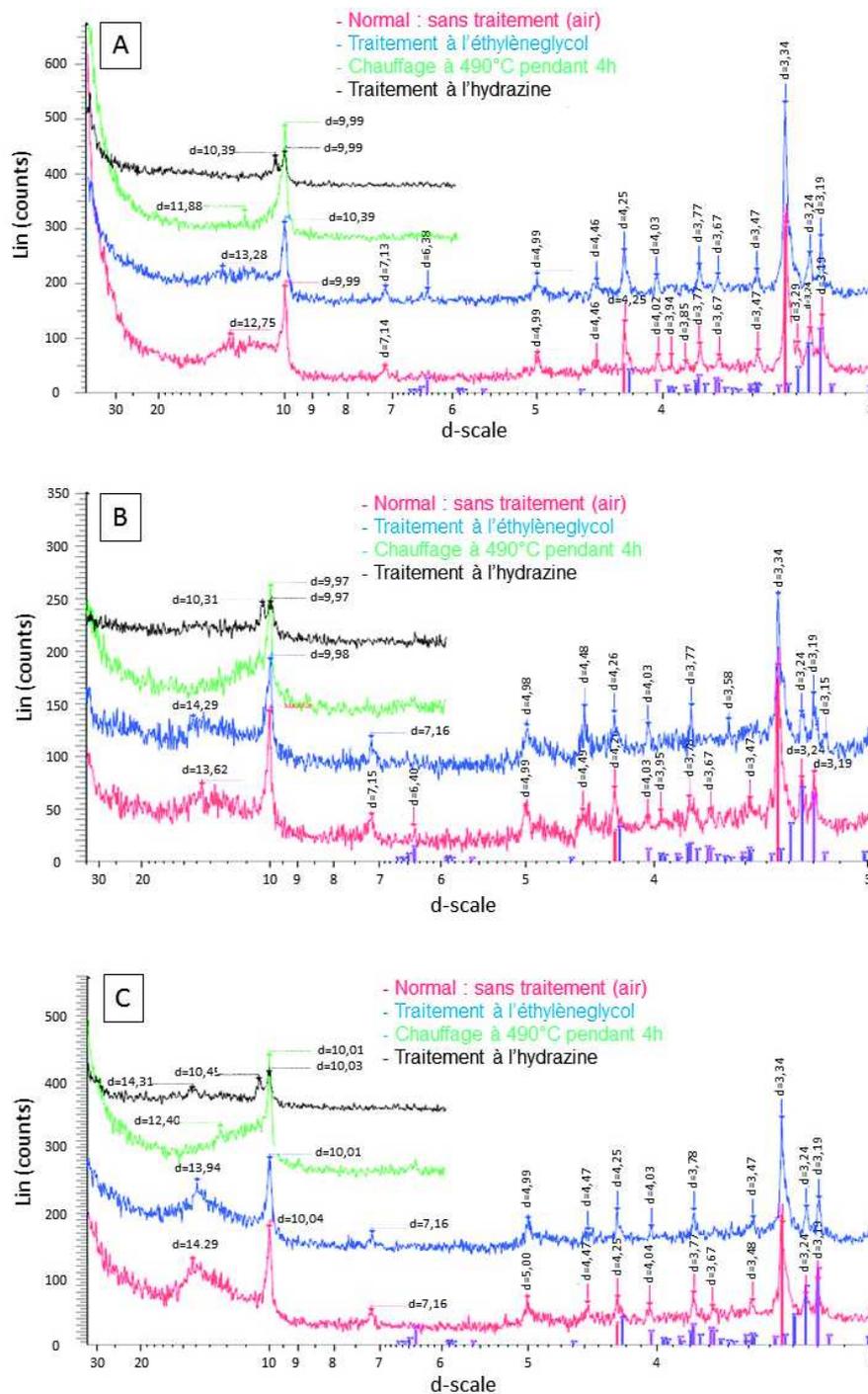


Figure 2.6 : Diffractogrammes des fractions  $< 2\mu\text{m}$  de : (A) Argile 2-12, (B) Argile 40-52 et (C) Argile 68-72 obtenus par quatre traitements différents après saturation  $\text{Na}^+$ .

Dans le cas des oxy-hydroxydes, les diffractogrammes mesurés ont permis de mettre en évidence que les phases précipitées correspondaient en partie aux phases attendues (Figure 2.7). En effet, la goéthite est bien cristallisée et très reconnaissable. Cela s'avère plus difficile dans le cas du  $\delta\text{-MnO}_2$  qui est, par définition, mal cristallisé. Dans le cas de la ferrihydrite (Figure 2.7B), la forme du diffractogramme ne permet

pas d'identifier des pics de diffractions, indiquant des imperfections de cristallisation lors de la précipitation de ce minéral.

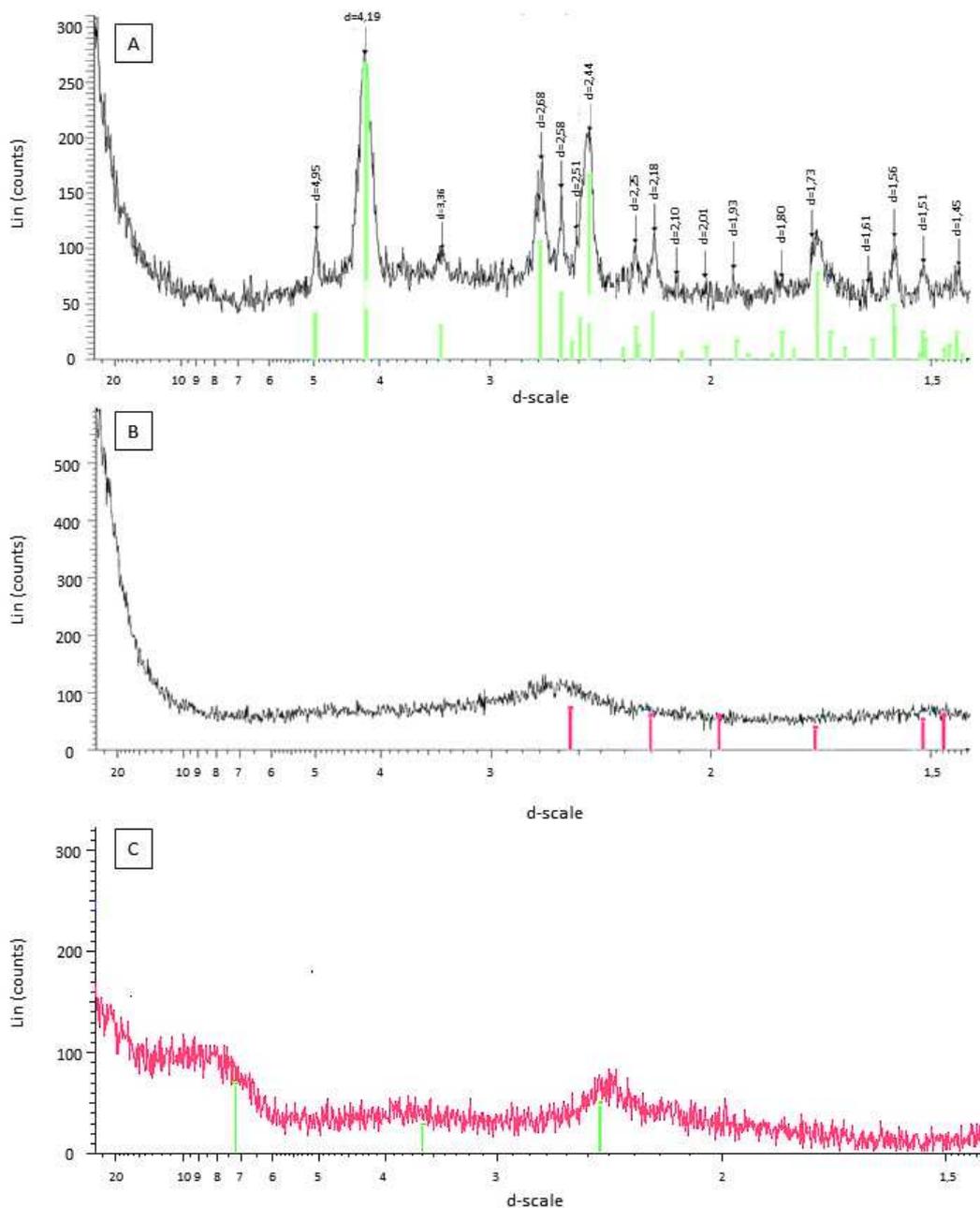


Figure 2.7 : Diffractogrammes de (A) goethite, (B) ferrihydrite et (C)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> après tri granulométrique et saturation.

Des mesures de CEC ont également été réalisées sur le matériel trié et saturé en suivant le protocole présenté en partie 2.2.2. afin de vérifier l'efficacité de la saturation en sodium de nos minéraux et quelle proportion de CEC ce dernier représente. Dans tous les cas, le conditionnement sous forme mono-ionique du

sodium a été efficace (>90% de la CEC). Tous les résultats sont présentés dans le Tableau 2.10.

Enfin, des mesures de surface spécifique grâce à la méthode de la BET N<sub>2</sub> ont été réalisées sur les matériaux triés et saturés. Les valeurs des KGa-2 et Swy-2 qui sont présentées dans le Tableau 2.10 correspondent à des gammes classiquement retrouvées dans la littérature (données de « The Clay Mineral Society »). Concernant les autres minéraux, aucunes valeurs de CEC ou de surface spécifique n'ont été trouvées dans la littérature pour nos conditions expérimentales.

**Tableau 2.10 : Capacité d'échange cationique et surface spécifique des matériaux triés granulométriquement et saturés en sodium. n.m.=non mesuré.**

Echantillon	CEC még.100g <sup>-1</sup>	Pourcentage de CEC représenté par du Na	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
KGa-2	3,74	94,5	20,14
S053	4.05	92,9	n.m.
Swy-2	74,6	90,1	28,60
Muscovite (50-200µm)	0,42	92,7	0,07
Muscovite (0,1-1µm)	46,7	94,2	62,23
Goethite	0,44	42,0	n.m.
Ferrihydrite	1,84	73,9	n.m.
δ-MnO <sub>2</sub>	215	99,2	n.m.
Argile 2-12	12,3	90,6	n.m.
Argile 40-52	7,63	93,3	n.m.
Argile 68-72	4,49	95,1	n.m.

## 2.4.2. Adsorption/désorption sur des minéraux communs des sols

### 2.4.2.a. Principe et application du système de batch

Toutes les expériences d'adsorptions et de désorptions ont été réalisées en système de « batch », c'est-à-dire des réacteurs fermés permettant l'homogénéité du milieu et la décroissance de la concentration élémentaire de la solution de départ au cours du temps. Ces réacteurs sont représentés par des tubes à centrifuger de 50mL

de marque Fisherbrand™ et CorningCentristar™ dans lesquels une masse donnée de minéral est additionnée à un volume donné de « solution initiale ». La masse et le volume choisis sont dépendants du rapport solide/solution auquel le travail doit être réalisé. La concentration élémentaire de la solution initiale est déterminée par la CEC du minéral avec laquelle elle va interagir. En effet, les concentrations des solutions mères ont été ajustées afin d'être limitantes (Tableau 2.11), c'est-à-dire que plus de 75% de la quantité élémentaire de départ doit être adsorbée tout en laissant à disposition une quantité d'élément suffisante pour la quantification de potentiels fractionnements isotopiques. Plus la CEC du minéral sera importante et plus la solution mère sera concentrée. Dans le cas des minéraux à haute CEC (Swy-2, muscovite de Tuftane (0.1-1 $\mu$ m),  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, Argile 2-12) il a été aisé d'obtenir une solution très limitante (85 à 95% de la masse de départ adsorbée) et laissant suffisamment de matière pour des mesures élémentaires et isotopiques. Dans le cas des minéraux à CEC plus faible (KGa-2, muscovite de Tuftane (50-200 $\mu$ m), goethite, ferrihydrite, Argile 40-52, Argile 68-72), des mélanges de plusieurs réacteurs ont été nécessaires (jusqu'à quatre dans le cas de la muscovite 50-200 $\mu$ m) afin de coupler des expériences avec une solution limitante et laissant suffisamment de matière pour des analyses spectrométriques.

Pour chaque minéral, des expériences de cinétique d'adsorption ont été réalisées à dix pas de temps : 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120min, 7, 24 et 48h. Ces expériences ont été réalisées à deux pH =4 et 7 (uniquement 7 et pH>PZC pour les oxydes métalliques), ajustés avec du HNO<sub>3</sub> 0,05N et du NaOH à 5x10<sup>-3</sup>M, respectivement) qui sont typiques des sols, à un rapport solide/solution de 2,5g.L<sup>-1</sup> et sans sel de fond (la force ionique est uniquement représentée par la concentration de la solution mère en l'(les) élément(s) considéré(s) et par le HNO<sub>3</sub> et le NaOH servant à ajuster le pH). Il est à noter que ce travail ayant été réalisé en système de batch, chaque pas de temps, servant à tracer une cinétique d'adsorption, est représenté par un tube distinct. Les pH des solutions initiales ont été ajustés trois fois avant les expérimentations à savoir (1) une première fois 72H avant, (2) une seconde fois 24h avant et (3) une dernière fois avant de commencer les expérimentations. Cette méthode a permis d'assurer un pH stable sur 48h et notamment dans le cas des expérimentations à pH=7.

Tableau 2.11 : Concentrations des solutions mères en Ca et Sr afin que ces dernières soient limitantes lors des expériences d'adsorption et de désorption pour des rapports solides solutions de 2.5g.L<sup>-1</sup> et sans force ionique.

Echantillon	pH	[Ca] de la solution initiale μmol.L <sup>-1</sup>	% de la quantité de Ca consommée au maximum
KGa-2	4	12,47	80
KGa-2	7	29,94	80
S053	4	12,5	85
S053	7	30.0	85
Swy-2	4	823,4	90
Swy-2	7	823,4	90
Muscovite (50-200μm)	7	6,786	85
Muscovite (0,1-1μm)	4	182,1	80
Muscovite (0,1-1μm)	7	182,1	90
Goethite	7	8,92	80
Goethite	9,5	28,8	80
Ferrihydrite	9,5	50,6	75
Gibbsite	3	125	0
Gibbsite	7	125	0
Gibbsite	10,3	125	0
<i>δ</i> -MnO <sub>2</sub>	7	2360	90-95%
Argile 2-12	4	136	80
Argile 2-12	7	167	85
Argile 40-52	4	51,3	90
Argile 40-52	7	88,5	75
Argile 68-72	4	22,7	85
Argile 68-72	7	52,9	85
Echantillon	pH	[Sr] de la solution mère μmol.L <sup>-1</sup>	% de la masse de Ca consommée
KGa-2	4	17,1	75
KGa-2	7	28,5	90
Swy-2	4	662	95
Swy-2	7	662	95

Pour les expériences (Figure 2.8), 100mg de chaque minéral a été mis au contact de 40mL d'une solution mère de l'élément considéré, au pH considéré, et mis à rotation à 40tr.min<sup>-1</sup> sur un tourniquet. Lorsque le temps de cinétique recherché est atteint, les tubes sont centrifugés pendant 5min à des vitesses dépendantes du minéral (4000tr.min<sup>-1</sup> sur une centrifugeuse B4-i multifonction Jouan de Thermo™ pour tous les minéraux exceptée la montmorillonite à 17000tr.min<sup>-1</sup>) afin de faire tomber le solide en fond de tube. Ainsi, les durée de contact considérée, entre le fluide et le minéral considéré, inclura la durée de centrifugation. Le surnageant est ensuite récupéré à l'aide d'une seringue de 20mL et filtré à 0,2µm à l'aide de filtre seringue en polypropylène contenant de la cellulose régénérée hydrophile. Il est à noter qu'avant chaque filtration, les filtres et les seringues ont été rincés trois fois à l'eau distillée et conditionnés avec 5mL d'échantillon. L'évolution du pH au cours des expérimentations a été vérifiée à l'aide d'un titrateur 905 Titrande de Metrohm™ sur des aliquotes du surnageant récupérées après les expérimentations d'adsorptions.

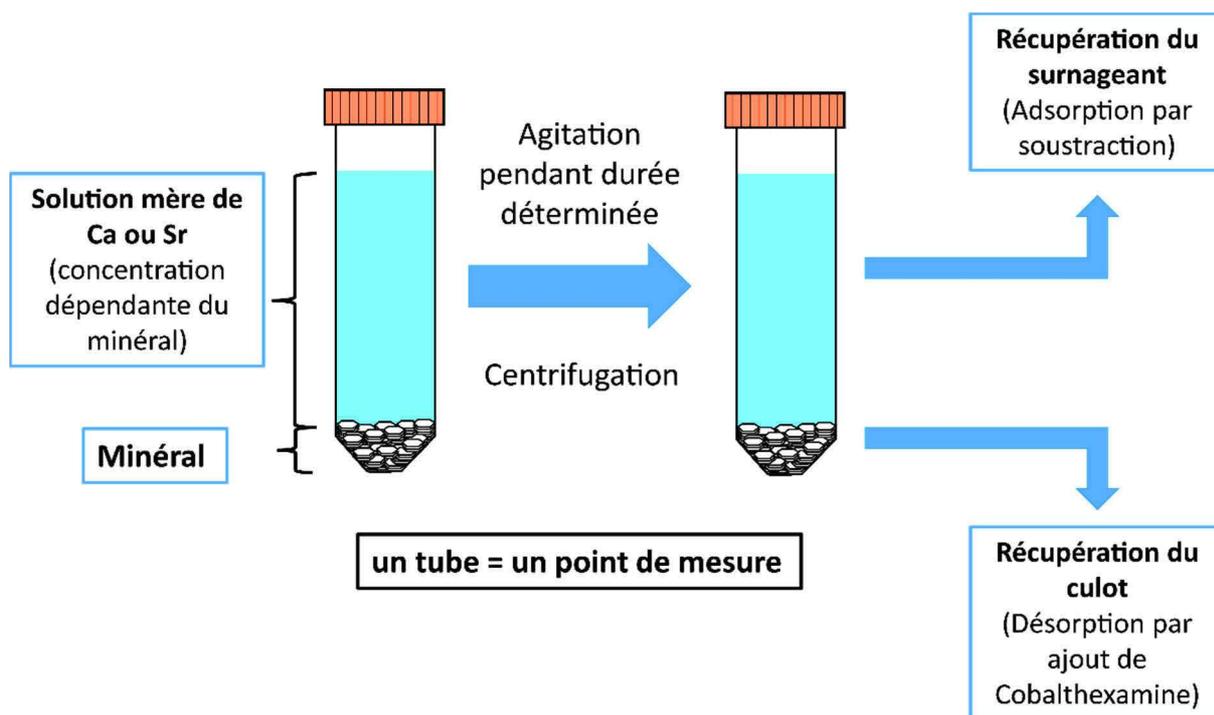


Figure 2.8 : Explication schématique des expérimentations d'adsorption et désorption en système de batch, réalisées au cours de ce travail.

Le culot récupéré est pesé afin de quantifier la masse de liquide interstitiel n'ayant pas pu être filtré et restant dans le tube. Il est ensuite remis en solution avec 20mL d'une solution de cobalt-hexaamine, dont la concentration ( $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  ou  $10^{-4}$ M)

va être dépendante de la CEC du minéral. Après une agitation à 40tr.min<sup>-1</sup> pendant 24h afin de forcer la désorption totale de l'élément considéré adsorbé, les tubes ont été centrifugés à 4000tr.min<sup>-1</sup> pendant 5 min et les surnageants ont également été filtrés à 0,2µm.

Dans le cas de l'adsorption comme de la désorption, les surnageants filtrés ont été légèrement acidifiés à l'HNO<sub>3</sub> (0,05N) et stockés dans des tubes de 50mL ou des bouteilles de 125 ou 250mL propres jusqu'à leurs mesures spectrométriques.

#### *2.4.2.b. Modifications des paramètres expérimentaux*

Au-delà des paramètres expérimentaux, présentés dans la partie précédente, qui ont été utilisés classiquement au cours de toutes les expérimentations, de nombreux tests ponctuels ont été réalisés en utilisant des paramètres différents lors des expériences d'adsorption et de désorption sur les kaolinites KGa-2 et S053, la montmorillonite Swy-2 et la muscovite de Tuftane. Ces modifications vont toucher au rapport solide/solution, aux concentrations en ions dissouts des solutions initiales, à l'ajout de compétiteurs à l'adsorption (compétition inter-cationique, force ionique) ou au pH (voir partie 4.3.)

### **2.4.3. Expérimentations sur les échantillons de rhizolithes, loess sols et paléosols**

#### *2.4.3.a. Préparation mécanique*

Comme expliqué dans la partie 2.3.4., les échantillons utilisés dans cette étude nous ont été fournis par Martina Gocke et Guido Wiesenberg qui en ont effectué la préparation. Après leur prélèvement sur le terrain, les rhizolithes ont été nettoyées à l'eau distillée légèrement alcaline afin d'éliminer les résidus de loess ou de sols pouvant être fixés dessus et également d'éliminer le carbone inorganique ou organique. Les sols et paléosols ont, quant à eux, été triés manuellement afin qu'aucune rhizolithe ne subsiste pour ainsi s'affranchir des problèmes de mélanges de signaux élémentaires et isotopiques. Les loess ont été prélevés de sorte qu'ils ne soient pas affectés par l'action des racines. Tous les échantillons ont été séchés à l'étuve à 60°C jusqu'à ce que leurs masses n'évoluent plus dans le temps, synonyme

de l'élimination de la totalité de l'eau des échantillons. Ils ont ensuite été broyés finement à l'aide d'un broyeur à bille de type MM200 de Retsch et stockés au sec dans des tubes en verre préalablement lavés jusqu'à leur utilisation.

#### 2.4.3.b. Séparation de la phase carbonatée, échangeable et résiduelle

Le but de cette étude sur les rhizolithes a été de comprendre et de contraindre leur formation au sein des sols et/ou paléosols. Ces racines fossiles encroûtées étant essentiellement constituées de carbonate de calcium secondaire, une des questions à laquelle cette étude a essayé de répondre est : quels sont les mécanismes de précipitation de ces rhizolithes et les fractionnements isotopiques associés et quelles sont les sources élémentaires (notamment en Ca) nécessaires à leurs précipitations ?

**Tableau 2.12 :** Masse d'échantillon total, de lessivat et de résidu après lessivage à l'HCl 0,5N et à l'eau distillée.

Echantillon	Masse d'échantillon total (mg)	Masse de lessivat (mg)	Masse de résidu (mg)
104B14MG 13	154	40,2	114
104B14MG 19	165	37,3	128
104B14MG 32	151	53,4	98,5
104B14MG 92	152	90,3	61,9
104B14MG 137	157	79,3	78,6
104B14MG 146	153	71,5	82,4
36Go11Cor55R - 3.2.1	153	52,2	101
36Go11Cor55RL8 - 3.2.2	162	13,0	149
36Go11Cor55RL6 - 3.2.3	183	9,38	174
37Go11Loe133 - 3.2.4	149	11,1	138
36Go11Cor138R - 6.6.1	161	101	60,7
36Go11Cor138RL8 - 6.6.2	140	70,8	69,7
37Go11Loe260 - 6.6.4	137	66,9	70,5
36Go11Cor163R - 8.4.1	148	95,3	52,9
36Go11Cor163RL7 - 8.4.2	136	72,4	63,5
37Go11Loe295 - 8.4.4	139	74,0	65,5

Pour répondre à cette question, il a été nécessaire de passer par un traitement préalable de nos échantillons visant, au premier ordre, à les séparer en deux grandes composantes, à savoir la phase carbonatée + échangeable et la phase résiduelle. Pour chaque échantillon, environ 150mg de poudre ont été pesés dans des tubes à centrifuger de 50mL préalablement lavés. Chaque échantillon a ensuite été mis au contact de 5mL d'une solution d'HCl à 0,5N et mis à rotation à 40tr.min<sup>-1</sup> sur un tourniquet pendant 10min. Puis, les tubes ont été centrifugés à 4000tr.min<sup>-1</sup> pendant 10min et le surnageant a été récupéré et filtré à 0,2µm. Cette étape de lessivage a été répétée trois fois à l'HCl 0,5N et trois fois de plus à l'eau distillée afin de rincer les échantillons. Les culots, représentant les résidus non carbonatés de chaque échantillon, ont été récupérés en fond de tube.

Les lessivats et les résidus ont été mis à évaporation à 90°C pendant 48h et les masses sèches restantes ont été pesées afin de vérifier la compatibilité avec les masses des roches totales pesées en début de processus (Tableau 2.12). Suite à cela, les lessivats et les résidus de tous les échantillons ont été mis en solution acide dans des béchers Savillex™ en suivant le protocole présenté en partie 2.5.1.

## **2.5. Attaques chimiques et protocole de séparations et de purifications**

Le protocole de mise en solution choisi est dépendant des informations que l'on cherche à extraire de la digestion chimique de l'échantillon. En effet, les mises en solutions en béchers Savillex™ seront bien adaptées pour les mesures isotopiques des éléments majeurs et traces des échantillons de roches silicatées ainsi que pour les échantillons de sols et d'origines organiques (standards internationaux) en pratiquant quelques modifications au protocole classiquement utilisé. La principale lacune de cette méthode est qu'il est impossible de mesurer élémentairement le silicium qui est éliminé au cours de la digestion. Afin de pallier ce problème, certains échantillons ont été mis en solutions par fusion alcaline en creuset en argent qui est une méthode adaptée aux mesures élémentaires des éléments majeurs et traces.

### **2.5.1. Mise en solution acide en béchers Savillex™**

La mise en solution acide en béchers Savillex™ est une méthode de dissolution nécessitant plusieurs étapes et plusieurs acides de normalités différentes. Le protocole

est décrit dans la Figure 2.9 et est utilisé sur 100 à 200mg de poudre d'échantillon dans l'idéal broyée à moins de 50µm. Cette masse d'échantillon est censée permettre une homogénéité suffisante pour être représentative de l'échantillon total et la fraction granulométrique est censée être suffisamment fine pour permettre la dissolution totale de l'échantillon.

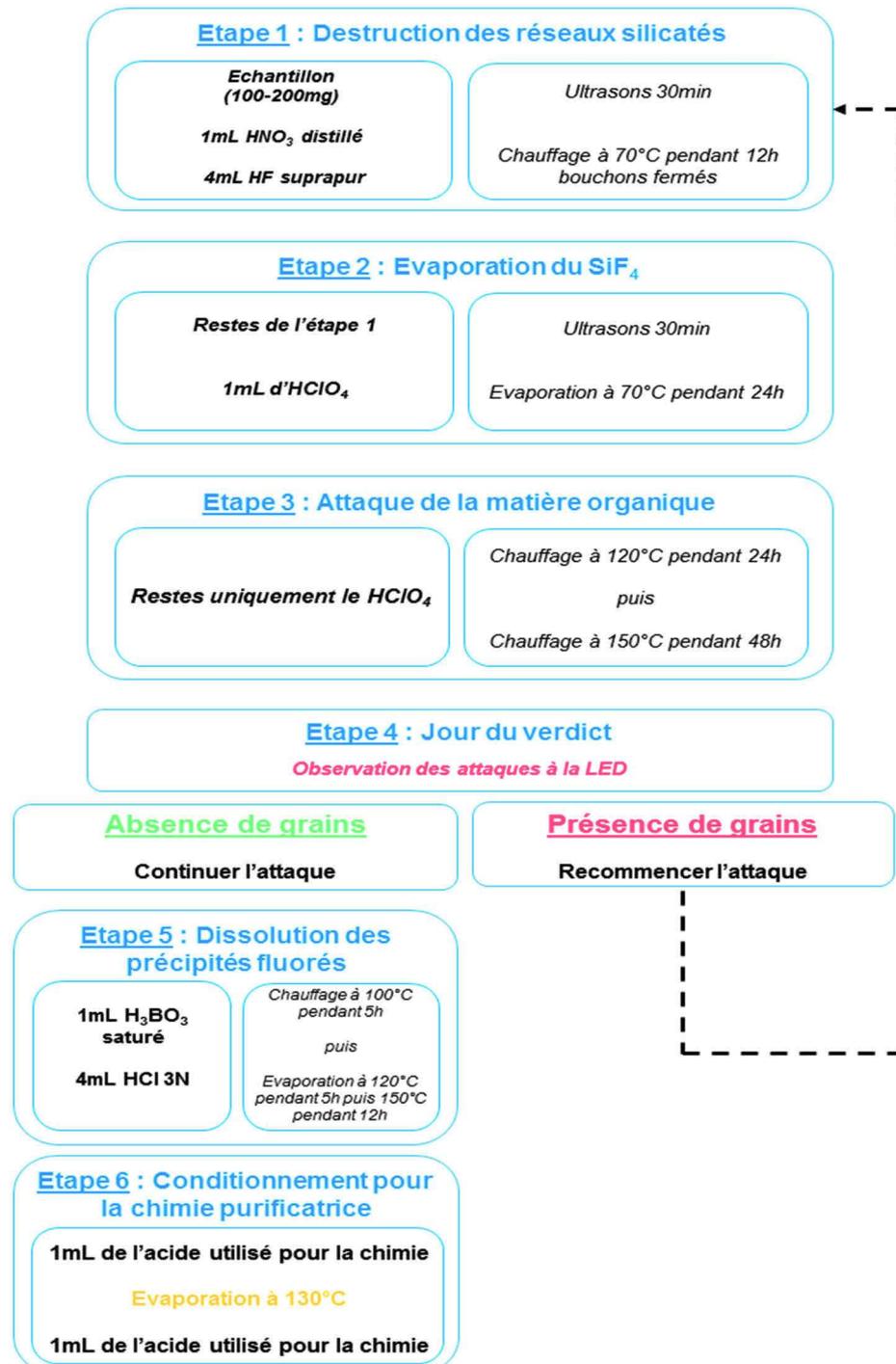


Figure 2.9 : Protocole de mise en solution acide en béchers Savillex™.

Dans le cas des échantillons de sols ou d'origine organique (standards internationaux) qui sont extrêmement riches en matière organique, des ajouts de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> associés à plusieurs étapes de bains à ultrasons et de chauffage à 70°C sont intercalés entre les étapes 3 (attaque de la matière organique) et 4 (jour de verdict).

Des blancs ont été réalisés au cours de chaque session de mise en solution et ont ensuite été mesurés élémentairement afin de vérifier la présence de potentielles contaminations. Ces derniers exposent des valeurs très faibles qui sont, dans la plupart des cas, inférieures aux limites de détections instrumentales (Tableau 2.13).

Tableau 2.13 : *Quantité de Ca et en Sr, en nmol, dans les blancs des attaques chimiques réalisées au laboratoire et destinées à être mesurées isotopiquement. La contribution est estimée à partir de la moyenne des concentrations des échantillons attaqués.*

	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>
<b>Attaques en béchers Savillex™</b>	<1,248 (0,157 en moyenne)	<0,023 (0,007 en moyenne)
<b>Contribution</b>	<0,0005%	<0,02%

### 2.5.2. Mise en solution en creuset en argent

Afin de pouvoir mesurer élémentairement le silicium sur nos échantillons bruts de minéraux phyllosilicatés, il a été nécessaire d'utiliser un autre protocole d'attaque que celui en béchers Savillex™. Cette attaque ayant été réalisée sur des minéraux achetés dans le commerce puis triés et purifiés au laboratoire, il a été possible d'utiliser une masse d'échantillon moindre que pour nos attaques précédentes tout en conservant l'homogénéité des échantillons. Ainsi, 10mg d'échantillon ont été prélevés et déposés dans un creuset en argent contenant une pastille de NaOH pure (99.98% de pureté) de 150mg. Ce mélange a été passé au four à 730°C pendant 15min et, après refroidissement, a été repris dans 35mL d'H<sub>2</sub>O distillée à laquelle 500µL d'HNO<sub>3</sub> distillé (~14N) a été ajouté. Après plusieurs passages de trente minutes au bain à ultrasons, le mélange a été laissé au repos vingt-quatre heures avant d'être ultrasoné une dernière fois pendant trente minutes et filtré à 0,2µm à l'aide d'un filtre seringue contenant de la cellulose régénérée hydrophile. Les échantillons dissous ont été stockés au frais dans des tubes à centrifuger propres de 50mL jusqu'à leur utilisation.

## **2.6. Séparation et purification chimique par chromatographie sur résine échangeuse d'ions**

### **2.6.1. Généralités**

Afin de mesurer correctement les rapports isotopiques d'un élément considéré, ce dernier doit être extrait de l'échantillon et être purifié. En effet, un échantillon naturel est très souvent constitué d'une matrice d'éléments dont certains vont engendrer des interférences et/ou des effets de matrice au cours de la mesure isotopiques de l'élément d'intérêt.

La séparation élémentaire et la purification sont réalisées grâce à des méthodes chromatographiques basées sur les affinités (interactions la plupart du temps réversibles) qu'ont certains éléments avec une phase mobile ou une phase stationnaire. Dans le cas de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions, la résine représente la phase stationnaire et est traversée par un fluide chargé élémentairement à l'intérieur d'une colonne dont la taille va varier en fonction de la chimie séparatrice à appliquer.

Les chimies séparatrices peuvent être basées sur le volume de liquide qui va traverser la résine (éluant), synonyme que les éléments vont avoir des coefficients de partage différents entre la résine et l'éluant dans une condition chimique (normalité d'acide, nature de l'acide, degrés d'oxydation...) stable au cours de la séparation. En fonction de ce coefficient de partage, les éléments vont migrer sur la résine à des vitesses différentes et pourront donc être séparés les uns à la suite des autres en fonction du volume d'éluant qui passe au travers de la résine. Les chimies séparatrices peuvent également être basées sur le changement de condition chimique (changement d'acide) au cours de la chimie. Les coefficients de partage des éléments entre la résine et l'éluant vont être différents selon les conditions chimiques intra-colonnes permettant ainsi la séparation des éléments via le changement des dites conditions.

Avant l'utilisation de chacune de ces résines, une phase de lavage préliminaire en système de batch est nécessaire. Elle consiste à conditionner la résine dans tous les acides qui vont être utilisés au cours de la chimie séparatrice. Chaque étape de conditionnement est ponctuée d'une étape de centrifugation afin d'effectuer un tri

granulométrique de la résine et s'assurer ainsi que les tailles des particules sont homogènes et correspondent aux tailles indiquées sur les flacons.

### 2.6.2. Résines échangeuses d'ions utilisées

La plupart des résines échangeuses d'ions actuelles sont composées de polymères organiques synthétiques sur lesquels sont liés en surface des groupements chargés. Ces groupements sont neutralisés par des cations ou des anions (contre-ions ; selon le type de résine) qui vont être échangés par des ions de même charge présents dans l'échantillon lorsque ce dernier passe au travers de la résine sous forme liquide. Afin d'assurer un échange en un temps aussi court que possible, il est nécessaire de maximiser les surfaces de contact avec le liquide expliquant ainsi pourquoi les résines échangeuses d'ions sont présentées sous la forme de billes de petites tailles (dizaine à centaine de micromètres). Cette taille est souvent donnée en « Mesh » qui représente une mesure inverse à celle de l'unité de maillage d'un tamis.

Au cours de ce travail, trois résines différentes ont été utilisées :

- 1) Une résine DGA normale (**TODGA**) de Triskem<sup>TM</sup> appelée DN RESIN-B DS-B25-S dont les particules font entre 50 et 100µm. Cette résine, N,N,N',N'-tétra-n-octyldiglycolamide (Figure 2.10A), montre une affinité pour le calcium et le strontium en milieu nitrique faiblement concentré (Figure 2.10B) (Horwitz et al., 2005). Néanmoins leurs capacités de rétentions sont suffisamment différentes pour permettre leur séparation au cours de l'élution par changement de normalité d'acide. Dans le même temps, cette résine n'a que peu d'affinité avec les autres cations majeurs dans les mêmes conditions, ce qui rend l'élimination de la matrice et des potentiels éléments interférents (et notamment le potassium <sup>40</sup>K) efficace. Ceci confère à la résine TODGA une excellente capacité de séparation du calcium. De plus, cette résine est réutilisable plusieurs fois d'affilé (plus de 200 fois ; Romaniello et al., 2015) sans perdre ses capacités de rétentions ou d'élutions grâce à un lavage à l'eau et à l'acide fluorhydrique (HF ; voir partie 3.2.1.c.) entre chaque chimie.

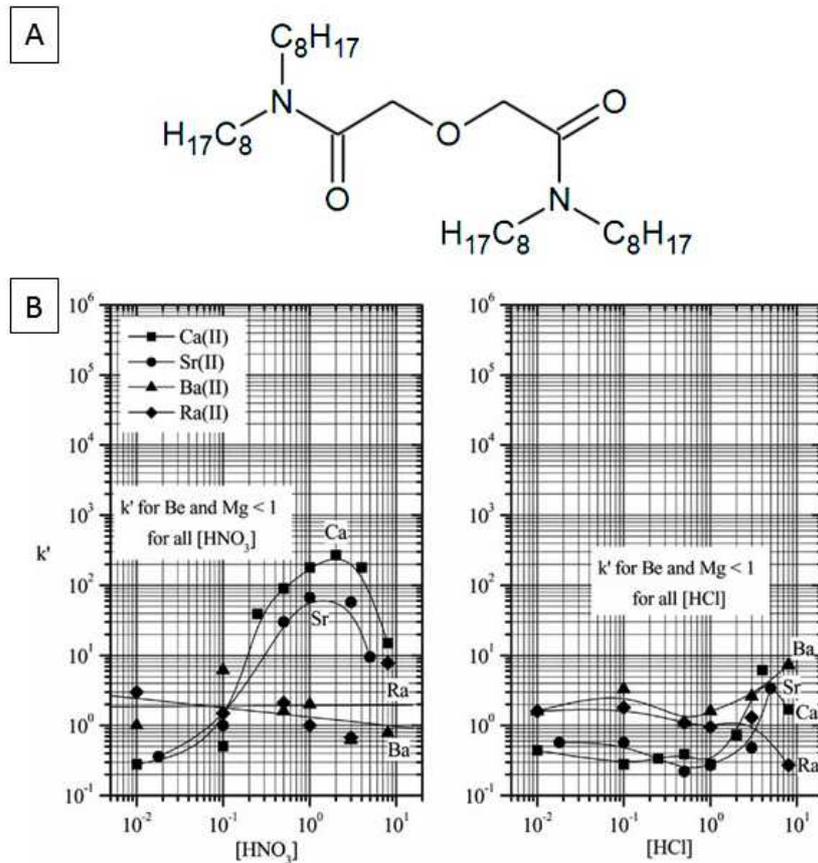


Figure 2.10 : (A) Schéma structural des polymères de la résine TODGA, (B) affinité de différents éléments pour la résine TODGA en fonction du milieu de conditionnement. Modifiée d'après Horwitz et al. (2005).

- 2) Une résine **Sr-Spec** de Triskem<sup>TM</sup> appelée Sr RESIN-B SR-B50-S dont les particules font entre 50 et 100 $\mu\text{m}$ . Cette résine est constituée d'éther couronne (Figure 2.11A) qui présente une très forte affinité avec le strontium lorsque la résine est conditionnée en  $\text{HNO}_3 > 3\text{N}$  (facteur de rétention  $k \sim 90$ ) (Figure 2.11B). Dans le même temps, le rubidium, qui représente l'interférence isobarique majeure sur la mesure du  $^{87}\text{Sr}$ , n'a que peu d'affinité avec la résine dans ces conditions (Figure 2.11B). Le calcium qui peut également former des interférences moléculaires importantes (par association avec de l'argon ;  $^{44}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$  et  $^{48}\text{Ca}^{40}\text{Ar}^+$ ) sur la mesure du  $^{84}\text{Sr}$  et du  $^{88}\text{Sr}$  n'est pas retenu dans ces conditions ( $k \sim 0,3$ ). Enfin, les autres cations majeurs (matrice) ne sont pas retenus par la résine dans ces conditions chimiques faisant de la Sr-spec une excellente résine séparatrice du strontium. Cette résine est changée à chaque chimie afin d'éviter les effets mémoires.

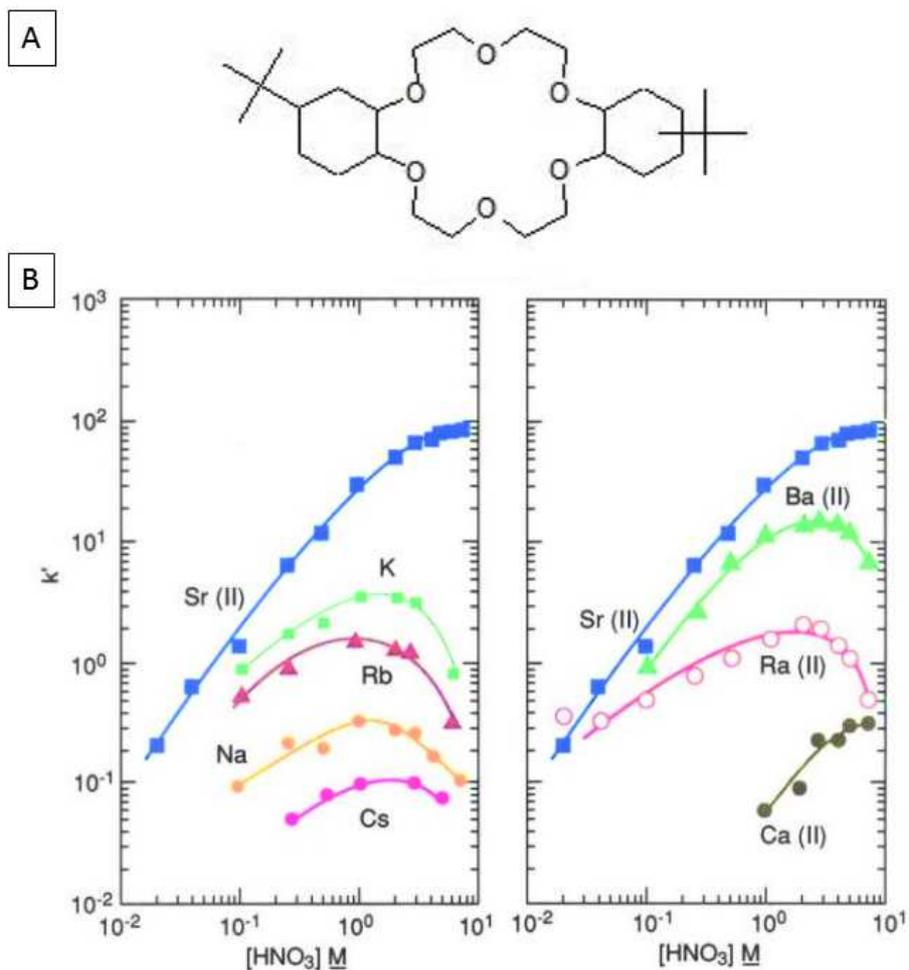
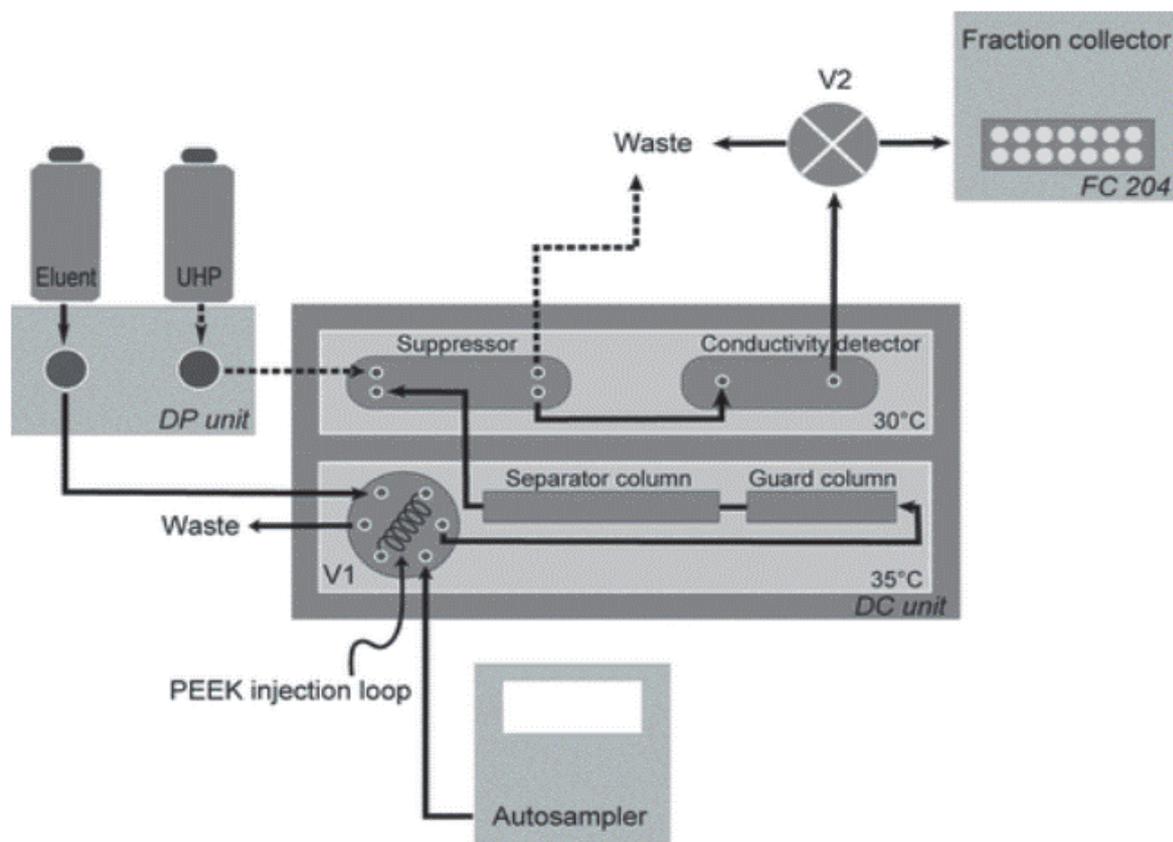


Figure 2.11 : (A) Schéma structural des éthers couronnes de la résine Sr-Spec, (B) affinité de différents éléments pour la résine Sr-spec en fonction de la concentration du milieu nitrique de conditionnement (Source : Triskem<sup>TM</sup> international).

- 3) Une résine cationique **AG50W X8** de Biorad<sup>TM</sup> dont les particules font entre 200 et 400mesh (74 à 37 $\mu$ m). Elle est constituée de polymères de styrènes et de divinylbenzènes qui sont liés en surface à des groupements chargés qui vont montrer une forte affinité pour les cations. En condition chlorhydrique fortement concentrée (HCl 10N), les cations majeurs, hormis le Ca<sup>2+</sup>, ne sont pas retenus par la résine. Lorsque la normalité du milieu chlorhydrique diminue (HCl 8N), le Ca<sup>2+</sup> et le Sr<sup>2+</sup> sont élués en même temps. Cette résine affiche donc un potentiel intéressant en termes de séparation du Ca<sup>2+</sup> et du Sr<sup>2+</sup> du reste de la matrice.

### 2.6.3. Chromatographie ionique

En plus des chimies séparatrices par chromatographie sur résine échangeuse d'ions dans des colonnes, une séparation chromatographique du calcium automatisée a également été utilisée. Cette méthode a été développée par Schmitt et al. (2009) et est réalisée sur un appareil de chromatographie ionique (Dionex ICS-3000™, Figure 2.12). Le principe repose sur le passage d'échantillons sous forme liquide au travers d'une colonne (colonne CS16) composée de polymères organiques qui sont liés à des échangeurs de cations sous la forme de groupe carboxyle. Chaque échantillon à purifier est mis en solution dans 0,5mL d'eau distillée et transvasé dans un tube de 2mL qui est ensuite placé dans l'appareil. Un système automatisé de prélèvement introduit l'échantillon dans la colonne et l'élution se fait à l'aide d'acide méthanesulfonique ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) faiblement concentré ( $27,4\text{mmol.L}^{-1}$ ). Cette colonne étant hautement sélective, elle permet une séparation efficace, en fonction du temps de rétention sur la résine, du calcium d'autres éléments tels que le potassium, le strontium ou le magnésium qui peuvent créer des interférences isobariques ou moléculaires lors de la mesure isotopique du calcium. Un système de collecte automatisé permet la récupération de la fraction d'intérêt dans des béchers Savillex™.



*Figure 2.12: Description schématique du fonctionnement de la chromatographie ionique Dionex ICS-3000™ utilisée au cours de ce travail. D'après Schmitt et al. (2009).*

#### 2.6.4. Rendement de chimie

Les isotopes légers et lourds d'un même élément étant susceptibles d'avoir des affinités et donc des temps de rétentions différents sur la résine échangeuse d'ions, une récupération incomplète au cours de la chimie séparatrice peut engendrer des fractionnements isotopiques. Il apparaît donc nécessaire de calibrer les chimies afin de s'assurer que la masse de l'élément d'intérêt introduite dans la colonne en entrée est la même que celle récupérée en sortie. Pour cela, le rendement de chaque chimie a été contrôlé pour différents standards allant de matrices simples telles que des carbonates jusqu'à des matrices très complexes, comme par exemple des échantillons de sols.

Une aliquote a été prélevée dans la solution avant introduction dans la colonne et une seconde a été prélevée dans la solution purifiée en sortie de colonne. Les

concentrations élémentaires ont ensuite été mesurées à l'ICP-AES et les rendements ont été calculés sous la forme :

$$R = \frac{M_{finale}}{M_{initiale}} \times 100 \quad (2.5)$$

Où  $M_{initiale}$  et  $M_{finale}$  sont les masses en g de l'élément considéré avant et après la chimie de purification, respectivement. Les valeurs de rendement sont données en pourcentage. Toutes les chimies utilisées au cours de ce travail affichent des rendements de 100%, c'est-à-dire une récupération complète des éléments en sortie de colonne.

## 2.7. Mesures spectrométriques

### 2.7.1. Introduction

La spectrométrie est la mesure de grandeurs physiques associées à un spectre. Elle est adaptée à de nombreux domaines scientifiques expliquant ainsi la grande variabilité de types de spectromètres existants. Ces derniers vont différer par leur système d'introduction des échantillons, leur source d'ionisation, leur analyseur ou encore leur détecteur.

Au cours de cette thèse de doctorat, les mesures ont été réalisées au sein du parc instrumental du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) en utilisant deux types de spectrométrie, à savoir :

- 1) La **spectrométrie d'émission optique** (AES pour *Atomic Emission Spectrometry*) qui permet d'identifier des éléments en fonction de l'intensité de leurs émissions chimiques à une longueur d'onde donnée. En effet, les électrons des ions excités vont avoir tendance à émettre un photon lors de leur retour à leur état fondamental. L'énergie dégagée au cours de ce phénomène est quantifiable et propre à chaque élément. Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre ICP-AES (*inductively coupled plasma atomic emission spectrometer*) de type iCAP 6000 series™ de ThermoScientific (Figure 2.13A).

- 2) La **spectrométrie de masse** (MS pour *Mass Spectrometry*) qui permet de détecter et d'identifier des isotopes, des ions ou des molécules grâce à une séparation physique en fonction de leur rapport  $m/z$  (masse/charge). Les spectromètres qui ont été utilisés sont, d'une part, un spectromètre à source plasma et à multi-collection MC-ICP-MS (*multi collection inductively coupled plasma mass spectrometer*) de type Neptune™ de ThermoScientific™ et d'autre part un spectromètre à thermo-ionisation TIMS (*thermo-ionization mass spectrometer*) de type Triton™ de ThermoScientific™ (Figure 2.13B et 2.13C).

## 2.7.2. Principes généraux des analyses spectrométriques

### 2.7.2.a. Introduction de l'échantillon

Les échantillons peuvent être introduits sous forme solide, liquide ou gazeuse en fonction du spectromètre utilisé. Dans ce travail, les trois spectromètres utilisés ont nécessité une introduction des échantillons sous deux formes différentes :

- 1) Les analyses élémentaires par ICP-AES (iCAP 6000 series™), ainsi que les analyses isotopiques par MC-ICP-MS (Neptune™), ont été réalisées sur des échantillons préalablement dissous en **phase liquide** et dilués dans de l'acide nitrique faiblement concentré ( $\text{HNO}_3$  0,5N et  $\text{HNO}_3$  0,05N, respectivement). L'utilisation d'une solution légèrement acide permet d'éviter les phénomènes d'adsorptions des éléments sur les différentes parties du système d'introduction. La faible concentration des acides s'explique également par la volonté de ne pas décrocher de potentiels interférents au sein de la machine.
- 2) Les analyses isotopiques par TIMS (Triton™) ont été réalisées sur des échantillons introduits en **phase solide**. Les échantillons préalablement dissous en phase liquide dans de l'acide nitrique ont été évaporés à sec. Ils ont ensuite été repris dans quelques microlitres (1 à 3 $\mu\text{L}$  selon l'échantillon) d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$  1N) et déposés sur des filaments de tantale ou de rhénium sur lesquels ils ont été évaporés afin de ne laisser qu'un dépôt solide.

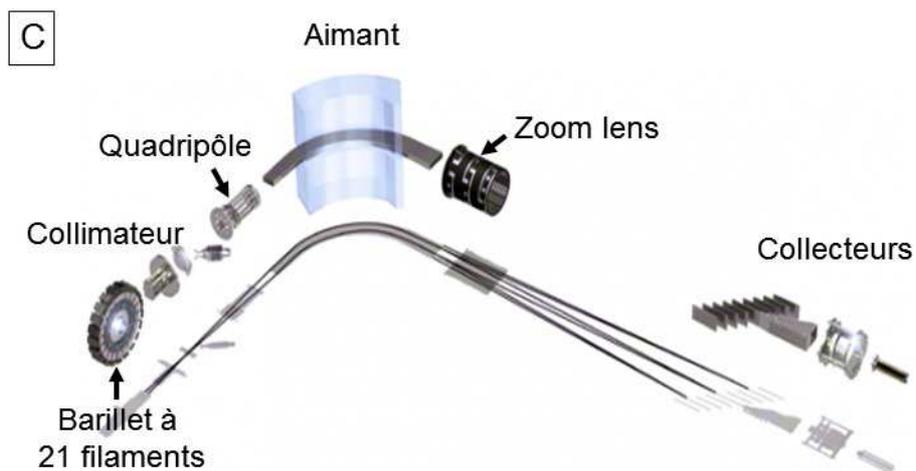
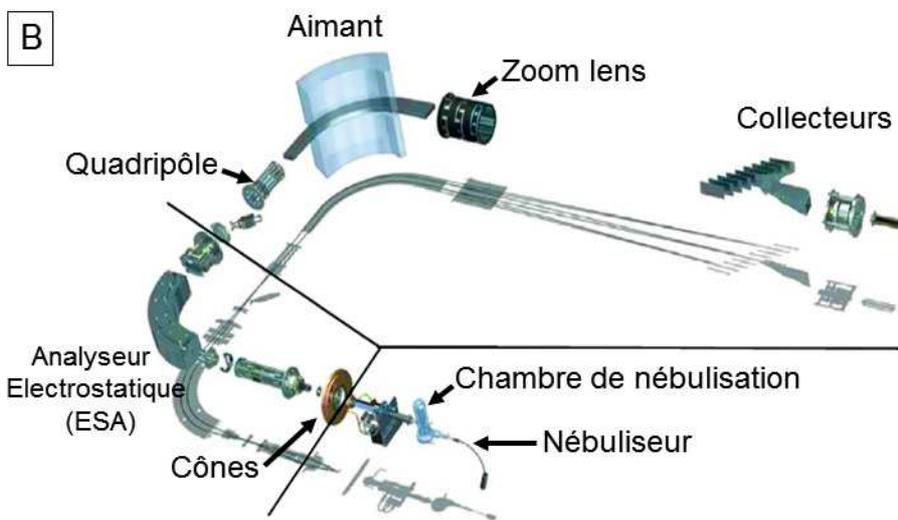
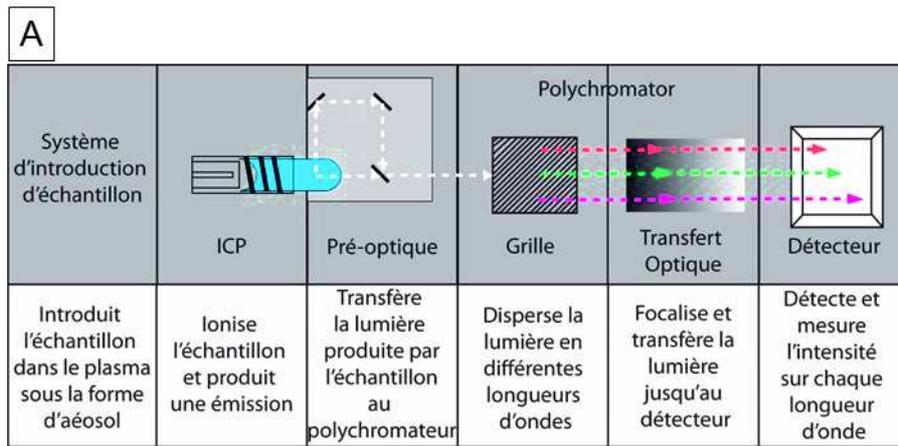


Figure 2.13 : Schémas synthétiques des différents composants d'un (A) ICP-AES de type iCAP 6000 series™, (B) MC-ICP-MS de type Neptune™ et (3) d'un TIMS de type Triton™. Images provenant des fiches techniques de ThermoFisher Scientific.

### 2.7.2.b. Source d'ionisation

Tout comme la forme des échantillons lors de l'introduction, les sources d'ionisations peuvent varier d'un spectromètre à l'autre. L'ionisation des échantillons est essentielle afin de former des entités chargées et ainsi permettre de mesurer un rapport  $m/z$ , caractéristique de la spectrométrie de masse ou des raies d'émission de photons, caractéristique de la spectrométrie optique. Les spectromètres utilisés au cours de ce travail présentent deux types d'ionisations différentes :

- 1) L'ionisation par **plasma à couplage inductif** (ICP) dont le concept repose sur l'injection d'un échantillon sous forme d'aérosol au travers d'un plasma d'argon (dans notre cas). L'échantillon est aspiré passivement, sous forme liquide, par effet Venturi et est transformé en aérosol à la sortie du nébuliseur. Cet aérosol, constitué d'un mélange de gouttelettes de différentes tailles, est homogénéisé au sein de la chambre de nébulisation que seule une fraction de taille de gouttelette (dizaine de micromètres) est capable de franchir. Ces dernières sont entraînées, par un flux de gaz inerte (argon), vers la torche dans laquelle un plasma chaud (6000 à 10000K) va vaporiser et ioniser de manière optimale l'échantillon.
- 2) La **thermo-ionisation** (TI) dont le concept repose sur le dépôt sous forme de sel cationique d'un échantillon (sous forme  $-NO_3$ , dans notre cas) sur un filament de métal (rhénium ou tantale) avant le chauffage de ce dernier permettant l'ionisation. Le filament de métal est traversé par un fort courant électrique qui va permettre son chauffage par effet joule. Ce dernier va entraîner une évaporation de l'échantillon et une ionisation souvent positive liée à la perte d'un électron des éléments d'intérêt. Le faisceau d'ions sera ensuite repoussé vers le collimateur. Contrairement à l'ionisation par ICP qui se fait à pression atmosphérique, la TI se fait sous un ultravide ( $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  mbar) ce qui permet d'ioniser l'échantillon malgré une température plus faible (1200-1500°C). Malgré cela, les rendements d'ionisation restent très faibles pour cette méthode (moins de 2%).

### 2.7.2.c. Accélération et focalisation

Une fois les échantillons ionisés, ils doivent être accélérés et focalisés avant d'atteindre l'analyseur. En effet, afin de traverser le champ magnétique, les ions doivent se présenter avec une vitesse suffisante pour ne pas être repoussés. Le faisceau d'ions créé par l'ionisation doit également être focalisé afin d'éliminer les éléments indésirables qui pourraient subsister en trace dans l'échantillon malgré les étapes de purification chimique.

- 1) Dans le cas du **MC-ICP-MS** (Neptune™) les échantillons ionisés à pression atmosphérique passent sous un ultravide ( $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  mbar) produit entre deux cônes en nickel (sampler et skimmer cônes). Ces cônes présentent des orifices (~1mm) qui vont permettre de sélectionner le centre du faisceau d'ions et ainsi d'éliminer des éléments non destinés à être mesurés et qui aurait pu rester en trace dans l'échantillon après purification. L'accélération et la focalisation des ions sont réalisées par le passage du faisceau d'ions au travers des cônes ainsi qu'au travers d'un système de lentille de transfert (lentilles d'extraction, de focalisation, de déviation X/Y, 4 et 5 ainsi qu'un quadripôle) et du système ESA (analyseur électrostatique comprenant une unité de déviation, des lentilles d'accélération et un quadripôle en sortie).
- 2) Dans le cas du **TIMS** (Triton™) le faisceau ionique entre dans le collimateur qui est constitué d'une succession de plaques présentant des fentes. Ces plaques sont traversées par une haute tension qui décroît à mesure que l'on s'éloigne de la source permettant ainsi l'accélération et la focalisation des ions. La dernière plaque possède une fente de 200µm permettant d'éliminer les éléments, non destinés à être analysés, en ne sélectionnant que la partie centrale du faisceau d'ions.

### 2.7.2.d. Analyse et détection

Chacun des trois spectromètres utilisés au cours de ce travail possède un analyseur spécifique afin de séparer les différents ions du faisceau en fonction de différents facteurs.

- 1) Dans le cas de l'**ICP-AES** (iCAP 6000 series™), la lumière produite par l'émission de photons lors du retour à l'état fondamental des ions excités est analysée à la sortie du plasma. Les longueurs d'ondes sont analysées à l'aide d'un polychromateur permettant d'en déduire une concentration précise à l'aide d'une gamme préalablement étalonnée pour les éléments considérés.
- 2) Dans le cas du **MC-ICP-MS** (Neptune™), le principe de double focalisation est appliqué. Une première séparation des ions est appliquée en fonction de leurs énergies cinétiques au sein d'un champ électrostatique, s'en suit une deuxième séparation en fonction de leurs masses au sein d'un champ magnétique.
- 3) Dans le cas du **TIMS** (Triton™), les ions sont uniquement séparés en fonction de leurs masses au sein d'un champ magnétique.

Une fois les ions séparés, ils sont ensuite quantifiés à l'aide de détecteurs qui, dans le cas du Triton™ et du Neptune™, se présentent sous la forme de cages de Faraday. Des amplificateurs sont associés à chacune des cages afin d'améliorer la capacité de comptage. Dans le cas de l'iCAP 6000 series™, les détecteurs prennent la forme de dispositif à injection de charge (CID). Dans tous les cas, le signal est transmis sous la forme de coups par seconde à l'utilisateur et peut ensuite être transcrit automatiquement en intensité (Volts) ou en concentration (ppm ou mg.L<sup>-1</sup>) qui seront ensuite traduits en mol.L<sup>-1</sup>.

### 2.7.3. Mesures élémentaires

L'évaluation préalable des concentrations élémentaires des échantillons représente une étape fondamentale avant leurs analyses isotopiques. En effet, celles-ci ont été nécessaires afin de :

- 1) Sonder le relargage potentiel d'éléments indésirables ainsi que la pureté des consommables utilisés au cours de ce travail. Et de s'affranchir de

problèmes de contamination pouvant survenir au cours des manipulations, par comparaison avec des valeurs de la littérature.

- 2) Déterminer les facteurs de dilutions à appliquer aux échantillons afin d'une part de ne pas saturer la résine échangeuse d'ions et d'autre part d'estimer, de manière robuste, le volume d'échantillon à prélever afin de respecter le rapport échantillon-double traceur optimal pour les mesures isotopiques.
- 3) Calculer les rendements des chimies développées au cours de ce travail (voir partie 2.6.4.) et contraindre l'efficacité de l'élimination des matrices au cours des phases de purification.
- 4) Déterminer les compositions élémentaires des échantillons étudiés pouvant être utilisées comme marqueurs ou traceurs géochimiques de nombreux processus.
- 5) Tracer des courbes de cinétique d'adsorption et de désorption en terme élémentaire sur les différents matériaux utilisés au cours de ce travail.

Pour s'assurer de la validité des mesures réalisées sur l'ICP-AES (iCAP 6000 series™), il a été nécessaire de calibrer la machine avant chaque session de mesure afin que l'émission optique de chaque élément dans le plasma soit transposable en concentration élémentaire juste. Pour ce faire, à chaque session de mesure, une gamme étalon de cinq standards, de concentration croissante, est préparée à partir d'une solution multi-élémentaire commerciale (Analab-STD-213). Les valeurs de concentrations fixées pour cette gamme à cinq étalons sont présentées dans le Tableau 2.14. Les échantillons mesurés ont donc été dilués à des valeurs de concentrations élémentaires les plus proches possibles de l'intervalle de concentration de la gamme étalon afin de s'assurer de la validité des mesures et d'éviter les saturations des raies d'émissions. Une gamme étalon est mesurée en début et en fin de session de mesure et tous les dix échantillons, des blancs et des standards sont intercalés afin de vérifier l'absence de pollution de la machine et de dérive instrumentale au cours du temps. Les erreurs de long terme, couramment admises au

laboratoire, pour les mesures des éléments majeurs et traces à l'ICP-AES sont de l'ordre de 5 à 10%.

**Tableau 2.14** : Concentrations élémentaires en mmol.L<sup>-1</sup> des cinq étalons servant à la calibration des mesures élémentaires sur ICP-AES iCAP 6000 series<sup>TM</sup>.

Étalon	Si	Al	Ca	Fe	K	Sr	Li	Na	Ba	Mg	Mn	P	Cu	Zn
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	8,90	1,85	1,25	0,89	6,39	0,57	7,20	2,17	0,36	2,05	0,91	8,07	0,78	0,76
3	17,8	3,70	2,50	1,79	12,8	1,14	14,4	4,35	0,73	4,11	1,82	16,1	1,57	1,53
4	89,0	18,5	12,5	8,95	63,9	5,71	72,0	21,7	3,64	20,6	9,10	80,7	7,87	7,65
5	178	37,1	24,9	17,9	128	11,4	144	43,5	7,28	41,1	18,20	161	15,7	15,3

## 2.7.4. Mesures isotopiques

### 2.7.4.a. Le strontium radiogénique au Neptune<sup>TM</sup> (MC-ICP-MS) et au Triton<sup>TM</sup> (TIMS)

Au cours de ce travail, les rapports des isotopes radiogéniques du strontium (<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr) ont été mesurés sur deux spectromètres différents, à savoir un Neptune<sup>TM</sup> (MC-ICP-MS) et un Triton<sup>TM</sup> (TIMS). Dans notre cas, le choix du spectromètre à utiliser a été dicté par la volonté de mesurer les isotopes stables du strontium ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) sur la même machine que celle utilisée pour mesurer les rapports isotopiques radiogéniques. Des contrariétés techniques, expliquées en partie 3.3.1.d., ont été la source d'un changement de spectromètre, au milieu de la thèse, et donc de la méthode de mesure.

#### 2.7.4.a.i. Mesures réalisées au Neptune<sup>TM</sup>

Après les chimies séparatrices sur résine Sr-spec (partie 3.2.2.b.), les échantillons ont été mis à évaporation totale à 80°C avant d'être remis en solution dans du HNO<sub>3</sub> 1N. Pour chaque échantillon, 1mL d'une solution à 5,48μmol.L<sup>-1</sup> de Sr, conditionnée en milieu légèrement nitrique (HNO<sub>3</sub> 0,5N), a ensuite été introduite sous forme liquide dans le spectromètre. Les paramètres des mesures, réalisées en mode dynamique, sont présentés dans le Tableau 2.15. Un passeur automatisé associé au Neptune<sup>TM</sup> a permis la mesure des échantillons par séquence automatique.

Tableau 2.15 : Paramètres des mesures isotopiques du strontium radiogénique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  réalisées au Neptune<sup>TM</sup>.

Paramètres de mesures					Strontium radiogénique		
<i>Puissance radio fréquence</i>					<i>1200 Watts</i>		
<i>Système d'introduction</i>					<i>Chambre cyclonique</i>		
<i>Résolution</i>					<i>Basse</i>		
<i>Gaz inerte</i>					<i>Argon</i>		
<i>Nombre de blocs</i>					<i>4</i>		
<i>Nombre de cycles</i>					<i>10</i>		
<i>Temps d'intégrations</i>					<i>8,389s</i>		
<i>Intensité sur <math>^{88}\text{Sr}</math></i>					<i>9-14Volts/ppm</i>		
<i>L4</i>	<i>L3</i>	<i>L2</i>	<i>L1</i>	<i>Axial</i>	<i>H1</i>	<i>H2</i>	<i>H3</i>
$^{82}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}$	$^{84}\text{Sr}$	$^{85}\text{Rb}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$	

#### 2.7.4.a.ii. Mesures réalisées au Triton<sup>TM</sup>

Pour chaque échantillon en solution, un volume correspondant à 2,85-5,70nmol (quantité optimale pour une mesure) de strontium a été prélevé et a subi une purification chimique sur résine Sr-spec (partie 3.2.2.b.). Les échantillons purifiés ont ensuite été évaporés à sec à 80°C et repris dans 1 à 3µL de HNO<sub>3</sub> 1N. A l'aide d'un capillaire monté sur une seringue de 25µL, chaque échantillon a été déposé sur un filament de rhénium (99,98%) dégazé et sur lequel a été préalablement déposé un activateur de pentoxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Les paramètres des mesures, réalisées en mode dynamique, sont présentés dans le Tableau 2.16. Il est à noter que le temps d'une mesure réalisée en mode manuel est de l'ordre de deux heures. Seuls les échantillons dits « pauvres », c'est-à-dire ne présentant pas suffisamment de strontium, ou les échantillons rares ont été mesurés en mode manuel. Les échantillons potentiellement duplicables ont été mesurés en mode automatique.

Tableau 2.16 : Paramètres des mesures isotopiques du strontium radiogéniques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  réalisées au Triton™.

Paramètres de mesures					Strontium radiogénique		
<i>Haute tension</i>					<i>10 000Volts</i>		
<i>Filament</i>					<i>Rhénium (99,98%)</i>		
<i>CryoTrap</i>					<i>Azote liquide</i>		
<i>Nombre de blocs</i>					<i>20</i>		
<i>Nombre de cycles</i>					<i>10</i>		
<i>Temps d'intégrations</i>					<i>16,8s</i>		
<i>Intensité sur 88Sr</i>					<i>2-8Volts</i>		
<i>L4</i>	<i>L3</i>	<i>L2</i>	<i>L1</i>	<i>Axial</i>	<i>H1</i>	<i>H2</i>	<i>H3</i>
			$^{84}\text{Sr}$	$^{85}\text{Rb}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$

#### 2.7.4.a.iii. Normalisation et correction des interférences

Que les mesures soient réalisées au Neptune™ ou au Triton™, la normalisation et la correction des interférences, appliquées automatiquement par le logiciel, sont les mêmes. En effet, une première normalisation interne est appliquée à chaque échantillon afin de corriger le fractionnement de masse interne à la machine. Cette normalisation prend la forme d'une loi exponentielle de type :

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{éch normalisé}} = \left[\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{éch mesuré}} \times \left(\frac{\text{Ma}_{86\text{Sr}}}{\text{Ma}_{87\text{Sr}}}\right)^{\beta_{\text{éch}}}\right] \quad (2.6)$$

Ou **Ma** représente la masse atomique de chaque isotope, respectivement, et  $\beta_{\text{éch}}$  représente le facteur de fractionnement de l'échantillon au sein de la machine.

Une correction des interférences isobariques est également réalisée. En effet, malgré les étapes de purification, des traces de rubidium peuvent subsister dans le cas d'échantillons très riches. Celui-ci possède un isotope ( $^{87}\text{Rb}$ ) susceptible d'interférer (par interférence isobarique) avec la mesure de la masse  $^{87}\text{Sr}$ . Grâce à la mesure de la masse  $^{85}\text{Rb}$ , qui est l'isotope le plus abondant du rubidium, et aux abondances naturelles des isotopes du rubidium (Tableau 24), il est possible d'estimer

l'interférence et de la soustraire à l'intensité mesurée pour la masse  $^{87}\text{Sr}$  grâce à l'équation:

$$({}^{87}\text{I})_{\text{corrigé}} = ({}^{87}\text{I})_{\text{mesuré}} - \left[ \left( \frac{\text{An}^{87}\text{Rb}}{\text{An}^{85}\text{Rb}} \right) \times ({}^{85}\text{I})_{\text{mesuré}} \right] \quad (2.7)$$

Où **I** est l'intensité en Volt et **An** l'abondance naturelle de chaque isotope. Ces corrections ont été réalisées directement par le logiciel de traitement des données au cours des mesures.

*Tableau 2.17 : Abondances naturelles et masses atomiques des deux isotopes naturels du rubidium (Wang et al., 2012; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèses sont les erreurs données en 2SD.*

Isotopes	$^{85}\text{Rb}$	$^{87}\text{Rb}$
Abondance (%)	72,1654(132)	27,8346(132)
Masse atomique (u)	84,911789738(12)	86,909180532(13)

Le même type de correction est réalisé sur la masse  $^{84}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  dont les valeurs peuvent interférer (par interférence isobarique) avec le  $^{84}\text{Kr}$  et  $^{86}\text{Kr}$ . Pour cela la masse  $^{83}\text{Kr}$  est mesurée et permet la correction grâce aux abondances naturelles du krypton (Tableau 25). Bien qu'extrêmement rare, le krypton peut être présent dans l'argon nécessaire à la formation et au refroidissement du plasma mais également au transport des échantillons dans la machine.

*Tableau 2.18 : Abondances naturelles et masses atomiques des six isotopes naturels du krypton (Wang et al., 2012 ; Meija et al., 2016). Les chiffres entre parenthèses sont les erreurs données en 2SD.*

Isotopes	$^{78}\text{Kr}$	$^{80}\text{Kr}$	$^{82}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}$	$^{84}\text{Kr}$	$^{86}\text{Kr}$
Abondance (%)	0,35518(32)	2,2860(96)	11,5930(62)	11,4996(58)	56,9877(58)	17,2790(32)
Masse atomique (u)	77,9203649 (12)	79,9163781 (16)	81,9134827 (19)	82,914127 (3)	83,911497 (3)	85,91061061 (11)

#### 2.7.4.a.iv. Précision et justesse des mesures

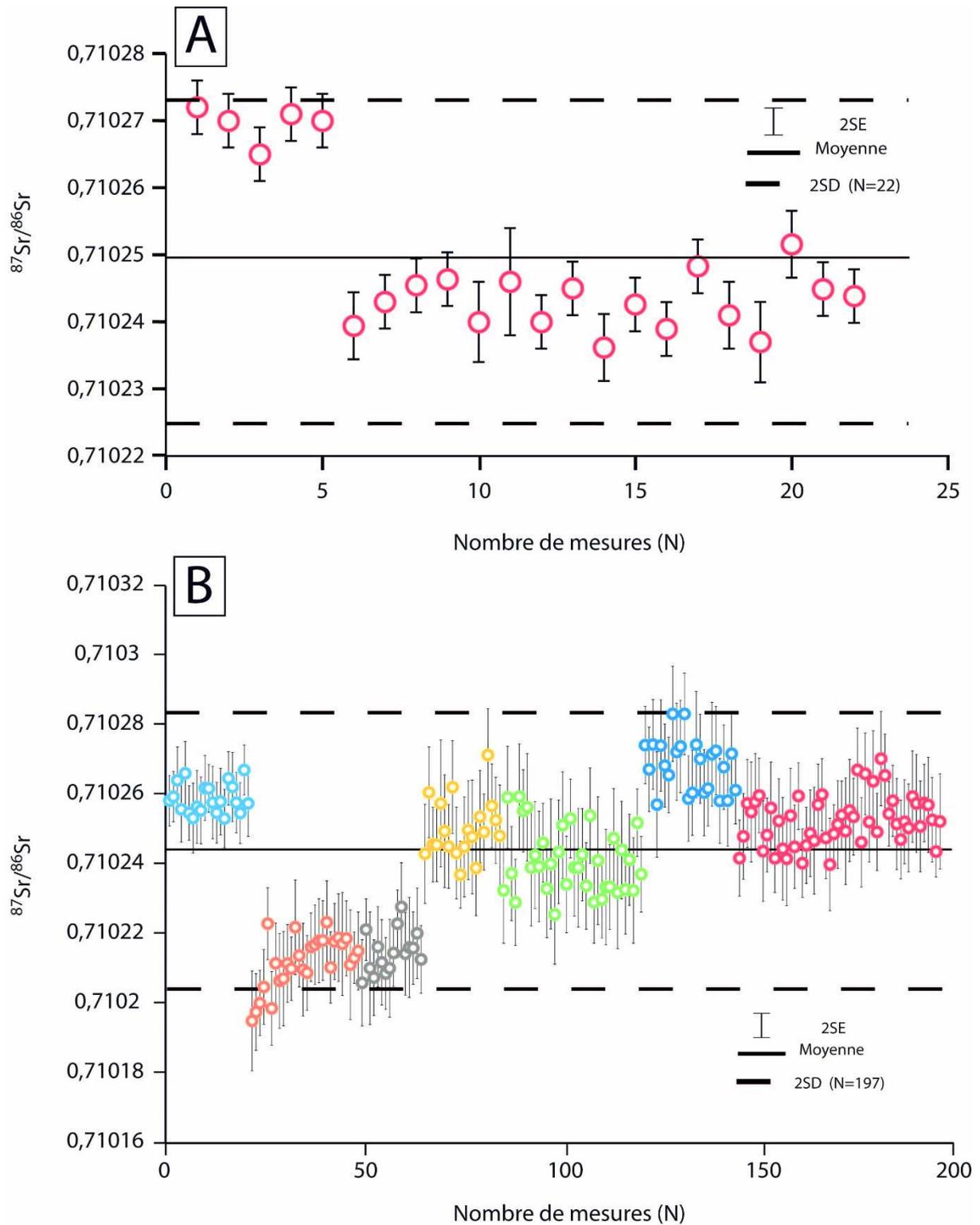


Figure 2.14 : Mesures du standard SRM987, durant ce travail de thèse, au (A) Triton™ et au (B) Neptune™. Il est à noter que sur la figure (A), le décalage entre les cinq premiers points et les autres est le résultat d'un changement des cages de faraday. Les couleurs sur la figure (B) représentent chacune une session de mesure à part entière.

Les précisions et les justesses des spectromètres sont contrôlées par la mesure d'un standard international de carbonate de strontium, le SRM987. Sa valeur en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est certifiée valoir 0,710250 par le NIST (National Institute for Standards and Technology). Les mesures réalisées, durant la période de ce travail, au Neptune<sup>TM</sup> et au Triton<sup>TM</sup> sont, en moyenne, de  $0,710249 \pm 24$  (2SD ; N=22, Figure 2.14A) et  $0,710244 \pm 39$  (2SD ; N=197, Figure 2.14B). Il est à noter que le SRM987, ayant servi de standard de bracketing au Neptune<sup>TM</sup>, a été mesuré à de plus nombreuses reprises que sur le Triton<sup>TM</sup>.

#### 2.7.4.b. Le calcium stable au Triton<sup>TM</sup> (TIMS)

##### 2.7.4.b.i. Préparations des échantillons, paramètres de mesures et interférences

Les rapports isotopiques du calcium ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) ont été mesurés au Triton<sup>TM</sup> (TIMS) à l'aide d'un double traceur  $^{42}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$  au LHyGeS. Ce protocole, modifié depuis Holdmen et al. (2005) a été décrit dans la littérature par Schmitt et al. (2009).

Pour chaque échantillon, un volume représentant une masse de  $0,14 \mu\text{mol}$  de Ca est prélevé et mélangé avec  $0,01 \mu\text{mol}$  de Ca venant du double traceur  $^{42}\text{Ca}-^{43}\text{Ca}$ . Après la chimie séparatrice du calcium décrite en partie 3.2.1.c., les échantillons sont conditionnés en  $\text{HNO}_3$  par ajout de  $2\text{mL}$  d' $\text{HNO}_3$  7N et évaporés à sec à  $80^\circ\text{C}$ . Après une remise en solution dans  $1$  à  $3 \mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  1N, chaque échantillon est déposé, sans activateur, sur un filament de tantale (99,995%) préalablement dégazé et oxydé sous vide primaire. Les mesures isotopiques ont été réalisées en mode multi-dynamique et leurs caractéristiques sont résumées dans le Tableau 2.19. Il est à noter que le temps moyen pour la mesure manuelle d'un échantillon est de quatre heures. Dû à la forte instabilité et à l'unicité de la réponse de chaque échantillon au chauffage du filament, aucune automatisation des mesures de Ca n'a donné de résultats satisfaisants.

Les étapes de purification étant suffisamment efficaces, aucune trace de strontium ou de potassium ne subsiste dans les échantillons. L'élimination de ces deux éléments est essentielle en raison des interférences isobariques sur les masses 40 et 44uma du Ca ( $^{40}\text{K}^+$  et  $^{88}\text{Sr}^{2+}$ ) qu'ils peuvent engendrer et qui ne peuvent être résolues

par la machine. Leur présence est néanmoins toujours vérifiée au cours de chaque session de mesure.

Tableau 2.19 : Paramètres des mesures isotopiques du calcium stable  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  réalisées au Triton<sup>TM</sup>.

Paramètres de mesures		Calcium stable				
<i>Haute tension</i>		10 000Volts				
<i>Filament</i>		Tantale (99,995%)				
<i>CryoTrap</i>		Azote liquide				
<i>Nombre de blocs</i>		20				
<i>Nombre de cycles</i>		10				
<i>Temps d'intégrations</i>		3s / 16,8s / 16,8s				
<i>Intensité sur 88Sr</i>		5 Volts				
	<i>L2</i>	<i>L1</i>	<i>Axial</i>	<i>H1</i>	<i>H2</i>	<i>H3</i>
<i>Config 1</i>	<sup>40</sup> Ca		<sup>41</sup> K		<sup>42</sup> Ca	
<i>Config 2</i>		<sup>43</sup> Ca	43,5uma	<sup>44</sup> Ca		
<i>Config 3</i>		<sup>42</sup> Ca	42,5uma	<sup>43</sup> Ca		

#### 2.7.4.b.ii. Reproductibilité et justesses des mesures

Afin de vérifier les réglages de la machine et la justesse de nos résultats, un échantillon d'eau de mer de la Manche, ayant subi la même phase de purification chimique que les échantillons, est mesuré durant chaque session. Les valeurs mesurées sur ces trois années de thèse de doctorat sont présentées en Figure 34 et donnent une valeur moyenne de 1,85‰ et une reproductibilité externe de long terme de 0,11‰ (2SD, N=36 ; Figure 2.15A). Un standard international de carbonate de calcium pur (SRM915a), par rapport auquel nos valeurs sont normalisées, a également été mesuré régulièrement au cours de ce travail de thèse et donne une valeur moyenne de 0,00‰ et une reproductibilité externe de long terme de 0,10‰ (2SD, N=24 ; Figure 2.15B). C'est cette valeur qui sera utilisée comme seuil minimal d'erreur associée à chaque échantillon et notamment dans le cas où les erreurs internes des échantillons sont inférieures à cette valeur seuil.

Des mesures de blancs de chimie séparatrice ont été réalisées à l'ICP-AES et varient entre 0,30nmol et 1,67nmol correspondant à un apport maximum de 1,2% de

Ca extérieur à l'échantillon et au double traceur. Ces valeurs de blancs étant relativement basses, aucune correction n'a été appliquée.

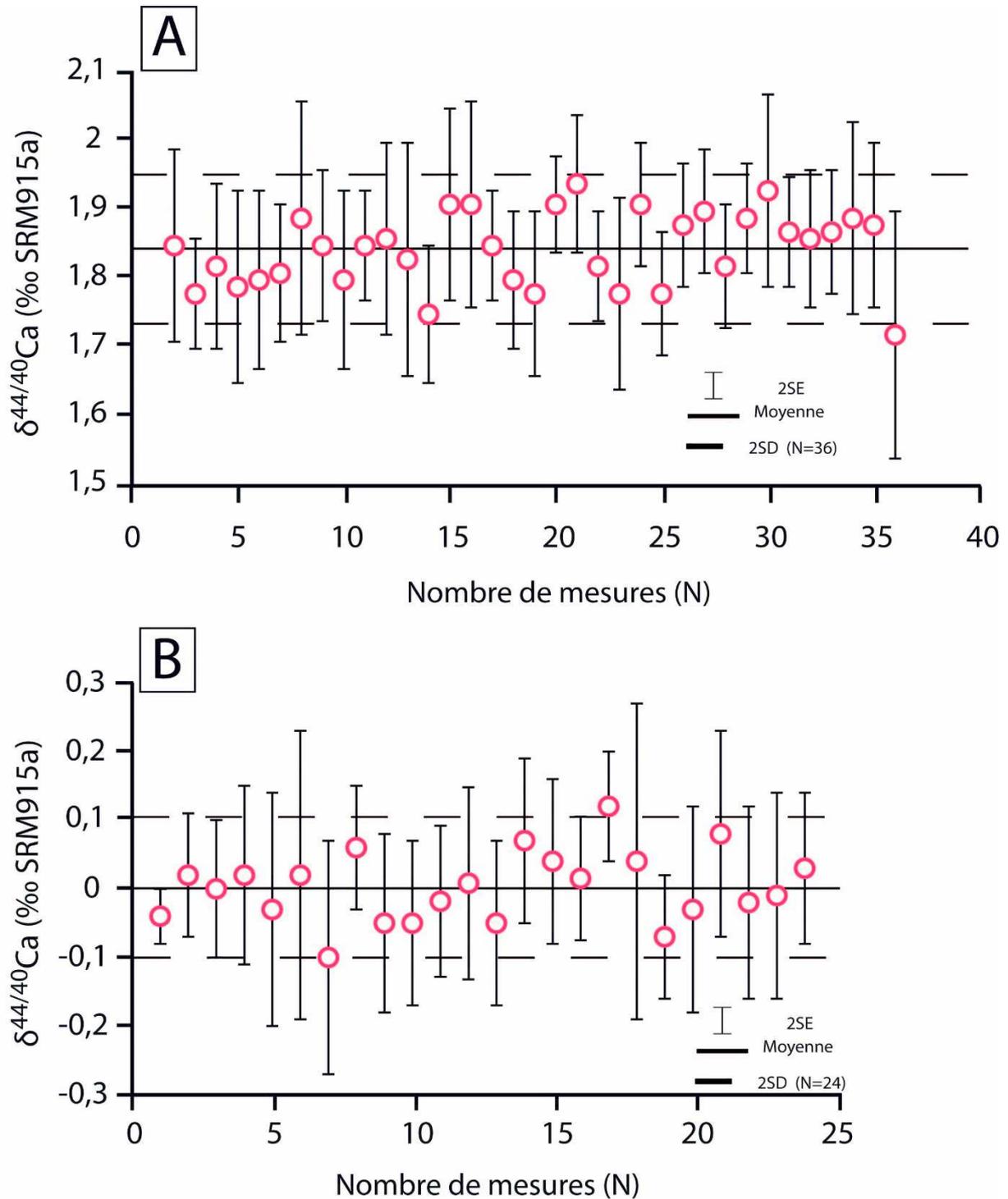


Figure 2.15 : Mesures des deux standards d'eau de mer et de carbonate de calcium au Triton™. (A) Eau de mer (B) SRM915a.



---

## *Chapitre 3*

# *Développements analytiques*

---



### 3.1. Introduction

La géochimie des isotopes dits « non-traditionnels » est aujourd'hui un outil puissant dans la compréhension de nombreux mécanismes pouvant se produire dans tous les compartiments terrestres et mêmes spatiaux (Beard et al., 2004). Si l'isotopie du Ca s'est développée à la fin des années 1990 (e.g. Skulan et al., 1997 ; Zhu et MacDougall, 1998 ; De La Rocha et DePaolo, 2000 ; Nägler et al., 2000 ; Schmitt et al., 2001, 2003), il aura fallu attendre la fin des années 2000 pour commencer à voir apparaître des études portant sur les isotopes stables du Sr (e.g. Fietzke et Eisenhauer, 2006 ; Halicz et al., 2008 ; Krabbenhöft et al., 2009 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Moynier et al., 2010). Il s'avère pourtant que ces deux systèmes isotopiques sont des outils puissants d'interprétation de mécanismes se produisant dans le milieu naturel et notamment à l'interface eau-sol-plante.

Cependant, les faibles variations mesurables, requérant une précision de mesure importante, rendent les isotopes stables de ces deux éléments très difficiles à mesurer, expliquant ainsi le peu d'études les concernant. En effet, la mise en place de protocoles de purification extrêmement efficaces et de méthodes de mesures calibrées et précises nécessitent un temps considérable avant d'obtenir les premiers résultats mais sont nécessaires à l'obtention de données fiables.

Dans ce chapitre, seront présentés successivement les développements réalisés au LHyGeS concernant :

- 1) les **chimies de purification du Ca et du Sr**. Dans cette partie, différents tests d'adaptation de protocoles publiés dans la littérature seront présentés. Ces tests ont porté sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions différentes, de morphologies de colonnes différentes mais également sur des volumes et des normalités d'éluants différents.
- 2) La mise en place de la **mesure du Sr stable au Neptune™ (MC-ICP-MS) puis au Triton (TIMS)** grâce à l'utilisation d'un double traceur  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  qui a été calibré au cours de ce travail.

- 3) Une étude couplant revue bibliographique et mesures au laboratoire de douze standards d'origine animale, végétale ou minérale. Cette partie est en préparation en vue d'une publication dans *Geostandards and Geoanalytical Research* (Wiley).

## **3.2. Développement de chimies séparatrices et purificatrices des alcalino-terreux**

### **3.2.1. Chimie séparatrice et purificatrice du calcium**

#### *3.2.1.a. Contexte*

Au début de ce travail de thèse, les chimies séparatrices du Ca étaient réalisées automatiquement à l'aide d'un appareil de chromatographie ionique (voir partie 2.6.3.). Cette méthode est très efficace pour les échantillons possédant des matrices peu chargées élémentairement dites « simples » telles que les eaux, les végétaux ou les carbonates. Néanmoins cette méthode affiche ses limites dans le cas de matrices plus complexes telles que les sols, les roches et les minéraux, ou de matrices lessivées à l'acétate d'ammonium ou au cobalt-hexaamine. En effet, lors du passage d'échantillons « complexes », un décalage des temps d'élution ou encore la formation de pics « carrés » a pu être observé rendant la séparation élémentaire difficile voire impossible (Figures 3.1A, 3.1B et 3.1C). De plus, la colonne CS16 de l'appareil de chromatographie ionique n'a aucune affinité avec les métaux pauvres ou de transitions tels que l'aluminium et le fer que l'on trouve en abondance dans des échantillons de sol. Or ces métaux peuvent également être source d'effets de matrices et donc interférer sur la mesure spectrométrique. Il est donc apparu nécessaire de mettre en place une nouvelle chimie séparatrice du Ca utilisable pour tout type d'échantillons.

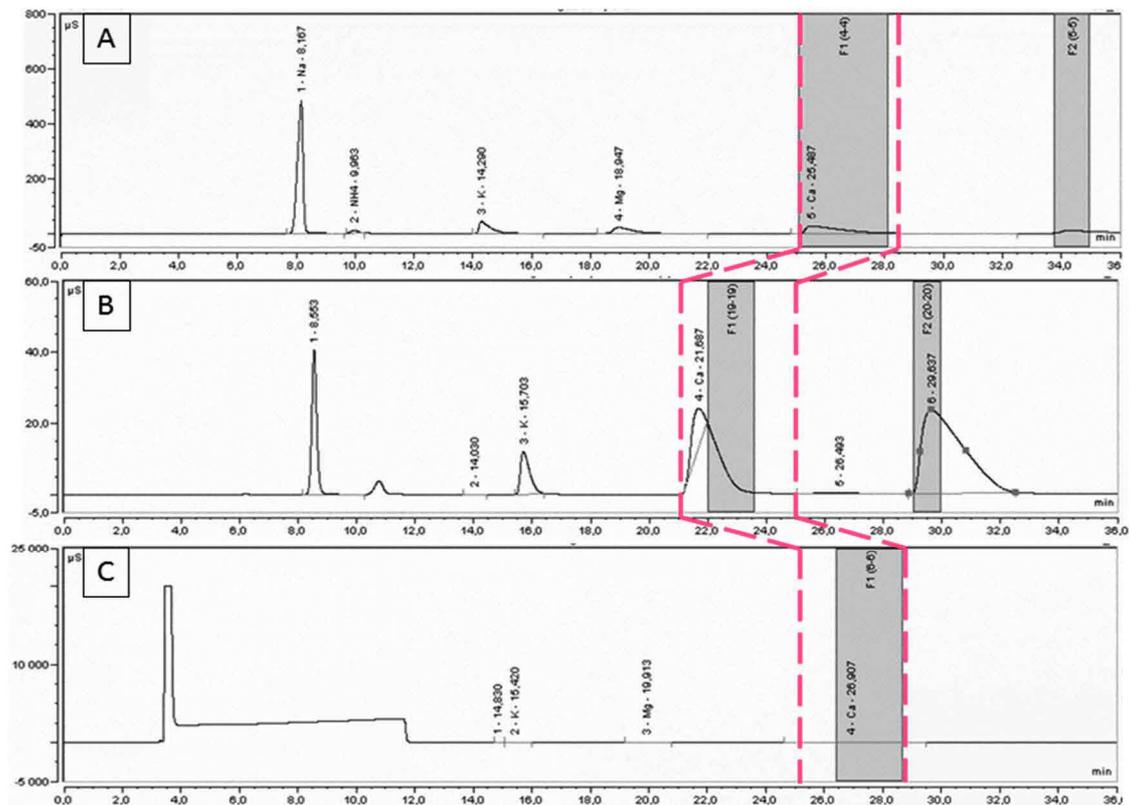


Figure 3.1 : Allure des courbes d'éluions de différents éléments par passage d'échantillons à la chromatographie ionique Dionex ICS-3000<sup>TM</sup>. L'axe des abscisses représente le temps en minutes et l'axe des ordonnées représente la conductance en micro-siemens ( $\mu\text{S}$ ). (A) Elution d'un échantillon à matrice simple, (B) Elution d'un échantillon à matrice chargée de cobalt-hexaamine, il est à noter que l'éluion du Ca est décalée dans le temps (encadrée de pointillés rouges), (C) Elution d'un échantillon très chargé en NaCl (0,1M), il est à noter la formation de pics carrés, à conductance très importante, en début d'éluion qui rend la séparation très difficile.

### 3.2.1.b. Chimie du calcium sur AG50W-X8

La première chimie séparatrice de Ca testée a été une adaptation d'un protocole de Wombacher et al. (2009) qui déclarait séparer le Fe et l'Al des autres cations, et notamment du Ca. Pour cela des colonnes ont été fabriquées à base de pipettes pasteur en polyéthylène d'un diamètre de 5,3mm. Ces colonnes ont été remplies avec 1mL de résine AG50W X8 et deux tests de protocoles différents (Tableau 3.1) ont été réalisés sur des solutions multi-élémentaires préparées en laboratoire (Tableau 3.2). Ces solutions ont été dopées en aluminium et en fer afin de vérifier leur élimination au cours de la phase de purification. La concentration totale de la solution initiale

(78 $\mu\text{eq}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) a été définie afin qu'elle ne sature pas la résine AG50Wx8 qui a une capacité totale de 1,4 $\text{meq}\cdot\text{mL}^{-1}$  de résine (données Biorad<sup>TM</sup>).

*Tableau 3.1 : Protocoles d'élutions du Ca testés adaptés depuis Wombacher et al. (2009).*

Étapes	Eluant	Protocole Wombacher et al. (2009)	Protocole allongé
		Volume (mL)	Volume (mL)
<i>Rinçage colonne et résine</i>	HCl 4N	30	30
<i>Conditionnement</i>	HCl 10N	2	2
<i>Chargement échantillon</i>	HCl 10N	1	1
<i>Rinçage matrice</i>	HCl 10N	2	4
<i>Elution Ca, Sr, Ba</i>	HCl 8N	10	15
<i>Elution Fe</i>	HCl 4N	4	8

Ces tests ont permis de tracer des courbes d'élution en fonction de quatorze éléments majeurs et traces (Figure 3.2). Dans les deux cas, il a été remarqué que la majorité des éléments (Al, Si, Mg, Na, K, P, Li, Mn, Cu, Zn) montrent peu d'affinité avec la résine en condition HCl 10N et sont donc élués. Lors du passage en HCl 8N, le Ca et le Sr sont élués rapidement et en même temps (dès le 2<sup>ème</sup> mL d'HCl 8N) et c'est ensuite au tour du Ba d'être élué (à partir du 5<sup>ème</sup> mL d'HCl 8N). A la fin du protocole, un passage en HCl 4N aurait dû servir à éluer le Fe, or il a été montré d'après les résultats présentés que ce dernier est élué tout au long de la chimie séparatrice.

*Tableau 3.2 : Composition élémentaire de la solution artificielle ayant servi aux tests de calibration des chimies purificatrices suivant le protocole de Wombacher et al. (2009). Les concentrations sont données en  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .*

Si	Al	Ca	Fe	K	Sr	Li	Na	Ba	Mg	Mn	P	Cu	Zn
534	18531	74,9	8953	384	34,2	432	130	21,8	123	54,6	484	47,2	45,9

En conclusion, ces deux protocoles de chimies réalisés sur des solutions dopées en Al et Fe ont montré des résultats peu concluants. En effet, le Fe semble être très mal séparé au cours de cette chimie et surtout les rendements de chimie en

Ca sont très mauvais (de l'ordre de 50%) rendant ainsi l'utilisation de ces protocoles non adaptés.

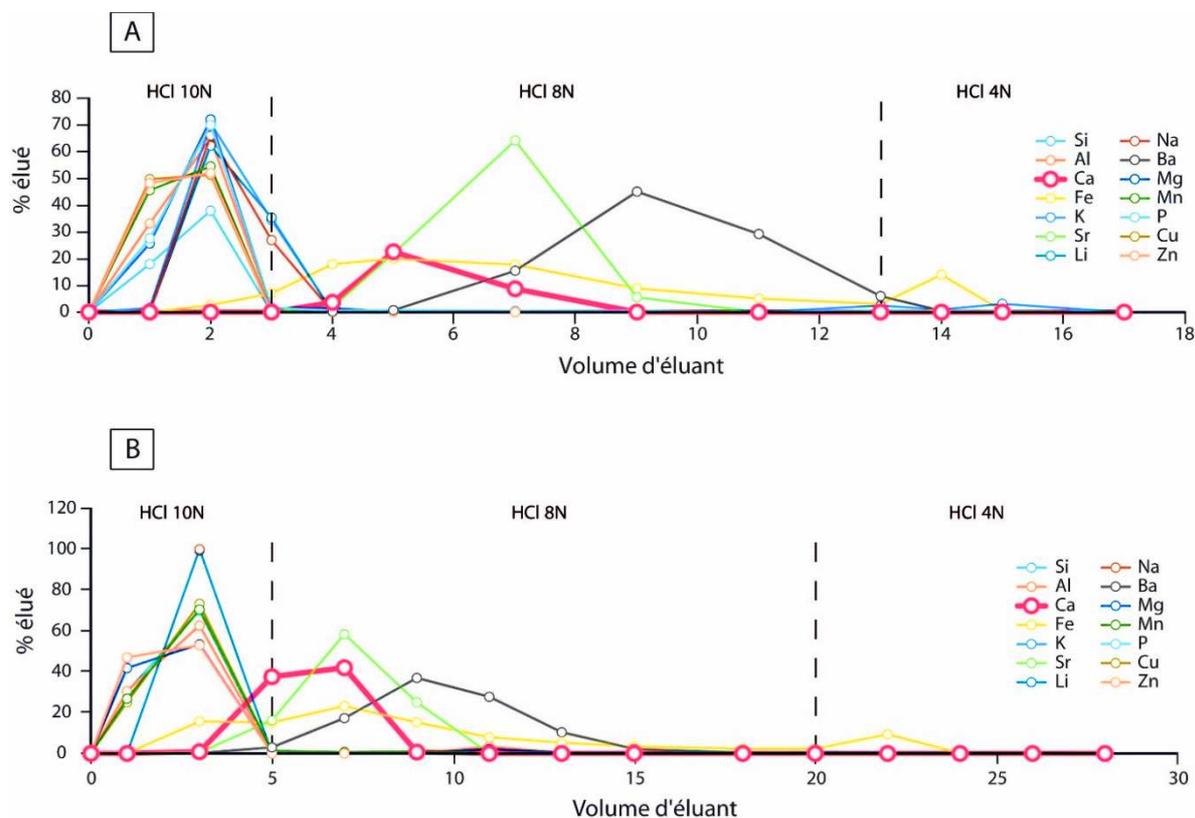


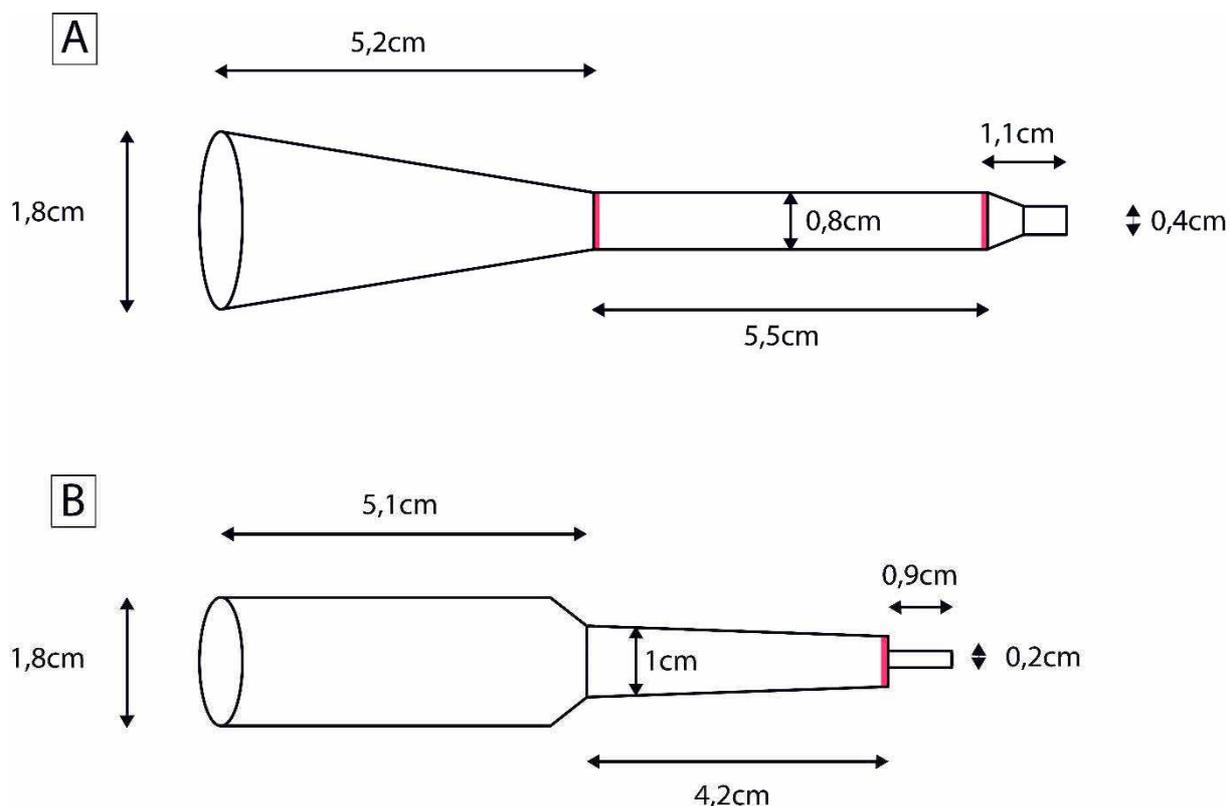
Figure 3.2 : Courbes d'élutions de quatorze éléments majeurs et traces en fonction des protocoles de (A) Wombacher et (B) Wombacher allongé.

### 3.2.1.c. Chimie du calcium sur TODGA

Tableau 3.3 : Protocole d'élution du Ca testé, adapté depuis Horwitz et al. (2005) et Romaniello et al. (2015).

Etapes	Eluant	Volume (mL)
Lavage colonnes	H <sub>2</sub> O distillée	30
	HF 1N	30
	H <sub>2</sub> O distillée	30
Conditionnement	HNO <sub>3</sub> 2N	4
Chargement échantillon	HNO <sub>3</sub> 2N	1
Rinçage matrice	HNO <sub>3</sub> 2N	10
Elution Sr	HNO <sub>3</sub> 0,25N	20
Elution Ca	HCl 0,1N	13

La seconde chimie séparatrice de Ca testée a été l'adaptation de protocoles publiés par Horwitz et al. (2005) et Romaniello et al. (2015). Deux types de morphologies de colonnes ont été testés pour le même protocole (Tableau 3.3) : des colonnes en polypropylène Poly-Prep™ de Biorad™ et des colonnes en polyéthylène haute densité qui ont été assemblées au laboratoire (Figure 3.3).



*Figure 3.3 : Caractéristiques et morphologies des deux types de colonnes utilisés pour les tests de chimies purificatrices du Ca sur résine TODGA. (A) Colonne assemblée au laboratoire, (B) colonne Poly-prep™ de Biorad™. Les traits en rouge représentent les positions des frittés dans les colonnes.*

Dans les deux cas, elles ont été remplies avec 2,8mL de résine TODGA. Il est à noter que la résine TODGA présente des capacités de flottabilité importante lorsqu'elle est conditionnée en milieu faiblement acide et neutre. Afin de lutter contre ce phénomène, deux frittés en polyéthylène, d'une porosité de 20 $\mu$ m, ont été disposés à la base et à la surface de la résine. Les tests ont été réalisés sur des solutions multi-élémentaires préparées en laboratoire, et dopées en Al et Fe, dont les caractéristiques chimiques sont données en Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Composition élémentaire de la solution artificielle ayant servi aux tests de calibration des chimies purificatrices du Ca suivant le protocole de Horwitz et al. (2005) et Romaniello et al. (2015). Les concentrations sont données en  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Al	Ca	Fe	K	Sr	Na	Ba	Mg	Mn	P	Cu	Zn
185311	1247	8953	1278	570	2174	364	2057	910	1614	786	764

Ces tests ont permis de tracer des courbes d'élutions en fonction de douze éléments majeurs et traces (Figure 3.4). Dans le cas des deux colonnes, il a été observé une très bonne élimination de la matrice élémentaire (Al, Fe, Mg, Na, K, P, Mn, Cu, Zn) lorsque la résine est en condition  $\text{HNO}_3$  2N. L'affinité de la résine pour le Sr diminue lorsque la normalité du milieu nitrique diminue ( $\text{HNO}_3$  0,25N) et ce dernier est élué assez rapidement après les cinq premiers millilitres de  $\text{HNO}_3$  0,25N. Enfin, un changement d'acide à très faible normalité (HCl 0,1N) permet l'élution du Ca dès le premier millilitre. Au vu des résultats, il apparaît que la longueur de la colonne va jouer un rôle important dans la séparation du Ca et du Sr. En effet, pour les chimies séparatrices réalisées sur les colonnes Poly-Prep™ de Biorad™ qui sont moins hautes et plus larges que les colonnes assemblées au laboratoire, on peut remarquer que la fin de l'élution du Sr a tendance à venir se superposer au début de l'élution du Ca. Cet effet n'a pas été observé dans le cas des colonnes assemblées.

Afin de s'assurer que nos mesures spectrométriques soient de la meilleure qualité possible et que nos chimies séparatrices ne soient pas sources de fractionnements isotopiques dans le cas d'une récupération incomplète du Ca, un double traceur a également été mélangé à nos échantillons avant leur introduction dans les colonnes. Le principe du double traceur et son utilisation seront expliqués en partie 3.2.3.

En conclusion, le protocole de chimie proposé associé aux colonnes assemblées a montré des résultats très concluants. Celui-ci est peu consommateur d'acide et montre une très bonne élution de la matrice ainsi qu'une récupération totale du Ca et même du Sr. Ce protocole pourrait devenir un pilier de la séparation du Ca et du Sr en une seule chimie, alors que cette étape nécessite d'ordinaire deux chimies distinctes. En effet, l'utilisation actuelle d'un double traceur pour le Ca et pour le Sr stable (voir partie 2.7.4.b. et 3.3.2) avant chimie, complique la mise en place d'une chimie unique pour ces deux éléments.

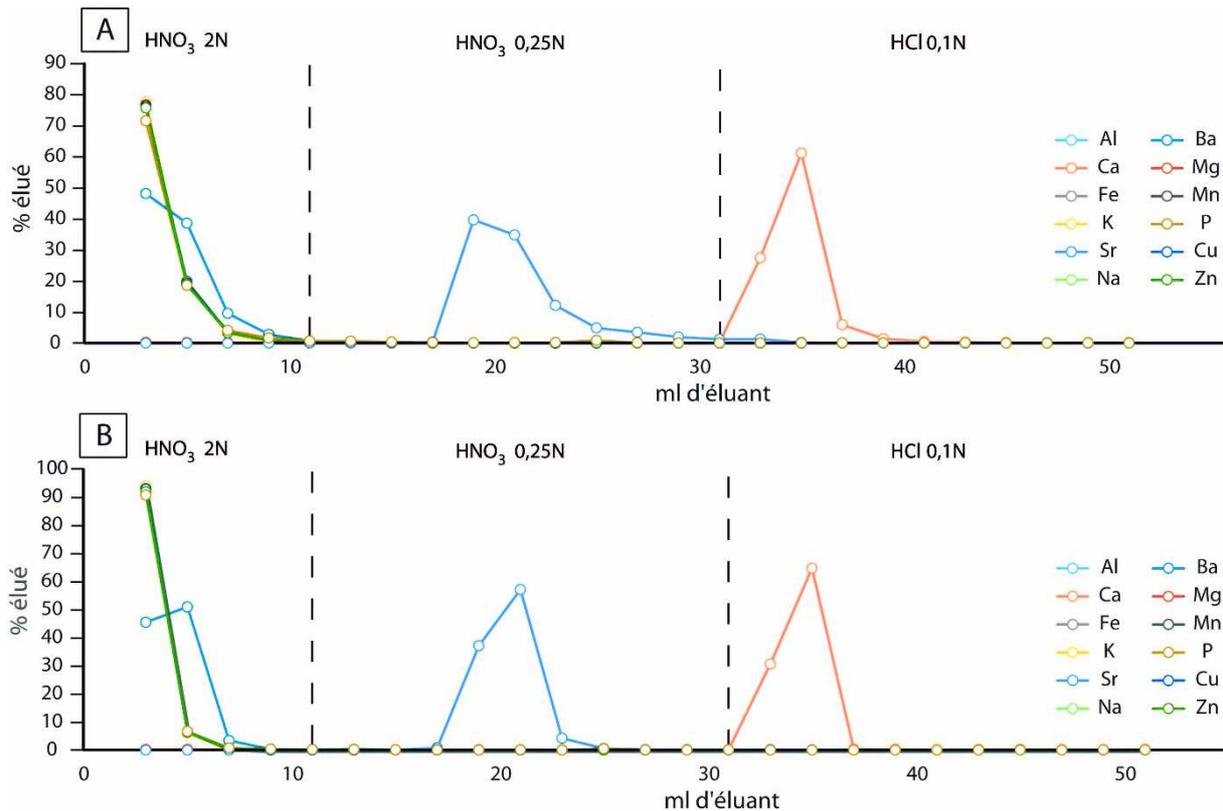


Figure 3.4 : Courbes d'éluions de douze éléments majeurs et traces en fonction des deux colonnes testées, (A) Colonne Poly-prep™ BIORAD, (B) Colonne assemblée au laboratoire.

### 3.2.2. Chimie séparatrice et purificatrice du strontium

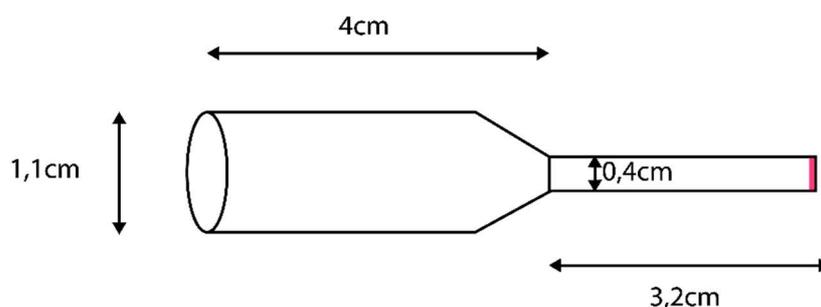
#### 3.2.2.a. Contexte

Au début de ce travail de thèse, un protocole de séparation du Sr sur de la résine Sr-spec, s'appuyant sur les travaux de Lahd Geagea (2007), était déjà en place au laboratoire. Celui-ci a été développé pour la mesure des rapports isotopiques du Sr radiogénique ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) et affiche un bon rendement de chimie (~95%) ainsi qu'une bonne séparation du Sr du reste de la matrice. Néanmoins, la purification et la séparation du Sr doivent être optimales afin de permettre la mesure des rapports isotopiques du Sr stable ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ). En effet, le  $^{88}\text{Sr}$  est le dernier isotope du Sr à être élué au cours de la chimie sur Sr-spec, ainsi un rendement de chimie inférieur à 100% pourrait impliquer un fractionnement isotopique intra-colonne si l'on n'utilise pas de double traceur comme cela a été le cas pour les mesures réalisées sur MC-ICP-MS.

C'est donc dans cette optique que trois adaptations de protocole ont été testées. Celles-ci vont utiliser des volumes d'éluant plus important et vont différer par la normalité des acides utilisés afin d'atteindre les meilleures séparations et les meilleurs rendements possibles.

### 3.2.2.b. Chimie du strontium sur Sr-spec

Des colonnes ont été fabriquées à base de pipettes pasteur en polyéthylène haute densité (Figure 3.5). Ces dernières ont été remplies avec 0,4mL de résine Sr-spec et trois tests de protocole (Tableau 3.5) ont été réalisés sur une solution fabriquée en laboratoire fortement dopée en Ca ( $74854\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) et en rubidium ( $585\mu\text{mol.mL}^{-1}$ ) qui sont deux des interférents majeurs gênant la mesure du Sr.



**Figure 3.5 :** *Caractéristiques et morphologies des colonnes utilisées pour les tests de chimies purificatrices du Sr sur résine Sr-spec. Le trait en rouge représente la position du fritté.*

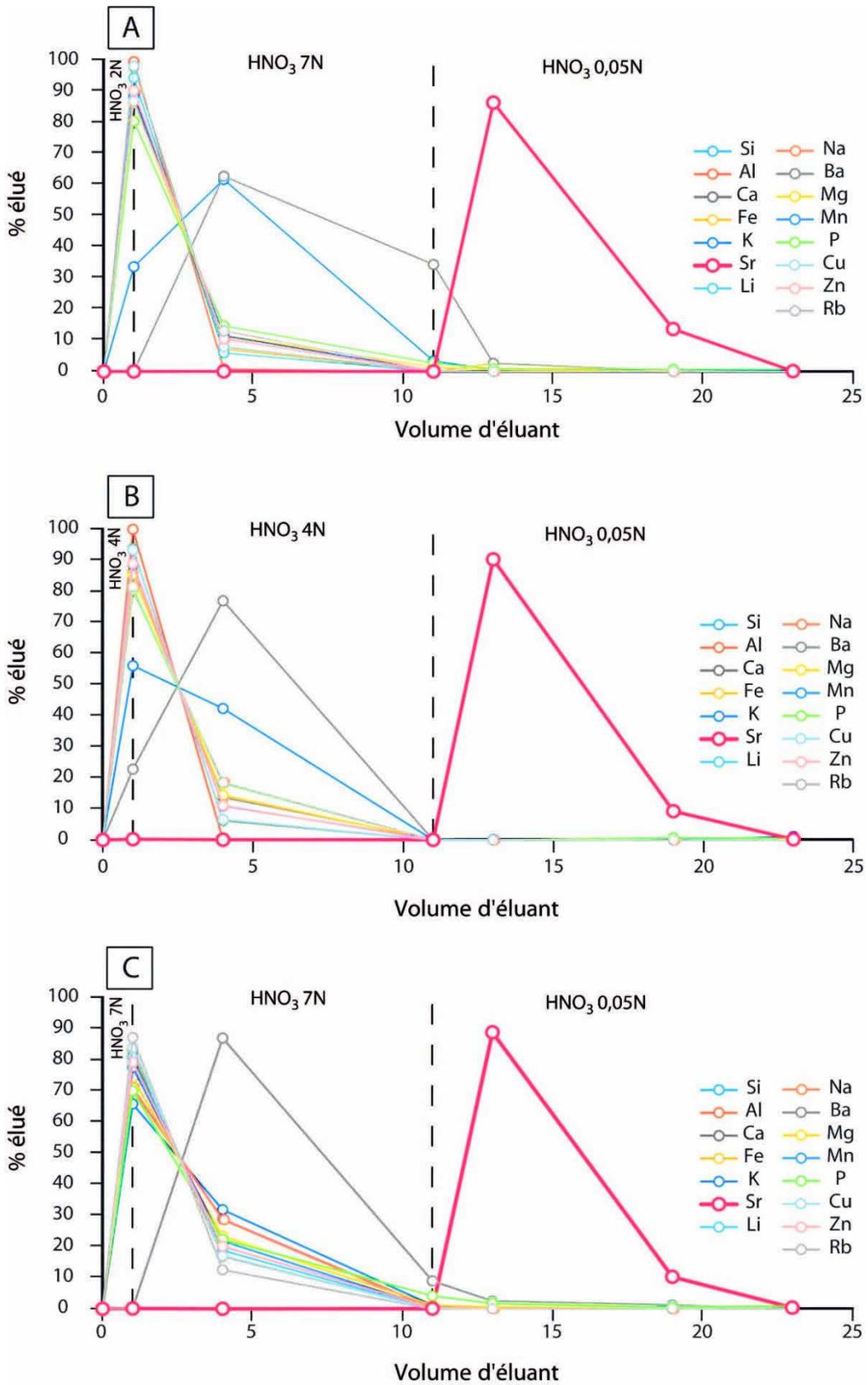
Ces tests ont permis de tracer des courbes d'élutions de quinze éléments majeurs et traces (Figure 3.6). Il est à noter que le rubidium n'a pas été mesuré à l'ICP-AES mais que sa concentration a été vérifiée par mesure au Neptune™. Les résultats montrent une bonne élution de la matrice, et notamment du Rb, dès les deux premiers millilitres d' $\text{HNO}_3$  quelle que soit la normalité utilisée (2N, 4N et 7N). Le Ca et le Ba, qui sont plus longs à décrocher de la résine que les autres éléments, montrent une très bonne élimination en  $\text{HNO}_3$  4N comparativement au  $\text{HNO}_3$  7N. Enfin, une diminution très importante de la normalité du milieu nitrique (0,05N) permet la récupération totale du Sr. Il est à noter que cette récupération a également été testée en  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette méthode affiche de très bons rendements de chimie mais pose des problèmes de reprises une fois les échantillons évaporés. En effet, il apparaît que la remise en solution des échantillons est plus efficace après une évaporation en milieu

faiblement nitrique permettant ainsi la formation de nitrates de strontium ( $\text{SrNO}_3$ ) facilement solubles en milieu aqueux. Les trois protocoles testés affichent des rendements de  $99\pm 2\%$  concernant la récupération du Sr. Néanmoins, seul le protocole en acide nitrique 4N a été retenu car il a été considéré comme étant le plus efficace en termes d'élimination de la matrice et des éléments interférents et a donc été utilisé tout au long de ce travail de thèse, tant pour les mesures de Sr stable que de Sr radiogénique.

Tableau 3.5 : *Protocoles d'élutions du Sr testés au cours de ce travail. Dans le cas où plusieurs normalités d'acides sont notées, elles correspondent au 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> protocole, respectivement.*

Etapas	Eluant	Protocol	Protocole	Protocol
		e 2N	4N	e 7N
		Volume	Volume	Volume
		(mL)	(mL)	(mL)
	H <sub>2</sub> O distillée	6	6	6
<i>Lavage colonnes</i>	HNO <sub>3</sub> 4N	9	9	9
	H <sub>2</sub> O distillée	6	6	6
<i>Conditionnement</i>	HNO <sub>3</sub> 2N / 4N / 7N	2	2	2
<i>Chargement échantillon</i>	HNO <sub>3</sub> 2N / 4N / 7N	1	1	1
<i>Elution matrice + Rb et Ca</i>	HNO <sub>3</sub> 7N / 4N / 7N	10	10	10
<i>Elution Sr</i>	HNO <sub>3</sub> 0,05N	12	12	12

Afin de s'assurer que nos chimies séparatrices et que nos mesures spectrométriques soient de la meilleure qualité possible, un double traceur a également été mélangé à nos échantillons avant leur introduction dans les colonnes. Le double traceur a été utilisé uniquement pour les échantillons dont les rapports des isotopes stables ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) ont été mesurés au Triton<sup>TM</sup>.



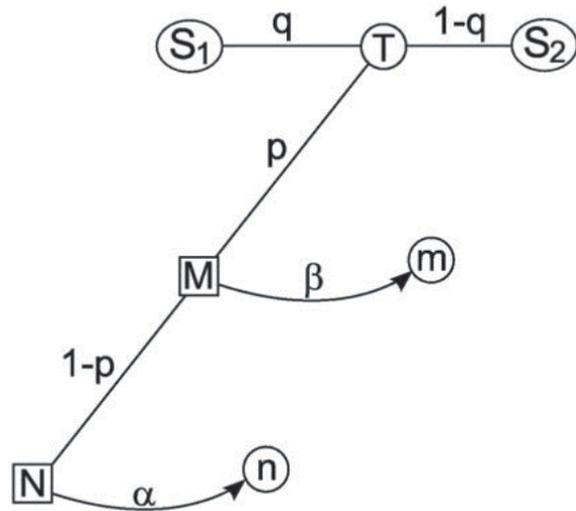
*Figure 3.6 : Courbes d'éluions de quinze éléments majeurs et traces en fonction des trois protocoles testés (A) protocole 2N, (B) protocole 4N et (C) protocole 7N.*

### 3.2.3. Utilisation d'un double traceur

Le double traceur est un outil puissant qui permet de s'affranchir du fractionnement de masse isotopique pouvant se produire au cours de la chimie séparatrice par chromatographie sur résine échangeuse d'ions ou au cours de la mesure spectrométrique. Il a déjà été longuement discuté dans la littérature et peut être appliqué à tous les éléments possédant au moins quatre isotopes (Dodson, 1963, 1970 ; Compston et Oversby, 1969 ; Hofmann, 1971 ; Russel, 1971 ; Hamelin et al., 1985 ; Galer, 1999 ; Jonhson et Beard, 1999 ; Albarède et Beard, 2004 ; Fantle et Bullen, 2009 ; Rudge et al ; 2009).

Le principe de son utilisation repose sur le dopage d'un échantillon avec deux isotopes d'un même élément provenant de deux traceurs enrichis artificiellement chacun en un seul isotope. Suite à cela, les quantités relatives de quatre isotopes du même élément (dont les deux isotopes enrichis par le double traceur) sont mesurées permettant ainsi la correction du rapport isotopique d'intérêt par la mesure du rapport du double traceur.

Un diagramme schématique du principe du double traceur, proposé par Rudge et al. (2009), est présenté en Figure 3.7. On y retrouve un double traceur **T** qui provient de l'assemblage de deux traceurs, **S<sub>1</sub>** et **S<sub>2</sub>**, dans des proportions (**q**) et (**1-q**). Ce double traceur **T** est ajouté à un échantillon naturel **N** selon des proportions (**p**) et (**1-p**) afin de former un mélange échantillon-double traceur **M**. Les différents rapports isotopiques de ce mélange **M** sont ensuite mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse (TIMS dans notre cas). Or un fractionnement de masse isotopique lié à la mesure isotopique (facteur **β**) peut avoir lieu et les résultats donnés par la machine, **m**, seront entachés de cette erreur. De la même façon, dans le cas des isotopes stables qui suivent une loi de fractionnement de masse, la valeur **n** représentera la composition d'un standard sans double traceur entachée d'un fractionnement de masse naturel **α** par rapport à **N**.



*Figure 3.7 : Diagramme schématique du principe de l'utilisation d'un double traceur, modifiée d'après Rudge et al. (2009).*

Les facteurs de fractionnements qui se produisent dans le spectromètre de masse ou dans la nature sont supposés suivre les mêmes lois exponentielles de discrimination de masse (Russel et al., 1978) qui s'écrivent sous la forme :

$$\left(\frac{aX}{bX}\right)_{m \text{ ou } n} = \left(\frac{aX}{bX}\right)_{M \text{ ou } N} \times \left(\frac{m_{aX}}{m_{bX}}\right)^{-\beta \text{ ou } -\alpha} \quad (3.1)$$

Avec **a** et **b** les isotopes lourds et légers, respectivement, d'un élément **X**,  $m_{aX}$  et  $m_{bX}$  les masses atomiques des isotopes lourds et légers de l'élément **X**, respectivement, et **β** et **α** les fractionnements de masses se produisant dans le spectromètre de masse et dans la nature, respectivement.

De la même façon, les proportions dans lesquelles le double traceur est mélangé à l'échantillon peuvent être exprimées sous la forme d'une équation de mélange :

$$\left({}^yX\right)_M = p \times \left({}^yX\right)_T + (1 - p) \times \left({}^yX\right)_N \quad (3.2)$$

Avec  $({}^yX)$  la proportion molaire de l'isotope **y** de l'élément **X** considéré et **p** la proportion de traceur dans le mélange.

Ces deux équations forment la base de la résolution de la méthode de mesure avec double traceur. Dans le cas d'éléments possédant quatre isotopes, cette résolution passe par une méthode inverse qui va nécessiter la résolution simultanée de trois équations non-linéaires (une pour chaque rapport isotopique). Ainsi, en connaissant la composition du double traceur **T**, la valeur mesurée du mélange **m** et la composition du standard ou de l'échantillon sans double traceur **n**, il est alors possible de retrouver la proportion **p** et les facteurs de fractionnements  **$\alpha$**  et  **$\beta$**  permettant de calculer la vraie composition du mélange **M** et de l'échantillon **N**. Il est à noter que dans le cas d'un système isotopique comportant des isotopes radiogéniques, une mesure de chaque échantillon sans double traceur sera nécessaire et que cette valeur représentera le **n** (voir partie 3.3.2.b).

Malgré la force de cet outil, il reste difficile à appliquer et son efficacité repose sur plusieurs critères :

- 1) La pureté des traceurs qui doit être optimale
- 2) Le choix des isotopes du double traceur lorsque l'élément possède quatre isotopes ou plus
- 3) La détermination du mélange optimal des deux traceurs pour former le double traceur
- 4) La détermination du mélange optimal entre échantillon naturel et double traceur
- 5) La calibration correcte du double traceur

L'optimisation de ces critères sera détaillée dans la partie 3.3.2.a.

### **3.3. Développement des mesures isotopiques**

#### **3.3.1. Le strontium stable et radiogénique au Neptune™ (MC-ICP-MS)**

##### *3.3.1.a. Contexte et paramètres de mesures*

Un des premiers développements analytiques de ce travail de thèse a consisté à mettre au point un protocole permettant de mesurer les isotopes stables du Sr ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) au LHyGeS. Dans ce but, un protocole de mesure simple a été adapté de Ma et al.

(2013) et Wei et al. (2013) en utilisant un Neptune™ (MC-ICP-MS) sans ajout de double traceur de Sr. La configuration de la machine, ayant apporté une sensibilité et une stabilité optimales, lors de la mesure des isotopes du Sr, est reportée dans le Tableau 3.6. Ces configurations ont été retenues pour les mesures isotopiques. Le principal avantage de cette méthode sans double traceur, est la mesure simultanée des deux rapports isotopiques d'intérêt du Sr, à savoir les rapports isotopiques stables ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) et les rapports isotopiques radiogéniques ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). Il est à noter que dans le cas des isotopes radiogéniques, deux rapports peuvent être donnés, à savoir le rapport ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) qui est normalisé par rapport à une valeur de référence ( $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$  ; rapport d'abondance naturelle du Sr ; Steiger et Jager, 1978) à l'aide d'une loi exponentielle, et le rapport ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )\* qui est normalisé, à l'aide d'une loi exponentielle, par rapport à la valeur mesurée dans l'échantillon ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=\text{variable}$ ). Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$  ne sera pas discuté dans ce travail de thèse.

*Tableau 3.6 : Paramètres du Neptune ayant apporté la meilleure stabilité et sensibilité pour la mesure des rapports isotopiques du Sr stable et radiogénique.*

<b>Paramètres de mesures</b>	<b>Sr stable et radiogénique</b>
<i>Puissance radio fréquence</i>	<i>1200 Watts</i>
<i>Système d'introduction</i>	<i>Chambre cyclonique</i>
<i>Résolution</i>	<i>Low</i>
<i>Gaz inerte</i>	<i>Argon</i>
<i>Gaz de refroidissement</i>	<i>15 L.min<sup>-1</sup></i>
<i>Gaz auxiliaire</i>	<i>0,85 L.min<sup>-1</sup></i>
<i>Flux de gaz échantillon</i>	<i>0,858 L.min<sup>-1</sup></i>
<i>Position X de la torche</i>	<i>2,320 mm</i>
<i>Position Y de la torche</i>	<i>-3,620 mm</i>
<i>Position Z de la torche</i>	<i>-0,300 mm</i>
<i>Concentration échantillons</i>	<i>480ppb</i>
<i>Intensité sur <sup>88</sup>Sr</i>	<i>25 Volts</i>

### 3.3.1.b. Correction de la dérive instrumentale et des interférences

L'instabilité du plasma peut induire une variabilité au cours du temps des mesures isotopiques. Afin de quantifier et de corriger cet effet de dérive, un standard international (NIST SRM987, qui est un carbonate de strontium) de concentration en Sr égale à celle de l'échantillon ( $\pm 10\%$ ) est passé entre chaque échantillon. Cette méthode du « sample-standard bracketing » (encadrement d'un échantillon par des standards), permet de corriger les mesures de  $\delta$  de l'échantillon par rapport aux valeurs des rapports isotopiques des deux standards l'encadrant en suivant la formule :

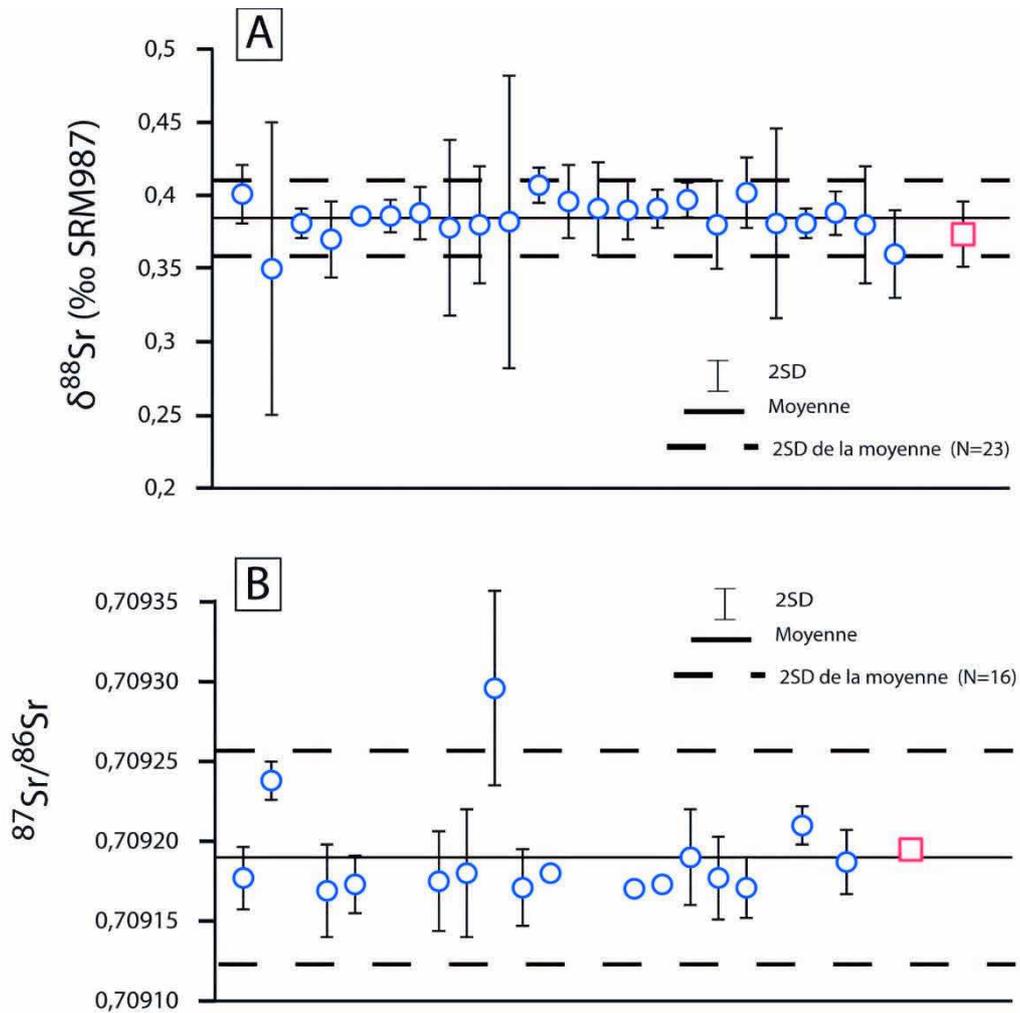
$$\delta^{88}\text{Sr}_{\text{échantillon}} = \left( \frac{\left( \frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{échantillon}}}{\left[ 0,5 \times \left( \frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{std avant}} + 0,5 \times \left( \frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{std après}} \right]} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.3)$$

Concernant la correction des interférences isobariques ou moléculaires, les mêmes principes ont été appliqués dans le cas de la mesure du Sr radiogénique seul au Neptune<sup>TM</sup> (voir partie 2.7.4.a.iii.).

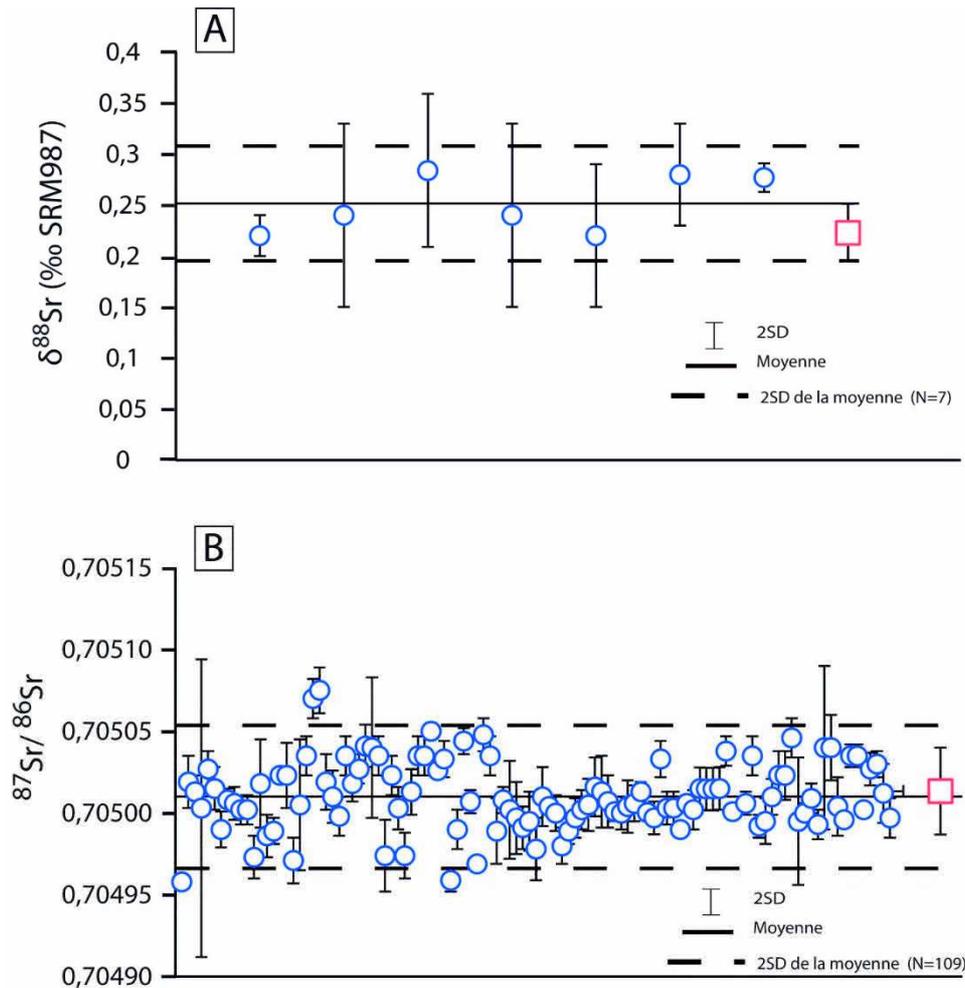
### 3.3.1.c. Reproductibilité et justesse des mesures

Deux standards internationaux ont été mesurés plusieurs fois au laboratoire en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et montrent des reproductibilités comparables à celles classiquement observées dans la littérature (Figure 3.8 et 3.9). En effet les valeurs moyennes, calculées à partir de valeurs moyennes du IAPSO trouvées dans la littérature (N=23 et N=16, respectivement, les références associées sont données dans la légende de la Figure 3.8), valent  $0,385 \pm 0,026\%$  et  $0,709189 \pm 67$  (erreur en 2SD, les références associées sont données dans la légende de la Figure 3.9) contre  $0,374 \pm 0,022\%$  et  $0,709195 \pm 5$  (erreur en 2SD; N=3 dans les deux cas) pour les mesures réalisées au LHyGeS, pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$  et le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , respectivement. Concernant le BCR-2, les moyennes des valeurs du  $\delta^{88}\text{Sr}$  et du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  trouvées dans la littérature sont de l'ordre de  $0,251 \pm 0,056\%$  et  $0,705010 \pm 48$  (erreur

en 2SD; N=7 et N=109, respectivement) contre  $0,223 \pm 0,028\%$  et  $0,705013 \pm 27$  (N=10 dans les deux cas) pour les mesures réalisées au LHyGeS.



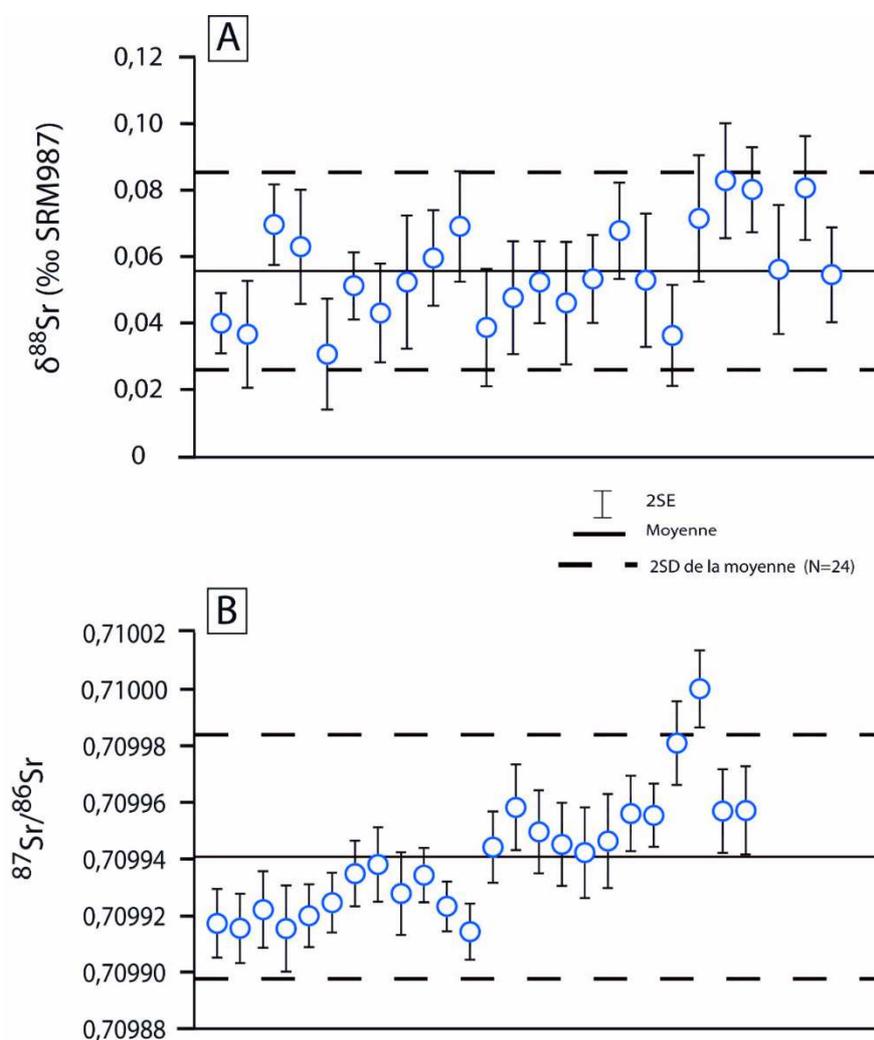
*Figure 3.8*: Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur le IAPSO. Les ronds bleus représentent les valeurs moyennes trouvées dans la littérature et les carrés rouges représentent les valeurs moyennes mesurées au LHyGeS (Fietzke et Eisenhauer, 2006; Halicz et al., 2008 ;Krabbenhöft et al., 2009 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Kramchaninov et al., 2012 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013 ; Stevenson et al., 2014 ; Chao et al., 2015 ; Pearce et al., 2015 ; Romaniello et al., 2015 ; Voigt et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Stevenson et al., 2016 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Andrews et Jacobson, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Mavromatis et al., 2017 ; Shalev et al., 2017 ; Wakaki et al., 2017). La moyenne représentée est celle des valeurs issues de la littérature.



*Figure 3.9* : Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur le BCR-2. Les ronds bleus représentent les valeurs moyennes trouvées dans la littérature et les carrés rouges représentent les valeurs moyennes mesurées au LHyGeS (pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$  : Moynier et al., 2010 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Neymark et al., 2014 ; Romaniello et al., 2015 ; Stevenson et al., 2016 ; pour le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  : données issue du site <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>). La moyenne représentée est celle des valeurs issues de la littérature.

De plus, et afin de quantifier l'incertitude liée à la machine seule, un standard interne prenant la forme d'une solution mono-élémentaire de Sr (AAS), et ne nécessitant pas de purification chimique, a été passé plusieurs fois dans chaque session de mesures (Figure 3.10). Les signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , sur ce standard, sont de  $0,056 \pm 0,029\text{‰}$  et  $0,709941 \pm 43$ , respectivement (2SD, N=24 dans les deux cas). Les reproductibilités des mesures étant comparables à celles des standards ayant subi une phase de purification chimique (i.e. IAPSO et BCR-2), il

apparaît que la seule dispersion statistique subie par les échantillons est celle liée à la mesure sur le Neptune™.



*Figure 3.10: Signatures isotopiques en (A)  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) et en (B)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur le standard interne AAS mesuré au LHyGeS.*

### 3.3.1.d. Problèmes de mesures du $\delta^{88}\text{Sr}$ au Neptune™

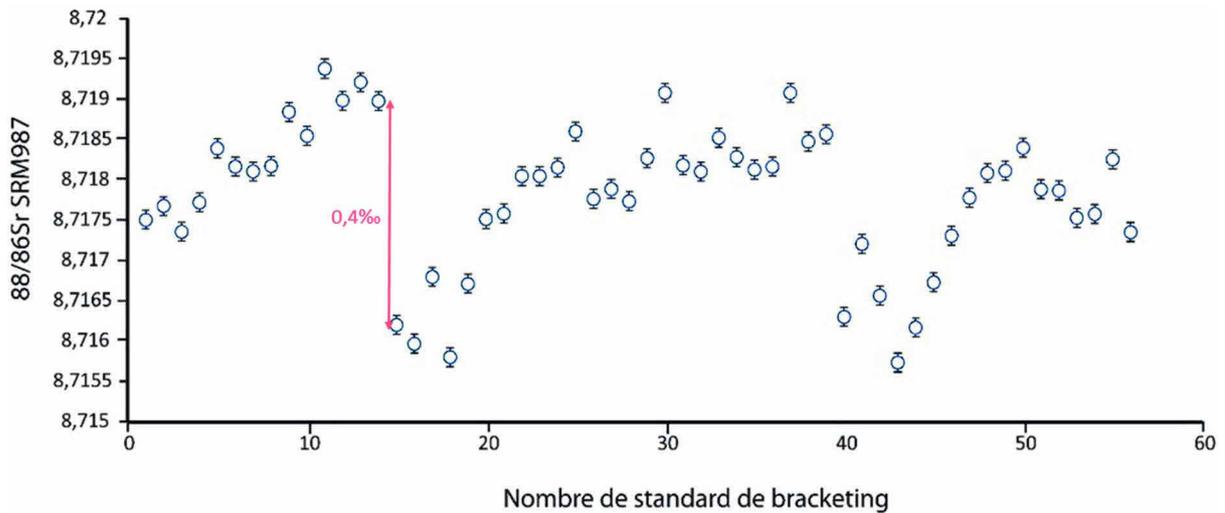
Alors que le développement de la mesure du Sr stable au Neptune semblait toucher à sa fin, plus aucune mesure isotopique n'a donné de résultat cohérent à partir du mois de décembre 2015. Plusieurs hypothèses ont été longuement testées afin de pallier ce problème :

- 1) La première hypothèse a été naturellement de vérifier les contaminations des différents consommables utilisés. Une forte contamination en Ca (qui est un élément interférent via la molécule  $^{48}\text{Ca} \ ^{40}\text{Ar}^+$ ) a été mise en évidence dans une bouteille d'acide servant habituellement aux chimies

de purifications du Sr stable. Malgré l'utilisation d'un autre acide propre, la qualité des mesures n'a pas été améliorée.

- 2) La deuxième hypothèse a été que la chimie séparatrice de Sr n'avait pas un rendement de 100% ou laissait passer des éléments potentiellement interférents. Malgré les tests de rendement de chimie qui avaient déjà été réalisés en amont du développement de la mesure du Sr stable, une nouvelle série de tests a permis de montrer que la chimie utilisée avait un rendement de 100% et ne laissait passer aucun élément interférent. Ceci était cohérent avec les différents tests de mesure en basse, moyenne et haute résolution au Neptune™ qui n'ont pas permis d'améliorer significativement la qualité des mesures.
- 3) La troisième hypothèse a, quant à elle, concerné des problèmes de mesures intrinsèques au Neptune™ et notamment l'impact du fractionnement de masse interne de la machine (facteur bêta  $\beta$ ). En effet, lors des sessions de mesures post-décembre 2015, des fractionnements internes mesurés sur les standards utilisés pour le bracketing ont pu atteindre des valeurs de 0,4‰ (Figure 3.11) alors que les précisions recherchées pour cet élément sont de l'ordre de 0,02 à 0,03‰. Ces fractionnements internes ont été calculés pour les anciennes sessions de mesures et les valeurs maximales ne dépassaient jamais 0,07‰. De nombreux tests ont été réalisés afin de diminuer ce fractionnement de masse instrumental via des modifications des paramètres d'introduction des échantillons (utilisation d'un APEX HF à la place d'une chambre cyclonique; changement de nébuliseur), modification des cônes (passage d'un jet sample à un sample normal, achat d'un jet sample neuf) ou encore modification des concentrations d'introductions.

Aucun résultat satisfaisant n'ayant pu être trouvé afin d'améliorer la reproductibilité externe au Neptune et mesurer à nouveau des valeurs cohérentes, une nouvelle méthode a été développée sur un Triton™ (TIMS), reconnue pour sa stabilité, associée à l'utilisation d'un double traceur ( $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ ) afin de s'affranchir des problèmes pouvant être liés à la chimie séparatrice et au fractionnement interne de la machine.



*Figure 3.11 : Fractionnement isotopique de masse interne au Neptune<sup>TM</sup> mesuré sur des standards de bracketing au cours d'une session ne donnant aucune valeur juste ou reproductible.*

### 3.3.2. Le strontium stable et radiogénique au Triton<sup>TM</sup> (TIMS)

#### 3.3.2.a. Préparation du double traceur $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$

Ce protocole de mesure a été adapté de Krabbenhöft et al. (2009) et a commencé à être développé au laboratoire en Juillet 2016. La première étape de ce développement a consisté à préparer un double traceur ( $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ ) et à définir les paramètres de son utilisation (i.e. optimisation). En effet, trois informations sont essentielles à l'utilisation d'un double traceur pour les systèmes isotopiques possédant quatre isotopes ou plus, ce qui est le cas du Sr (Tableau 1.2), à savoir :

- 1) La proportion de chaque traceur dans le double traceur ( $^{87}\text{Sr}$  et  $^{84}\text{Sr}$  dans  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ ).
- 2) Les valeurs des rapports isotopiques du double traceur ( $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ).
- 3) La proportion de Sr provenant du double traceur et de l'échantillon dans le mélange double traceur/échantillon ( $\text{Sr}_{\text{DT}} + \text{Sr}_{\text{ECH}} = \text{Sr}_{\text{TOTAL}}$ ).

Pour la préparation du double traceur  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$ , deux échantillons de carbonate de strontium ( $\text{SrCO}_3$ ) enrichis en  $^{87}\text{Sr}$  et en  $^{84}\text{Sr}$ , respectivement, ont été achetés chez

Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Etats-Unis). Les abondances naturelles des isotopes de ces échantillons, bien que certifiées, ont été remesurées au laboratoire (Tableau 27) et des solutions de  $^{84}\text{Sr}$  et de  $^{87}\text{Sr}$  ont été préparées par dissolution du  $\text{SrCO}_3$  dans du  $\text{HNO}_3$  1N. Les proportions préconisées par Krabbenhöft et al. (2009), qui est le premier article à se consacrer à la mesure du  $\delta^{88}\text{Sr}$  sur TIMS, concernant le mélange du double traceur ont été respectées. Le but étant d'atteindre un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr} = \sim 1$  dans la solution du double traceur, cette dernière a été composée à 48% de solution de  $^{84}\text{Sr}$  et à 52% de solution de  $^{87}\text{Sr}$ , respectivement (Tableau 3.7). Toujours d'après Krabbenhöft et al. (2009), le rapport optimal pour le mélange double traceur-échantillon permettant de minimiser les propagations d'erreurs sur le fractionnement naturel  $\alpha$  lors de la déconvolution est défini tel que  $^{84}\text{Sr}_{\text{DT}}/^{84}\text{Sr}_{\text{ECH}} = \sim 20$ . Dans notre cas, et en partant d'une masse de 500ng d'échantillon à déposer à chaque mesure, la masse de Sr totale provenant du double traceur doit être égale à 95ng (20% de la masse totale) pour une masse de Sr provenant de l'échantillon égale à 405ng (80% de la masse totale).

*Tableau 3.7 : Mesures des abondances de chaque isotope dans chaque traceur comparativement aux valeurs certifiées par ORNL.*

	$^{84}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}$	$^{88}\text{Sr}$	Somme
<b>Abondance mes 1 (%) (<math>^{84}\text{Sr}</math>)</b>	99,65	0,14	0,03	0,18	100
<b>Abondance mes 2 (%) (<math>^{84}\text{Sr}</math>)</b>	99,65	0,14	0,03	0,18	100
<b>Abondance ORNL (%) (<math>^{84}\text{Sr}</math>)</b>	99,64(0,01)	0,14(0,01)	0,03(0,01)	0,19(0,01)	100
<b>Abondance mes 1 (%) (<math>^{87}\text{Sr}</math>)</b>	0,01	0,84	91,14	7,95	99,95
<b>Abondance mes 2 (%) (<math>^{87}\text{Sr}</math>)</b>	0,01	0,84	91,13	7,96	99,95
<b>Abondance ORNL (%) (<math>^{87}\text{Sr}</math>)</b>	0,01(0,00)	0,82(0,02)	91,26(0,10)	7,91(0,10)	100
<b>Abondance double traceur (%)</b>	48,52	0,49	46,83	4,15	99,99

### 3.3.2.b. Déconvolution du double traceur

La déconvolution du double traceur revient à résoudre, de façon simultanée, trois équations non linéaires qui sont, dans le cas du Sr, définies telles que :

$$\left[ p_{mél}^{88Sr} \times \left( \frac{84Sr}{88Sr} \right)_{DT} \right] + \left[ (1 - p_{mél}^{88Sr}) \times \left( \frac{84Sr}{88Sr} \right)_{éch\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{84Sr}} \right)^{\beta_{éch}} \right] - \left[ \left( \frac{84Sr}{88Sr} \right)_{mél\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{84Sr}} \right)^{\beta_{mél}} \right] = 0 \quad (3.4)$$

$$\left[ p_{mél}^{88Sr} \times \left( \frac{86Sr}{88Sr} \right)_{DT} \right] + \left[ (1 - p_{mél}^{88Sr}) \times \left( \frac{86Sr}{88Sr} \right)_{éch\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{86Sr}} \right)^{\beta_{éch}} \right] - \left[ \left( \frac{86Sr}{88Sr} \right)_{mél\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{86Sr}} \right)^{\beta_{mél}} \right] = 0 \quad (3.5)$$

$$\left[ p_{mél}^{88Sr} \times \left( \frac{87Sr}{88Sr} \right)_{DT} \right] + \left[ (1 - p_{mél}^{88Sr}) \times \left( \frac{87Sr}{88Sr} \right)_{éch\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{87Sr}} \right)^{\beta_{éch}} \right] - \left[ \left( \frac{87Sr}{88Sr} \right)_{mél\ mes} \times \left( \frac{Ma_{88Sr}}{Ma_{87Sr}} \right)^{\beta_{mél}} \right] = 0 \quad (3.6)$$

Où  $p^{88Sr}$  représente la proportion de  $^{88}Sr$  dans le mélange double traceur/échantillon,  $(^{x}Sr/^{88}Sr)_{DT}$ ,  $(^{x}Sr/^{88}Sr)_{éch\ mes}$  et  $(^{x}Sr/^{88}Sr)_{mél\ mes}$  représentent les rapports isotopiques dans le double traceur, dans l'échantillon mesuré et dans le mélange mesuré (avec  $x=84, 86$  ou  $87$ ), respectivement,  $Ma$  représente la masse atomique de l'isotope considéré et  $\beta_{éch}$  et  $\beta_{mél}$  le facteur de fractionnement de l'échantillon et du mélange, respectivement. Il est à noter que le  $^{87}Sr$  étant radiogénique, la valeur du rapport  $^{87}Sr/^{88}Sr$  de l'échantillon doit être mesurée de façon indépendante sans ajout de double traceur afin de pouvoir déconvoluer le double traceur et ainsi obtenir la valeur du  $\delta^{88}Sr$ . C'est pourquoi, il est nécessaire de mesurer l'échantillon deux fois : une fois sans double traceur afin d'obtenir le  $^{87}Sr/^{86}Sr$  d'une part et une fois avec double traceur afin d'obtenir le  $\delta^{88}Sr$ .

La résolution de ce système d'équations a été réalisée via l'utilisation de la méthode d'itération de Newton-Raphson (Albarède et Beard, 2004) qui permet une convergence rapide vers des résultats analytiques précis. Cette réduction a été réalisée à l'aide du logiciel Matlab™.

### 3.3.2.c. Paramètres de mesures et calibrations

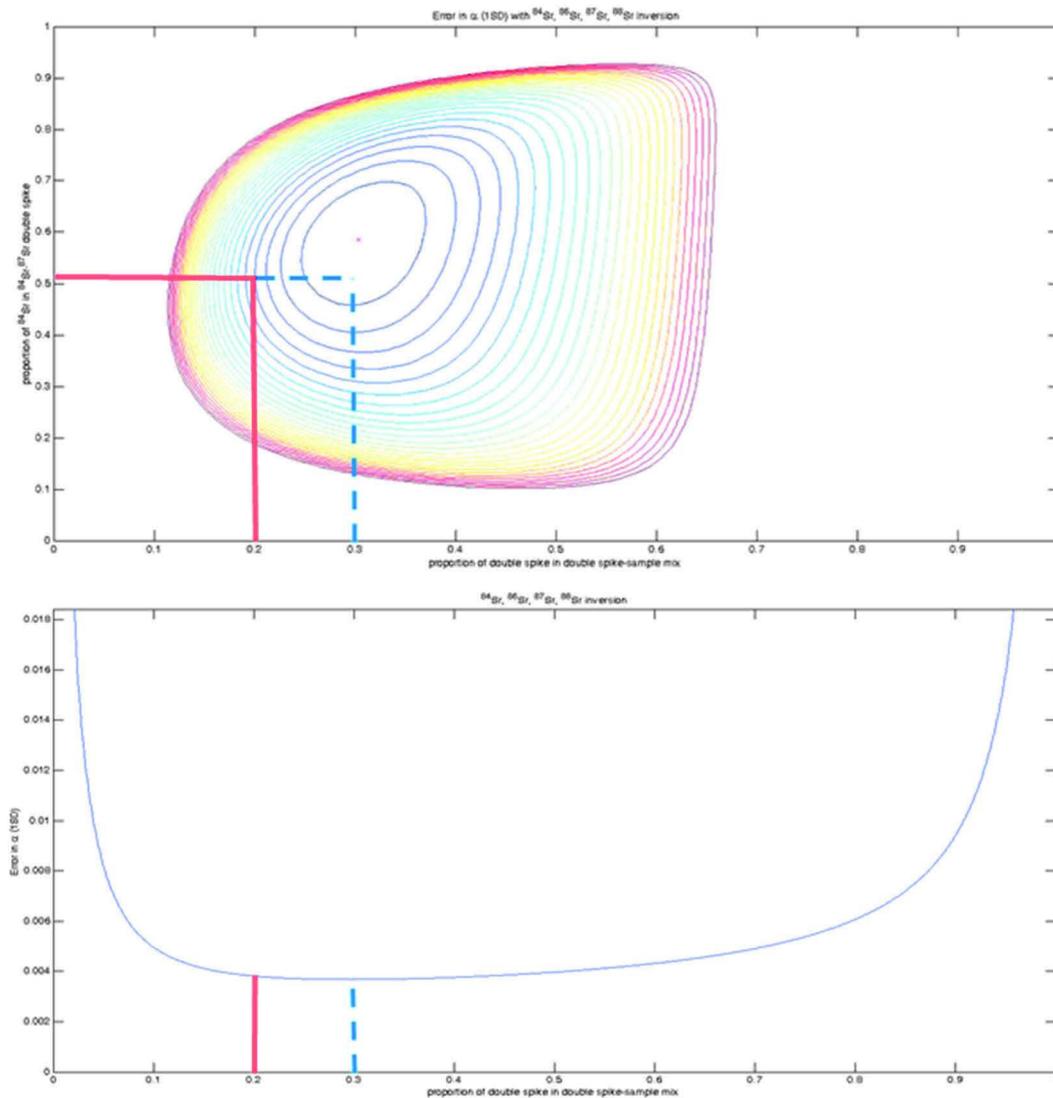
Le double traceur a été mesuré isotopiquement (Tableau 3.8) au Triton™ par dépôts de 500ng de Sr sur des filaments de rhénium (99.98% de pureté) dégazés et sur lesquels avait été préalablement déposé un activateur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (pentoxyde de tantale). Différents tests réalisés au laboratoire, sur plusieurs années, ont permis de

mettre en évidence que la meilleure stabilité de signal, lors de la mesure isotopique du Sr au Triton™, est atteinte pour des teneurs en Sr sur le filament aux alentours de 500ng. Les mesures ont été réalisées suivant les mêmes caractéristiques que pour le Sr radiogénique (Tableau 2.16) à la différence près qu'aucune réjection à 2sigma n'est effectuée par le logiciel dans ce cas-là. Il est à noter que le Triton™ n'utilisant pas d'argon, la seule interférence isobarique qui a été sondée et corrigée est celle du <sup>87</sup>Rb par la mesure du <sup>85</sup>Rb, contrairement aux mesures réalisées sur le Neptune™ qui nécessitait de sonder les masses du krypton (voir partie 2.7.4.a.iii.).

*Tableau 3.8 : Mesures isotopiques du double traceur <sup>84</sup>Sr/<sup>87</sup>Sr réalisées au Triton™.*

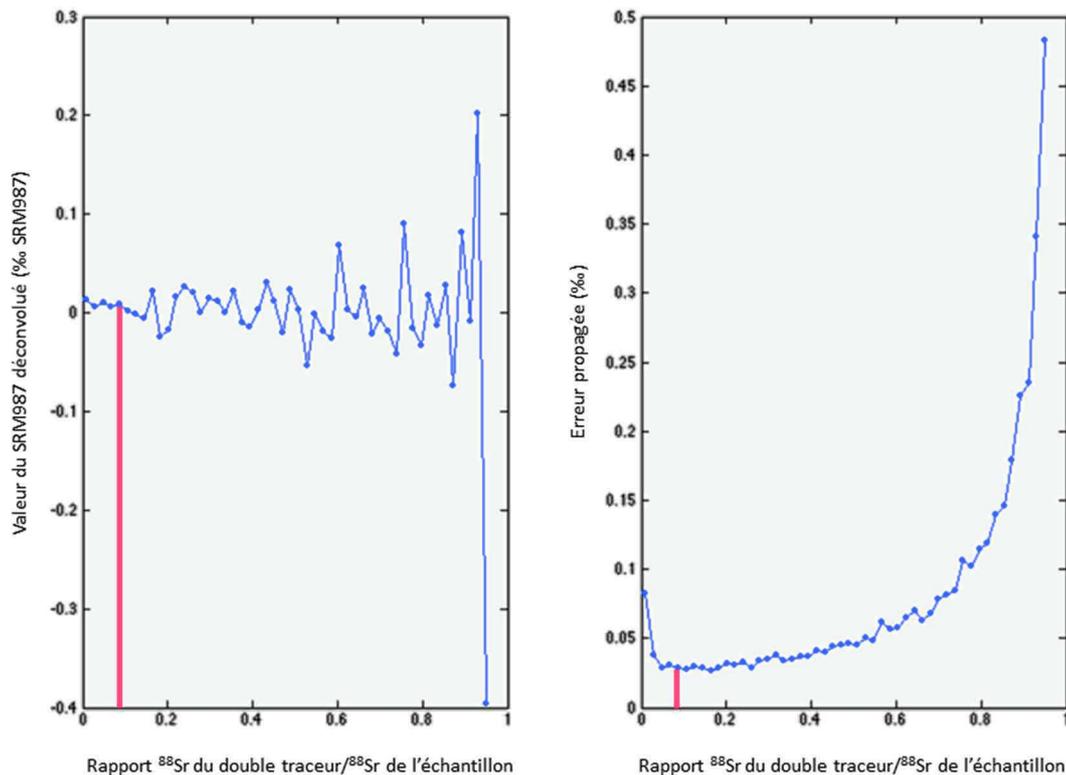
	<sup>84</sup> Sr/ <sup>88</sup> Sr	<sup>86</sup> Sr/ <sup>88</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr/ <sup>88</sup> Sr
<b>Double traceur</b>	11,64580	0,118690	11,19068

Alors que des mesures tests ont été réalisées avec des proportions de 20% et 80% pour le <sup>88</sup>Sr provenant du double traceur et de l'échantillon naturel, respectivement, d'autres tests de calibration ont également été réalisés en utilisant « The Double spike toolbox » de Rudge et al. (2009). Grâce à cette « boîte à outils », nous avons pu estimer qu'au vu des proportions de <sup>87</sup>Sr et <sup>84</sup>Sr dans notre mélange double traceur, un rapport de 30% de Sr venant du double traceur et 70% du Sr venant de l'échantillon dans le mélange double traceur/échantillon permettrait théoriquement de diminuer légèrement l'erreur propagée (Figure 3.12).



**Figure 3.12 :** Rapport Sr échantillon-Sr double traceur optimal en fonction du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  dans notre double traceur. Minimisation de l'erreur propagée en fonction du rapport Sr échantillon-Sr double traceur. Le trait rouge représente un rapport 20%  $^{88}\text{Sr}$  DT-80%  $^{88}\text{Sr}$  échantillon et les traits bleus en pointillés, un rapport 30% Sr DT-70% Sr échantillon. Données calculées à l'aide de « The Double spike toolbox » de Rudge et al. (2009).

Des calculs statistiques, réalisés par Damien Lemarchand, visant à minimiser l'erreur propagée par le paramètre « proportion de double traceur dans le mélange «échantillon-double traceur» lors de la résolution du système d'équations non linéaires (voir partie 3.3.2.b.), ont, quant à eux, montré que les proportions optimales devraient être de l'ordre de 60% du  $^{88}\text{Sr}$  venant du double traceur et 40% du  $^{88}\text{Sr}$  venant de l'échantillon (Figure 3.13).



*Figure 3.13 : Erreur associée à la valeur de déconvolution du SRM987 et erreur propagée en fonction du rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon. Les traits en rouge représentent le rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon permettant de minimiser l'erreur propagée par la déconvolution.*

Enfin, une dernière proportion, de l'ordre de 90% du  $^{88}\text{Sr}$  venant du double traceur et 10% du  $^{88}\text{Sr}$  venant de l'échantillon, a été testée afin de compléter une large gamme de variations de proportion de double traceur dans le mélange et de voir quelles sont les limites de l'influence de paramètre sur la méthode numérique résolvant les équations du double traceur.

La moyenne calculée sur les vingt échantillons est de  $-0,0005 \pm 0,016\text{‰}$  (Figure 3.14). La moyenne la plus proche de zéro et la meilleure reproductibilité ont été enregistrées pour les échantillons avec 20% de  $^{88}\text{Sr}$  provenant du double traceur et 80% de  $^{88}\text{Sr}$  provenant de l'échantillon ( $-0,002 \pm 0,016\text{‰}$ , 2SD, N=9). Concernant les autres proportions, il est à noter que les valeurs moyennes et les reproductibilités sont également bonnes pour les échantillons 30%-70% ( $0,004 \pm 0,012\text{‰}$ , 2SD, N=4) et 60%-40% ( $0,002 \pm 0,016\text{‰}$ , 2SD, N=4). Les erreurs internes sont également bonnes pour ces trois proportions différentes, 0,007, 0,007 et 0,009‰ en moyenne pour 20%-80%, 30%-70% et 60%-40%, respectivement. Dans le cas des proportions 90%-10%,

la valeur moyenne est de  $-0,003 \pm 0,016\text{‰}$  (2SD, N=3), néanmoins les erreurs internes moyennes sont très mauvaises, ce qui est explicable par la faible quantité de  $^{88}\text{Sr}$  comparativement aux autres mélanges, ne permettant pas d'avoir une statistique de comptage suffisamment précise par manque de temps de mesure (moins de  $^{88}\text{Sr}$  = moins de cycles mesurés sur le Triton™). Ainsi pour la suite de ce travail, la proportion de  $^{88}\text{Sr}$  provenant du double traceur et de l'échantillon sélectionné a été 20%-80%, respectivement. En plus de présenter des résultats convaincants en termes de moyenne, de reproductibilité interne et externe, elle a également l'avantage d'être peu consommatrice de double traceur.

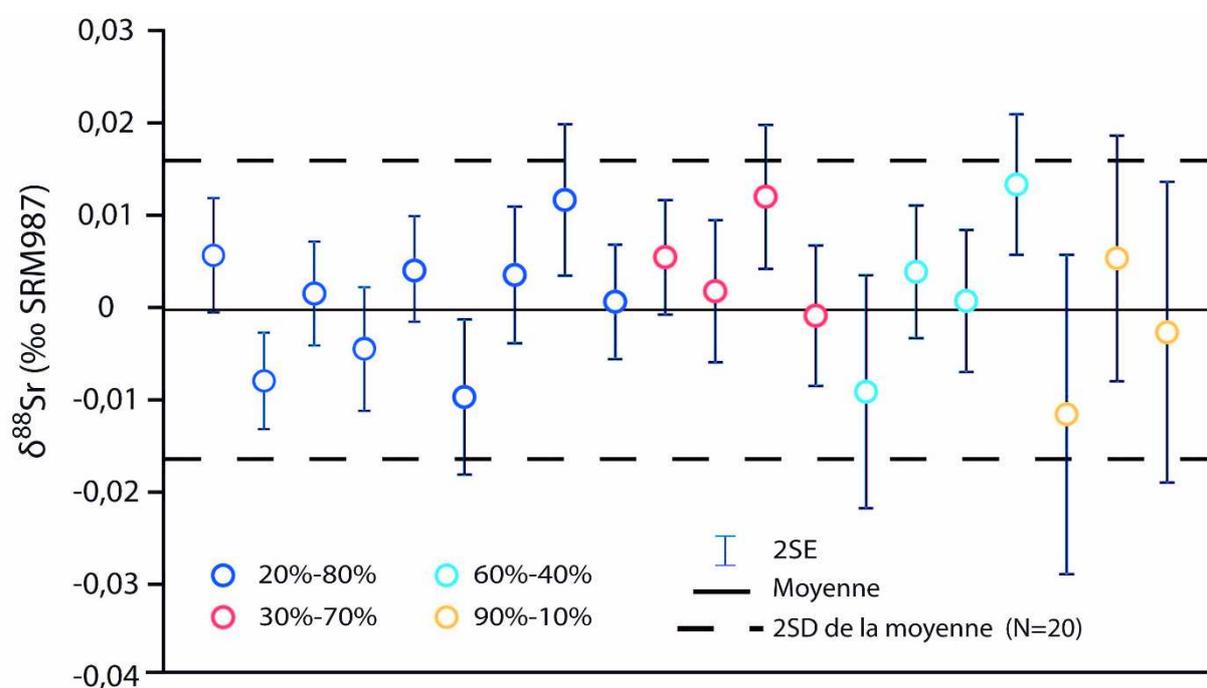


Figure 3.14 : Signatures isotopiques du Sr stable ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) du SRM987 en fonction de quatre proportions du rapport  $^{88}\text{Sr}$  double traceur /  $^{88}\text{Sr}$  échantillon.

Il est à noter que le temps moyen pour une mesure de Sr stable réalisée manuellement est de deux heures. Depuis le mois de Juin 2017, des mesures en automatique ont été réalisées avec succès permettant la mesure de vingt-et-un échantillons en approximativement quarante-huit heures.

### **3.4 Signatures isotopiques de matériaux de références**

#### **Strontium isotopic composition ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $\delta^{88}\text{Sr}$ ) of mineral, vegetal and animal reference materials**

**En préparation pour publication dans “Geostandards and Geoanalytical Research”**

Jean-Michel Brazier<sup>a</sup>, Anne-Désirée Schmitt<sup>a</sup>, Eric Pelt<sup>a</sup>, Damien Lemarchand<sup>a</sup>, Sophie Gangloff<sup>a</sup>, Vincent Balter<sup>b</sup>, Lucie Sauzéat<sup>b</sup>, and Théo Tacail<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, ENGEES, LHyGeS UMR 7517, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR 5276 CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46, Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

Corresponding author: [jmbrazier@unistra.fr](mailto:jmbrazier@unistra.fr)

### 3.4.1. Introduction

Le strontium (Sr) est un élément présent dans de nombreux composés organiques ou inorganiques naturels où il est souvent faiblement concentré, à l'état de « trace » (Skoryna, 1981). De nombreuses études lui ont été consacrées que cela soit d'un point de vue élémentaire ou isotopique. En effet, dû à la décroissance  $\beta$  du  $^{87}\text{Rb}$  en  $^{87}\text{Sr}$ , son rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  va varier en fonction du temps et va ainsi permettre de fournir des informations géochronologiques et de tracer des sources de manières robustes (Papanastassiou et Wasserburg, 1968). La mesure du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est historiquement normalisée au rapport  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  des abondances naturelles du Sr, considéré comme constant ( $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ , Nier, 1938 ; Steiger and Jäger, 1978), afin de corriger le fractionnement de masse instrumental. Néanmoins, cette normalisation a également pour effet de faire disparaître les potentiels fractionnements isotopiques naturels dépendants de la masse sur le rapport  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Plus récemment, de nombreuses études ont montré que ce rapport n'était pas constant selon les matériaux considérés et qu'un fractionnement isotopique dépendant de la masse peut exister entre les isotopes  $^{88}\text{Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}$  au cours de nombreux processus physico-chimiques naturels et que le  $\delta^{88}\text{Sr}$  s'avère être un traceur de processus important (Fietzke et Eisenhauer, 2006 ; Halicz et al., 2008 ; Krabbenhöft et al., 2009 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Moynier et al., 2010 ; Kramchaninov et al., 2012 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013 ; Neymark et al., 2014 ; Stevenson et al., 2014 ; Chao et al., 2015 ; Pearce et al., 2015 ; Romaniello et al., 2015 ; Voigt et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Stevenson et al., 2016 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Andrews et Jacobson, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Mavromatis et al., 2017 ; Shalev et al., 2017 ; Wakaki et al., 2017). Les mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$  sont normalisées par rapport au NIST SRM987 et actuellement, les deux standards internationaux les plus utilisés dans la vérification de la justesse des mesures sont le IAPSO (eau de mer nord-Atlantique) et le BCR-2 (basalte). Malgré quelques études proposant des valeurs pour d'autres types de standards tels que des carbonates, des roches plutoniques ou magmatiques (e.g. DeSouza et al., 2010; Moynier et al., 2010; Ma et al., 2013; Pearce et al., 2015; Le Houedec et al., 2017), aucun standard de sols, de végétaux ou d'origine animale (autres que des organismes carbonatés), n'ont été publiés dans la littérature. De plus, si la reproductibilité des mesures est souvent testée, la reproductibilité des mises en solutions acides et des chimies l'est beaucoup moins dans le cas de standards peu répandus dans la littérature.

Ainsi, dans ce travail, nous présentons un jeu de données de 13 matériaux de référence, aux matrices et aux origines variables, dont certains ont déjà été mesurés dans la littérature. Différents protocoles de mises en solutions et différentes mises en solutions suivant le même protocole, ont permis de tester l'homogénéité des matériaux et la validité des résultats en fonction du protocole choisi. Enfin, la reproductibilité des mesures a également été testée sur deux chimies purificatrices distinctes afin de tester un potentiel effet lié au passage sur la résine échangeuse d'ions.

### **3.4.2. Mise en solution, purification et mesures**

Dans ce travail, treize standards ont été sélectionnés, présentant des matrices très différentes telles que des roches ignées, des carbonates, des végétaux, un sol, des standards d'origines bovines et une eau de mer. Les descriptions succinctes de ces standards, ainsi que leurs fournisseurs, sont donnés dans le Tableau 3.9.

Tous les standards ont été mis en solution en suivant le protocole présenté par Pelt et al. (2013) qui couple une mise en solution en HCl, HNO<sub>3</sub>, HF, HClO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> et qui sera décrit sous l'appellation « mise en solution totale » dans la suite de ce travail. Il est à noter que pour les standards d'origine végétale et bovine, un passage pendant 10 jours en HNO<sub>3</sub> distillé (14N) et HClO<sub>4</sub> chauffé à 70°C a été nécessaire afin d'éliminer la matière organique persistante. Dans le cas des deux standards de carbonates, une seconde mise en solution en milieu nitrique (HNO<sub>3</sub> 4N) suivant le protocole d'Ohno et Hirata, (2007) a été réalisée afin de vérifier si une différence isotopique peut être enregistrée en <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr et en δ<sup>88</sup>Sr entre une mise en solution dite « totale » et une mise en solution potentiellement partielle, qui sera nommée « mise en solution nitrique » pour la suite de ce travail.

Tableau 3.9 : Description et fournisseur des treize standards mesurés dans cet article.

Standard	Description	Fournisseur
<b><i>Bovine origin</i></b>		
BCR-380R	Whole milk powder	European Commission's Joint Research Centre
FBS	Fetal bovine serum powder	/
NIST SRM1400	Cow bone ash powder	National Institute of Standards and Technology
NIST SRM1486	Cow bone meal powder	National Institute of Standards and Technology
<b><i>Vegetation</i></b>		
BCR-383	Green beans powder	European Commission's Joint Research Centre
NIST SRM1570a	Spinash powder	National Institute of Standards and Technology
<b><i>Soil</i></b>		
NIST SRM 2709a	San Joaquin Soil powder	National Institute of Standards and Technology
<b><i>Carbonate</i></b>		
JCp-1	Corals powder ( <i>Porites sp.</i> )	Geological Survey of Japan
Jls-1	Limestone powder	Geological Survey of Japan
<b><i>Rocks</i></b>		
GS-N	Granite powder	<b>Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), CNRS</b>
UB-N	Serpentinite powder	<b>Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), CNRS</b>
BCR-2	Basalt powder	U.S. Geological Survey
<b><i>Seawater</i></b>		
IAPSO	North Atlantic seawater	Ocean Scientific International Ltd

Une fois les échantillons mis en solution, leurs concentrations en éléments majeurs et traces ont été mesurées au LHyGeS (Strasbourg, France), par ICP-AES (Thermo Scientific™ iCAP 6000 series™) avec une incertitude de 3 à 10% pour les éléments majeurs et traces, respectivement (Dequincey et al., 2006). Une quantité suffisante de Sr pour réaliser cinq mesures a été prélevée et divisée en trois afin de réaliser une mesure de Sr radiogénique et deux fois deux mesures de Sr stable (à l'exception du FBS où une seule mesure de Sr radiogénique et de Sr stable ont été réalisées en raison d'une très faible concentration en Sr et d'une faible quantité de standard disponible). Chacune de ces préparations a été évaporée à sec avant d'être reprise dans 1mL d'HNO<sub>3</sub> 4N pour être purifiée chimiquement sur des colonnes chromatographiques contenant de la résine échangeuse d'ions Sr-spec (Triskem™), dont le protocole est présenté dans le Tableau 3.10. Il est à noter qu'un double traceur

de  $^{87}\text{Sr}$ - $^{84}\text{Sr}$  (Oak Ridge National Laboratory, USA) a été ajouté aux prélèvements dédiés aux mesures du  $\delta^{88}\text{Sr}$ , avant leur mise à évaporation et leur passage en chimie. Les proportions de  $^{88}\text{Sr}$  provenant du double traceur et de  $^{88}\text{Sr}$  provenant de l'échantillon dans le mélange échantillon-double traceur ont été adaptées du protocole proposé par Krabbenhöft et al. (2009). A la différence de ces derniers, les trois rapports nécessaires à la résolution des équations non-linéaires du double traceur, ont été normalisés en fonction du  $^{88}\text{Sr}$  (i.e.  $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ ), qui est l'isotope le plus abondant dans l'échantillon et le moins abondant dans le double-traceur. Après les chimies purificatrices chaque échantillon a été évaporé à sec et repris dans 1 à 3  $\mu\text{L}$  d' $\text{HNO}_3$  1N avant d'être déposé sur un filament en rhénium (99,98% de pureté) sur lequel avait été préalablement déposée une goutte d'une solution d'activateur de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

**Tableau 3.10 :** *Protocole d'éluion du Sr radiogénique et du Sr stable sur résine Sr-spec (Triskem™).*

<b>Etapes</b>	<b>Eluant</b>	<b>Volume (mL)</b>
<i>Lavage colonnes</i>	H <sub>2</sub> O distillée	6
	HNO <sub>3</sub> 4N	9
	H <sub>2</sub> O distillée	6
<i>Conditionnement</i>	HNO <sub>3</sub> 4N	2
<i>Chargement échantillon</i>	HNO <sub>3</sub> 4N	1
<i>Elution matrice</i>	HNO <sub>3</sub> 4N	10
<i>Elution Sr</i>	HNO <sub>3</sub> 0,05N	12

Les compositions isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , de chaque standard, ont été mesurées sur un TIMS (thermo-ionization mass spectrometer, Thermo Scientific™ Triton™), au LHyGeS (Strasbourg, France), en mode dynamique et en basse résolution. Les valeurs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  du standard international NIST SRM987 ont été mesurées en moyenne à  $0,710250 \pm 20$  (2SD, N=25) (Schmitt et al., 2017). Dans un souci de comparaison avec la littérature, la composition isotopique du standard UB-N en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a également été mesurée par MC-ICP-MS (multi collection inductively coupled plasma, Thermo Scientific™ Neptune™) en basse résolution et en utilisant une correction « sample standard bracketing » utilisant le SRM987 telle que décrite par Fietzke et Eisenhauer (2006). Une solution de standard à  $5,48 \mu\text{mol.L}^{-1}$  de Sr a été introduite dans le spectromètre et transformée en aérosol par une chambre cyclonique

qui permet une bonne stabilité du signal couplé à l'utilisation d'un « jet sample cone » permettant d'augmenter la sensibilité du signal. Les valeurs  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  du standard international NIST SRM987 ont été mesurées en moyenne à  $0,710244 \pm 39$  (2SD ; N=197).

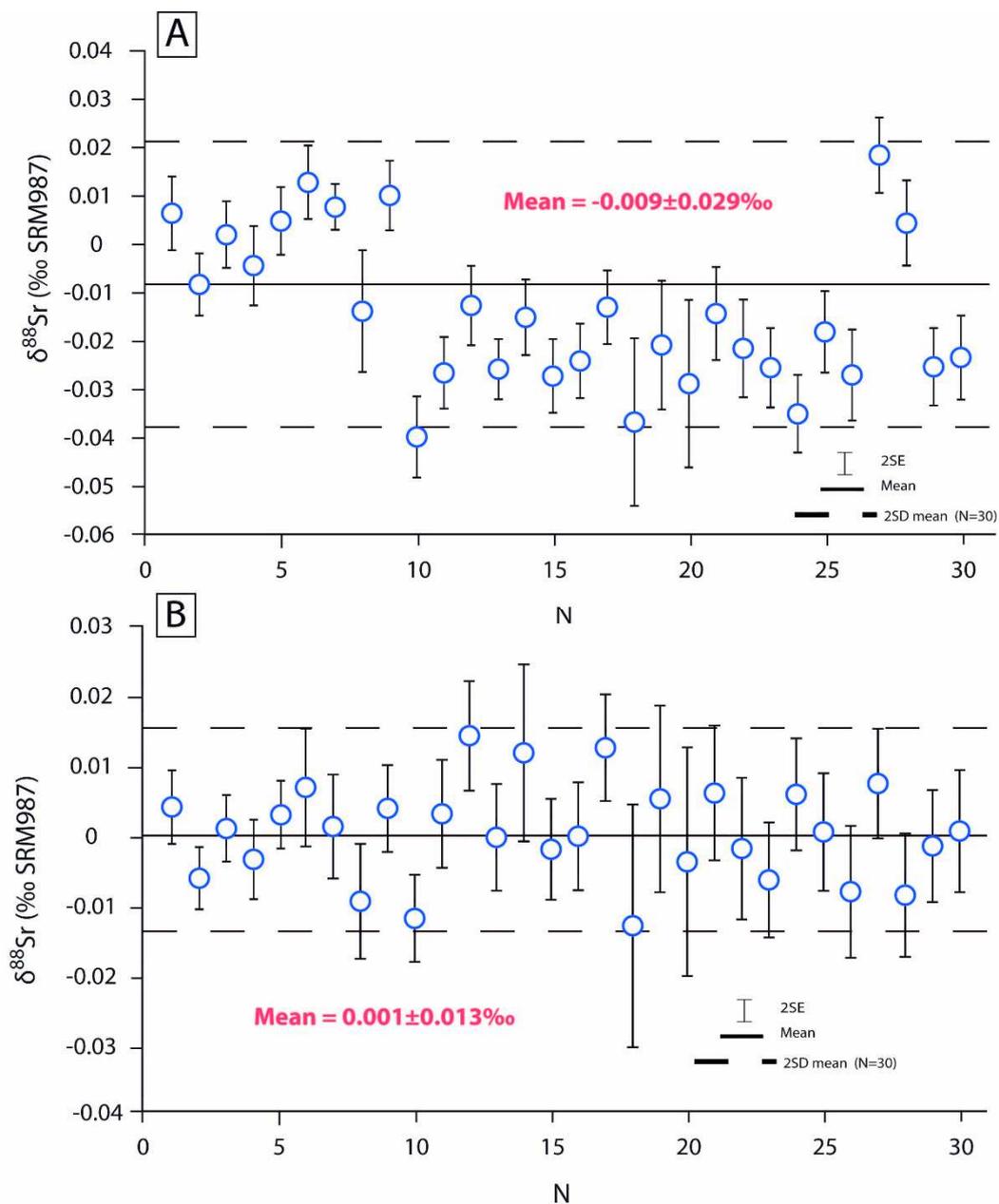
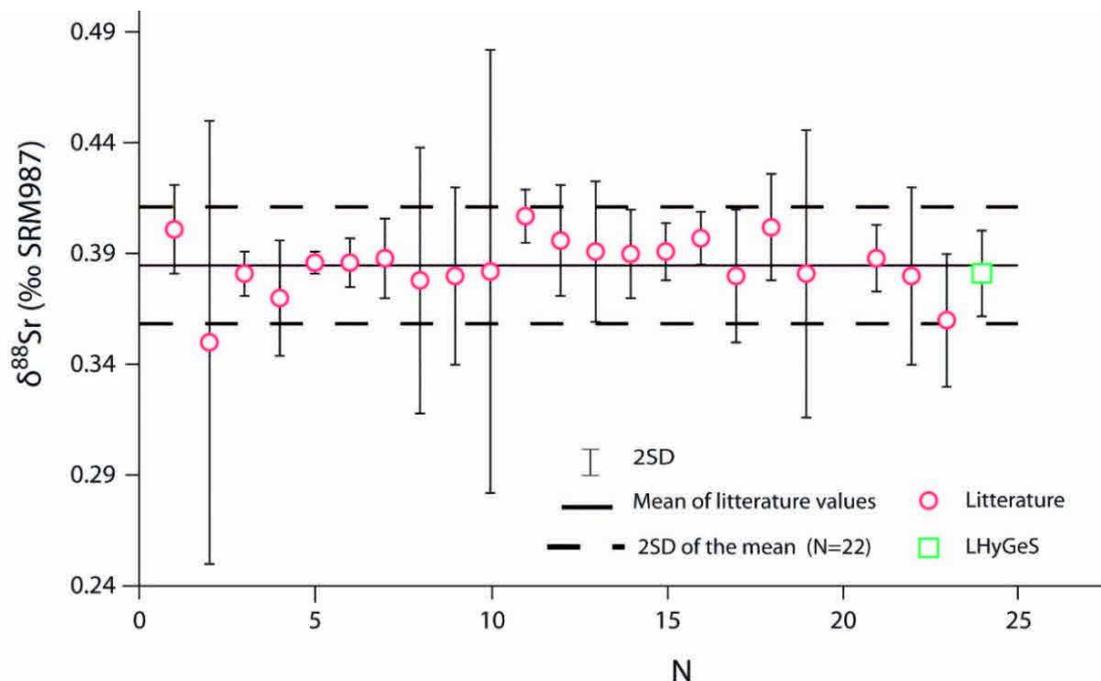


Figure 3.15 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) du SRM987 mesurées au cours de ce travail, (A) avec une calibration du double traceur basée sur les valeurs mesurées lors de la première session, (B) après recalibration du double traceur à chaque session de mesures.

Pour les mesures du  $\delta^{88}\text{Sr}$ , trois standards SRM987 non passés en chimie ont été mélangés à du double traceur dans des proportions  $^{88}\text{Sr}$  standard- $^{88}\text{Sr}$  double traceur de 20-80% du mélange total. Ils ont ensuite été mesurés lors de chaque session d'analyse. Les valeurs du double traceur sont ensuite ajustées dans la méthode numérique afin que les signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  de ces trois SRM987 soient, en moyenne, égales à zéro. Cette méthode assure une calibration robuste pour la durée d'une session (48h au maximum) sans être sujette aux dérives instrumentales potentielles pouvant avoir lieu, notamment dans le cas de dégradation de l'état de fonctionnement des cages de Faraday (Figure 3.15). Cette méthode avait déjà été appliquée par Lehn et al. (2013) dans le cas de mesure du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et avait montré une nette amélioration de la reproductibilité mesurée sur des standards (de 0,10 à 0,04‰). Elle a également été adoptée par Pearce et al. (2015) pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$  afin d'éliminer les dérives instrumentales entre les différentes sessions de mesures.



**Figure 3.16 :** Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987) du IAPSO (Fietzke et Eisenhauer, 2006; Halicz et al., 2008 ;Krabbenhöft et al., 2009 ; Krabbenhöft et al., 2010 ; Kramchaninov et al., 2012 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013 ; Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013 ; Stevenson et al., 2014 ; Chao et al., 2015 ; Pearce et al., 2015 ; Romaniello et al., 2015 ; Voigt et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Stevenson et al., 2016 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Andrews et Jacobson, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Mavromatis et al., 2017 ; Shalev et al., 2017 ; Wakaki et al., 2017). Les ronds rouges représentent les données issues de la littérature, le carré vert représente la valeur moyenne mesurée au LHyGeS (N=11).

Le  $\delta^{88}\text{Sr}$  est exprimé en pour mille de déviation relative au SRM987, sous la forme :

$$\delta^{88}\text{Sr} = \left( \frac{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{échantillon}}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.7)$$

La reproductibilité externe des valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  est de 0,013‰ (N=30 ; Figure 3.15) basée sur les mesures répétées de SRM987 au cours de ce travail. La justesse des mesures a été vérifiée par le passage du standard d'eau de mer IAPSO de manière ponctuelle au cours de ce travail. Sa valeur a été mesurée à 0,381±0,019‰ (2SD ; N=11) ce qui est parfaitement en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (Figure 3.16). Des mesures de blancs totaux (chimie séparatrice + mesure isotopique) de Sr ont été réalisées par dilution isotopique et varient de 13 à 195pg correspondant à un apport maximum de 0.04% de Sr extérieur à l'échantillon et au double traceur. Ces valeurs de blancs étant relativement basses, aucune correction n'a été appliquée.

Une compilation des valeurs les plus et les moins précises publiées dans la littérature est donnée dans le Tableau 3.11 pour les quatre standards de référence les plus mesurés dans la littérature. Les reproductibilités mesurées dans notre étude sont les meilleures de la littérature sauf pour le IAPSO qui a déjà été mesuré plus précisément par Stevenson et al. (2014). Néanmoins la reproductibilité mesurée dans cette étude pour le IAPSO reste largement inférieure à la moyenne de la littérature.

**Tableau 3.11** : *Compilation des meilleures, pires et des moyennes de reproductibilité mesurée dans la littérature pour les quatre standards les plus mesurés en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et comparaison avec les reproductibilités mesurées dans notre étude. Les caractéristiques techniques des mesures spectrométriques sont également données.*

Standard	External reproducibility		Spectrometer used	Biass masses	References
	$\pm 2\text{SD}$ (‰)			correction	
SRM987	Best	0.02	MC-ICP-MS ( <i>Nu plasma</i> <sup>TM</sup> )	SSB	DeSouza et al., 2010
			TIMS (Triton <sup>TM</sup> )	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	Bohm et al., 2012
			TIMS	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	Wakaki et al., 2017
	Worst	0.064	TIMS (Triton <sup>TM</sup> )	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	Neymark et al., 2014
	Mean	0.035 (N=11)			
	<b>0.013 (N=30)</b>				<b>This study</b>
IAPSO	Best	0.012	TIMS (Triton <sup>TM</sup> )	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	Stevenson et al., 2014
	Worst	0.10	MC-ICP-MS ( <i>Nu plasma</i> <sup>TM</sup> )	SSB	Halicz et al., 2008
	Mean	0.034 (N=23)			
		<b>0.019 (N=11)</b>			
BCR-2	Best	0.018	TIMS (Triton <sup>TM</sup> )	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	Neymark et al., 2014
	Worst	0.09	MC-ICP-MS ( <i>Neptune</i> <sup>TM</sup> )	SSB + Spike Zr	Moynier et al., 2010
	Mean	0.053 (N=6)			
		<b>0.015 (N=4)</b>			
JcP-1	Best	0.01	TIMS (Triton <sup>TM</sup> )	DS <sup>87</sup> Sr- <sup>84</sup> Sr	LeHouedec et al., 2017
	Worst	0.07	MC-ICP-MS ( <i>Nu plasma</i> <sup>TM</sup> )	SSB + Spike Zr	Ohno et Hirata, 2007
	Mean	0.025 (N=9)			
		<b>0.01 (N=10)</b>			

### 3.4.1. Résultats et discussion

La compilation des résultats de toutes les mesures réalisées au cours de ce travail, est présentée dans le Tableau 3.12. Parmi tous les standards présentés, cinq n'avaient jamais été mesurés dans la littérature, que cela soit en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ou en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , deux n'avaient jamais été mesurés en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et trois n'avaient été mesurés qu'une seule fois en  $\delta^{88}\text{Sr}$ . Les comparaisons entre les données de la littérature et les nouvelles données mesurées dans ce travail sont présentées en Figure 3.17 pour le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en Figure 3.18 pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$ . Dans le cas des standards où les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  n'avaient jamais été mesurées dans la littérature et où une seule valeur a été mesurée

dans cette étude, aucune figure n'a été réalisée. Ceci concerne le BCR-380R, le FBS, le BCR-383, le SRM 2709 et le GS-N. Nos résultats montrent une excellente concordance avec les valeurs précédemment publiées, excepté dans le cas du standard UB-N qui a été mesuré par Ma et al. (2013) (Figure 3.17 et 3.19). En effet, les valeurs que nous mesurons en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont plus élevées (0.710073 contre 0.709955) et la valeur en  $\delta^{88}\text{Sr}$  est plus faible (0.389 contre 0.540‰). La signature en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  du UB-N a également été mesurée au Neptune<sup>TM</sup> et donne une valeur de  $0.710093 \pm 19$  (2SD, N=3). Cette cohérence entre les valeurs mesurées au Triton<sup>TM</sup> et au Neptune<sup>TM</sup> semble indiquer leur robustesse. Ainsi la différence de valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$  entre nos mesures et la littérature pourrait potentiellement être expliquée par un défaut d'homogénéité des différents lots de standards. La comparaison est toutefois difficile au vu du faible nombre de mesures disponibles dans la littérature ne permettant pas d'obtenir une moyenne robuste.

Concernant les résultats obtenus pour les échantillons ayant subi deux phases de mise en solution chimique suivant le même protocole, comme c'est le cas pour le GS-N, le JCP-1 et le BCR-2, aucune différence significative n'a été enregistrée pour les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Néanmoins, même si les valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  sont similaires entre les deux attaques totales pour le JCP-1 et le BCR-2, des différences significatives de l'ordre de 0.03‰ (entre 0.203 et 0.236‰) sont enregistrées entre les deux mises en solutions de GS-N. Etant donné que les quatre valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  mesurées pour chacune des mises en solution chimique de GS-N (GS-N et GS-N duplicate) sont cohérentes entre elles, la différence isotopique enregistrée semble trouver sa source dans la mise en solution chimique. Ceci tend à indiquer qu'il peut exister une hétérogénéité minérale au sein du standard GS-N qui n'est pas enregistrée en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ou que les mises en solution que nous avons réalisées ne sont pas toujours complètes, en raison de la taille des minéraux du standard (30 à 70µm ; Govindaraju et al., 1977), et qu'en fonction du degré de dissolution de chaque minéral, les résultats peuvent différer. Cependant, aucune fraction granulométrique résiduelle n'a pu être observée à l'œil nu à la fin des mises en solutions réalisées sur le GS-N et sur son duplicata. Des investigations plus poussées seraient nécessaires afin d'identifier quel(s) minéral(aux) peut(vent) engendrer une différence de signature isotopique en  $\delta^{88}\text{Sr}$  tout en ayant une signature isotopique en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  qui n'évolue pas. Par ailleurs, les résultats de Ma et al. (2013) montrent que pour deux standards de basaltes différents (le JB-3 et le BHVO-2), des valeurs similaires en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et différentes en

$\delta^{88}\text{Sr}$  peuvent être enregistrées. Il apparaît donc envisageable d'avoir des signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  constantes et des signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  variables.

Tableau 3.12 : *Concentrations en Sr des standards, signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$  de chaque standard mesuré au LHyGeS. Il est à noter que pour le standard FBS une seule chimie a été réalisée et qu'une double mise en solution suivant le même protocole (notée duplicate) a été réalisée pour le GS-N, le BCR-2 et le JCP-1. La colonne « Number of chemistry » représente le nombre de chimies ayant permis de réaliser deux mesures indépendantes chacune. La colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean chemistry}}$  » représente la valeur moyenne des deux valeurs de chaque chimie. La colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean standard}}$  » représente la valeur moyenne des quatre mesures réalisées sur chaque standard. Il est à noter que dans le cas du standard FBS (mesuré une seule fois) et des duplicatas JCP-1, BCR-2 (mesurés deux fois chacun), la colonne «  $\delta^{88}\text{Sr}_{\text{mean standard}}$  » représente la valeur moyenne des valeurs disponibles ou à défaut la seule valeur disponible.*

Standard	Digested powder (mg)	Digestion	[Sr] umol.g <sup>-1</sup> of bulk standard	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	2SE (x10 <sup>-5</sup> )	Number of chemistry	δ <sup>88</sup> Sr 1 (‰ SRM987)	2SE	δ <sup>88</sup> Sr 2 (‰ SRM987)	2SE	δ <sup>88</sup> Sr <sub>mean</sub> chemistry (‰ SRM987)	2SD	δ <sup>88</sup> Sr <sub>mean</sub> standard (‰ SRM987)	2SD
<b><i>Bovine origin</i></b>														
BCR-380R	1308	Total	0.031	0.711051	1.6	1	-0.347	0.029	-0.355	0.017	-0.351	0.011	-0.328	0.054
						2	-0.305	0.017	-0.304	0.015	-0.304	0.000		
FBS	105.3	Total	0.031	0.711490	1.5	1	-0.319	0.012					-0.319	0.012
NIST SRM1400	106.5	Total	2.54	0.713079	0.6	1	-0.334	0.010	-0.331	0.010	-0.332	0.005	-0.327	0.011
						2	-0.324	0.009	-0.322	0.008	-0.323	0.003		
NIST SRM1486	137	Total	2.76	0.709309	0.6	1	-0.368	0.009	-0.382	0.010	-0.375	0.020	-0.373	0.017
						2	-0.364	0.009	-0.379	0.009	-0.372	0.022		
<b><i>Vegetation</i></b>														
BCR-383	813.1	Total	0.060	0.709869	0.8	1	0.031	0.009	0.041	0.008	0.036	0.014	0.036	0.009
						2	0.040	0.009	0.034	0.012	0.037	0.008		
NIST SRM1570a	133.3	Total	0.631	0.709040	0.6	1	0.180	0.008	0.170	0.008	0.175	0.014	0.172	0.010
						2	0.168	0.010	0.171	0.008	0.170	0.004		
<b><i>Soil</i></b>														
NIST SRM 2709a	144	Total	2.72	0.708142	0.6	1	0.170	0.008	0.169	0.009	0.170	0.001	0.162	0.017
						2	0.156	0.009	0.154	0.009	0.155	0.002		
<b><i>Carbonate</i></b>														
JCp-1	103.9	Nitric	78.7	0.709169	0.6	1	0.201	0.009	0.187	0.008	0.194	0.020	0.193	0.013
						2	0.188	0.009	0.196	0.009	0.192	0.012		
JCp-1	107.5	Total	78.8	0.709180	0.6	1	0.188	0.009	0.185	0.008	0.187	0.003	0.190	0.010
						2	0.197	0.009	0.190	0.008	0.193	0.010		
JCp-1 duplicate	105.6	Total	78.6	0.709166	0.8	1	0.192	0.010	0.189	0.010	0.190	0.004	0.190	0.004
Jls-1	172.6	Nitric	2.78	0.707820	0.6	1	0.265	0.009	0.249	0.009	0.257	0.023	0.257	0.014
						2	0.255	0.008	0.260	0.009	0.257	0.007		
Jls-1	127.1	Total	3.00	0.707820	0.6	1	0.232	0.009	0.215	0.010	0.223	0.024	0.225	0.016
						2	0.221	0.010	0.232	0.008	0.227	0.014		
<b><i>Rocks</i></b>														
GS-N	107.7	Total	7.09	0.710225	0.6	1	0.199	0.009	0.196	0.009	0.198	0.004	0.203	0.015
						2	0.202	0.009	0.214	0.010	0.208	0.017		
GS-N duplicate	114.5	Total	7.28	0.710229	0.7	1	0.240	0.008	0.240	0.009	0.240	0.000	0.236	0.010
						2	0.230	0.009	0.233	0.009	0.231	0.005		
UB-N	131.4	Total	0.089	0.710073	2.0	1	0.379	0.015	0.399	0.010	0.389	0.029	0.389	0.017
						2	0.388	0.011	0.391	0.010	0.389	0.003		
BCR-2	118.9	Total	4.17	0.705006	0.6	1	0.248	0.009	0.258	0.008	0.253	0.013	0.253	0.013
BCR-2 duplicate	113.2	Total	3.97	0.704995	0.7	1	0.247	0.010	0.262	0.007	0.255	0.021		

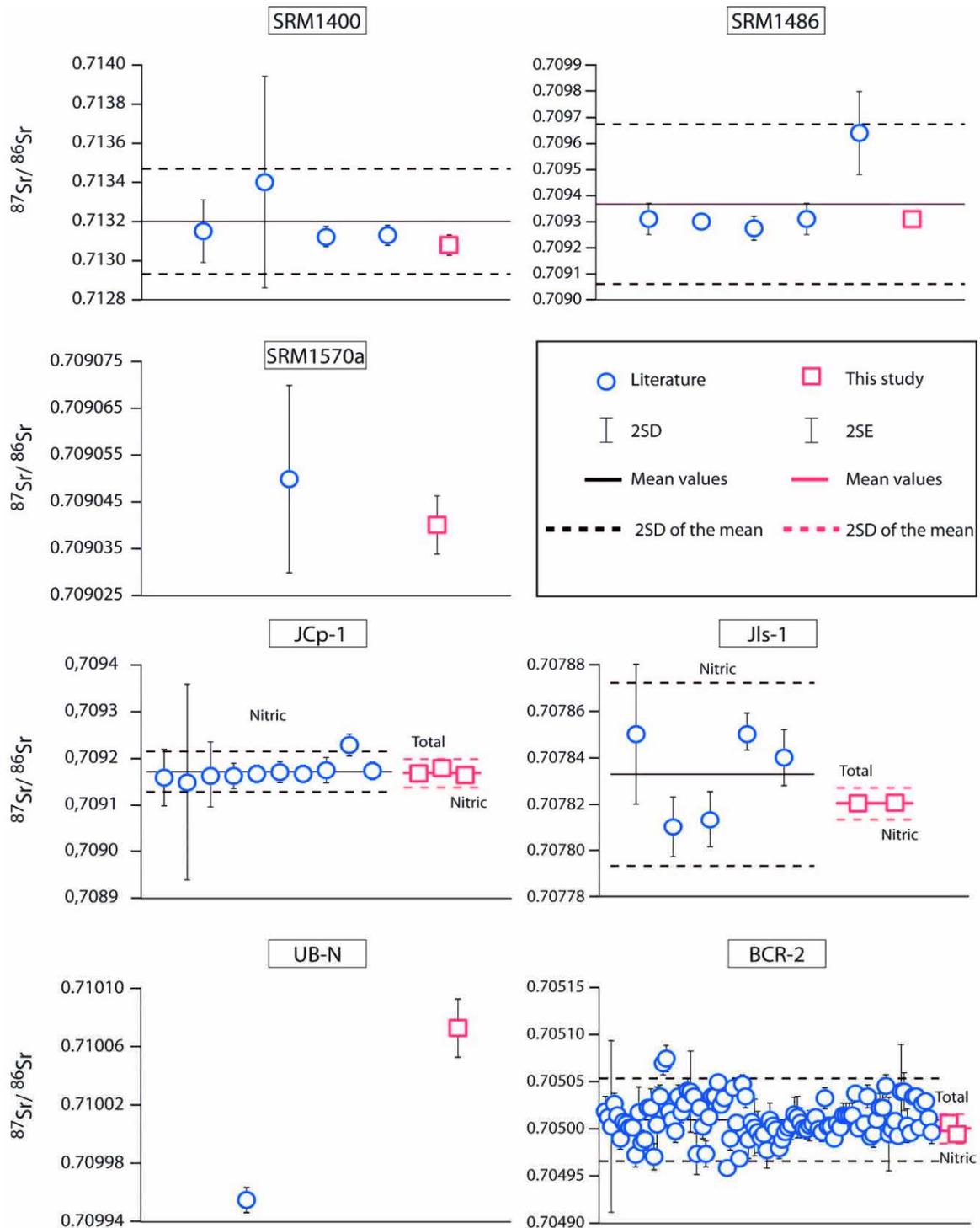


Figure 3.17 : Signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , de sept standards, mesurées dans ce travail (carrés rouges) et comparaison par rapport aux données disponibles dans la littérature (ronds bleus). **SRM1400** (Galler et al., 2007 ; Balter et al., 2008 ; De Muynck et al., 2009 ; Romaniello et al., 2015) ; **SRM1486** (Galler et al., 2007 ; De Muynck et al., 2009 ; Galiova et al., 2013 ; Irrgeher et al., 2016) ; **SRM1570a** (DeBord et al., 2017) ; **JCp-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Sano et al., 2008 ; Krabbenhöft et al., 2009, 2010 ; Hori et al., 2013 ; Vollstaedt et al., 2014 ; Voigt et al., 2015 ; Fruchter et al., 2016) ; **Jls-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Li et al., 2014 ; Brzobohaty et al., 2016 ;

Rasmussen et al., 2016); **UB-N** (Ma et al., 2013) et **BCR-2** (données <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>).

Les précédentes études portant sur l'étude du JCP-1 et du Jls-1 (voir références Figures 3.17 et 3.18) ont toutes mis en solutions ces standards en suivant des protocoles d'attaque nitrique ( $\text{HNO}_3$  dont la concentration est variable suivant les auteurs). Ces derniers sont souvent associés à des phases de chauffage, et de centrifugation afin d'éliminer les potentiels éléments non dissous. La question de la complétude des mises en solutions sous ces conditions va donc se poser. En effet, ces protocoles ne sont pas suffisants pour mettre en solution des minéraux, pouvant potentiellement se trouver en trace dans les standards, tels que des minéraux argileux ou encore des minéraux primaires. Les tests réalisés dans ce travail sur les standards JCP-1 et Jls-1, mis en solution selon deux protocoles différents, ont mis en évidence qu'aucune différence significative n'est enregistrée sur les signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$  pour le JCP-1. Ces résultats indiquent donc que ce standard présente une minéralogie très homogène et pure et que même si d'autres minéraux que du carbonate de calcium sont présents, ils ne sont pas porteur d'une signature isotopique en Sr suffisamment différente pour générer des modifications des signatures isotopiques du standard total. Pour le Jls-1, une différence significative de 0.032‰ en  $\delta^{88}\text{Sr}$  est observée entre la mise en solution dite totale et la mise en solution en milieu nitrique alors qu'aucune différence n'est observée sur les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Après la mise en solution nitrique, de nombreux minéraux noirs visibles à l'œil nu sont restés au fond des tubes après l'étape de centrifugation alors que ces minéraux ont été dissous par le protocole de mise en solution totale. Ces derniers, faiblement représentés en masse (<5%), pourraient être à l'origine du décalage observé vers des signatures isotopiques plus faibles en  $\delta^{88}\text{Sr}$  lors d'une attaque totale. Néanmoins, il est difficile de concevoir que la signature isotopique en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ne soit pas également affectée par la mise en solution de ces minéraux. Une hypothèse est que ces minéraux ont une signature en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  relativement similaire à celle du carbonate de calcium et que la différence se situe donc sur l'isotope  $^{88}\text{Sr}$  qui générerait uniquement un décalage isotopique en  $\delta^{88}\text{Sr}$ . Néanmoins, il apparaît difficile de définir précisément les minéraux responsables de ces variations au vu du manque de données dans la littérature concernant les signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  de minéraux séparés.

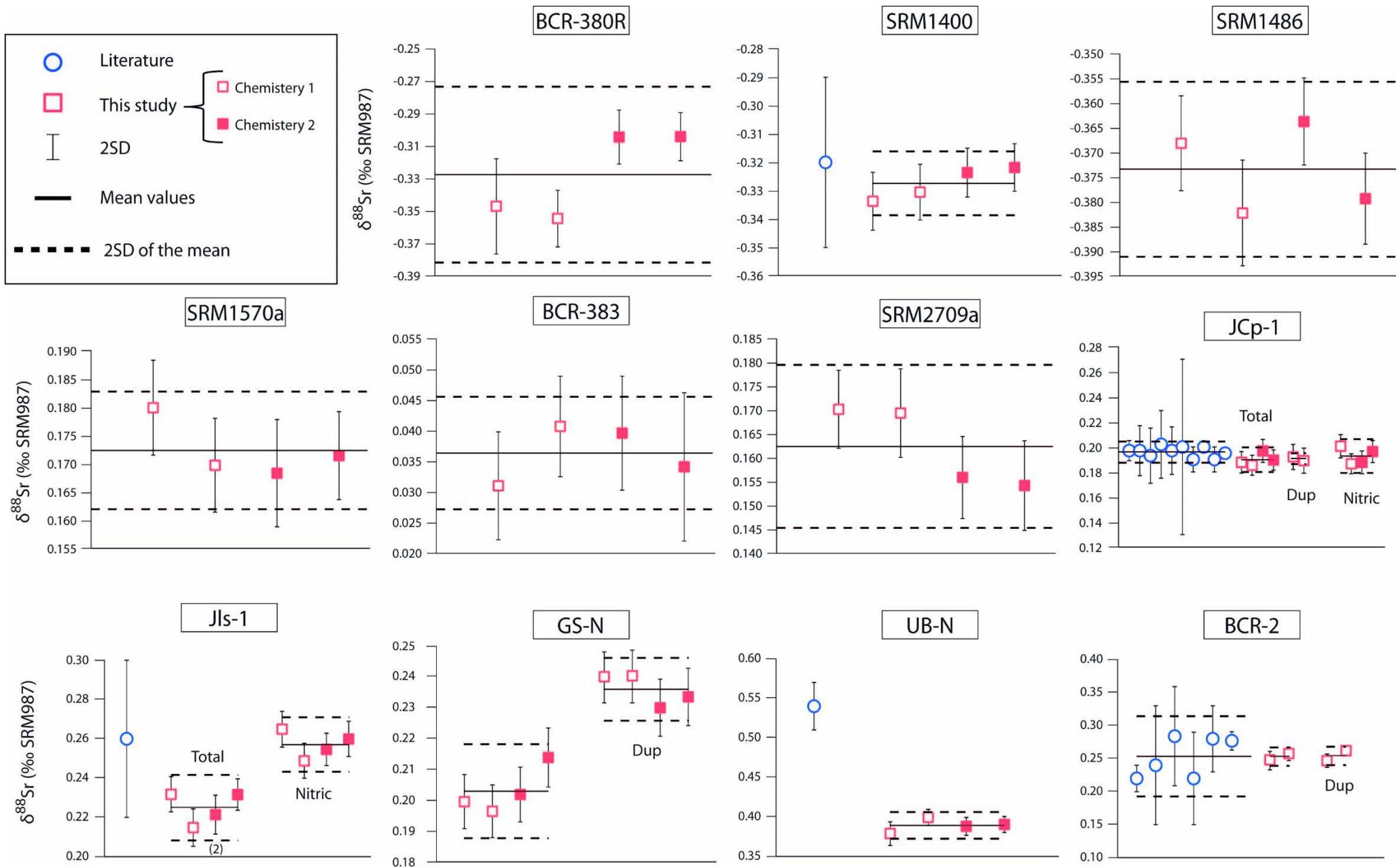
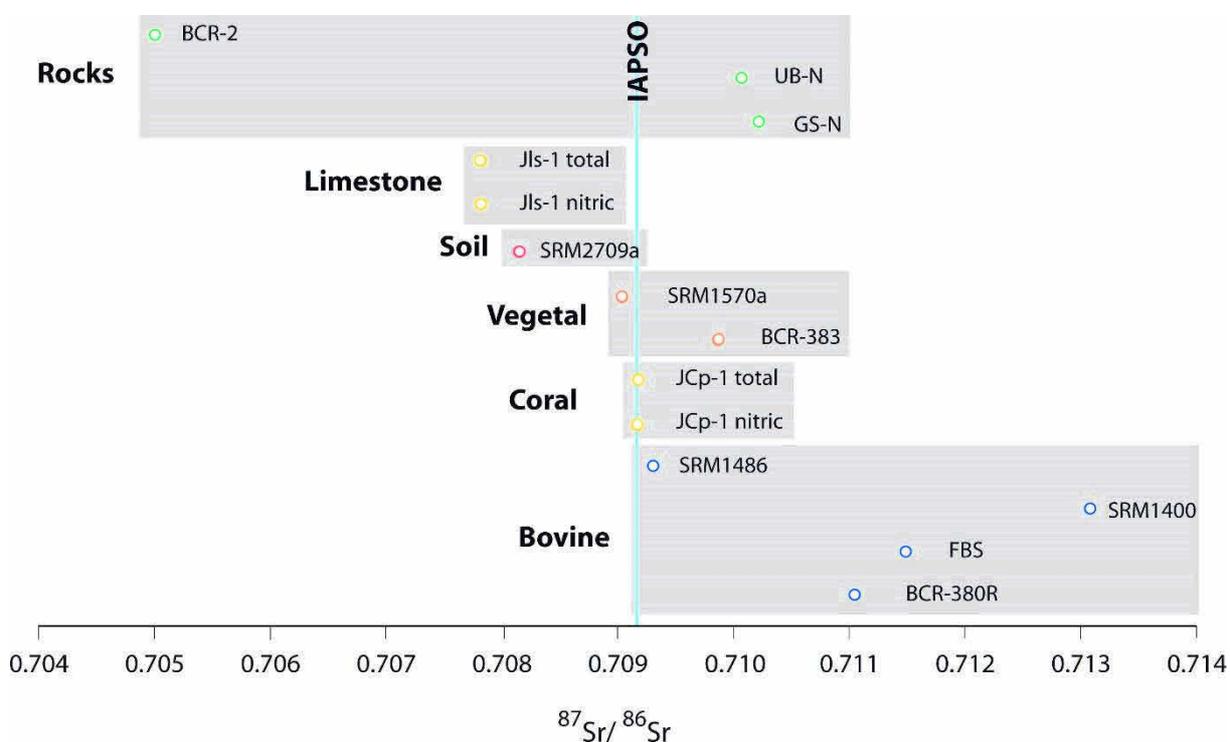


Figure 3.18 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987), de onze standards, mesurées dans ce travail et comparaison par rapport aux données disponibles dans la littérature. **SRM1400** (Romaniello et al., 2015) ; **JCp-1** (Ohno et Hirata, 2007 ; Krabbenhöft et al., 2009, 2010 ; Raddatz et al., 2013 ; Vollstaedt et al., 2014 ; Voigt et al., 2015 ; Fruchter et al., 2016, AlKhatib et Eisenhauer, 2017 ; LeHouedec et al., 2017) ; **JIs-1** (Ohno et Hirata, 2007) ; **UB-N** (Ma et al., 2013) et **BCR-2** (Moynier et al., 2010 ; Liu et al., 2012 ; Ma et al., 2013, Neymark et al., 2014 ; Romaniello et al., 2015 ; Stevenson et al., 2016). (1) chimie purificatrice n°1 , (2) chimie purificatrice n°2.

Les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  n'ont été mesurées qu'une fois après une unique chimie, ce qui n'est pas le cas des signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  qui ont été mesurées deux fois pour chacune des deux chimies réalisées sur des colonnes différentes. Il apparaît que pour ces répliques de chimies, les reproductibilités sont très bonnes pour tous les échantillons à l'exception du BCR-380R qui montre des valeurs très différentes, de l'ordre de 0.047‰ entre les deux chimies purificatrices (Figure 3.18). Au vu des bonnes reproductibilités des deux mesures de chaque chimie, il apparaît que la différence enregistrée est générée entre la mise en solution de l'échantillon et le passage en chimie. La particularité de cet échantillon provient de sa matrice qui est exclusivement organique et qui contient une très grande quantité de lipides (26.95%, données IRMM). Les chaînes lipidiques sont très difficiles à détruire dans leur totalité et il est possible qu'une partie de lipides résiduels non dissous aient complexé du Sr et que le mélange n'ait pas été homogène malgré la limpidité des résidus d'attaques et l'absence de grains visibles à l'œil nu. Cette hypothèse est renforcée par le fait que lorsque les échantillons ont été mesurés au Triton™, il a été remarqué que l'intensité du signal était plus faible que celle attendue malgré des conditions de mesures similaires pour tous les échantillons. Il est donc envisageable que la matrice du BCR-380R, difficile à mettre en solution totalement, ait joué un rôle d'inhibiteur à l'ionisation de l'échantillon. Le protocole de mise en solution utilisé pour le BCR-380R ne semble donc pas adapté à ce type de matrice.

La majorité des standards mesurés ont une composition isotopique en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  comprise entre 0.7078 et 0.7102 (Figure 3.19). C'est notamment le cas pour une partie des roches ignées, pour les carbonates, les sols, les végétaux, les coraux et le lait en poudre. Ces signatures semblent donc être très faiblement dépendantes de la matrice du standard considéré. Malgré cela, trois des standards d'origine bovine (le BCR380R, le FBS et le SRM1400) ont des signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus élevées que dans le cas

des autres matrices (0.711051, 0.711490 et 0.713079, respectivement). Ces valeurs sont potentiellement liées à la source de nutrition des animaux, desquels proviennent les standards. Néanmoins les valeurs mesurées pour nos deux échantillons de végétaux sont plus basses que celle du BCR380R, du SRM 1400 et du FBS. Il est donc envisageable que d'autres végétaux présentent des valeurs du même ordre de grandeur que celles mesurées pour ces trois standards d'origine bovine. Dans le groupe des roches ignées, le BCR-2 enregistre les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  les plus faibles de tous les standards mesurés dans ce travail (0.705001±15). Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de la littérature concernant ce standard. Les différences observées entre les trois standards de roches ignées peuvent provenir de mécanismes de formations différents ou de l'âge des roches en elle-même. En effet, plus l'âge d'une roche est important et plus la quantité de  $^{87}\text{Sr}$ , provenant de la désintégration bêta du  $^{87}\text{Rb}$ , sera importante. Au vu de ces différents résultats, il reste difficile de tirer des conclusions quant au lien pouvant exister entre signature en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et matrice de standard.



**Figure 3.19 :** Signatures isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , des treize standards, mesurées dans ce travail en fonction du type de matrices de chacun d'entre eux. La valeur de l'IAPSO a été mesurée à  $0.709169 \pm 11$  (2SD, N=2).

Enfin, les signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  de tous les standards montrent une amplitude de variation de 0.8‰ avec des valeurs allant de -0.4 à +0.4‰. Ces variations sont cohérentes avec les valeurs de la littérature qui montrent des valeurs allant de -0.5 à +0.5‰ pour des échantillons terrestres (Teng et al., 2017 et références associées). Il apparaît que les valeurs mesurées dans ce travail, sont, toutes ou parties, dépendantes de l'origine et donc de la matrice de chacun de nos standards (Figure 3.20). En effet, les standards d'origine bovine (BCR-380R, FBS, SRM1400 et SRM1486) ont des signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  très négatives par rapport aux autres matrices. Cet effet impliquerait qu'un fractionnement isotopique se produit le long de la chaîne trophique, comme cela a été observé pour d'autres éléments, tels que le Ca (e.g. Skulan et al., 1997 ; Skulan et DePaolo, 1999 ; Clementz et al., 2003 ; Martin et al., 2015). En effet, la végétation, qui est la source primaire de nourriture des bovins présente des valeurs positives entre 0.036 et 0.172‰. Or ces valeurs sont bien plus élevées que celles enregistrées par les standards bovins impliquant que les signatures isotopiques de ces derniers sont fractionnées par rapport à leurs sources de Sr. Des signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  plus négatives sont également enregistrées pour le SRM1486 comparativement aux trois autres standards, indiquant l'existence d'un potentiel fractionnement isotopique d'origine physiologique. Néanmoins, les standards utilisés dans ce travail ne proviennent ni du même lieu géographique, ni du même animal. Ainsi, et malgré la cohérence de nos données avec des études précédentes réalisées « intra-individu », il apparaît nécessaire d'accroître les bases de données disponibles afin d'améliorer notre compréhension de ces processus.

Ce phénomène d'enrichissement en isotopes légers est également observé dans le cas des coraux (JCp-1) dont la signature isotopique est plus faible (0.190 à 0.193 ‰) que celle de sa source de Sr (IAPSO,  $0,381 \pm 0,019$ ‰). Cet effet a déjà été montré pour des carbonates d'origine abiotique ou dans le cas de précipitation de tests de coccolithophores (e.g. Stevenson et al., 2014 ; Alkhatib et Eisenhauer, 2017 ; Liu et al., 2017 ; Shalev et al., 2017). Le fractionnement est toujours considéré comme cinétique et répondant à la température (influençant le taux de croissance dans le cas des coccolithophores). Plus la température augmente et plus des valeurs négatives seront enregistrées dans les carbonates.

Les valeurs mesurées pour les végétaux sont très différentes d'un standard à l'autre, ce qui peut être expliqué par des sources de minéraux dans les sols possédant des signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  très différentes ou par des différences

physiologiques entre les végétaux qui pourraient modifier la complexation du Sr au sein même de la plante.

Enfin, concernant les roches, il existe une variabilité importante en fonction de la matrice minérale et aucune tendance particulière ne peut être dégagée au sein de ce groupe, même si les valeurs moyennes de ce groupe semblent proches de celles mesurées sur les carbonates.

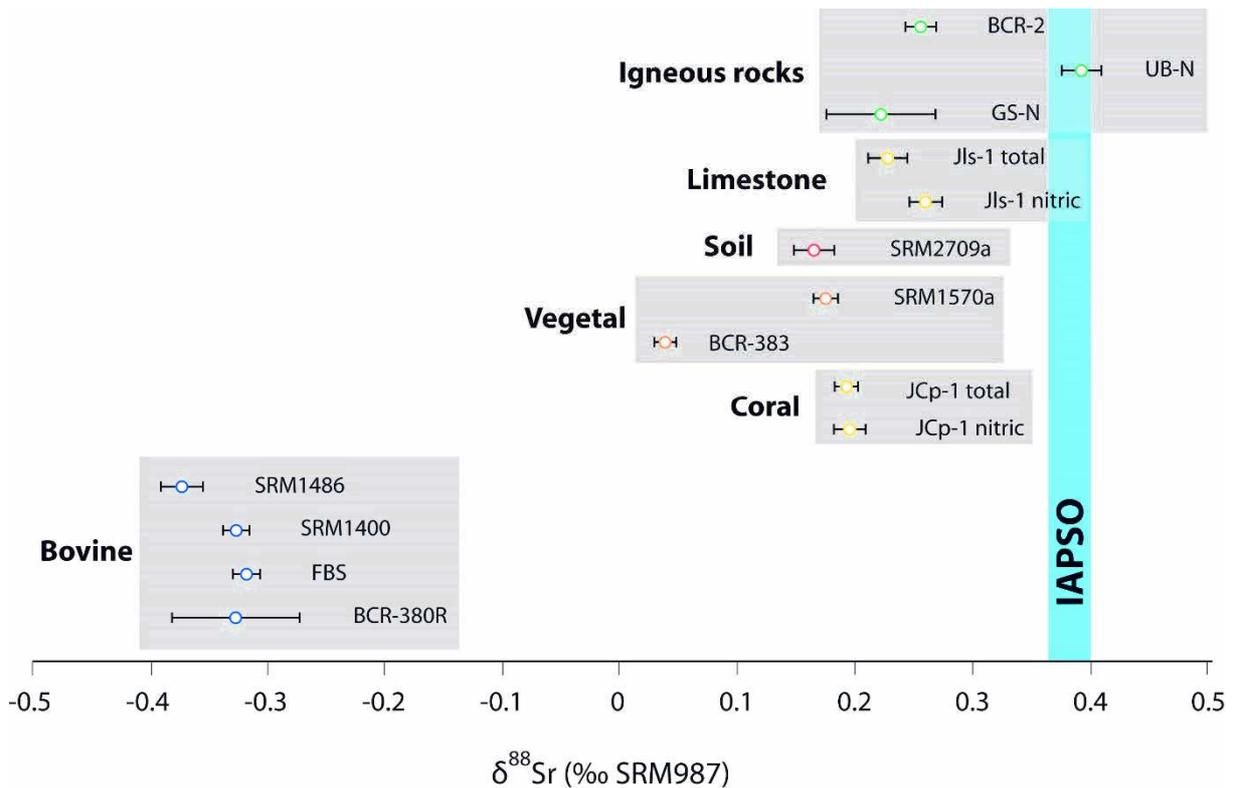


Figure 3.20 : Signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  (‰ SRM987), des treize standards, mesurées dans ce travail en fonction du type de matrices de chacun d'entre eux.

### 3.4.2. Conclusion

Dans cet article, un nouveau jeu de données en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$  a été présenté pour treize standards de sept groupes de matrices différentes dont des roches ignées, des carbonates (dont un corail et un limestone), un sol, des végétaux et des échantillons d'origines animales. Dans le cas où des données avaient déjà été mesurées dans la littérature, celles-ci ont été comparées à nos valeurs. Il apparaît que pour tous les standards, sauf l'UB-N, la comparaison donne des résultats cohérents entre la littérature et les mesures réalisées au LHyGeS (Strasbourg, France) que cela

soit en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$ . De plus, les reproductibilités mesurées au laboratoire sont égales voire meilleures que celles proposées par la littérature.

Les valeurs mesurées pour le GS-N sont hétérogènes d'une mise en solution à l'autre suivant le même protocole, tandis que les valeurs du BCR-380R sont hétérogènes d'une chimie purificatrice à l'autre pour une seule mise en solution au départ. Ces phénomènes ont été partiellement expliqués par une potentielle hétérogénéité de la poudre du GS-N et notamment par la présence de minéraux difficilement altérables de tailles différentes et par un problème de matrices organiques rendant le résidu, non homogènes, après l'attaque totale du BCR-380R. Néanmoins, les conclusions tirées pour le GS-N restent sujettes à débat au vu du manque de données dans la littérature concernant les signatures isotopiques de minéraux séparés.

Pour les échantillons de carbonates, deux protocoles de mise en solution ont été testés, à savoir un protocole en milieu nitrique et un protocole multi-acide censé produire une mise en solution totale de nos échantillons. Il apparaît que dans le cas du standard Jls-1, des valeurs significativement différentes en  $\delta^{88}\text{Sr}$  ont été enregistrées entre les deux protocoles. Ces observations tendent à indiquer que la signature isotopique de ce standard peut être portée, en partie, par des minéraux que partiellement dissout lors d'un protocole de mise en solution nitrique. Il est donc nécessaire de préciser le protocole d'attaque utilisé pour ces standards afin de pouvoir comparer de manière robuste, les valeurs de  $\delta^{88}\text{Sr}$  mesurées, à celles de la littérature.

Enfin, à l'exception du BCR-380R, les valeurs mesurées en  $\delta^{88}\text{Sr}$  ont montré une bonne reproductibilité des standards étant passé par des phases de chimies purificatrices différentes. Ceci indique que notre protocole de purification chimique, appliqué aux standards considérés dans cette étude, ne génère aucun fractionnement isotopique.

**A retenir dans ce chapitre :**

- Mise en place d'une chimie purificatrice efficace du Ca, par chromatographie sur résine échangeuse d'ions DGA normal (TODGA, Triskem™), pour des échantillons à matrices complexes.
- Optimisation de la chimie purificatrice du Sr, par chromatographie sur résine échangeuse d'ions Sr-spec (Triskem™), pour la mesure des isotopes stables ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) et radiogéniques ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) du Sr.
- Développement des mesures des isotopes du Sr stable au Neptune™, compliqué par des problèmes d'ordre matériel.
- Développement des mesures des isotopes du Sr stable au Triton™ associé à la mise en place d'un double traceur  $^{87}\text{Sr}$ - $^{84}\text{Sr}$  et à l'optimisation des paramètres de mesures et de déconvolution permettant d'améliorer sensiblement la reproductibilité externe sur les mesures.
- Mesure de treize standards internationaux, pour la plupart jamais mesuré dans la littérature, en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  selon différents protocoles de mises en solution et différentes sessions de chimies purificatrices.
- Les reproductibilités des mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$  au LHyGeS sont parmi les meilleures de la littérature.

---

# Chapitre 4

*Phénomènes d'adsorption et de  
désorption du Ca et fractionnements  
isotopiques associés sur des  
minéraux communément rencontrés  
dans les sols*

---



## 4.1. Introduction

Les sols forment des assemblages complexes de minéraux, de natures et de morphologies différentes, souvent couplés à de la matière organique. Il s'avère, à l'heure actuelle, quasiment impossible d'extraire totalement chacune des espèces minérales en milieu naturel étant donné que les séparations reposent, dans la majorité des cas, sur la loi de Stokes et donc sur des différences de tailles granulométriques et/ou de densité des minéraux considérés. Or ces différences granulométriques ne permettent pas d'obtenir des échantillons de minéraux purs et homogènes mais plutôt des assemblages de différents minéraux représentés en proportions différentes. Ainsi lors d'études pédologiques, l'appellation « fraction argileuse » est couramment employée afin de représenter la fraction granulométrique inférieure à 2 $\mu$ m. Cette « fraction argileuse » est définie granulométriquement et non pas minéralogiquement, bien que, les minéraux argileux soient fortement représentés dans cette dernière. Néanmoins, afin de comprendre quelles sont les phases minérales qui ont la capacité d'adsorber ou désorber du calcium et du strontium dans les sols et quelles sont les phases qui vont générer des fractionnements isotopiques au cours de ces phénomènes, il apparaît nécessaire de travailler sur des échantillons minéraux purs et homogènes. Pour cela, des échantillons de quatre minéraux phyllosilicatés achetés dans le commerce (deux kaolinites, une montmorillonite et une muscovite) et de quatre oxydes, oxy-hydroxydes ou hydroxydes (fer, aluminium, manganèse) achetés ou précipités en laboratoire, ont été utilisés. Des échantillons de fraction argileuse provenant de trois niveaux stratigraphiques de la parcelle sous hêtraie du bassin versant du Strengbach (voir partie 2.3.1.d) ont également été utilisés afin de compléter nos expérimentations sur des assemblages minéraux naturels. Dans un souci de simplification des systèmes d'études, les expérimentations ont été réalisées en conditions abiotiques et sous des paramètres physico-chimiques hautement contrôlés.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des fractionnements isotopiques du Ca pouvant se produire au cours des phénomènes d'adsorption et de désorption sur trois minéraux phyllosilicatés du sol, à savoir une kaolinite (KGa-2), une montmorillonite (Swy-2) et une muscovite de Tuftane. Cette partie se présente sous la forme d'un manuscrit soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta* ayant pour but d'identifier les mécanismes de fractionnements isotopiques se produisant au cours des

phénomènes précédemment cités et d'identifier quels paramètres les contrôlent (e.g. conditions physico-chimiques du milieu, cristallographie des minéraux).

De nombreux résultats d'expérimentations, n'ayant pas été intégrés à la publication précédente, sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre. Ces résultats prennent la forme de tests ponctuels, ou non, réalisés sur les trois minéraux présentés dans la première partie de ce chapitre ainsi que sur un autre spécimen de kaolinite (S053). Au cours de ces expérimentations, l'impact du rapport solide/solution ainsi que l'impact de l'utilisation d'une solution initiale complexe (assemblages de nombreux ions) sur les phénomènes d'adsorption du Ca et sur les fractionnements isotopiques associés ont été testés. Enfin, les résultats préliminaires des expérimentations d'adsorption du strontium sur la KGa-2 et la Swy-2 sont également présentés.

La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca, ainsi qu'aux fractionnements isotopiques associés, se produisant sur des assemblages de minéraux naturels. Ce travail représente une première étape dans l'application des méthodes et résultats, utilisés dans les deux premières parties, à des échantillons provenant du milieu naturel. En effet, alors que le contrôle sur les expérimentations était total dans les parties précédentes, dans celle-ci l'assemblage de minéraux n'est pas une variable choisie.

Enfin, la quatrième et dernière partie de ce chapitre est consacrée aux phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca sur quatre oxydes, oxy-hydroxydes ou hydroxydes. Le but de cette partie est de changer de système minéralogique pour s'intéresser à des minéraux également fortement représentés dans les sols afin de vérifier si les paramètres contrôlant le fractionnement isotopique lors de l'adsorption peuvent être communs quel que soit le minéral considéré. Seuls des résultats préliminaires sont présentés.

**4.2. Fractionnement isotopique du Ca au cours des phénomènes d'adsorption et de désorption sur des minéraux phyllosilicatés communs des sols**

**Calcium isotopic fractionation during adsorption and desorption onto common soils phyllosilicates**

*Soumis à **Geochimica et Cosmochimica Acta** – Under review*

Jean-Michel Brazier<sup>a</sup>, Anne-Désirée Schmitt<sup>a</sup>, Sophie Gangloff<sup>a</sup>, François Chabaux<sup>a</sup>, Eric Pelt<sup>a</sup> and Emmanuel Tertre<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, ENGEES, LHyGeS UMR 7517, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> Université de Poitiers/CNRS, UMR 7285 IC2MP, équipe HydrASA, Bat. B8 rue Albert TURPAIN, TSA 51106-86073 Poitiers CEDEX 9, France

Corresponding author: [jmbrazier@unistra.fr](mailto:jmbrazier@unistra.fr)

## Abstract

Mineral soil constituents play an important role in the storage/release of nutrients due to their ability to adsorb and desorb cations. Among these minerals, clay minerals are particularly reactive due to their small size and high specific surface area (up to  $\sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Previous work has highlighted the potential of Ca isotopes ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) to identify secondary processes occurring within soils. Nevertheless, the mechanisms of isotopic fractionation (amplitude, nature) associated with the adsorption/desorption phenomena of Ca onto different clay minerals commonly found in the soil remain poorly understood. This step is fundamental in order to improve our understanding of the biogeochemical cycle of Ca at the water-soil-plants interface. Consequently, the study of a possible isotopic fractionation during Ca adsorption/desorption was carried out experimentally using “model” substrates representative of the clayey minerals frequently encountered within soils (phyllosilicates: KGa-2 kaolinite, Swy-2 montmorillonite and Tuftane muscovite). The experiments were carried out under abiotic conditions in water-mineral batch systems by controlling the physicochemical conditions of the medium: pH, solid/solution ratio, initial dissolved Ca concentration, ionic strength, particle size distribution, kinetic reaction and cation competition. Our results show no significant isotopic fractionation associated with adsorption or desorption of Ca onto kaolinite and the coarse size fraction of Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) regardless of physico-chemical parameters used. However, during Ca adsorption onto the Swy-2 and onto the fine size fraction of Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ), the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) is preferentially adsorbed onto the clay mineral and a positive isotopic fractionation of 0.22-0.28 ‰ is measured in the supernatant recovered after adsorption experiments. Nevertheless, for the Swy-2 a kinetic and thermodynamic isotopic fractionation were recorded while only the thermodynamic one was recorded for the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ). Results obtained for Ca desorption experiments performed with a chloride hexamine cobalt solution, suggest that Ca adsorption and associated isotopic fractionation are fully reversible. The results of this study indicate that the presence and the intensity of the isotopic fractionation during Ca adsorption onto phyllosilicates minerals is controlled by the layer charge and the specific surface area of the considered clayey mineral, as well as the ability to have an interlayer space accessible to cationic solute.

#### 4.2.1. Introduction

Today, sustainable management of natural forest ecosystems is an important societal issue and requires a better understanding of the nutrients dynamics at the water-soil-plant interface. The calcium is a highly represented macronutrient within soils and has an essential role in vegetation growth (Marschner, 1995; Berner and Berner, 1996; Taiz and Zeiger, 2010; Tipper et al., 2016). Consequently, its bioavailability will raise questions and particularly in the case of nutrients depleted soils (e.g. acidic substratum, acidic rain).

At the global scale, the  $\text{Ca}^{2+}$  is greatly affected by the continental weathering throughout the dissolution of calcium silicates and calcium carbonates via the consumption of atmospheric  $\text{CO}_2$  (Walker et al., 1981; Meybeck, 1987; Fantle and Tipper, 2014; Schmitt, 2016). However, the current mean calcium isotopic signature of the rivers arriving at the oceans ( $\delta^{44/40}\text{Ca}=0.86 \text{ ‰}$ ) cannot be explained only by both the contributions of the continental weathering and the vegetation uptake (Schmitt et al., 2003, Tipper et al., 2010; Fantle and Tipper, 2014). This implies that other continental processes may potentially modify this signature and in particular processes that occur at the water-soil-plants interface. Indeed, several studies have suggested that different chemical processes involving mineral and/or organic compounds presented in soils (clay minerals, Fe and Al oxy-hydroxides, humic compounds), as adsorption/desorption processes, could contribute also to the isotopic signature of Ca arriving at the oceans (Ockert et al., 2013, Fantle and Tipper, 2014). Therefore, it appears essential to identify and characterize Ca elementary and isotopic signatures of these processes in order to improve our understanding of the mechanisms which regulate the Ca isotopic signature of the rivers.

In soils,  $\text{Ca}^{2+}$  is one of the most cation retained onto phyllosilicates minerals (Sposito et al., 1983; Tournassat et al., 2004a; Tournassat et al., 2004b; Tournassat et al., 2009; Tertre et al., 2013; Lu et al., 2014; Robin et al., 2015). Most often, it is adsorbed as an outer sphere complex conserving its hydration sphere and is bound to the mineral particles by weak and non-specific electrostatic interactions. There are three major surfaces onto phyllosilicate minerals on which cations can be adsorbed: (1) the basal surface, (2) the edge surface (with aluminol and silanol sites for instance) and (3) the interlayer space when this one is available for cationic solute (Sposito et al., 1999). Thus, the total cation exchange capacity (CEC) of a phyllosilicates mineral

takes into account all of these sites, and the proportions of these different sites in the total CEC depend on both particle size and layer charge (see for example Dzene et al., 2015). The negative charges of the phyllosilicate minerals, allowing the cation adsorption, have two different origins: (1) isomorphous substitutions within tetrahedral and octahedral layers, leading to permanent negative charge compensated by cations adsorbed in the basal surface and in the interlayers spaces, (2) deprotonation of sites located on the edge surfaces of the particles, leading to pH-dependent charges on which cation can also be adsorbed (Moore and Reynolds 1989; Thomas, 1996; Mermut and Lagaly, 2001; Bergaya and Lagaly, 2006). The amount of  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbed onto phyllosilicate minerals is relatively well understood and described as being dependent on the pH, the cationic normality of the environment and the solid/solution ratio (Wahlberg et al., 1965, Levy and Shainberg 1972; McBride, 1994; Liu et al., 1995; Hakem et al., 2000; Missana et al., 2008; Tertre et al., 2011a and b; Lu et al., 2014). Despite the number of previous studies that have highlighted the potential of calcium isotopes ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) in the identification of secondary processes (mineral precipitation, vegetation recycling...) occurring in soils (Wiegand et al., 2005 ; Tipper et al., 2006 ; Cenki-Tok et al., 2009; Farkas et al., 2011 ; Bagard et al., 2013; Gussone and Dietzel, 2016; Schmitt, 2016; Tipper et al., 2016; Schmitt et al., 2017), the amplitude and nature of the isotopic fractionation mechanisms that may occur during adsorption/desorption processes remain poorly studied and understood.

At the best of our knowledge, only one previous study dealt with possible isotopic fractionations during Ca adsorption/desorption mechanisms onto clay minerals (Ockert et al., 2013). These authors experimentally studied the effect of ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) concentration and temperature on Ca isotopic fractionation during Ca desorption from clay minerals (kaolinite, illite and montmorillonite) in artificial seawater in order to mimic cation exchange occurring in marine sediments. Ockert et al. (2013) showed that the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) was preferentially adsorbed onto the mineral. Moreover, authors noticed that the amplitude of the associated isotopic fractionation was dependent on the considered mineral and on the ammonium concentration, but not on the temperature. However, they did not mention the layer charge and the specific surface area of the particles they used. Then, effects of both crystal chemistry (i.e. layer charge) and specific surface area on the isotopic fractionation during Ca adsorption remain to be better investigated. Moreover, Ockert et al. (2013) performed their study by considering physico-chemical parameters representative of marine

environments and extrapolation of their results to continental environments remains to be explored.

Thus, in the present study, we chose to work with phyllosilicates minerals (clay minerals and muscovite) for which grain size, specific surface area and layer charge are well constrained, and with physico-chemical parameters representative of continental (i.e. terrestrial) environments. Ca adsorption and desorption experiments, and associated possible isotopic fractionation, were carried out under abiotic condition in “water-phyllosilicate batch” systems by controlling precisely the physico-chemical conditions (pH, solid/solution ratio, initial dissolved Ca concentration, ionic strength, particle size).

## **4.2.2. Material and methods**

### *4.2.2.a. Preparation of phyllosilicate minerals*

In order to make a first order analogy with natural environments, three phyllosilicates, commonly reported in soils, have been used in this work (Jackson, 1959; Jackson, 1963; Borchardt, 1989; Fanning et Keramidias, 1989; Dixon, 1989; Douglas, 1989; Mitchell and Soga, 2005). For that, two well characterized clay minerals, considered as references in literature and provided by “The Clay Mineral Society” ([www.clays.org](http://www.clays.org), VA, United States of America) have been chosen. These two clay minerals are the KGa-2 kaolinite and the Swy-2 montmorillonite (Schroth et Sposito, 1997, Ma et Eggleton, 1999 ; Chipera et Bish, 2001 ; Guggenheim et Vangroos, 2001 ; Madejova et Komadel, 2001 ; Mermut et Cano, 2001 ; Moll, 2001 ; Vogt et al., 2002 ; Dogan et al., 2006). The third phyllosilicate chosen was a muscovite, which is one of the major mineral phyllosilicate forming rock. This latter mineral comes from the Tuftane region (Norway) and has been provided by the Krantz society ([www.krantz-online.de](http://www.krantz-online.de), Bonn, Germany). The three minerals have been chosen for their different characteristics (CEC, presence or absence of an interlayer space open to the adsorption of hydrated cations and layer charge; see Table 4.1) allowing us to probe the effect of these parameters on the Ca adsorption/desorption and subsequent isotopic fractionation.

**Table 4.1:** Characteristics of the studied phyllosilicates minerals. <sup>1</sup> *tr=traces*, <sup>2</sup> *Vogt et al. (2002)*, <sup>3</sup> *The clay mineral society*, <sup>4</sup> *Dogan et al (2006)*, <sup>5</sup> *Schroth and Sposito (1997)*, <sup>6</sup> *Czimerova et al. (2006)*, <sup>7</sup> *Mermut and Lagaly (2002)*, <sup>8</sup> *Kalinowsky and Schweda (1996)*.

Name	Kaolinite
Reference	KGa-2 (high defect)
Origin	State of Georgia (USA)
Formula	$(Ca_{tr} K_{tr}) [Al_{3.66}Fe(III)_{0.07} Mn_{tr} Mg_{tr} Ti_{0.16}] [Si_{4.00}] O_{10} (OH)_8$ <sup>1</sup>
Mineralogical impurities	< 1.2 % of the < 2 $\mu m$ size fraction (quartz, clinopyroxene) <sup>2</sup>
CEC (meq100g <sup>-1</sup> )	3.3 <sup>3</sup>
Interlayer space open to water and aqueous cation	No
Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	21.7 <sup>4</sup>
Layer charge	0/cell <sup>5</sup>
Name	Montmorillonite
Reference	Swy-2 (Na-form)
Origin	State of Wyoming (USA)
Formula	$[Ca_{0.12} Na_{0.32} K_{0.05}] [Al_{3.01} Fe(III)_{0.41} Mn_{0.01} Mg_{0.54} Ti_{0.02}] [Si_{7.98} Al_{0.02}] O_{20} (OH)_4$ <sup>6</sup>
Mineralogical impurities	13.3 % of the < 2 $\mu m$ size fraction (quartz, clinopyroxene, calcite, dolomite) <sup>2</sup>
CEC (meq100g <sup>-1</sup> )	76.4 <sup>3</sup>
Interlayer space open to water and aqueous cation	Yes
Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	31.82 <sup>3</sup>
Layer charge	0.6/cell <sup>7</sup>
Name	Muscovite
Reference	Tuftane muscovite
Origin	Tuftane (Norway)
Formula	$[Ca_{0.003} Na_{0.15} K_{1.82}] [Al_{3.39} Fe(III)_{0.40} Fe(II)_{0.15} Mn_{0.04} Mg_{0.04}] [Si_{6.18} Al_{1.82}] O_{20} (OH)_{3.91} F_{0.09}$ <sup>8</sup>
Mineralogical mpurities	/
CEC (meq100g <sup>-1</sup> )	/
Interlayer space open to water and aqueous cation	No (presence of dehydrated K <sup>+</sup> ions)
Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	/
Layer charge	2/cell <sup>7</sup>

All the phyllosilicate minerals preparations were carried out at the LhyGeS (Strasbourg, France). The three selected phyllosilicates were prepared at the same low size fraction (i.e. 0.1-1  $\mu\text{m}$ ). This allows us to work with clay minerals (1) having approximately the same amount of edge and basal surface and (2) which differ only by their layer charge and accessibility to the interlayer space. Note also that most of the mineralogical impurities, as quartz, are found generally in coarse size fractions ( $>1 \mu\text{m}$ ) (Vogt et al., 2002). Then, choice to work with the 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction will allow us to work with a fraction where mineralogical impurities are poorly represented. A second coarser size-fraction (50-200  $\mu\text{m}$ ) of Tuftane muscovite was also prepared in order to probe a change of specific surface area on elementary adsorption/desorption of Ca and associated isotopic fractionation.

The 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction for each of the three phyllosilicates mentioned above, was obtained by a method based onto a wet sieving described in the next paragraph. Note that a specific procedure was applied before for the Tuftane muscovite because this material was supplied as decametric single crystals, while other clays (KGa-2 and Swy-2) were received as powders. For that, the cleanest parts of the muscovite crystal, displaying no visible trace of impurities or alteration, were manually transformed into millimetric flakes of 1  $\text{cm}^2$ . Then, these flakes were manually grinded in deionized water using an immersion blender in order to obtain fine particles (0-200  $\mu\text{m}$ ). The 50-200  $\mu\text{m}$  size-fraction of Tuftane muscovite was recovered by wet sieving, while the remaining size fraction (0-50  $\mu\text{m}$ ) was reserved.

To obtain the 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of each selected phyllosilicates, one gram of powder (as received for KGa-2 and Swy-2 and using the 0-50  $\mu\text{m}$  size fraction for muscovite) was immersed in 50 mL of distilled water ( $18.2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ), and mixed with a deflocculant (Tetra-sodiumdiphosphate-10-hydrate) at a low concentration ( $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) in order to avoid aggregate formation. After 24 hours of stirring at 40 rpm on a SB3 Stuart<sup>TM</sup>, the size separation was performed according to the Stokes law and a previous method based onto centrifugation steps allowing to eliminate the particles with a size higher than 1  $\mu\text{m}$  and those with a size lower than 0.1  $\mu\text{m}$  (see Reinholdt et al., 2013). These centrifugations were carried out on a ThermoScientific Heraus Megafuge 40R<sup>TM</sup> centrifuge and a Beckman Coulter Avanti J-30I<sup>TM</sup> ultracentrifuge. The 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fractions of each mineral obtained in wet conditions were then stored and dried in an oven at 60  $^{\circ}\text{C}$ .

In order to investigate a single cation pair exchange ( $\text{Ca}^{2+}$  to  $\text{Na}^{+}$ ), all the phyllosilicate mineral size fractions were conditioned in sodium-homoionic form. For

each mineral, 0.25 g of phyllosilicate mineral powder was stirred with 50 mL of 1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl (99.99 % purity) solution during nine days. Every three days, the supernatant was replaced by a fresh NaCl solution to remove the desorbed elements, and an intermediate step was performed with a NaCl solution at pH=3 (by addition of few amount of HNO<sub>3</sub> solution) in order to make a decarbonation of the samples. Following this conditioning, the samples were dialyzed during five days, in dialysis bags whose porosity is certified between 6 and 8 kDa, in order to eliminate all the unadsorbed elements. For this, 200 mL of suspension (NaCl + phyllosilicate minerals) was equilibrated with 1.5 L of distilled water which was renewed every 24 h until its conductivity unevolved anymore indicating that dialysis process was complete (i.e., elimination of Cl<sup>-</sup>). All the phyllosilicate minerals were then dried in an oven at 60 °C for three days and were manually gently crushed in agate mortar in order to disaggregate them.

#### *4.2.2.b. Characterization of prepared phyllosilicate minerals*

In order to check the effectiveness of the mineral preparation, three kind of measurements were performed on the final fractions which were obtained: **(1)** X-ray diffraction (XRD) analysis using a Bruker AXS D5000 diffractometer at the LHyGeS (Strasbourg, France). Powder XRD characterization was carried out in  $\theta/\theta$  mode by a scanning between 3° and 65° with steps of 0.04° of 10 sec each. Acquisition was obtained using a X-ray tube equipped with a copper (Cu) anticathode operating at 40 kV and 30 mA. **(2)** Cation exchange capacity (CEC) using the hexamine-cobalt method described by Cieselski et al. (1997). For this latter characterisation, 100 mg of powder were mixed with 40 mL of 1 mM chloride hexamine-cobalt solution during two hours at 40 rpm on a SB3 Stuart<sup>TM</sup> rotator at room temperature. The suspension was then filtered at 0.45  $\mu$ m using regenerated cellulose filter and elementarily analysed using a ThermoScientific iCAP 6000series<sup>TM</sup> ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometer) at the LHyGeS (Strasbourg, France). **(3)** External specific surface area measurements by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method (Brunauer et al., 1938) using N<sub>2</sub> adsorption isotherm were performed on a Micrometrics Tristar<sup>TM</sup> at IC2MP (Poitiers, France). Furthermore, the morphology of basal surfaces of the Tuftane muscovite grains at both different sizes (50-200  $\mu$ m and 0.1-1  $\mu$ m) were verified with a Tescan Vega 2 scanning electron microscope (SEM) at the LHyGeS (France).

#### 4.2.2.c. *Cation-exchange experiments*

Adsorption/desorption experiments were carried out in “solution-phyllsilicate” batch-systems. Calcium concentrations in the initial solution (Table 4.2) were adjusted for each batch system in order to have a calcium consumption superior than 75 % leading to induce simultaneously (1) a sufficient amount of adsorbed Ca to perform isotopic measurements and (2) a limiting solution allowing the constrain of the finest possible isotopic fractionation.

For each mineral, adsorption/desorption kinetic experiments were carried out up to 48 h with ten times steps: 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120 min, 7 h (420 min), 24 h (1440 min) and 48 h (2880 min). Experiments were performed at two pHs, typical of temperate climate and forested soils (pH=4 and 7 respectively) (McCauley et al., 2009). Furthermore, each experiment was carried out at room temperature (20°C), at a 2.5 g.L<sup>-1</sup> solid/solution ratio and without background salt (the ionic strength is solely fixed by the Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> concentration of the initial solution and the reagents used to adjust the pH). It should be noted that each measurement point represents a single and separate experiment.

Each batch experiment consisted to mix 100 mg of each mineral with 40 mL of the initial Ca solution, at the considered pH (adjusted by addition of HNO<sub>3</sub> 0.05 N or NaOH 5x10<sup>-3</sup> M), at 40 rpm on a SB3 Stuart™ rotator. Once the selected time was reached, each tube was centrifuged for 5 min at 4000 rpm for both KGa-2 and Tuftane muscovite, and 17000 rpm for Swy-2, on either a Thermo Jouan multifunction B4-I™ centrifuge or on a Beckman Coulter Avanti J-30I™ ultracentrifuge instruments. The supernatant was then recovered using a 20 mL syringe and filtered at 0.2 μm with filter containing hydrophilic regenerated cellulose allowing us to measure both the elementary and the isotopic composition in Ca of the supernatant after adsorption experiments. The pH was measured as a function of the experimental time, on an aliquot of each filtered sample, using a Metrohm 905 Titrando™ titrator, calibrated at 25°C using pH buffer solutions.

For the desorption, the residue (i.e., clay slurry recovered after the centrifugation step) of each tube was weighted in order to quantify the unfiltered interstitial (residual) liquid mass remaining in the tube. The clay slurry was then stirred with 20 mL of a chloride hexamine-cobalt solution whose concentration was dependent on the CEC of the mineral (10<sup>-4</sup>N for KGa-2 and Tuftane muscovite (50-200

$\mu\text{m}$ ),  $10^{-3}\text{M}$  for Tuftane muscovite ( $0.1\text{-}1\ \mu\text{m}$ ) and  $10^{-2}\text{M}$  for Swy-2). After 24 h of stirring at 40 rpm on a SB3 Stuart™ rotator, the desorption was considered as complete and each tube was centrifuged at 4000 rpm for 5 min on a Thermo Jouan multifunction B4-I™ centrifuge instrument. Then, the same procedure than that used for the adsorption experiments was applied to obtain aqueous samples used to measure both elementary and isotopic Ca composition of the supernatant after the desorption experiments.

It should be noted that two other experiments were carried out, following the same protocol presented above, for the KGa-2 and the Swy-2 at pH 7. The purpose of these tests was to measure the effect of both ionic strength and cationic competition on the amount of Ca adsorbed onto clay minerals and on the associated isotopic fractionation (adsorption and desorption). These specific experiments were performed for a duration of 120 min and at pH=7, because these conditions are those for which chemical stationary state is reached (see results section). To test effects of cation competition,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , all in nitric form (Alfa Aesar Puratronic™), were added to the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  initial solution. These experiments were performed by considering a concentration for the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  initial solution equal to that allowing to saturate all the adsorption sites present on the minerals if no  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  were adsorbed (i.e.,  $29.94\ \mu\text{mol.L}^{-1}$  and  $823.4\ \mu\text{mol.L}^{-1}$  for the KGa-2 and the Swy-2 respectively). Furthermore, the aqueous concentrations chosen for  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  correspond to concentrations allowing to saturate all adsorption sites (Test (1)), half of the adsorption sites (Test (2)) and a quarter of the adsorption sites (Test (3)), in the case for which no other cations were adsorbed except the considered one. To test ionic strength effects, all experiments were performed by considering initial aqueous phase having a Ca concentration allowing to saturate all the adsorption sites in the case of  $\text{Na}^+$  was not adsorbed (i.e.,  $29.94\ \mu\text{mol.L}^{-1}$  and  $823.4\ \mu\text{mol.L}^{-1}$  for the KGa-2 and the Swy-2 respectively) and decreasing NaCl (99.99 %, Alfa Aesar™) concentrations from 0.1M (Test (1)), to 0.01M (Test (2)) and to 0.001M (Test (3)). The details of the different initial solutions are presented in Table 4.2.

**Table 4.2 :** Concentrations in  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  of the different elements present in each initial solution used in this study.

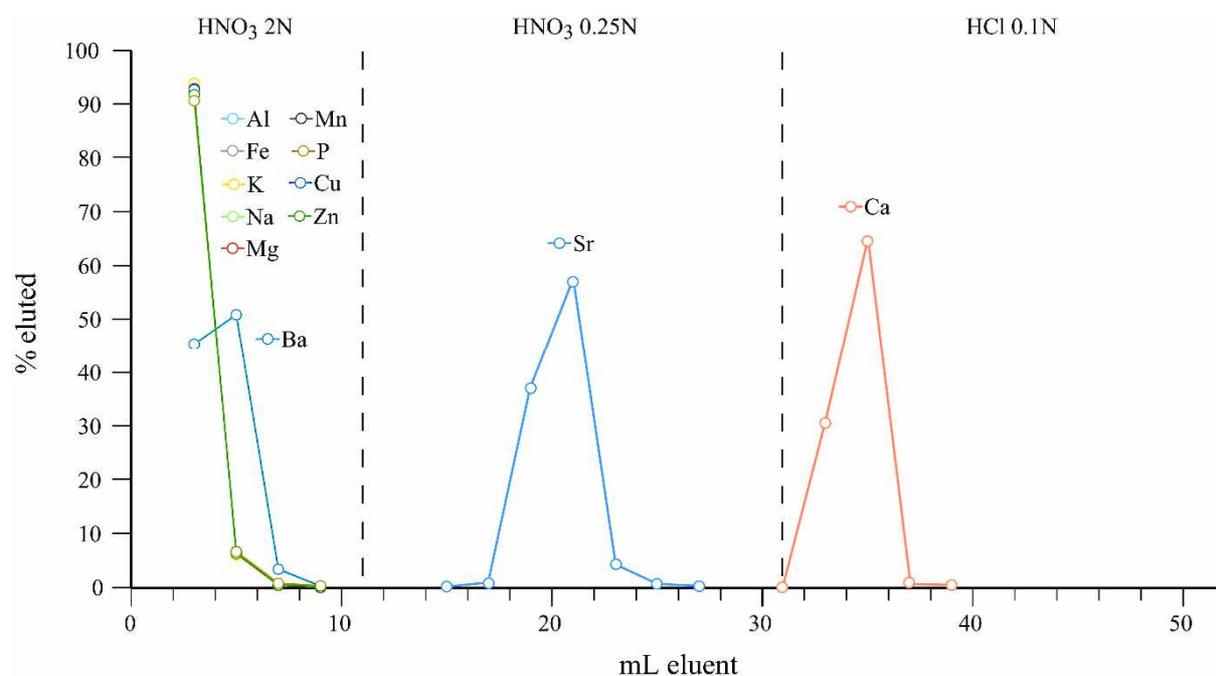
	[Ca] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )			
KGa-2	29.94	/	/	/
Swy-2	823.4	/	/	/
Tuftane Muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	6.786	/	/	/
Tuftane Muscovite (0.1-1 $\mu\text{m}$ )	182.1	/	/	/
<b>Inter-cationic competition</b>	[Ca] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[Sr] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[Mg] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[K] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )
KGa-2 test (1)	29.94	30.57	27.07	35.17
KGa-2 test (2)	29.94	14.93	13.19	17.53
KGa-2 test (3)	29.94	7.250	6.491	8.640
Swy-2 test (1)	823.4	638.2	1014	1001
Swy-2 test (2)	823.4	316.6	508.6	498.6
Swy-2 test (3)	823.4	157.9	252.8	244.6
<b>NaCl ionic strength</b>	[Ca] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )			[Na] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )
KGa-2 test (1)	29.94			$10^5$
KGa-2 test (2)	29.94			$10^4$
KGa-2 test (3)	29.94			$10^3$
Swy-2 test (1)	823.4			$10^5$
Swy-2 test (2)	823.4			$10^4$
Swy-2 test (3)	823.4			$10^3$

#### 4.2.2.d. Analytical procedures

The amount of Ca potentially present in each mineral before adsorption/desorption experiments was elementary and isotopically measured. For that, the three prepared phyllosilicates (0.1-1  $\mu\text{m}$  fraction for KGa-2 and Swy-2 and 50-200  $\mu\text{m}$  for Tuftane muscovite) were dissolved in Savillex™ beakers by an acid oxidative digestion procedure previously described in Chabaux et al. (2013). This process consists in the digestion of about 100 mg of grinded sample by successive acid baths (HF-HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> and HCl-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) to achieve complete dissolution of the

samples. Once this step was attained, the samples were evaporated to dryness, dissolved in 10 mL of 0.5N HNO<sub>3</sub> and stored for chemical and isotopic analysis. The total Ca blank for this digestion procedure was less than 50 ng which represent less than 0.01 % contribution of the blank on the Ca from samples.

All elementary analysis presented in this work to study adsorption/desorption kinetics, elementary composition of bulk minerals and reagents, were performed on a ThermoScientific iCAP 6000series™ ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometer) at the LhyGeS (Strasbourg, France). For analysis, aqueous samples were diluted in 0.5N HNO<sub>3</sub> to reach the calibration range (from 0 to 1 ppm with five steps) of the ICP-AES insuring precise major cations measurements (accuracy determined as ±5-10 %).



**Figure 4.1 :** Calcium separation experiments on TODGA resin. An artificial solution containing 50µg of each element have been loaded on the resin.

The calcium isotopic composition of each aqueous sample was determined following the procedure described in Schmitt et al. (2009). A mixture formed by 5.6 µg of calcium of each sample and 0.4 µg of <sup>42</sup>Ca-<sup>43</sup>Ca double spike (<sup>42</sup>Ca/<sup>43</sup>Ca spike ratio of ~5) was dried at 90°C on hot plate and then dissolved in 2N HNO<sub>3</sub> before the calcium purification. Before isotopic analysis, all samples and internal standard (Atlantic seawater, Schmitt et al., 2001; Hippler et al., 2003) solutions were loaded in ion-exchange chromatographic column (high density polyethylene) filled with 2.8 mL of

DGA normal resin (TODGA) from Triskem™ (Horwitz et al., 2005; Romaniello et al., 2015). This resin has a high retention capacity for Ca and Sr in a weakly concentrated nitric condition (Horwitz et al., 2005). However, the affinities of both cations are sufficiently different to allow their separation by acid normality change during elution. At the same time, the TODGA resin has no affinity with the other major cations under the same conditions making effective the elimination of the matrix and the potential interfering elements (in particular K, Fe, Al) (Figure 4.1). After the calcium elution procedure, all the samples were dried a first time at 90 °C and then conditioned in nitric form by addition of 2 mL of 7N HNO<sub>3</sub> before a second drying at 90 °C on a hot plate.

After a dissolution in 1-3 µL of 1N HNO<sub>3</sub>, each sample was deposited on a tantalum-single filament (99.995 % purity) previously degassed and oxidized under primary vacuum. The calcium isotope measurements were performed with a ThermoScientific™ Triton™ TIMS (thermo-ionization mass spectrometer) at the LHyGeS (Strasbourg, France) in dynamic multi-collection mode following the methods described by Schmitt et al. (2009, 2013). The measured values were expressed as δ<sup>44/40</sup>Ca in per-mil relative to the NIST SRM915a standard (Hippler et al., 2003; Eisenhauer et al., 2004) :

$$\delta^{44/40}\text{Ca}(\text{‰}) = \left( \frac{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{Sample}}}{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (4.1)$$

The average external reproducibility of δ<sup>44/40</sup>Ca measurements was 0.11 ‰ based on measurement of NIST SRM915a (N=20) and 0.09 ‰ based on sample replicate measurements (N=25). Then the highest value has been chose as external reproducibility (i.e. 0. 11 ‰). The accuracy of our measurement was explored through the measurements of internal Atlantic seawater standard (1.85±0.10 ‰, 2SD, N=34) during the same period exposing values consistent with those reported by Hippler et al. (2003) and Heuser et al. (2016 and refs therein).

### 4.2.3. Results

#### 4.2.3.a. Minerals characteristics

The results of the CEC and specific surface area obtained with the BET N<sub>2</sub> method measured in this work are presented in the Table 4.3. These values are in the same order of the previously published data for the KGa-2 and the Swy-2 (see section 2.1). For the Tuftane muscovite, both BET specific surface area and CEC are strongly related to the considered cations used for the homoionic conditioning, to the grain size fraction used and then to the proportion of basal and edge surfaces (Osman and Suter, 2000; Sivamohan and Vachot, 1990).

The percentage of the CEC represented by Na ions have also been calculated (see Table 4.3) and values are, in every cases, higher than 90 % indicating that the Na-homoionic conditioning was effective.

**Table 4.3 :** *Cation exchange capacity, and BET specific surface area of our prepared phyllosilicates minerals*

Phyllosilicate minerals	CEC m <sup>é</sup> q.100g <sup>-1</sup>	CEC represented by Na (%)	BET (N <sub>2</sub> ) Specific surface area (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
KGa-2	3.74	94.5	20.14
Swy-2	74.6	90.1	28.60
Tuftane muscovite (50-200 µm)	0.42	92.7	0.07
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	46.7	94.2	62.23

**Table 4.4 :** *Amount of Ca adsorbed during the different experiments and isotopic signatures of the supernatant after adsorption of Ca using 100 mg of the different minerals. The amount of adsorbed Ca is given as µmol and represents the difference between the amount of Ca present in 40 mL of the initial solution and the amount of Ca remaining in the supernatant after the adsorption experiments using 100 mg of each mineral ( $nCa_{Ads} = nCa_{IS} - nCa_{MAA}$ ). For the isotopic measurements, errors are given as 2SE. If the 2SE on a single measurement is lower than the external reproducibility (0.11 ‰), the latter is given as the errors (\*). Five more minutes have been added at each time step mentioned in section 2.3 corresponding to duration of the centrifugation. IS=Initial Solution; Ads=adsorbed; MAA=measured after adsorption.*

Sample	pH	[Ca] <sub>is</sub> ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Time (min)	Adsorbed Ca ( $\mu\text{mol}$ )	Adsorbed Ca (%)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 1 (‰ SRM915a)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ 2 (‰ SRM915a)	$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{mean}}$ (‰ SRM915a)	2SE
KGa-2	4	12.47	5	0.136	26	0.84	0.79	0.82	0.08
KGa-2	4	12.47	10	0.419	80	0.79		0.79	0.11*
KGa-2	4	12.47	15	0.440	84	0.71		0.71	0.11*
KGa-2	4	12.47	20	0.432	83				
KGa-2	4	12.47	35	0.413	79	0.86		0.86	0.11*
KGa-2	4	12.47	65	0.327	63	0.85		0.85	0.11*
KGa-2	4	12.47	125	0.264	51	0.77		0.77	0.18
KGa-2	4	12.47	425	0.216	42	0.71		0.71	0.11
KGa-2	4	12.47	1445	0.174	34	0.82		0.82	0.11
KGa-2	4	12.47	2885	0.153	39	0.75		0.75	0.13
KGa-2	7	29.94	5	0.541	45				
KGa-2	7	29.94	10	0.950	79	0.79		0.79	0.15
KGa-2	7	29.94	15	0.975	81				
KGa-2	7	29.94	20	0.963	80				
KGa-2	7	29.94	35	0.959	80	0.84		0.84	0.11*
KGa-2	7	29.94	65	0.967	81	0.81		0.81	0.22
KGa-2	7	29.94	125	0.966	81				
KGa-2	7	29.94	425	0.957	80	0.85		0.85	0.12
KGa-2	7	29.94	1445	0.996	83	0.80		0.80	0.11
KGa-2	7	29.94	2885	0.960	80				
Swy-2	4	823.4	5	21.56	65	0.89		0.89	0.11
Swy-2	4	823.4	10	24.98	76	0.83	0.95	0.89	0.12
Swy-2	4	823.4	15	27.95	85	0.95		0.95	0.11*
Swy-2	4	823.4	20	27.28	83	1.08	1.06	1.07	0.08
Swy-2	4	823.4	35	29.01	88	0.90	0.85	0.88	0.08
Swy-2	4	823.4	65	29.69	90	0.79		0.79	0.13
Swy-2	4	823.4	125	29.45	89	0.85		0.85	0.13
Swy-2	4	823.4	425	30.52	93	0.83		0.83	0.11
Swy-2	4	823.4	1445	29.84	91	0.95		0.95	0.11*
Swy-2	4	823.4	2885	30.54	93	0.93		0.93	0.11
Swy-2	7	823.4	5	22.18	67	0.75	0.85	0.80	0.10
Swy-2	7	823.4	10	29.29	89	0.94	0.95	0.95	0.08
Swy-2	7	823.4	15	28.87	88				
Swy-2	7	823.4	20	28.76	87	1.01	1.03	1.02	0.08
Swy-2	7	823.4	35	30.00	91	1.05	0.99	1.02	0.08
Swy-2	7	823.4	65	29.91	91	0.87	0.89	0.88	0.08
Swy-2	7	823.4	125	29.54	90	0.92	0.80	0.86	0.12
Swy-2	7	823.4	425	29.64	90	0.90		0.90	0.12
Swy-2	7	823.4	1445	28.66	87	0.90		0.90	0.11*
Swy-2	7	823.4	2885	29.60	90	0.87		0.87	0.13
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	5	0.185	74	0.82		0.82	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	10	0.191	77	0.86		0.86	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	15	0.211	85				
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	20	0.211	85	0.82		0.82	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	35	0.210	84				
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	65	0.211	85				
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	125	0.211	85	0.86		0.86	0.11
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	425	0.207	83	0.74		0.74	0.11*

Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	1445	0.205	82	0.78	0.78	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	2885	0.205	82	0.72	0.72	0.13
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	5	1.406	19			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	10	4.738	65	1.06	1.06	0.11
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	15	5.109	70			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	20	4.903	67			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	35	5.734	79	1.00	1.00	0.15
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	65	5.778	79			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	125	5.790	79	1.01	1.01	0.12
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	425	5.764	79			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	1445	5.832	80	1.03	1.03	0.11
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	2885	5.879	81			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	5	3.296	45			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	10	5.532	76	0.99	0.99	0.14
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	15	5.961	82			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	20	6.165	85			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	35	6.500	89	1.00	1.00	0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	65	6.370	87			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	125	6.422	88	1.01	1.01	0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	425	6.549	90			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	1445	6.540	90	1.02	1.02	0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	2885	6.524	89			

---

Inter-cationic competition

---

KGa-2 Test (1)	7	29.94	125	0.494	40	0.74	0.74	0.11*
KGa-2 Test (2)	7	29.94	125	0.609	53	0.87	0.87	0.12
KGa-2 Test (3)	7	29.94	125	0.765	70	0.81	0.81	0.11*
Swy-2 Test (1)	7	823.4	125	14.49	45	0.73	0.73	0.13
Swy-2 Test (2)	7	823.4	125	19.35	59	0.82	0.82	0.11*
Swy-2 Test (3)	7	823.4	125	24.44	74	0.87	0.87	0.11

---

NaCl ionic strength

---

KGa-2 Test (1)	7	29.94	125	/	/	0.78	0.78	0.11*
KGa-2 Test (2)	7	29.94	125	0.386	32	0.82	0.82	0.11*
KGa-2 Test (3)	7	29.94	125	0.889	74	0.80	0.80	0.14
Swy-2 Test (1)	7	823.4	125	9.223	28	0.74	0.74	0.12
Swy-2 Test (2)	7	823.4	125	12.12	37	0.81	0.81	0.12
Swy-2 Test (3)	7	823.4	125	24.49	74	0.88	0.88	0.13

4.2.3.b. *Calculation of the contributions due to residual liquid and hexaamine-cobalt solution used for the desorption experiments*

Ca adsorption was constrained by the Ca elemental and isotopic analysis of the filtered supernatant obtained at the end of the adsorption procedure; all the adsorption results are presented in Table 4.4. The initial solution volume ( $V_{IS}$ ), the measured calcium concentration of the initial solution ( $[Ca]_{IS}$ ) and the molar mass of Ca ( $M_{Ca}=40.078 \text{ g.mol}^{-1}$ ) was used to quantify the exact amount of initial calcium ( $n_{Ca_{IS}}$ ) used in the system following the Eq. (4.2):

$$n_{Ca_{IS}} = \frac{(V_{IS} \times [Ca]_{IS})}{M_{Ca}} \quad (4.2)$$

By subtracting the calculated amount of calcium remaining in the supernatant after adsorption ( $n_{Ca_{MAA}}$ ) from the initial amount of calcium ( $n_{Ca_{IS}}$ ), we can calculate then the amount of calcium adsorbed onto the mineral ( $n_{Ca_{Ads}}$ ) following the Eq. (4.3):

$$n_{Ca_{Ads}} = n_{Ca_{IS}} - n_{Ca_{MAA}} \quad (4.3)$$

The filtration process is never 100 % efficient and the minerals are never entirely dried after a filtration indicating that a certain volume of the initial solution that has reacted with the solid remains in the pores of the mineral (residual liquid). This cannot be experimentally avoided as a drying would cause salt precipitation and washing could create a new uncontrolled cation exchange. For the desorption, a chloride hexaamine-cobalt solution is added to the residue of adsorption. As stated before, this residue includes the solid mineral and a residual liquid fraction. The amount of the calcium present in the residual fluid, as the amount of the calcium naturally present in the initial chloride hexaamine-cobalt solution, may modify the elemental and isotopic signatures of the supernatant recovered after the desorption experiments. In order to overcome this problem, the slurry masses ( $m_s$ ) were weighed for each “mineral+residual liquid” mixture and by subtraction of the initial phyllosilicate masses ( $m_{IP}$ ), it was possible to calculate both (1) the residual liquid masses ( $m_{RL}$ ) and (2) the residual liquid volume ( $V_{RL}$ ) by using the volumetric mass density of the initial solution ( $\rho_{IS}$ ) according to Eq. (4.4) and Eq. (4.5) respectively:

$$m_{RL} = m_S - m_{IP} \quad (4.4)$$

$$V_{RL} = \frac{m_{RL}}{\rho_{IS}} \quad (4.5)$$

Then, the amount of Ca desorbed from the mineral ( $n_{CaDes}$ ) was calculated following Eq. (4.6) and Eq. (4.7) reported below, in which  $V_{HC}$  is the volume of the chloride hexaamine-cobalt solution used for desorption,  $[Ca]_{HC}$  is the Ca concentration measured in the chloride hexaamine-cobalt solution used before experiments (i.e., there is trace amount of Ca in this solution),  $[Ca]_{MAA}$  is the Ca concentration measured in the supernatant after the adsorption step and  $[Ca]_{MAD}$  is the Ca concentration measured in the supernatant measured after the desorption step :

$$n_{CaDes} = \frac{[(V_{CH} \times [Ca_{MAD}]) - [(V_{RL} \times [Ca_{MAA}]) + (V_{CH} \times [Ca_{HC}])]]}{M_{Ca}} \quad (4.6)$$

$$n_{CaDes} = n_{CaMAD} - (n_{CaRL} + n_{CaHC}) \quad (4.7)$$

Finally, by using (1) the proportion of Ca coming from the residual liquid present in the clay slurry after the centrifugation step used to characterise adsorption (i.e.  $p$ ) and that of Ca coming from the hexaamine-cobalt solution (i.e.  $q$ ) calculated both according to the elementary Ca measured in the supernatant after desorption, (2) the isotopic signature of the pure chloride hexaamine-cobalt solution used, before experiments, ( $\delta^{44/40}Ca_{HC}=0.69\pm 0.02 \text{ ‰}$ , 2SD, N=3) and (3) the Ca isotopic signatures measured in supernatants recovered after both adsorption and desorption steps (i.e.  $\delta^{44/40}Ca_{MAA}$  and  $\delta^{44/40}Ca_{MAD}$ , respectively), it was possible to apply a correction onto the Ca isotopic signature measured on the supernatant after desorption to extract the real isotopic value of the Ca desorbed (i.e.,  $\delta^{44/40}Ca_{Des}$ ) from the mineral according to Eq. (4.8):

$$\delta^{44/40}Ca_{Des} = \frac{[\delta^{44/40}Ca_{MAD}] - [\delta^{44/40}Ca_{MAA} \times p] - [\delta^{44/40}Ca_{HC} \times q]}{[1 - (p + q)]} \quad (4.8)$$

The proportion of Ca coming from the liquid remaining in the clay slurry after the adsorption step and that coming from the hexaamine-cobalt solution are reported

in Table 4.5. The table reports also isotopic signatures characterising Ca desorption (i.e.,  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{Des}}$ ) corrected or not from these contributions. As showed, applied corrections were not significant on both elementary and isotopic results which were measured, and then will no longer be considered in this article.

The results reported in Table 4.5 have not been corrected by the contribution of the possible dissolution of the mineral during adsorption/desorption experiments. For both KGa-2 and Tuftane muscovite, this assumption was justified since no Ca was measured in the solution issued from their acidic digestion (see above). As far as Swy-2 is concerned, acidic digestion experiment led to 1.75  $\mu\text{mol}$  of Ca per 0.1 g, an amount corresponding to only 0.6 % of the mineral mass. As pH of the adsorption/desorption experiments were performed at pH=4 and 7, we assumed that dissolution was negligible, and then we did not take into account the possible release of Ca in solution due to dissolution in the calculations of amounts of adsorbed/desorbed Ca and associated isotopic signatures.

*Table 4.5 : Amount of desorbed Ca and corresponding isotopic signature of desorbed Ca uncorrected and corrected from the different Ca contributions (i.e. residual liquid remaining in the slurry after adsorption experiments and Ca naturally present in the chloride hexamine-cobalt solution used during desorption experiments). The amount of desorbed Ca is given as  $\mu\text{mol}$  in the 40 mL supernatant after 24 h of contact between the mixture (100 mg of mineral+residual liquid) and chloride hexamine-cobalt solution. The contribution of the Ca in the HC solution and the residual liquid are given as a percentage of the total amount of Ca measured after the desorption experiments. For the isotopic measurements, errors are given as 2SE. If the 2SE on a single measurement is lower than the external reproducibility (0.11 ‰), the latter is given as the errors (\*). Five more minutes have been added at each time step mentioned in section 2.3 corresponding to duration of the centrifugation.*

*HC= hexamine-cobalt; MAD=measured after desorption; p=proportion of Ca coming from the initial HC solution; q=proportion of Ca coming from the residual liquid located in the clay slurry after the centrifugation performed at the end of the adsorption step.*

Sample	pH	[Ca] ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Time (min)	Desorbed Ca (MAD) ( $\mu\text{mol}$ )	[HC] ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Ca in HC solution (q) (%)	Ca in residual liquid (p) (%)	Corrected desorbed Ca ( $\mu\text{mol}$ )	Desorbed Ca (%)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ ( $\text{‰}$ ) SRM915a)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ ( $\text{‰}$ ) SRM915a)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ mean ( $\text{‰}$ ) SRM915a)	$\delta^{44/40}\text{Ca}$ corrected ( $\text{‰}$ ) SRM915a)	2SD
KGa-2	4	12.47	5	0.150	$10^{-4}$	6.3	5.9	0.135	99					
KGa-2	4	12.47	10	0.442	$10^{-4}$	2.0	1.6	0.428	102	0.72			0.72	0.11*
KGa-2	4	12.47	15	0.462	$10^{-4}$	1.9	1.6	0.448	102					
KGa-2	4	12.47	20	0.437	$10^{-4}$	2.0	1.5	0.423	98					
KGa-2	4	12.47	35	0.426	$10^{-4}$	2.1	1.6	0.413	100	0.83			0.83	0.11*
KGa-2	4	12.47	65	0.346	$10^{-4}$	2.6	2.2	0.332	101					
KGa-2	4	12.47	125	0.280	$10^{-4}$	3.2	2.5	0.266	101	0.75			0.75	0.11*
KGa-2	4	12.47	425	0.234	$10^{-4}$	3.9	3.2	0.220	102					
KGa-2	4	12.47	1445	0.186	$10^{-4}$	5.0	4.1	0.172	99	0.80			0.81	0.11*
KGa-2	4	12.47	2885	0.165	$10^{-4}$	5.6	4.8	0.151	99					
KGa-2	7	29.94	5	0.563	$10^{-4}$	3.2	2.1	0.534	99	0.72			0.72	0.11*
KGa-2	7	29.94	10	0.976	$10^{-4}$	1.8	1.0	0.949	100	0.75			0.75	0.11*
KGa-2	7	29.94	15	1.025	$10^{-4}$	1.8	0.8	1.001	103	0.79			0.79	0.11*
KGa-2	7	29.94	20	1.017	$10^{-4}$	1.8	0.7	0.994	103	0.78	0.80	0.79	0.79	0.08
KGa-2	7	29.94	35	1.013	$10^{-4}$	1.8	0.8	0.988	103	0.80			0.80	0.11*
KGa-2	7	29.94	65	1.011	$10^{-4}$	1.8	0.7	0.987	102	0.76			0.76	0.11*
KGa-2	7	29.94	125	0.993	$10^{-4}$	1.8	0.8	0.967	100	0.79			0.79	0.11*
KGa-2	7	29.94	425	1.006	$10^{-4}$	1.8	0.8	0.981	103	0.80			0.80	0.11
KGa-2	7	29.94	1445	0.977	$10^{-4}$	1.7	0.8	0.977	98	0.79			0.79	0.11*
KGa-2	7	29.94	2885	0.980	$10^{-4}$	1.8	0.9	0.954	99	0.78	0.88	0.83	0.83	0.11
Swy-2	4	823.4	5	23.83	$10^{-2}$	3.7	4.0	21.98	102					
Swy-2	4	823.4	10	27.60	$10^{-2}$	3.2	4.3	25.53	102					
Swy-2	4	823.4	15	30.47	$10^{-2}$	2.9	3.3	28.59	102					
Swy-2	4	823.4	20	29.46	$10^{-2}$	3.0	3.6	27.52	101	0.82			0.82	0.11*
Swy-2	4	823.4	35	31.29	$10^{-2}$	2.8	2.4	29.64	102	0.85			0.86	0.11*
Swy-2	4	823.4	65	31.75	$10^{-2}$	2.8	2.5	30.06	101					
Swy-2	4	823.4	125	31.50	$10^{-2}$	2.8	3.3	29.58	101	0.90			0.91	0.11*
Swy-2	4	823.4	425	32.63	$10^{-2}$	2.7	3.8	30.52	100					
Swy-2	4	823.4	1445	31.97	$10^{-2}$	2.8	3.0	30.13	101					
Swy-2	4	823.4	2885	32.88	$10^{-2}$	2.7	4.3	30.58	100	0.82			0.82	0.11*
Swy-2	7	823.4	5	24.41	$10^{-2}$	3.6	3.6	22.65	102					
Swy-2	7	823.4	10	32.39	$10^{-2}$	2.7	3.7	30.29	103					
Swy-2	7	823.4	15	30.51	$10^{-2}$	2.9	2.4	28.91	100					
Swy-2	7	823.4	20	31.05	$10^{-2}$	2.9	2.2	29.48	103	0.91			0.92	0.11*
Swy-2	7	823.4	35	32.70	$10^{-2}$	2.7	2.8	30.91	103	0.87			0.87	0.11*
Swy-2	7	823.4	65	32.14	$10^{-2}$	2.8	3.9	30.00	100					
Swy-2	7	823.4	125	31.66	$10^{-2}$	2.8	2.7	29.91	101	0.85			0.85	0.11
Swy-2	7	823.4	425	31.33	$10^{-2}$	2.8	3.0	29.50	100					
Swy-2	7	823.4	1445	31.21	$10^{-2}$	2.8	2.6	29.50	103					
Swy-2	7	823.4	2885	31.46	$10^{-2}$	2.8	3.3	29.53	100	0.75			0.75	0.12
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	5	0.196	$10^{-4}$	2.2	1.1	0.190	102	0.73			0.73	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	10	0.203	$10^{-4}$	2.1	0.9	0.197	103	0.85			0.86	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	15	0.214	$10^{-4}$	2.0	0.9	0.208	99					
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	20	0.217	$10^{-4}$	2.0	1.0	0.210	100					
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	35	0.212	$10^{-4}$	2.0	1.2	0.206	98	0.75			0.76	0.11*
Tuftane muscovite (50-200 $\mu\text{m}$ )	7	6.786	65	0.218	$10^{-4}$	2.0	1.0	0.212	100					

Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	125	0.218	10 <sup>-4</sup>	2.0	0.9	0.212	100			
Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	425	0.213	10 <sup>-4</sup>	2.0	0.9	0.207	100			
Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	1445	0.209	10 <sup>-4</sup>	2.0	0.9	0.202	99	0.89		0.11*
Tuftane muscovite (50-200 µm)	7	6.786	2885	0.216	10 <sup>-4</sup>	2.0	1.1	0.209	102	0.84		0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	5	1.621	10 <sup>-3</sup>	7.6	3.3	1.444	103			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	10	5.010	10 <sup>-3</sup>	2.5	0.7	4.853	102	0.73		0.12
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	15	5.322	10 <sup>-3</sup>	2.3	1.6	5.116	100			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	20	5.168	10 <sup>-3</sup>	2.4	0.8	5.001	102			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	35	5.896	10 <sup>-3</sup>	2.1	1.1	5.706	100	0.76		0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	65	5.871	10 <sup>-3</sup>	2.1	0.8	5.703	99			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	125	5.845	10 <sup>-3</sup>	2.1	1.1	5.657	98	0.82		0.12
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	425	5.951	10 <sup>-3</sup>	2.1	1.0	5.771	100			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	1445	5.962	10 <sup>-3</sup>	2.1	0.6	5.802	99	0.80		0.11
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	4	182.1	2885	60.36	10 <sup>-3</sup>	2.0	0.8	5.863	100			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	5	3.856	10 <sup>-3</sup>	3.2	1.2	3.688	112			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	10	5.845	10 <sup>-3</sup>	2.1	1.0	5.665	102	0.72		0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	15	6.288	10 <sup>-3</sup>	2.0	1.1	6.095	102			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	20	6.394	10 <sup>-3</sup>	1.9	1.0	6.206	101			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	35	6.655	10 <sup>-3</sup>	1.8	0.6	6.495	100	0.85		0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	65	6.523	10 <sup>-3</sup>	1.9	0.7	6.353	100			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	125	6.656	10 <sup>-3</sup>	1.8	0.6	6.495	101	0.74		0.11
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	425	6.823	10 <sup>-3</sup>	1.8	0.7	6.654	102			
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	1445	6.746	10 <sup>-3</sup>	1.8	0.6	6.584	101	0.78		0.11*
Tuftane muscovite (0.1-1 µm)	7	182.1	2885	6.781	10 <sup>-3</sup>	1.8	0.6	6.615	101			

---

Inter-cationic competition

---

KGa-2 Test (1)	7	29.94	125	0.533	10 <sup>-4</sup>	3.2	0.9	0.511	104	0.80		0.80	0.11*
KGa-2 Test (2)	7	29.94	125	0.652	10 <sup>-4</sup>	2.6	0.8	0.629	103	0.73		0.73	0.14
KGa-2 Test (3)	7	29.94	125	0.793	10 <sup>-4</sup>	2.2	0.5	0.772	101	0.72		0.72	0.11*
Swy-2 Test (1)	7	823.4	125	15.71	10 <sup>-2</sup>	2.8	6.4	14.26	98	0.86		0.87	0.11
Swy-2 Test (2)	7	823.4	125	20.01	10 <sup>-2</sup>	2.2	3.9	18.79	97	0.81		0.81	0.18
Swy-2 Test (3)	7	823.4	125	25.68	10 <sup>-2</sup>	1.7	2.8	24.53	100	0.91		0.91	0.11*

---

NaCl ionic strength

---

KGa-2 Test (1)	7	29.94	125	0.020	10 <sup>-4</sup>	84	14	0.000	/	0.79		0.79	0.11*
KGa-2 Test (2)	7	29.94	125	0.410	10 <sup>-4</sup>	4.2	0.9	0.390	101	0.88		0.88	0.12
KGa-2 Test (3)	7	29.94	125	0.928	10 <sup>-4</sup>	1.8	0.4	0.908	102	0.76		0.76	0.14
Swy-2 Test (1)	7	823.4	125	10.55	10 <sup>-2</sup>	4.2	7.1	9.359	102	0.82		0.82	0.11*
Swy-2 Test (2)	7	823.4	125	13.80	10 <sup>-2</sup>	3.2	8.7	12.15	100	0.83		0.84	0.14
Swy-2 Test (3)	7	823.4	125	26.55	10 <sup>-2</sup>	1.7	4.2	25.00	102	0.78		0.79	0.11*

#### 4.2.3.c. Calcium adsorption and desorption kinetics

The kinetics of the adsorption of Ca onto the three phyllosilicate minerals are presented in Figure 4.2 for pH= 4 and 7. In this figure, the amount of Ca remaining (in  $\mu\text{mol}$ ) in 40 mL recovered at the end of the adsorption procedure using 100 mg of the initial mineral is plotted as a function of time from 5 min to 2885 min (48 h). The amount of adsorbed Ca corresponds then to the difference between the amount of Ca present in the initial solution (values at 0 min) and the amount of Ca measured at each of the ten experimental times, and is the complement of the values reported in Figure 4.2. It appears that the amount of adsorbed Ca is not constant over time and is a function of the considered mineral.

Similar trends were observed for Ca adsorption onto KGa-2 at pH=7, the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7, the Swy-2 and the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) at both, pH=4 and pH=7. Indeed, a rapid increase of the amount of adsorbed Ca onto the mineral was observed in the first time of the experiment, reaching a maximum of adsorption after 15 min for both KGa-2 and Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7, after 35 min for the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) and after 65 min for the Swy-2 at both pH=4 and 7. These maximum values represent 0.975  $\mu\text{mol}$  (consumption of 81.3 % of the initial Ca) and 0.211  $\mu\text{mol}$  (consumption of 84.7 % of the initial Ca) for the KGa-2 and the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7 respectively. Concerning the Swy-2, the maximum values represent 29.69  $\mu\text{mol}$  at pH=4 (consumption of 90.15 % of the initial Ca), 29.91  $\mu\text{mol}$  at pH=7 (consumption of 90.80 % of the initial Ca), while for the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) 5.374  $\mu\text{mol}$  of Ca was adsorbed at pH=4 (consumption of 79.20 % of the initial Ca) and 6.500  $\mu\text{mol}$  at pH=7 (consumption of 79.20 % of the initial Ca). In all these cases, the maximum of adsorption was followed by the establishment of a chemical stationary state with amount of adsorbed Ca which no longer evolve up to 48 h. It should be noted that the time required to reach the chemical stationary state is mineral-dependent.

Two different trends have been noticed for the KGa-2 and the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=4. Indeed, for KGa-2 a decrease of adsorbed Ca was observed after 15 min until 48 h of contact time (maximum of Ca adsorption in this case) between the initial solution and the KGa-2 with values passing from 0.440  $\mu\text{mol}$  (consumption of 84.85 % of the initial Ca) to 0.153  $\mu\text{mol}$  (consumption of 29.40 % of the initial Ca). In the case of the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ), no Ca adsorption was observed.

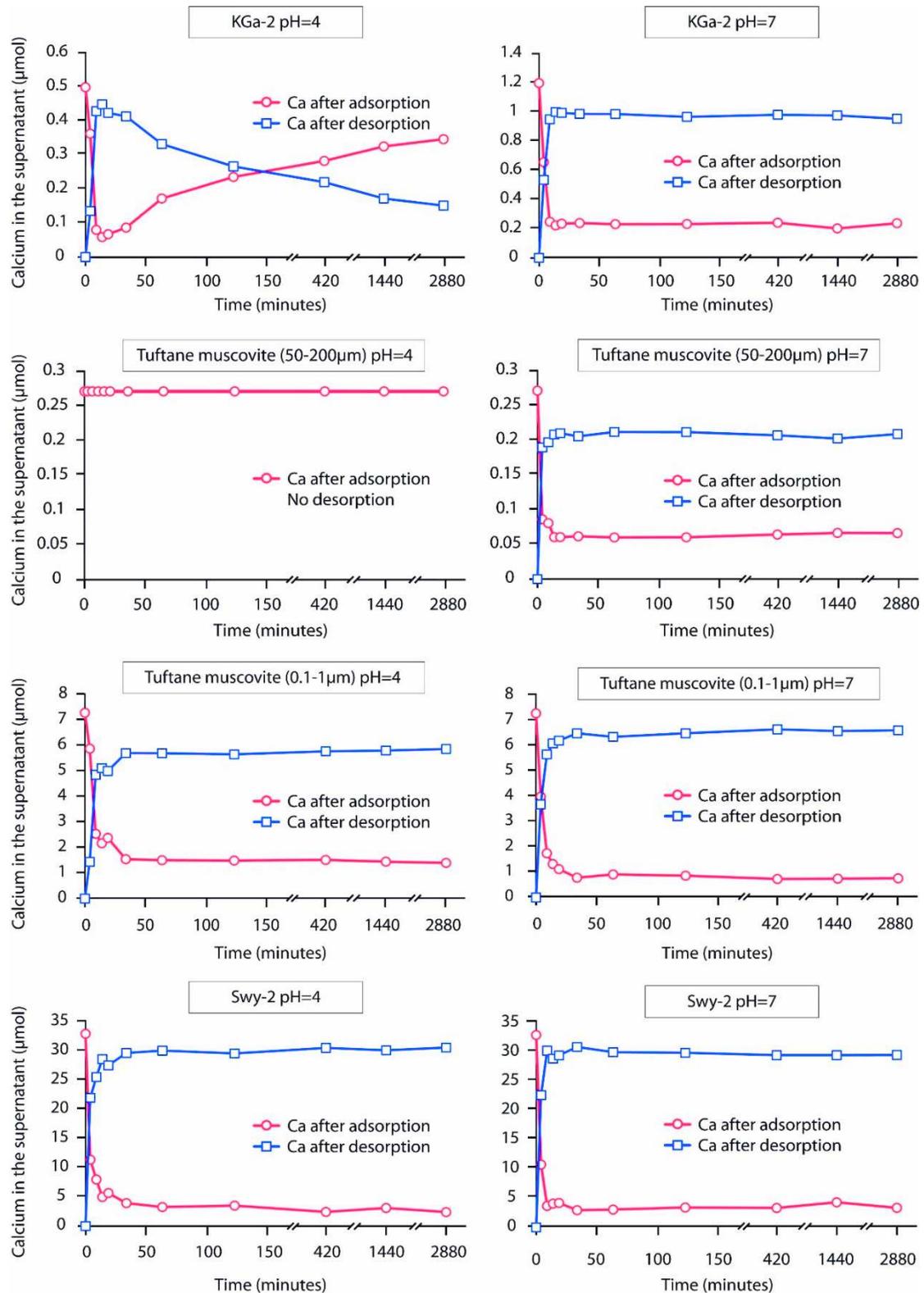


Figure 4.2 : Amount of Ca measured in  $\mu\text{mol}$  in the 40 mL supernatant recovered after the adsorption experiments and in the 20 mL supernatant recovered after the desorption. Experiments used 100 mg of each mineral and were carried out at pH=4 and at 7 as a function of time (up to 48 h).

The kinetics of the Ca desorption obtained for each mineral calculating by taking into account of contributions of both residual fluid remaining in the clay slurry after adsorption and of hexamine-cobalt solution used for desorption (section 3.1), are presented in Figure 4.2. It appears that the amount of Ca measured in the supernatant recovered after the desorption experiments were coherent with the calcium masses adsorbed on each mineral (Table 4.5). In all cases, the amount of desorbed Ca were comprised between 97 % and 103±5-10 % of the amount of the Ca adsorbed, indicating that almost all of the adsorbed Ca was desorbed, suggesting a reversible process.

#### 4.2.3.d. Calcium isotopic fractionation during adsorption and desorption

The  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values measured in the supernatants recovered to characterize adsorption evolve over time and as a function of both, studied mineral and pHs (see Figure 4.3). Similar trends were observed for the KGa-2 at pH=4 (0.79 ‰ in mean) and pH=7 (0.81 ‰ in mean) and for the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7 (0.8 ‰ in mean). Indeed, for these three systems,  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values similar to that characterising the initial solution ( $0.785\pm 0.03$  ‰; 2SE, N=16) were recorded. Note that no isotopic measurements were performed on the experiments carried out with the 50-200  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite at pH=4 due to the lack of Ca adsorption in these conditions (see Figure 4.2). In contrast, during the Ca adsorption onto the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) at pH=4 and 7, a Ca isotopic fractionation of 0.22-0.28 ‰ was observed, starting from 10 min of reaction with isotopic signatures increasing from 0.78 ‰ to 1.00 ‰ and from 0.78 ‰ to 1.06 ‰ at pH=7 and pH=4, respectively. This value of  $\sim +1$  ‰ was found up to 24 h indicating an isotopic stationary state with a preferential uptake of the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) during the Ca adsorption and thus a higher  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  value measured in the supernatant recovered at the end of the adsorption procedure compared to the initial solution.

A different trend, from the two previously described, is observed for the Swy-2 at both pHs. Indeed, an increase of the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  in the supernatant recovered at the end of the adsorption procedure was measured from 0 min to 20 min with maximum  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values of 1.02 ‰ and 1.07‰ indicating an isotopic fractionation of +0.24-0.29 ‰ (for pH=7 and pH=4 respectively), and then a preferential uptake of the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) during the adsorption. After 65 min up to 48 h, the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  signature of the

supernatant decreased to attain a mean value of  $0.88 \pm 0.05$  ‰ and  $0.88 \pm 0.02$  ‰ (2SE, N=5) at pH=4 and at pH=7 respectively. These values remain higher than that of the isotopic signature of the initial solution, indicating the formation of an isotopic plateau after 65min of contact time between the mineral and the solution containing Ca.

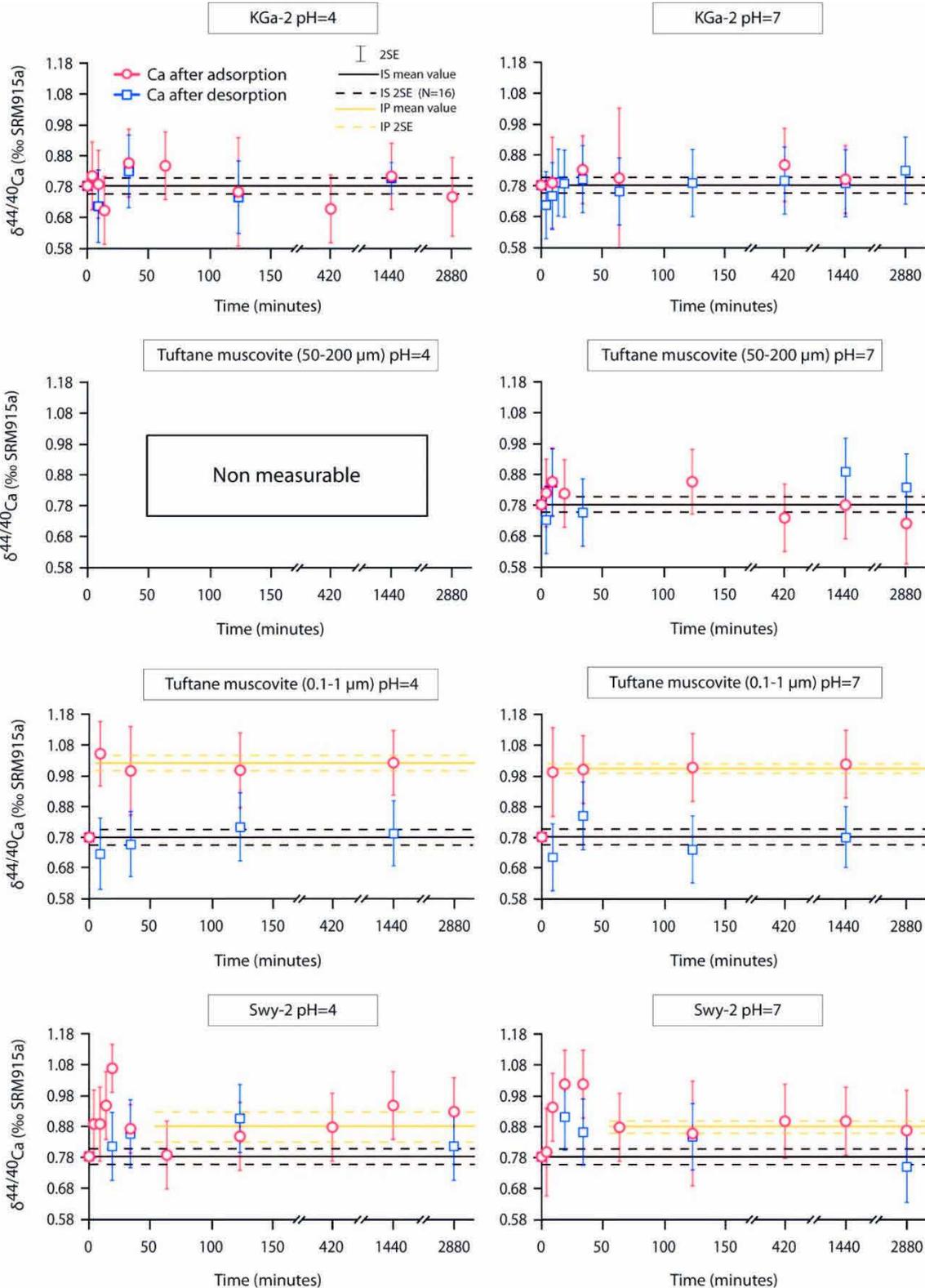


Figure 4.3 : Ca isotopic signatures measured in the 40 mL of supernatant recovered after the adsorption experiments (red circles) and in the 20 mL supernatant recovered after the desorption (blue square). Experiments used 100 mg for each mineral. No isotopic values were measured for experiments performed with the Tuftane muscovite at pH=4 due to the absence of elementary Ca adsorption. IS=initial solution, IP=isotopic plateau.

The  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{DES}}$  measured after the desorption experiments (Figure 4.3) were quite similar, within analytical uncertainties to the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  of the initial solution (Ca solution used for the adsorption experiments) for all the studied mineral. Indeed, for KGa-2 at pH=4 and 7, the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7 and the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) at pH=4 and 7, the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values recorded were in mean 0.78 ‰. Concerning the Swy-2, the desorbed Ca isotopic signatures were slightly higher than values characterising the initial solution value (0.86 ‰ and 0.91 ‰ at 30 min and 120 min respectively at pH=4; 0.91 ‰, 0.86 ‰ and 0.85 ‰ at 15 min, 30 min and 120 min respectively at pH=7). Nevertheless, at both pHs, the isotopic signatures measured at 48 h were similar to that of the initial solution.

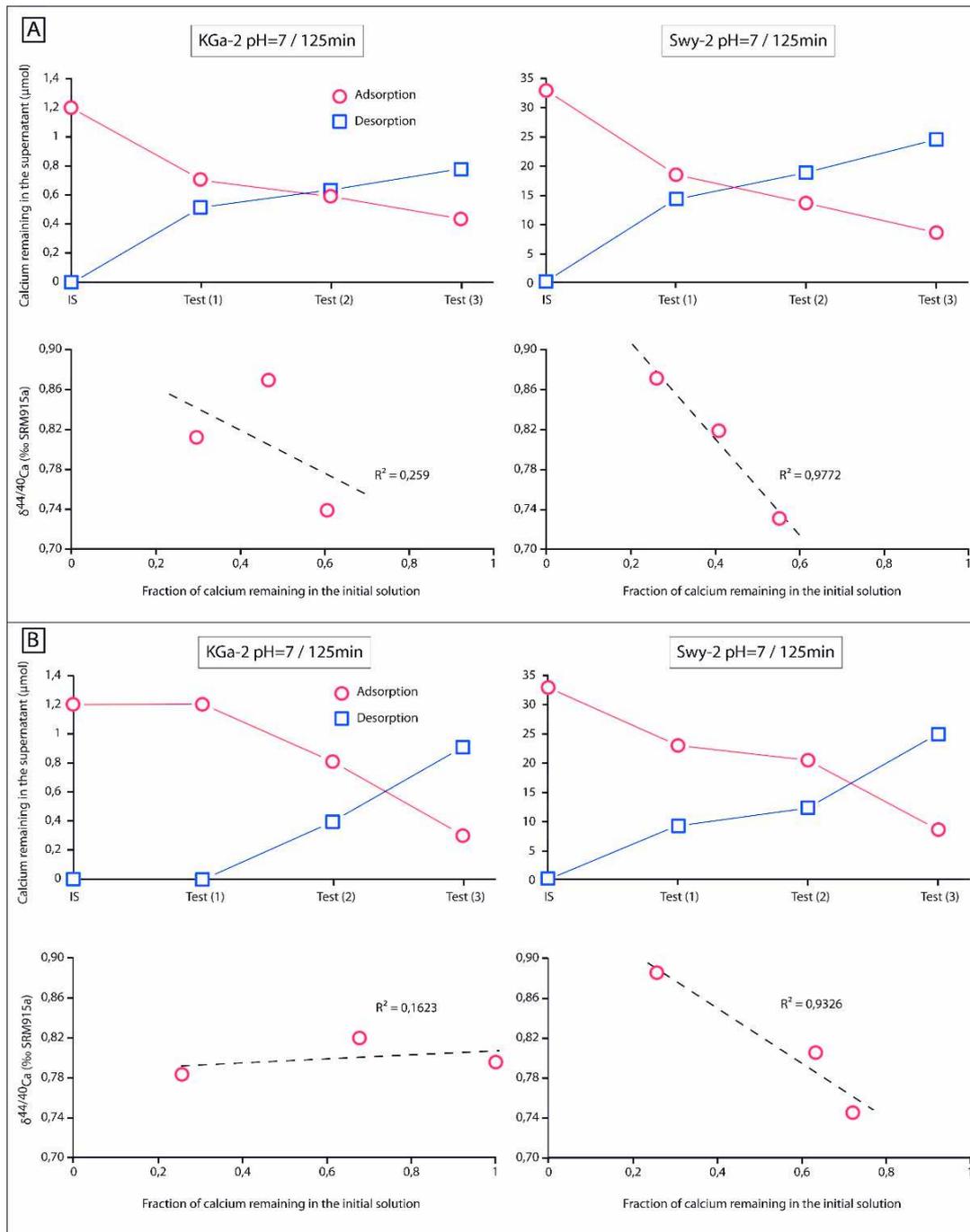
*4.2.3.e. Calcium adsorption/desorption and isotopic fractionation onto KGa-2 and Swy-2 by considering cationic competition for adsorption and ionic strength effect*

The results of the cationic competition and ionic strength experiments performed with KGa-2 and Swy-2 (i.e. kaolinite and montmorillonite) are presented in Figure 4.4. The amounts of adsorbed Ca are inversely correlated with the amounts of other cations present in the multi-cationic solution used for the adsorption experiments procedure.

When the concentration of other cations than Ca (i.e. Sr, Mg and K) present in the initial solution is high (test (1)), Sr and Mg are the most adsorbed elements for the KGa-2 and the Swy-2 respectively (Table 4.6). This trend changes when the concentration of the three cations (Sr, Mg and K; see Table 4.6) decreases (tests (2) and (3)). In all cases, Ca, Sr and Mg are the three cations which are the most adsorbed onto the KGa-2 and onto the Swy-2 (Table 4.6). Note that  $\text{K}^+$  is in every case very weakly adsorbed, either in quantity or in proportions onto minerals. The hexamine-cobalt desorption has not the same efficiency for all the cations. Indeed, for Ca and Sr, the desorption is complete for both minerals; behaviour which is not the case for K

(between 27.12 and 50.31 %) and Mg (between 2.897 and 3.980 %). Moreover, the desorption efficiency is slightly higher when the amount of adsorbed K and Mg decrease (see Table 4.6). As far as the effect of ionic strength is concerned, the concentrations of adsorbed Ca are inversely correlated with the NaCl concentration of the initial solution of both KGa-2 and Swy-2 at both pH=4 and 7 (Figure 4.4). Note that the desorption is in all cases complete (100.2 to 102.0 %), indicating that Ca adsorption is reversible.

Isotopically, the same trends were observed in experiments devoted to test inter-cationic competition and ionic strength effects. No isotopic fractionation was recorded during the Ca adsorption onto the KGa-2 and an isotopic fractionation, appearing to be correlated to the fraction of Ca remaining in the supernatant after the adsorption experiments, was measured for experiments performed with the Swy-2 (Figures 4.4A and 4.4B). For the latter, for both competition and ionic strength effects, the lower the concentration of others cations in solution is (Sr, Mg and K for inter-cationic competition, and Na for ionic strength), the higher the isotopic fractionation is. Note that this isotopic fractionation reaches the values (0.88 ‰) measured during the Ca adsorption experiments performed with the Swy-2 without inter-cationic competition or ionic strength (see section 3.4). For the isotopic fractionation measured during the desorption, in all cases the recorded values are similar to those measured for the initial solution confirming reversible isotopic fractionation (Table 4.5).



**Figure 4.4 :** Amount of Ca remaining in the supernatant recovered after adsorption and desorption experiments and isotopic signatures of the supernatant recovered after the adsorption experiments as a function of the fraction of Ca remaining in the supernatant after adsorption experiments. Experiments were performed by using 100 mg of KGa-2 or Swy-2. Data are obtained by considering different concentrations of Mg, Sr and K to test cationic competition fixed by Mg, Sr and K concentrations (A) and ionic strength (B) fixed by NaCl. Note that for both effect, Test (1) considers the highest concentration of competing cations while Test (3) considers the lowest ones (see text for details). IS=initial solution.

**Table 4.6 : Adsorbed and desorbed quantities of each element (Ca, K, Sr and Mg) onto 100 mg of KGa-2 and Swy-2 minerals at pH=7 and after 120 min of reaction.**

Sample	[Ca] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[K] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[Sr] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	[Mg] ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Adsorbed Ca ( $\mu\text{mol}$ )	Adsorbed Ca (%)	Adsorbed K ( $\mu\text{mol}$ )	Adsorbed K (%)	Adsorbed Sr ( $\mu\text{mol}$ )	Adsorbed Sr (%)	Adsorbed Mg ( $\mu\text{mol}$ )	Adsorbed Mg (%)
KGa-2 Test (1)	29.94	35.17	30.57	27.07	0.493	39	0.305	22	0.702	57	0.441	41
KGa-2 Test (2)	29.94	17.53	14.93	13.19	0.608	53	0.155	22	0.353	59	0.278	53
KGa-2 Test (3)	29.94	8.640	7.251	6.492	0.765	70	0.073	22	0.211	73	0.170	65
Swy-2 Test (1)	823.4	1001	638.2	1014	14.49	44	10.89	27	16.31	64	19.12	47
Swy-2 Test (2)	823.4	498.6	316.6	508.6	19.35	59	5.476	27	8.545	65	12.01	58
Swy-2 Test (3)	823.4	244.6	157.9	252.8	24.44	73	3.028	30	5.209	78	7.362	70

Sample	Desorbed Ca ( $\mu\text{mol}$ )	Desorbed Ca (%)	Desorbed K ( $\mu\text{mol}$ )	Desorbed K (%)	Desorbed Sr ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	Desorbed Sr (%)	Desorbed Mg ( $\mu\text{mol}$ )	Desorbed Mg (%)
KGa-2 Test (1)	0.511	104	0.083	27	6.960	99	0.013	2.9
KGa-2 Test (2)	0.629	103	0.053	34	3.505	99	0.009	3.5
KGa-2 Test (3)	0.772	101	0.033	45	2.152	102	0.006	3.8
Swy-2 Test (1)	14.26	98	3.104	29	158.7	97	0.554	2.9
Swy-2 Test (2)	18.79	97	2.159	39	86.69	101	0.415	3.5
Swy-2 Test (3)	24.53	100	1.523	50	51.72	99	0.293	4.0

#### 4.2.4. Discussion

##### 4.2.4.a. Parameters controlling the Ca adsorption and the associated isotopic fractionation

In this part we will discuss the influence of different physico-chemical parameters (reaction time, pH, cation competitors, grain size fraction) onto the Ca adsorption and the associated isotopic fractionation. Furthermore, we will briefly introduce a discussion about the reactivity of the three different adsorption sites which are present on the phyllosilicates, namely the edge surface, the basal surfaces and the interlayer space (Sposito et al., 1999).

##### 4.2.4.a.i. Effect of the contact time between the initial solution and the mineral

The contact time between the initial Ca solution and the various minerals plays an important role onto the amount of adsorbed Ca as well as onto the associated Ca isotopic fractionation. Indeed, the amounts of Ca adsorbed onto each mineral shows a rapid increase in the first experimental times followed by a stationary state up to 48 h (except for the KGa-2 and for the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ), both at pH=4; see section 3.3.). The time needed for the establishment of a Ca adsorption plateau seems to be related to (1) the difficulties for the cations to reach by diffusion some adsorption sites throughout time (e.g., especially the interlayer spaces; see Tertre et al., 2015) and (2) to the CEC of the considered mineral (as for heavy metals presented by Bhattacharyya and Gupta, (2008)). Indeed, the more the CEC of the mineral is high (due to accessible interlayer sites), the more the mineral will possess available sites for Ca adsorption and the longer the time to reach a chemical stationary state will be (Figure 4.5).

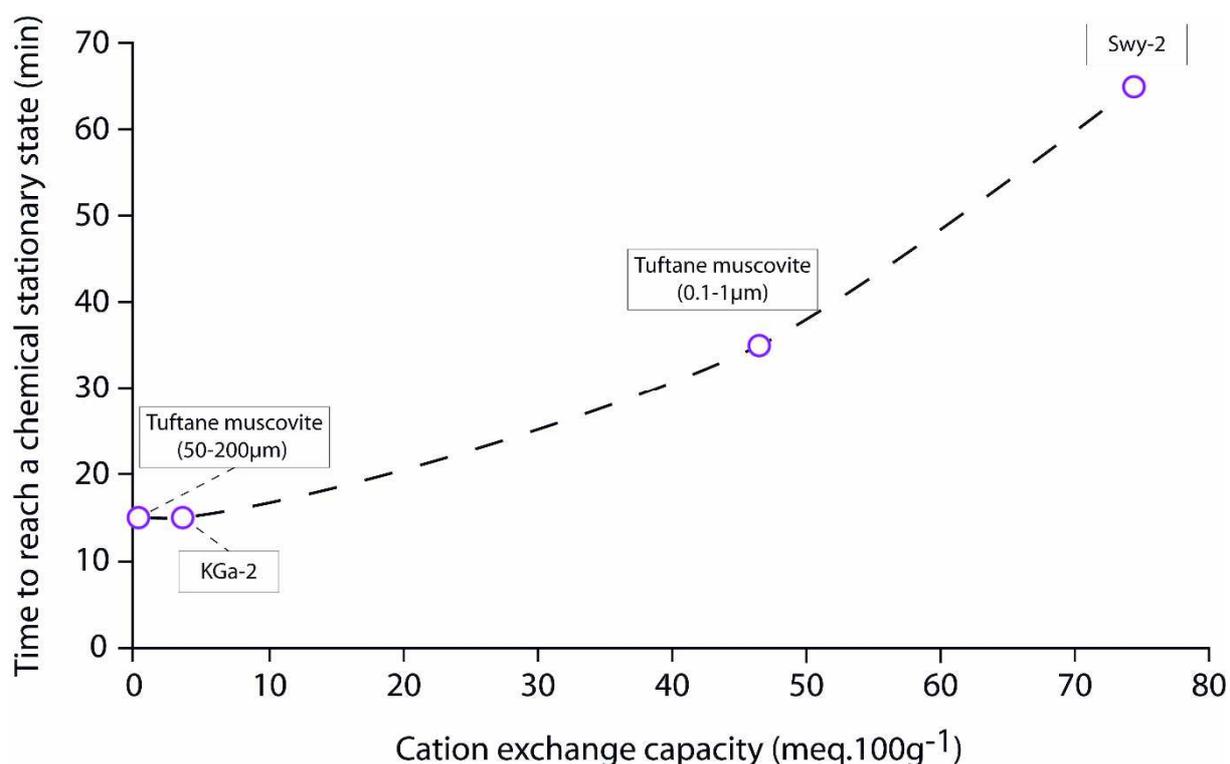


Figure 4.5 : Time to reach a chemical stationary state for the Ca adsorption reaction as a function of the cation exchange capacity (CEC) of each mineral.

Isotopically, the values measured in the supernatant after Ca adsorption also appear to be dependent on the contact time between the initial solution and the mineral, especially for the Tuftane muscovite (0.1-1 µm) and the Swy-2. Indeed, for experiments performed with Swy-2 at pH=4 and 7, high  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  values are observed in the first times of the experiment (up to 1.02 to 1.07 ‰) while values decreasing after 65 min of the experiment to a value around 0.88 ‰ (Figure 4.3). A possible explanation to interpret this behaviour could be a slight difference between the diffusion coefficients of the two major Ca isotopes ( $^{40}\text{Ca}$  and  $^{44}\text{Ca}$ ) within the interlayer space. Thus, the  $^{40}\text{Ca}$  isotope could diffuse faster than the  $^{44}\text{Ca}$ , in accord with experimentations performed earlier by Richter et al. (2006) and Bourg et al. (2010) who showed that, in chloride solution, the diffusion ratio between the  $^{44}\text{Ca}$  and the  $^{40}\text{Ca}$  is equal to 0.99957. If we assume similar trends in nitric solution, this behaviour could also suggest that the isotopic fractionation measured in the first time of the experiment performed with Swy-2 could be linked to the presence of an interlayer space open to the hydrated cations during adsorption.

At the same time, an isotopic stationary state is attained quasi instantaneously for the Tuftane muscovite (0.1-1 µm) whatever the pH of the experiment. Indeed, this

stationary state is reached in approximately 10 min, which is faster than the time needed to attain the chemical stationary state (35 min; see Figure 4.2). The amplitude of fractionation (0.28 ‰) is quite similar than that reported in the case of the Swy-2 indicating that the diffusion into the interlayer space cannot be the reason for the isotopic fractionation noticed in this case since in the case of the Tuftane muscovite, the interlayer space is not accessible to Ca. In contrast, for the KGa-2 at pH=4 and 7 as well as for the Tuftane muscovite (50-200 µm) at pH=7 and despite a maximum of 80 % of the initial Ca adsorbed after 10 min, no Ca isotopic fractionation are measured.

#### 4.2.4.a.ii. Effect of the pH

For the KGa-2, we observed that the maximum amount of Ca, which is adsorbed at pH=4 (0.440 µmol) is lower than that adsorbed at pH=7 (0.975 µmol) for the same mass of initial mineral. This tends to indicate the presence of adsorption sites whose contribution is pH-dependent such as edge sites (i.e. aluminol and silanol) which are highly represented on kaolinite (Yavuz et al., 2003; Bhattacharyya and Gupta, 2008; Gu and Evans, 2008; Liu et al., 2013). In addition, in the case of the pH=4 experiment, the rate of Ca adsorption decreases with time from 15 min to 48 h (Figure 4.2). This behaviour could be explained by a  $2\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$  cation exchange taking place after 10 min of reaction between the initial solution and the KGa-2. However, such exchange could not be measured since the amount of  $\text{H}^+$  exchanged with  $\text{Ca}^{2+}$  necessary to explain the difference of amount of adsorbed Ca (0.440 µmol and 0.153 µmol; see Table 4.4) of adsorbed Ca would only generate a diminution of 0.02 pH unit which is within the analytical error of the pH-meter used ( $\pm 0.2$  pH unit).

For the 50-200 µm size fraction of Tuftane muscovite, no Ca adsorption is measured during the experiments at pH=4 probably due to the strong protonation of the edge surface, while adsorption measured at pH=7 could be explained by adsorption onto silanol sites which can be partially deprotonated at this pH (Tertre et al., 2006). With this interpretation, contribution of adsorption onto basal surfaces will be non-significant at both pHs investigated, which is in agreement with the very low specific surface area measured for this grain size fraction ( $0.07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Concerning the Tuftane muscovite (0.1-1 µm) the quantity of adsorbed calcium at pH=4 (~5.7 µmol) is slightly lower than the one measured at pH=7 (~6.5 µmol), indicating that the majority of the Ca adsorption occurs on pH-independent adsorption sites and for a small part onto pH-dependent sites. This latter was

highlighted for adsorption of other cations onto muscovite (i.e.  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ; Park et al., 2008; Yang et al., 2010). This behaviour is also similar to the trend we observed with the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless, it appears that the proportion of the adsorbed Ca onto the edge surface is different between the two size fractions of the muscovite (i.e. 100 % for 50-200  $\mu\text{m}$  (difference between 0.211 and 0  $\mu\text{mol}$ ) and 12.3 % for 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fractions (difference between 6.5 and 5.7  $\mu\text{mol}$ )). In fact, the difference between the amount of Ca adsorbed at pH=4 and at pH=7, for both Tuftane muscovite size fractions, is only explainable by the protonation state of the edges surfaces of the mineral. A potential explanation of this reactivity difference will be detailed in section 4.1.4.

In the case of the Swy-2, the amounts of Ca adsorbed are similar at both pHs. Moreover, it appears that at the pHs at which our experiments were carried out, the Swy-2 edge surfaces were saturated with respect to  $\text{H}^+$  (Tertre et al., 2011a). This information tends to indicate that the  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$  cationic exchange could occur on the basal surfaces and in the interlayer spaces of the Swy-2 whose adsorption is independent of the pH, at least in the 4-7 pH range.

Finally, by contrast, it appears that the isotopic fractionations associated with the Ca adsorption phenomenon are pH-independent. Indeed, for all the considered minerals, no difference was observed in terms of calcium isotopic fractionation as a function of pH indicating that the adsorption onto the edge surface is not the main driver of the isotopic signature of the adsorbed calcium.

#### 4.2.4.a.iii. Effect of the cationic competition and ionic strength

The results obtained from experiments carried out to measure the effects of both cation competition (Sr, Mg and K) and ionic strength (fixed by NaCl) showed that the Ca adsorption and its associated isotopic fractionation were strongly dependent on the concentrations of other cations (Sr, Mg, K and Na), presented in the reactive initial solution. Indeed, the greater the concentration of cations is ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  for the cationic competition and  $\text{Na}^+$  for the ionic strength), the less effective the Ca adsorption is (Figure 4.4). Nevertheless, all the cations do not seem to have the same “competitor’s effectiveness” onto the Ca adsorption. As Ca, Mg and Sr are also highly adsorbed onto the KGa-2 and the Swy-2 (Table 4.6), in agreement with the higher

affinity of divalent cations as compared to monovalent cations as mentioned in literature for clayey surfaces (McBride, 1994).

The cationic concentration of the initial solution (i.e. ionic strength) seems to play an important role on the Ca isotopic fractionation recorded during the adsorption. Even though no isotopic fractionation is observed for the KGa-2, it is recorded for the Swy-2 that the higher the concentration of other cations in proportion to the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration of the initial solution are, the less visible the isotopic fractionation is (Figure 4.4). This effect can be explained by the low amount of Ca which is adsorbed when competition is effective, making the solution non-limiting in Ca. In other words, the amount of adsorbed Ca is too small to cause significant isotopic fractionation on the residual Ca remaining in the solution after adsorption. Thus, for Swy-2, the Ca isotopic fractionation is inversely correlated with the cationic concentration of the initial solution (ionic strength fixed by  $\text{Na}^+$  or presence of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{K}^+$ ) (Figure 4.4).

Finally, the results showed that amount of adsorbed Ca is totally recovered during the desorption experiments indicating that the presence of other cations in the initial solution (Sr, Mg, K, Na) is not a critical factor which plays a role in the reversibility of the Ca adsorption. Moreover, the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  signatures measured in the supernatant after the desorption experiments are similar to those measured for the initial solution, which is consistent with the expected values (see section 4.3).

#### 4.2.4.a.iv. Effect of the grain size fraction

The impact of the particle size on the Ca adsorption and its possible effect on the isotopic fractionation was studied by using two size fractions of Tuftane muscovite (i.e., 50-200  $\mu\text{m}$  and 0.1-1  $\mu\text{m}$ ) prepared from decametric crystals (see method section). The difference recorded for the amount of adsorbed Ca at pH=4 and 7 for both grain size fractions, tend to indicate that the proportion of pH-dependent adsorption sites (in comparison to the total available sites, i.e. edge surface + basal surface) is correlated to the grain size fraction of the Tuftane muscovite. Moreover, the grinding process causes a reduction in size without necessarily preserving the proportions between the various sites contributing to the adsorption as showed in literature (MacKenzie and Milne, 1953; Papirer et al., 1986; Sivamohan and Vachot, 1990). Indeed, during the grinding, the muscovite particles present, in the first order, two main types of size reductions: (1) fractures which are perpendicular to the (001) faces allowing the formation of new edge surfaces and thus increase their proportions,

and (2) delamination along the (001) faces allowing the increase in proportion of basal surfaces (as mentioned by Perez-Maqueda et al., 2003). These two combined effects explain an increase in the absolute number of sites available for adsorption when particle size decreases and are therefore compatible with the significant increase of both CEC and specific surface area between the two size fractions (CEC= 0.4 meq.100g<sup>-1</sup> and 45 meq.100g<sup>-1</sup> for the 50-200 μm and 0.1-1 μm size fraction respectively; BET <0.1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and 62.23 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> for the 50-200 μm and 0.1-1 μm size fractions respectively).

However, it appears that the delamination creates a much more significant increase of the basal surface area compared to the edge surface area created by the breaks of the tetrahedrons and octahedrons of the crystalline layer/particles (Sivamohan and Vachot, 1990 and Figure 4.6). The reactive surface of the Tuftane muscovite (0.1-1 μm) is therefore represented mainly by the basal surfaces and probably less by the edge surface explaining the small, but significant, difference in the amount of adsorbed Ca recorded at pH=4 and at 7 (see Table 4.4). In contrast, for the Tuftane muscovite (50-200 μm), the difference in the amount of adsorbed Ca, between experiments at pH=4 and 7, is very high. These results indicate that the reactive surface of the 50-200 μm grain size fraction is pH-dependent and then almost totally represented by the edge surface sites.

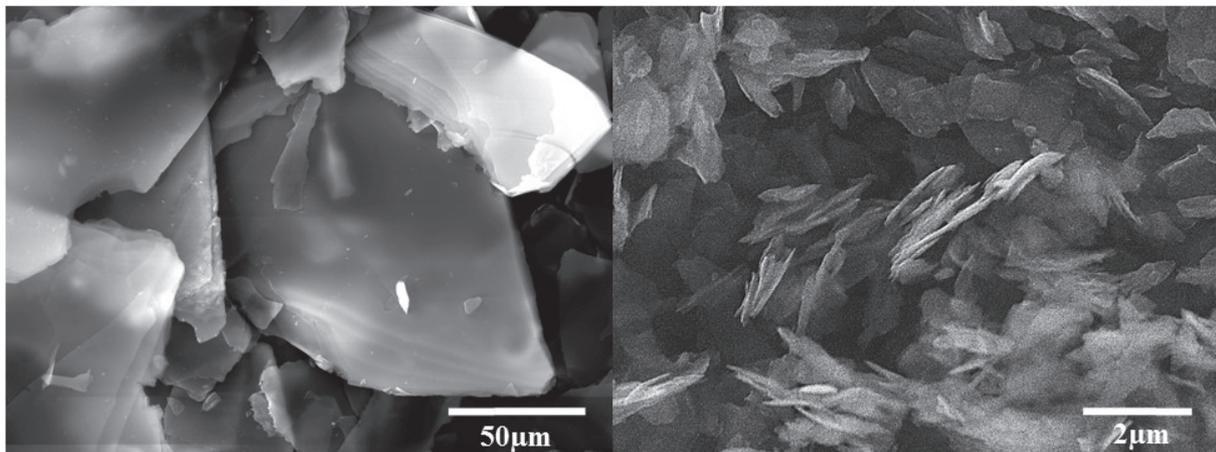


Figure 4.6 : SEM images of the Tuftane muscovite (50-200 μm) (on the left), and of the Tuftane muscovite (0.1-1 μm) (on the right). Notice that the delamination is predominant for the lowest size fraction.

#### 4.2.4.b. *Processes influencing the Ca isotopic fractionation during adsorption*

Three adsorption sites are present on the phyllosilicates, namely the edge surface, the basal surfaces and the interlayer space (Sposito et al., 1999). In the case of the KGa-2 and the Tuftane muscovite, the Ca adsorption only takes place onto the basal and edge surface. Indeed, the interlayer space of the KGa-2 is not accessible to aqueous cation and is closed by hydrogen bonds which remain stable in water (Mitchell and Soga, 2005), while the interlayer space of the Tuftane muscovite is filled by strongly fixed  $K^+$  which cannot be mobilized by another cation under our experimental conditions. No Ca isotopic fractionation was recorded for the KGa-2 and the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) where edge surfaces are highly represented in both cases, whereas for the low size fraction of Tuftane muscovite (i.e. 0.1-1  $\mu\text{m}$ ), where basal surfaces are probably more represented than edge surfaces (see section 4.1.4), a Ca isotopic fractionation was recorded. Moreover, the Swy-2 edge surface sites, are saturated with  $H^+$  at both pHs used in our experiments (Tertre et al., 2011a) and an isotopic fractionation was also recorded during the Ca adsorption experiments performed with this mineral. These results tend to indicate that the adsorption on the edge surfaces has no connection with the isotopic fractionation recorded during the Ca adsorption in our experiments.

Adsorption onto the basal surfaces is controlled by the layer charge of the considered mineral. The KGa-2 has no layer charge indicating that no charge compensation is required (Ferris and Jepson, 1975). The Swy-2 and the Tuftane muscovite have a layer charge of 0.6/cell and 2/cell respectively (Guggenheim et al., 2006) indicating that a large part of the Ca is adsorbed onto the basal surfaces (and in interlayer space in the case of Swy-2) to compensate this positive charge deficit. Nevertheless, this effect is practically non-existent for the Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) due to the very low specific surface area of this size fraction, leading then to a very small amount of reactive adsorption sites (Table 4.2). We notice that an isotopic fractionation is systematically measured during Ca adsorption when the size fraction is lower than 1  $\mu\text{m}$  and when the mineral has a layer charge. This isotopic fractionation is not strongly pH dependent when detected, suggesting that the main adsorption sites involved in this fractionation are probably basal sites. At pH=4 and 7, isotopic fractionation is also recorded during Ca adsorption onto Swy-2, which has interlayers

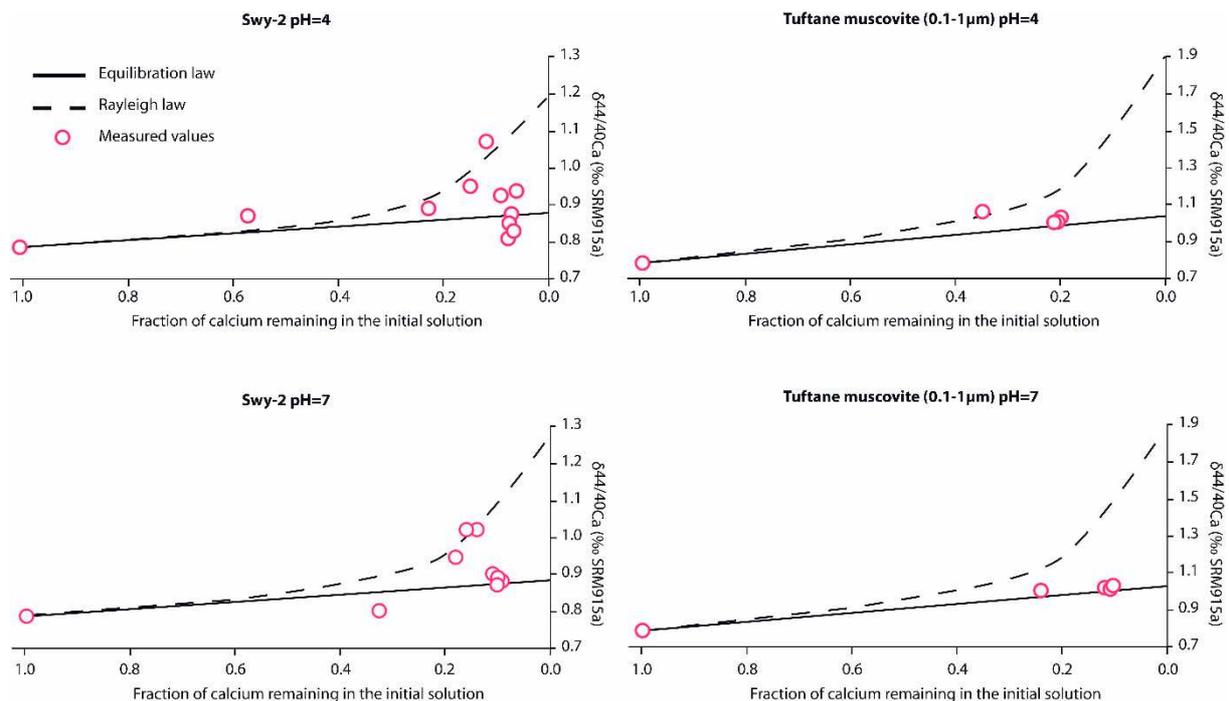
accessible to Ca. Then, adsorption in interlayer spaces can also induce an isotopic fractionation during Ca adsorption, especially during the first times of the experiments (see Figure 4.3).

#### *4.2.4.c. Mechanisms of Ca isotopic fractionation during adsorption*

In light of the previous discussion, it appears that the isotopic fractionation measured during the Ca adsorption onto the three studied phyllosilicates should be controlled by the permanent layer charge of the mineral and its specific surface area, as well as by the presence of an interlayer space open to the Ca adsorption. Note that two different types of isotopic fractionation are represented in our experiments, namely a kinetic isotopic fractionation and an isotopic fractionation at the thermodynamic equilibrium, as showed in Figure 4.7. Isotopic fractionation during adsorption can occur during the different steps of the reaction and can be controlled by: (1) the rate of exchanged cations between the solid and aqueous phases which is dependent on the relative difference of the diffusion coefficients of the cations involved in the reaction, (2) the types of bonds formed by the cations at the solid surface, and (3) the type of adsorption site involved in the reaction.

In the case of the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) ( $\alpha_{\text{solide/solution}} = 0.99975$ ), the experiments with limiting initial solution showed that the cationic exchange, between the Ca of the initial solution and the Na fixed on the adsorption sites, can be explained by an equilibrium fractionation law (see Figure 4.7). To our knowledge, no study was interested in the isotopic fractionation that can occur during cations adsorption or desorption onto muscovite. Nevertheless, few studies have shown an isotopic fractionation trend similar to the one we observed for different elements (Li, Cu) adsorbed onto different clay minerals (e.g. Millot and Girard, 2007, Li et al., 2015). These results indicate that, in all cases, the light isotope is preferentially adsorbed onto the mineral to the detriment of the heavy isotope. In the literature, these phenomena of isotopic fractionation remain poorly understood and were potentially explained for metallic cation by the differential adsorption of aqueous chemical species involving the studied element (e.g. Li et al., 2015 and references therein). This option appears highly unlikely in our study since speciation of aqueous Ca is the same for experiments performed with different minerals. Indeed, the main aqueous species of Ca are  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CaNO}_3^+$  as calculated by using the VisualMinteq<sup>TM</sup> version 3.1 software associated to the “thermo.vbd” thermodynamic data base (Gustafsson, 2013), and the

concentration of the  $\text{Ca}^{2+}$  species is at least one thousand times higher than that of the  $\text{CaNO}_3^+$  species. Then, these calculations indicate that the Ca is probably totally adsorbed under its  $\text{Ca}^{2+}$  form, and that an isotopic fractionation due to an aqueous speciation effect as proposed by some authors (Li et al., 2015 and references therein) to interpret their data is probably not a potential driver for the isotopic fractionations measured in our study. Indeed, with several minerals, isotopic fractionation is effective (Swy-2 and 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite at pH=4 and 7) while with another, there is no isotopic fractionation (i.e. KGa-2 at pH=4 and 7 and Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ) at pH=7). Furthermore, because adsorption of Ca onto the 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite is practically pH independent in the 4-7 pH range investigated, with edge site partially deprotonated in this pH range (Tertre et al., 2006), we can assume with a good confidence that Ca adsorption, and its associated fractionation (preferential uptake of the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) over the heavy isotope ( $^{44}\text{Ca}$ ) during adsorption), occurred mainly onto the basal surface of the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ). However, the exact explanation for such fractionation remains unknown.



**Figure 4.7 :** Kinetic Rayleigh and thermodynamic equilibrium fractionation law for the supernatant after the Ca adsorption onto the Swy-2 and the Tuftane muscovite at both pH=4 and pH=7.

In the case of the Swy-2 ( $\alpha_{\text{solids/solution}} = 0.99990$ ), the experiments show a different and more complex pattern than that observed in the case of the Tuftane muscovite. It appears that within the first 35 minutes of the reaction, corresponding to a Ca consumption of 43 to 88 % of the Ca present in the initial solution, the recorded isotopic fractionation follows a kinetic Rayleigh fractionation law (Figure 4.7). Once the chemical steady state is reached (after 65 min), corresponding to a 90-92 % consumption of the Ca present in the initial solution, the isotopic fractionation approximates an equilibrium fractionation law. This indicates a change in isotopic fractionation regime from a kinetic isotopic fractionation to a thermodynamic equilibrium fractionation when time increases (see Figure 4.7). By taking into account what was previously explained for results concerning the 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of the Tuftane muscovite, the thermodynamic equilibrium isotopic fractionation found for the Swy-2 could also be explained by the high selectivity of the sites located onto the basal surface for the Ca light isotopes. Moreover, the intensity of this equilibrium isotopic fractionation (+0.10 %) is lower than that observed for the 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite (+0.25 %) indicating a lower isotopic selectivity for  $^{40}\text{Ca}$  in the case of the Swy-2. Note that the permanent layer charge of the Swy-2 (0.6/cell) is lower than that of the muscovite (2/cell). This can in turn induces a lower Ca adsorption onto the basal surfaces of Swy-2 as compared to those of 0.1-1  $\mu\text{m}$  particles of Tuftane muscovite, and then could explain the lower Ca isotopic fractionation measured during the adsorption experiments onto the Swy-2 as compared to those observed during experiments onto the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ).

Our results show that the thermodynamic equilibrium isotopic fractionation observed for both Swy-2 and 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite is dependent on the permanent layer charge and on the reactive surface of the mineral. For Swy-2, the kinetic isotopic fractionation observed in the first experimental kinetic times seems to be related, in the first order, to the chemical equilibrium attainment taking place at around 65 min and up to 48 h. This behaviour indicates that the phenomenon allowing the attainment of the chemical equilibrium of Ca adsorption onto the Swy-2 generates an isotopic fractionation. One of the fundamental differences between the Swy-2 and the other minerals investigated in this study is the presence of an interlayer space open for hydrated cation adsorption. Although in our experimental conditions (ionic strength and solid/solution ratio) our Swy-2 forms probably a stable suspension, and not flocs (Michot et al., 2004), the interlayer space still seems to play an important role in the cation adsorption allowing us to explain the high amount of Ca which is adsorbed as

compared to amounts adsorbed onto other minerals having approximately the same order of magnitude for the external specific surface area (which do not include the interlayer surfaces; see Table 4.3). The presence of this interlayer space will increase the distance of the diffusion path and thus an isotopic fractionation could be expected (Ockert et al., 2013). This was observed in our experiments since isotopic fractionation increases to reach a maximum of +0.25 ‰ after 15 min of reaction at pH=4 and 7. As discussed in section 4.1.1, in a chloride solution, the diffusion ratio between  $^{44}\text{Ca}$  and  $^{40}\text{Ca}$  is in the order of 0.99957 (Richter et al., 2006; Bourg et al., 2010). So if we assume similar trend in nitric conditions, this value would therefore represent at most an isotopic fractionation of the order of 0.43 ‰ or less.

#### 4.2.4.d. Processes influencing the Ca isotopic fractionation during Desorption

For the three studied phyllosilicates, the Ca desorption is total indicating that no isotopic fractionation occurs during the exchange between the Ca and the chloride hexaamine-cobalt solution. Given the isotopic signatures of the solutions measured after the Ca adsorption onto the Swy-2 and the Tuftane muscovite (0.1-1 $\mu\text{m}$ ), the expected isotopic signatures for the desorbed Ca could therefore be the complement of the value found during the adsorption. Yet, the desorbed Ca shows, within error bars, similar isotopic signatures than the initial solution. This may be explained by the proportion of the adsorbed Ca relative to the amount of the Ca present in the initial solution. Indeed, the isotopic signature of the desorbed calcium ( $\delta^{44/40}\text{Ca}_{DES}$ ) can be calculated by knowing the isotopic signature of the initial solution ( $\delta^{44/40}\text{Ca}_{SI}$ ), the isotopic signature of the solution measured after adsorption ( $\delta^{44/40}\text{Ca}_{MAA}$ ) and the proportion of the adsorbed Ca ( $p$ ) relative to the total Ca present in the initial solution following the Eq.(8):

$$\delta^{44/40}\text{Ca}_{DES} = \frac{(\delta^{44/40}\text{Ca}_{SI}) - (\delta^{44/40}\text{Ca}_{MAA} \times (1-p))}{p} \quad (8)$$

This calculation has been performed for different values of  $p$  (from 0.05 to 1), different values of  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{MAA}$  (1.02 ‰, 0.88 ‰ and 0.78 ‰ for the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ), the Swy-2 and the KGa-2/Tuftane muscovite (50-200  $\mu\text{m}$ ), respectively) corresponding to the values recorded for each mineral, and a constant value of

$\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{IS}}$  (0.78 ‰). The results (Figure 4.8) show that, if we keep the same isotopic values for the initial solution and for the solution measured after adsorption, the amount of adsorbed calcium is a critical parameter that can change the  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{DES}}$  from 0.78 ‰ to -3.78 ‰ and from 0.78 ‰ to -1.02 ‰ for the Tuftane muscovite (0.1-1  $\mu\text{m}$ ) and for the Swy-2 respectively, corresponding to 100 % and 5 % of adsorbed Ca respectively.

In the case of our experiments, the amount of adsorbed Ca is too large, in comparison to the small isotopic fractionation recorded in the supernatant after the adsorption experiments. The adsorbed calcium reservoir, in our case, is therefore considered to be non-limiting in Ca, and exhibits an isotopic signature similar to that of the initial solution (between 0.68 and 0.78 ‰ in the worst case). It thus appears that in the case where the amount of adsorbed Ca is very large compared to the initial reservoir, and when the desorption is total, no isotopic fractionation can be observed. However, when the amount of adsorbed Ca is small in comparison with the amount of Ca presented in the initial reservoir, and when an isotopic fractionation is observed in the supernatant after the adsorption, a larger Ca isotopic fractionation could be recorded during desorption experiments. Further experiments could be performed to validate this possible effect.

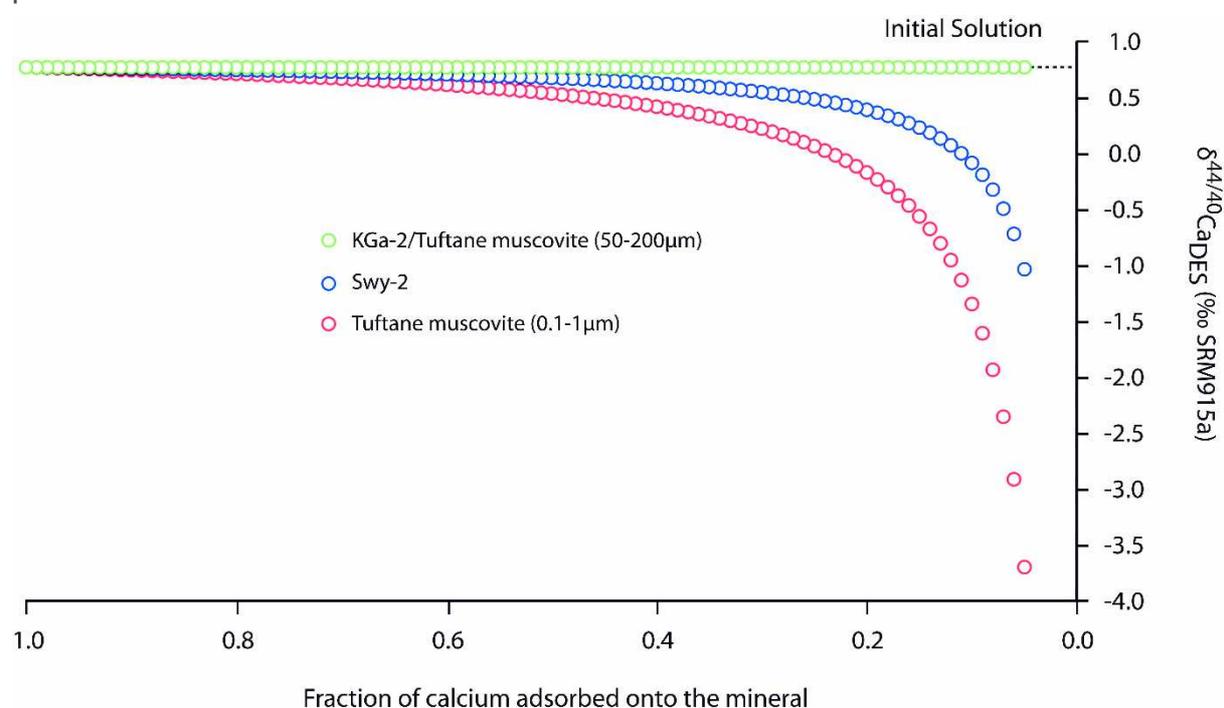


Figure 4.8 : Results of the calculation of the  $\delta^{44/40}\text{Ca}_{\text{DES}}$  as a function of the fraction of Ca adsorbed onto the mineral, following the Eq. (8).

#### *4.2.4.e. Implications for other phyllosilicates minerals commonly found within soil*

Many phyllosilicate minerals, and particularly clay minerals, are represented within natural soils. Their proportions are extremely variable and are dependent on the parameters driving the weathering and the pedogenesis: the substratum on which the soils have been formed, the climatic conditions (e.g. temperature, precipitation), the chemical composition of the soil solution and the biological activities (Wilson, 1999; Meunier, 2002). It is difficult to transpose the results of our experiments to the natural environment due to (1) the highly controlled parameters that we used and (2) the small number of quantitative data, available in the literature, on the proportions of phyllosilicate minerals within soils. Nevertheless, it is possible, by assuming that our results can be transposed to other minerals, to qualitatively determine which types of minerals will potentially generate a Ca isotopic fractionation during adsorption occurring in similar conditions to those used in our experiments. According to Guggenheim et al. (2006), phyllosilicate minerals are divided into nine large groups exposing different crystallographic characteristics (Table 4.7).

According to our results, and in our experimental conditions, the intensity of the Ca isotopic fractionation can be related to two crystallographic characteristics of the used minerals: (1) the layer charge and (2) the presence of an interlayer space open to the adsorption of hydrated cations (at least in the first time of experiments). According to that, minerals from serpentine-kaolin and talc-pyrophyllite, which have no layer charge and no interlayer space open to hydrated cations adsorption are not expected to generate an isotopic fractionation during Ca adsorption. Minerals from smectite and vermiculite groups have a structural charge and an interlayer space open to hydrated cations adsorption. Then, these minerals should create two types of isotopic fractionation as observed from our Ca adsorption onto Swy-2 experiments: (1) firstly, a kinetic isotopic fractionation following a Rayleigh law due to a potential diffusion effect within the interlayer space and, (2) secondly, an isotopic fractionation at the thermodynamic equilibrium related due to the presence of a layer charge. Concerning the three micas groups (i.e. true, interlayer-deficient and brittle; see Table 4.7), they should generate a Ca isotopic fractionation at the thermodynamic equilibrium due to the presence of a high layer charge but absence of open interlayer space. For the chlorite and “variable” groups (see Table 4.7), estimations are difficult due to the high variability of the crystallographic characteristics of these minerals. The highest

isotopic fractionation is expected for the Ca adsorption onto the “brittle mica” group due to the very high layer charge recorded for this mineral group. According to our results, his latter behavior could be enhanced in case of size reduction.

Table 4.7 : *Crystallographic characteristics of phyllosilicates commonly encountered within soils. The net layer charge is given as p.f.u. (i.e. per formula unit). Modified from Guggenheim et al. (2006).*

Layer types	Groups	Layer charge (p.f.u.)	Interlayer space
1:1	Serpentine-kaolin	~0	No accessible
	Talc-pyrophyllite	~0	No accessible
2:1	Smectite	0.2-0.6	Open to hydrated cations adsorption
	Vermiculite	0.6-0.9	
	True mica	0.85-1.0	Closed by non hydrated monovalent cations
	Interlayer-deficient mica	0.6-0.85	Closed by mono- or divalent non hydrated cations
	Brittle mica	1.8-2.0	Closed by divalent non hydrated cations
	Chlorite	variable	Hydroxide sheet
2:1	Variable	variable	Regularly interstratified

During a total Ca desorption, none of these minerals should generate an isotopic fractionation. Nevertheless, Ockert et al. (2013) suggested that a Ca isotopic fractionation can occur during incomplete desorption experiments. Besides, these authors also recorded isotopic fractionations during Ca adsorption onto clay minerals in oceanic context (and especially onto kaolinite), which were of higher intensity than those measured in the present study. The mechanisms involved to explain such a

difference remain unknown but could be related to the different experimental conditions (e.g. solid/solution ratio, presence of  $\text{NH}_4^+$ , ionic strength) and particularly to the use of an artificial seawater as starting solution. This solution was rich in  $\text{Cl}^-$ , leading to particular Ca aqueous speciation (i.e.  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  and  $[\text{CaCl}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ , where n is the coordination number) which can have an impact of the isotopic fractionation during Ca adsorption (see discussion in section 4.3). Recent studies have shown, following *ab initio* calculations, that significant isotopic fractionation could exist, during fluid-mineral interactions, between different species and even between same species with different coordination numbers (Colla et al., 2013; Moynier and Fujii, 2017). For example, a Ca isotopic fractionation of 0.17 ‰ to 2.05 ‰ could exist between  $\text{CaCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$  and  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$  depending on the coordination number of the latter (i.e. n= 6 to 8; Moynier and Fujii, 2017).

#### 4.2.5. Conclusion

In this study, we have experimentally determined, in a batch system, the isotopic fractionations that can occur during adsorption and desorption of Ca onto three phyllosilicate minerals commonly encountered within soils (a kaolinite KGa-2, a montmorillonite Swy-2 and a Tuftane muscovite with two different grain sizes fractions) differing by their layer charge, external specific surface area and by the presence of an interlayer space open to hydrated cations adsorption.

For the KGa-2 and for the 50-200  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite, no isotopic fractionation has been observed at pH= 4 and 7. In contrast, for the Swy-2 an isotopic fractionation (+0.25 ‰; i.e. preferential uptake of the light isotope  $^{40}\text{Ca}$  during the adsorption) following a kinetic Rayleigh law probably related to the Ca diffusion in the interlayer space has been observed in the first time of the experiment. After 65 min of reaction with Swy-2, a Ca isotopic fractionation following a thermodynamic equilibrium law of less amplitude (+0.10 ‰ in the supernatant after adsorption experiments) is observed. Concerning the 0.1-1 $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite, at pH=4 and 7, only a thermodynamic equilibrium isotopic fractionation (+0.25 ‰ in the supernatant after adsorption experiments) has been observed. In both cases (Swy-2 after 65 min of reaction and 0.1-1  $\mu\text{m}$  size fraction of Tuftane muscovite), the isotopic fractionation at thermodynamic equilibrium has been related to the layer charge and

specific surface area of the considered minerals. In every cases, the adsorption phenomena seem to preferentially uptake the light isotopes of Ca ( $^{40}\text{Ca}$ ) thus increasing the value of the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  of the reacting solution.

The isotopic signatures of the desorbed Ca are, in every case and within error bars, similar to that of the initial solution used. Our results suggest that the Ca isotopic fractionation during the desorption is strongly related to both Ca isotopic signature of the supernatant after the adsorption, and to the amount of Ca adsorbed on the clayey mineral in comparison to the amount of Ca presented in the initial aqueous reservoir.

Finally, the results of this study have showed that the isotopic fractionation which can occur during the Ca adsorption on clayey minerals is dependent of the crystal chemistry of the mineral, and more specifically on its layer charge and specific surface area, and on the possibility to have an interlayer accessible to cationic aqueous. This information tends to explain the difficulty to find a common mechanism, which could explain the possible Ca isotopic fractionation during the adsorption or desorption of Ca onto different phyllosilicates present in soils. It thus highlights the needs to better constrain the secondary processes occurring in soils; such as adsorption, which could generate a slight increase of the  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  signature of the soil solution and could be a contributor to the isotopic signature of the rivers reservoirs by exportation of these soil solutions.

## **Acknowledgements**

We want to thank Amélie Aubert and Gilles Morvan (LHyGeS, Strasbourg) for XRD and SEM analysis respectively, and Jean-Dominique Comparot (IC2MP, Poitiers) for BET measurements. Colin Fournet, Thierry Perrone and René Boutin (LHyGeS, Strasbourg) are also thanks for their technical assistance in the laboratory. Valentin Robin is thanks for helpful discussion. This project was financially supported by funding from the French CNRS-INSU programme “EC2CO-BIOHEFECT”.

### **4.3. Tests complémentaires sur les minéraux phyllosilicatés achetés dans le commerce**

#### **4.3.1. Introduction**

Au-delà des résultats présentés et discutés dans la partie précédente, de nombreux tests, avec modification des paramètres de départ, ont été réalisés. Cette section est divisée en trois sous-parties qui traitent de : (1) l'effet du rapport solide/solution et de (2) la modification de concentration en ions dissous dans la solution de départ sur la quantité de Ca adsorbé ainsi que sur le fractionnement isotopique associé, et (3) l'utilisation d'une solution de strontium pure comme solution de départ afin de contraindre la quantité de Sr adsorbée et désorbée lors des expérimentations. Chacune de ces expérimentations, sauf indications contraires dans les paragraphes dédiés, ont été réalisées en suivant le protocole présenté en partie 2.4.2.a.

#### **4.3.2. Modification du rapport solide/solution**

Des tests de modifications du rapport solide/solution ont été réalisés uniquement sur deux kaolinites différentes (la KGa-2 et la S053) et sur la muscovite de grande taille (50-200 $\mu\text{m}$ ). Ces expérimentations n'ont pas été réalisées sur la montmorillonite Swy-2, dû au comportement rhéologique de cette dernière en solution lorsque le rapport solide/solution est élevé (>15-20g.L<sup>-1</sup>) et la force ionique faible. En effet, la montmorillonite a tendance à former un gel sous ces conditions rendant la séparation solide-liquide extrêmement difficile que cela soit par centrifugation ou par filtration (Michot et al., 2004). Ces expériences, ayant été réalisées pour la plupart au début de ce travail de thèse, n'ont pas concerné la muscovite de faible taille (0.1-1 $\mu\text{m}$ ) qui a été extraite ultérieurement et dont les quantités obtenues ne permettaient pas de réaliser des tests supplémentaires.

Dans le cas de ces trois minéraux, aucun fractionnement isotopique n'a été observé lors de l'adsorption du Ca pour des rapports solide/solution de 2.5g.L<sup>-1</sup> (voir partie 4.2.3.d.). Le but de ces expérimentations ponctuelles a donc été d'identifier l'impact du facteur « rapport solide/solution » sur la quantité de Ca adsorbé et sur le

potentiel fractionnement isotopique se produisant au cours de l'adsorption du Ca sur ces différents minéraux. Le choix d'utiliser une seconde kaolinite provient de la volonté de tester la validité des résultats obtenus sur la KGa-2 (voir partie 4.2.3.d.), qui vont à l'encontre de la littérature existante (Ockert et al., 2013).

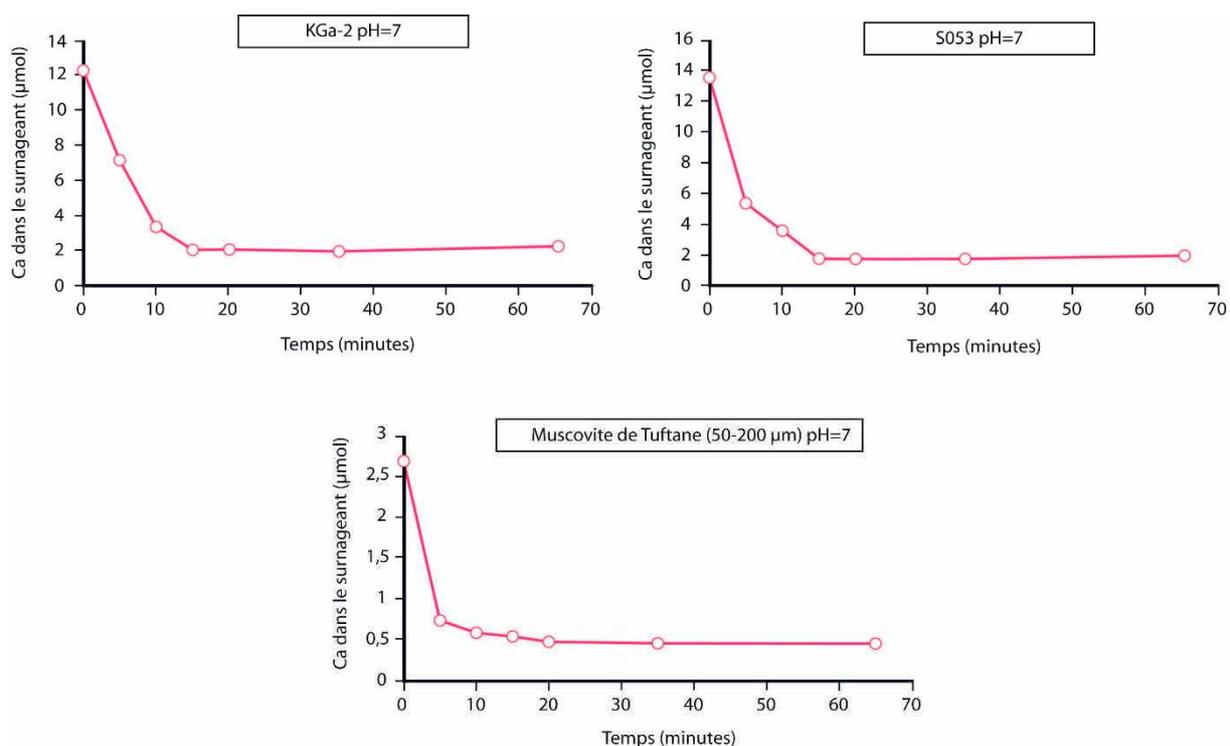
Un rapport de  $25\text{g.L}^{-1}$  a été utilisé pour ces expériences, à savoir que 1g de chaque minéral a été mis au contact de 40mL de solution initiale de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  pure. Afin de conserver des solutions limitantes, c'est-à-dire permettant de consommer plus de 75% du calcium initial et de conserver une quantité suffisante pour réaliser des mesures élémentaires et isotopiques, les concentrations de départ en calcium ont été ajustées pour les trois minéraux et sont listées dans le Tableau 4.8. Les expériences ont été uniquement réalisées sur des temps de réactions entre la solution initiale et le minéral allant de 5 à 65min (incluant le temps de centrifugation) et à  $\text{pH}=7$ . Isotopiquement, trois points ont été mesurés pour la KGa-2, à 5, 15 et 65min et seuls les points à 65 min ont été mesurés pour la S053 et la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), quand le mélange « solution initiale + minéral » est considéré comme étant à l'équilibre chimique et isotopique (voir partie 4.2.4.a.i.).

Tableau 4.8 : *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations visant à tester l'influence du rapport solide/solution sur les phénomènes d'adsorption.*

Echantillon	[Ca] solutions initiales ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	pH	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
KGa-2	299	7	25
S053	325	7	25
Muscovite de Tuftane (50-200m)	68	7	25

Elémentairement (Figure 4.9), des tendances similaires sont observées au cours de l'adsorption du Ca pour les trois minéraux considérés. En effet une augmentation rapide de la quantité de Ca adsorbée est observable dans les premiers temps d'expérimentations et un maximum est atteint pour les trois minéraux après 15-20min d'interaction entre le fluide et le minéral. Un plateau chimique est ensuite observable jusqu'à 60min. Concernant la KGa-2 et la muscovite de Tuftane de grande taille (50-200 $\mu\text{m}$ ) les tendances observées sont les mêmes que dans le cas des expérimentations à  $2,5\text{g.L}^{-1}$  (voir partie 4.2.3.c.). La S053 n'ayant pas été testée à

2,5g.L<sup>-1</sup>, aucun point de comparaison n'est possible. Cependant les tendances observées sont très similaires à celle observées pour la KGa-2, indiquant le comportement similaire de ces deux kaolinites lors de l'adsorption du Ca dans nos conditions. Il est à noter que la S053 adsorbe légèrement plus de Ca que la KGa-2 (11,7µmol contre 10,2µmol, respectivement) dans les mêmes conditions. Cet effet peut être explicable par une CEC légèrement supérieure de la S053 par rapport à la KGa-2 (voir Tableau 2.10). Les résultats montrent un comportement linéaire de la quantité de Ca adsorbée suite à l'augmentation du rapport solide/solution. En effet, cette quantité est proportionnelle au facteur d'augmentation du rapport solide/solution (multiplié par 10, dans notre cas, par rapport aux expérimentations réalisées dans la partie 4.2.3.c.). Aucune mesure élémentaire n'a été réalisée pour la désorption du Ca dans ces conditions.



**Figure 4.9 :** *Quantité de Ca en µmol mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2, la S053 et la muscovite de Tuftane (50-200µm) pour des rapports solide/solution de 25g.L<sup>-1</sup>.*

Isotopiquement (Figure 4.10), aucun fractionnement isotopique n'est observé à l'adsorption du Ca sur ces trois minéraux. Ces résultats sont en accord avec ceux mesurés pour les expériences à 2,5g.L<sup>-1</sup> de rapport solide/solution, indiquant que ce

paramètre n'a aucun effet quantifiable sur le fractionnement isotopique pouvant se produire lors de l'adsorption du Ca sur les kaolinites KGa-2 et S053 ainsi que sur la muscovite de Tuftane de grande taille (50-200 $\mu$ m). Néanmoins, ces résultats ne sont interprétables que pour les minéraux précédemment utilisés, qui ne présentaient déjà pas de fractionnements isotopiques à l'adsorption du Ca lors des expériences réalisées à 2,5g.L<sup>-1</sup> de rapport solide/solution. Ainsi, un effet potentiel du paramètre « rapport solide/solution » est envisageable, dans le cas de minéraux présentant un fractionnement isotopique à l'adsorption du Ca pour des rapports de 2,5g.L<sup>-1</sup> (voir partie 4.2.3.d.), mais n'a, cependant, pas été testé dans ce travail.

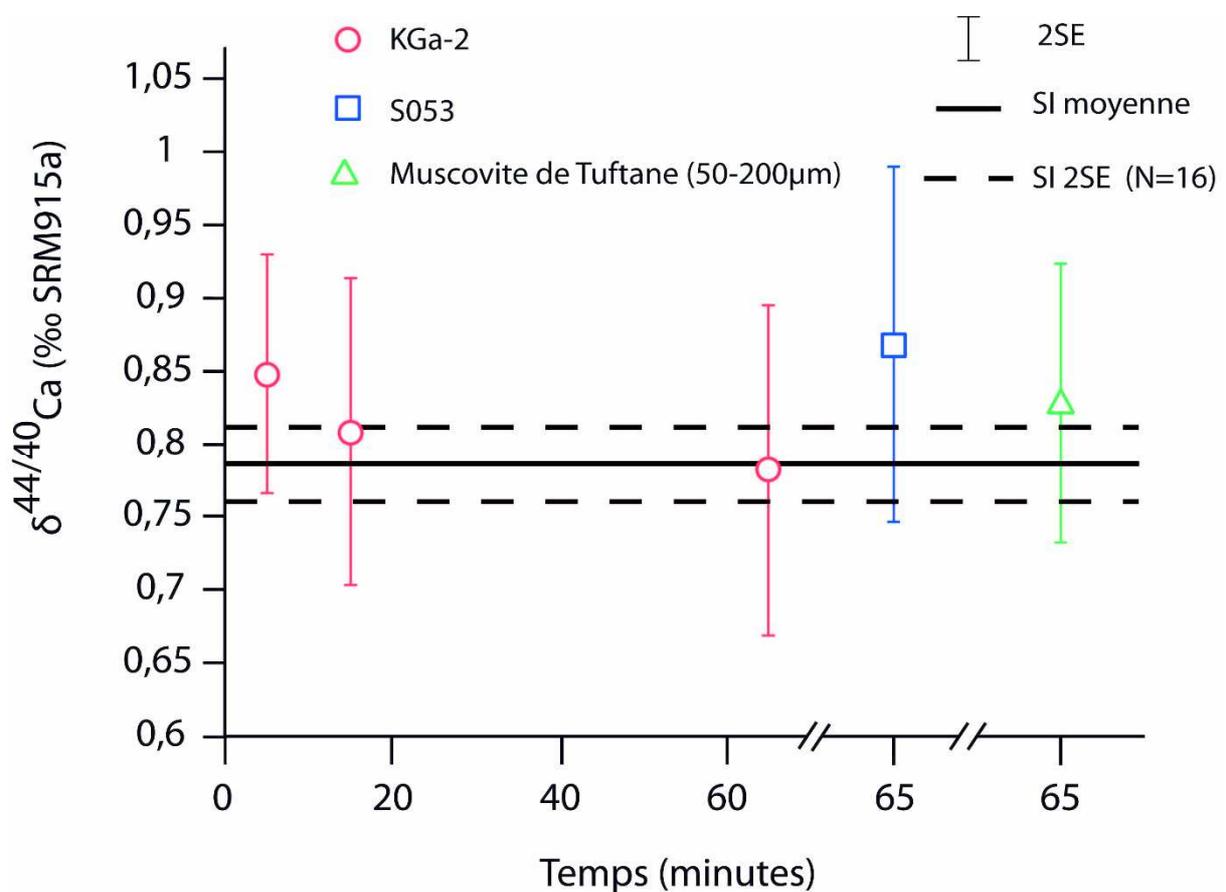


Figure 4.10 : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la KGa-2 (cercle rouge), la S053 (carré bleu) et la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu$ m) (triangle vert). Les expérimentations ont été réalisées avec un rapport solide/solution de 25g.L<sup>-1</sup>. SI= solution initiale.

Il apparaît donc que le rapport solide/solution semble avoir un effet proportionnel sur la quantité de Ca adsorbé (quantité de Ca adsorbé multipliée par dix

lorsque le rapport solide/solution est multiplié par dix) et ne génère aucun fractionnement isotopique lors de l'adsorption du Ca, dans nos conditions, sur la KGa-2, la S053 et sur la muscovite de Tuftane (50-200µm).

#### **4.3.3. Modifications des concentrations en ions dissous des solutions de départ**

La différence entre la modification du rapport solide/solution et la modification de la concentration en ion dissout de la solution initiale, repose sur la non modification des caractéristiques mécaniques du fluide et des minéraux (e.g. agrégation). Ces expérimentations ont eu pour but de tester l'influence de la concentration en ions dissous des solutions de départ sur la quantité de Ca adsorbée, et donc l'influence de la limitation de la solution sur de potentiels fractionnements isotopiques lors des phénomènes d'adsorption du Ca sur des minéraux phyllosilicatés. Cet effet a déjà été discuté dans le cas de solutions pluri-élémentaires préparées en laboratoire (partie 4.2.4.a.ii.) et il a été montré que la limitation de la solution était source d'absence ou de présence de fractionnements isotopiques dans le cas de la Swy-2. Afin de compléter ces données, deux types de solutions différentes ont été utilisées, à savoir : (1) une solution de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  pure dont les concentrations en Ca sont fortement supérieures à celles utilisées dans le cas des expérimentations utilisant des solutions limitantes, (2) une eau de mer (IAPSO) représentant une solution ionique complexe d'origine naturelle contrairement à celles préparées en laboratoire lors des expérimentations visant à contraindre l'effet d'une compétition inter-cationique (Ca, Sr, Mg, K) et d'une force ionique (NaCl) (4.2.2.c.). Les expériences ont été réalisées sur les trois minéraux précédemment discutés, à savoir la KGa-2, la S053, la muscovite de Tuftane (50-200µm) ainsi que la montmorillonite Swy-2. La fraction fine de la muscovite de Tuftane (0,1-1µm) n'a pas été utilisée pour les mêmes raisons que celles évoquées dans la partie 4.3.2.

##### *4.3.3.a. Solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pure*

Le détail des concentrations élémentaires des solutions et des paramètres utilisés est donné dans le Tableau 4.9. Des cinétiques d'adsorption ont été tracées de 5min à 48h pour la KGa-2 et la muscovite de Tuftane (50-200µm) à pH = 4 et 7 et des points ponctuels ont été mesurés à 5, 65 et 125min pour la S053 et la Swy-2.

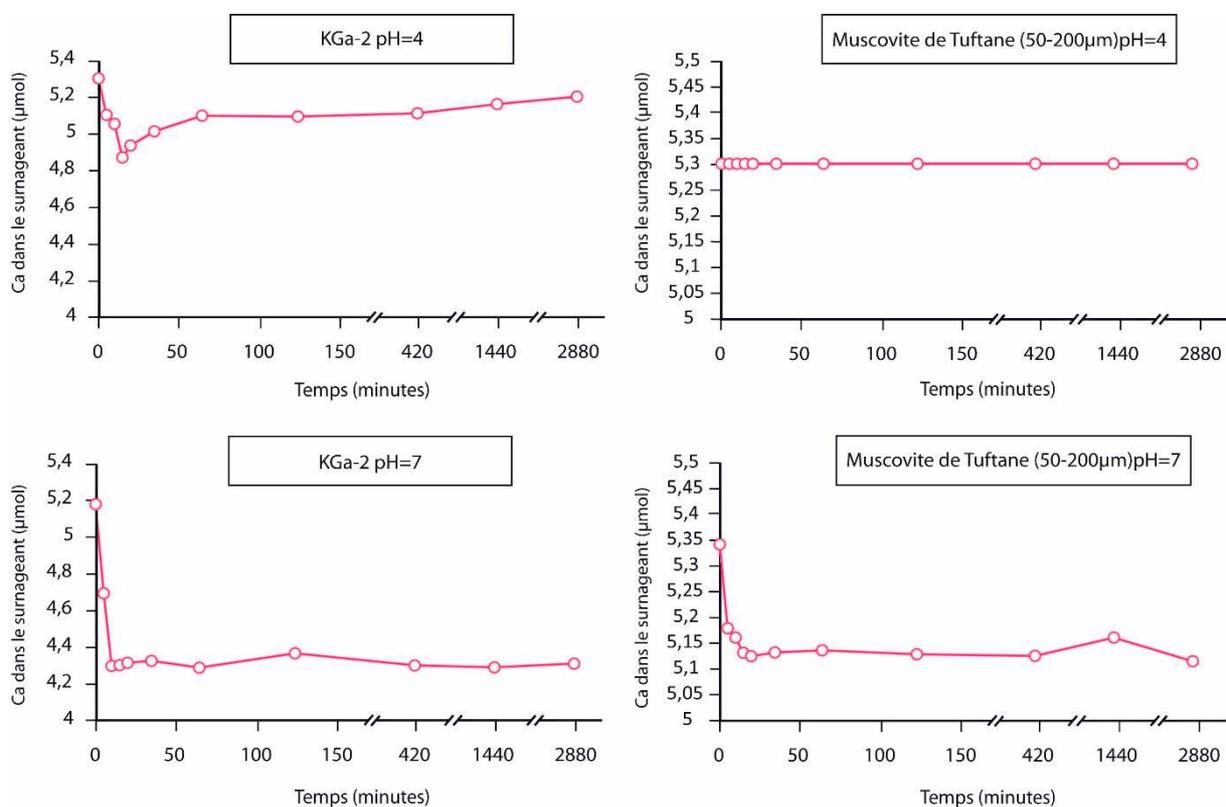
Tableau 4.9 : *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations visant à tester l'influence de la concentration en Ca de la solution initiale sur les phénomènes d'adsorption.*

Echantillon	pH	[Ca] solution initiale ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
KGa-2	4 et 7	125	2,5
S053	4 et 7	125	2,5
Muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ )	4 et 7	125	2,5
Swy-2	4 et 7	1250	2,5

Concernant la KGa-2 (Figure 4.11), les tendances observées au cours de l'adsorption du Ca sont similaires à celles mesurées pour des solutions limitantes en Ca (voir partie 4.2.3.c.). En effet, une augmentation rapide de l'adsorption du Ca est observable avec un maximum atteint après 10-15min de contact entre la solution initiale et le minéral. Ce maximum reste fixe jusqu'à 48h à pH=7 tandis qu'une désorption du Ca est observée de 15min à 48h à pH=4. Cette diminution a été discutée en partie 4.2.4.a.ii. La quantité maximale de Ca adsorbée est plus de deux fois inférieures à pH=4 qu'à pH=7 (0,43 et 1,01 $\mu\text{mol}$ , respectivement) comme lors des expérimentations présentées en partie 4.2.3.c. Il est également à noter que la quantité de Ca adsorbée est similaire à celle mesurée lors des expérimentations utilisant des solutions limitantes. Ce résultat tend à indiquer que la quantité maximale de Ca adsorbable sur la KGa-2 n'est pas dépendante de la concentration de la solution initiale, une fois le seuil maximal adsorbable franchi (=concentration de la solution initiale choisie pour que la solution soit limitante). Le même constat est applicable à la muscovite de Tuftane de grande taille (50-200 $\mu\text{m}$ ) qui montre également les mêmes tendances que celles observées lors de l'utilisation d'une solution initiale limitante en Ca et la même quantité de Ca adsorbée quelle que soit la concentration de la solution initiale (Figure 4.11). Il est à noter que, sous ces conditions également, aucune adsorption de Ca n'est observable sur la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) à pH=4.

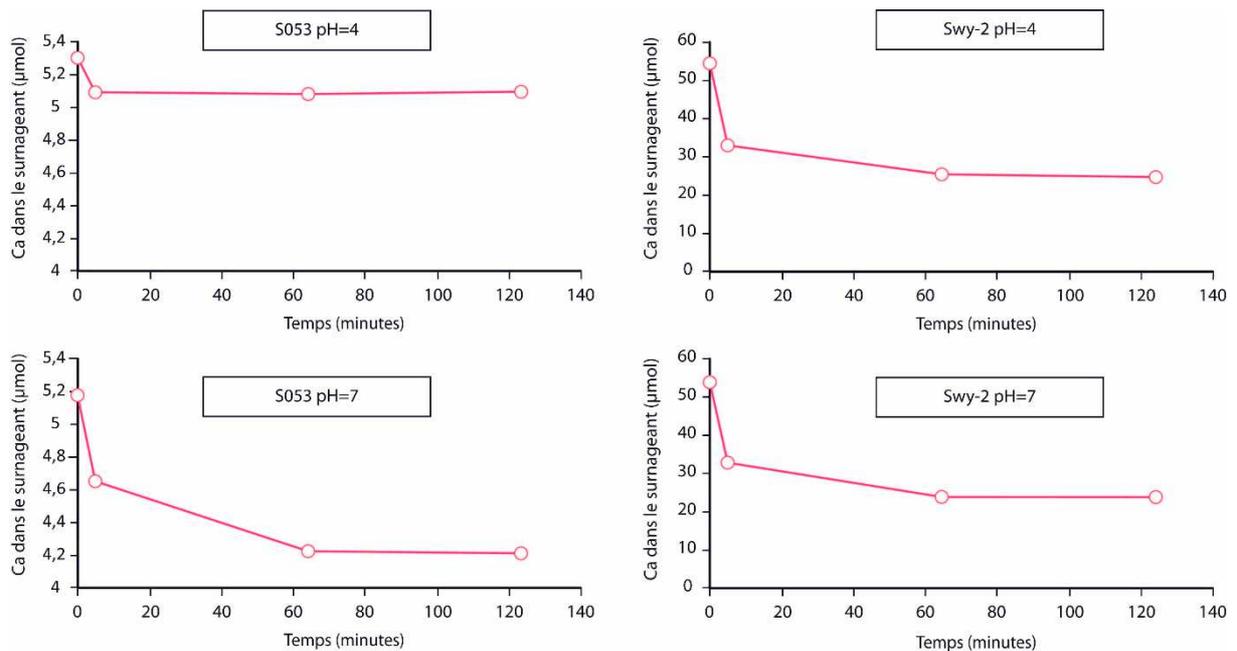
Aucune mesure d'adsorption du Ca n'avait été réalisée pour la S053 dans le cas d'expérimentations utilisant des solutions limitantes de Ca. Ainsi il n'est pas possible de savoir si la quantité de Ca adsorbée est plus ou moins importante que dans le cas de solutions plus faiblement concentrées. Néanmoins, au vu de la

proportionnalité des quantités de Ca adsorbées mesurée lors des tests concernant la modification du rapport solide/solution, il peut être suggéré que la quantité maximale de Ca adsorbable soit indépendante de la concentration de la solution initiale. A pH=4, la quantité de Ca adsorbée est constante de 5 à 125min tandis qu'à pH=7 les résultats montrent une augmentation plus graduelle de la quantité de Ca adsorbée qui semblent former un plateau chimique à partir de 60min (Figure 4.12). Si l'on compare maintenant ces résultats à ceux obtenus pour la KGa-2, les quantités de Ca adsorbées sont toujours plus élevées dans le cas de la S053. Les tendances semblent similaires à pH=7 pour les deux minéraux et il ne peut pas être exclu, qu'à pH=4, la S053 et la KGa-2 présentent toutes deux une adsorption suivie d'une désorption du Ca qui ne serait pas enregistrée dû au manque de données concernant la S053.



**Figure 4.11 :** *Quantité de Ca en µmol mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2 et la muscovite de Tuftane (50-200µm) pour des concentrations de 125µmol.L<sup>-1</sup> en Ca des solutions initiales. Il est à noter que les échelles de l'axe des ordonnées ont été ajustées dans un souci de visibilité des phénomènes d'adsorption potentiels.*

Enfin concernant la Swy-2 (Figure 4.12), que cela soit à pH=4 ou à pH=7 la quantité de Ca adsorbée est similaire et l'adsorption du Ca suit les mêmes tendances, à savoir une augmentation rapide de la quantité de Ca adsorbée et la mise en place d'un état stationnaire à partir de 65min. Aucune proportionnalité entre la concentration de la solution initiale et la quantité de Ca adsorbée n'a été observée dans nos conditions, indiquant le même résultat que discuté précédemment pour les autres minéraux.



**Figure 4.12 :** *Quantité de Ca en µmol mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la S053 et la Swy-2 pour des concentrations de 125µmol.L<sup>-1</sup> et 1250µmol.L<sup>-1</sup> en Ca des solutions initiales, respectivement. Il est à noter que les échelles de l'axe des ordonnées ont été ajustées dans un souci de visibilité des phénomènes d'adsorption potentiels.*

Tous les points de cinétique d'adsorption mesurés en concentrations élémentaires n'ont pas été mesurés isotopiquement. En effet, pour la Kga-2 à pH=4 et 7 et la muscovite de Tuftane (50-200µm) à pH=7, six points de mesures isotopiques ont été réalisés (5, 15, 60min et 7, 24 et 48h). Aucune mesure isotopique n'a été réalisée pour la muscovite de Tuftane (50-200µm) à pH=4 dû à l'absence d'adsorption de Ca sous ces conditions. Concernant la S053 et la Swy-2 seuls les points à 125min ont été mesurés pour les deux pH.

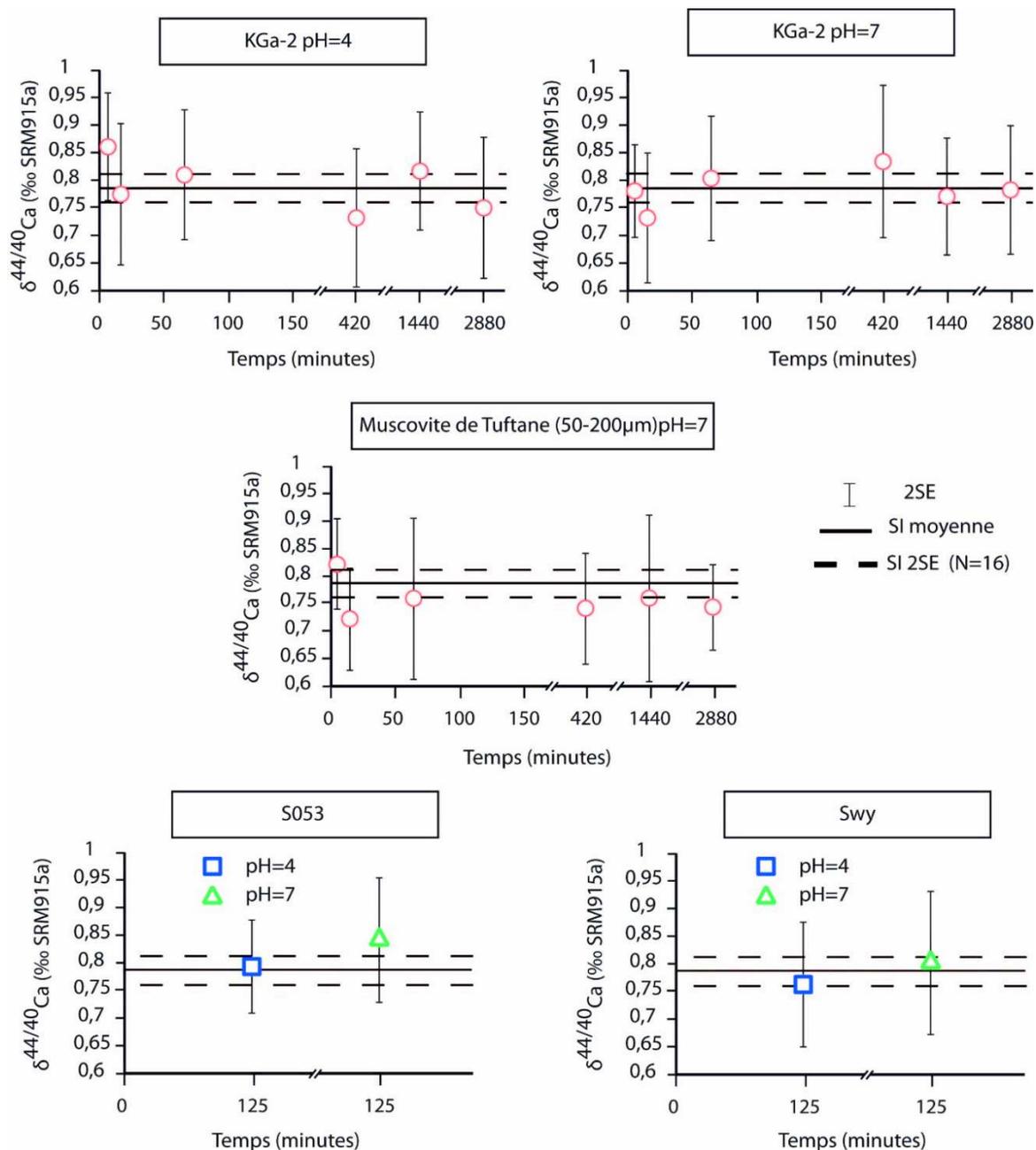


Figure 4.13 : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la KGa-2 à pH=4 et 7, la muscovite de Tuftane (50-200µm) à pH=4, la S053 à pH=4 et 7 et la Swy-2 à pH=4 et 7. Les expérimentations ont été réalisées avec des solutions initiales non limitantes en Ca.

Aucun fractionnement isotopique n'a été mesuré au cours de l'adsorption du Ca quel que soit le minéral, dans les conditions de ces tests (Figure 4.13). La KGa-2 et la muscovite de Tuftane (50-200µm) présentent les mêmes comportements

isotopiques que dans le cas des expérimentations avec des solutions limitantes, à savoir qu'aucun fractionnement isotopique n'est observé lors de l'adsorption du Ca tout comme c'est le cas pour la S053 et la Swy-2. Cependant, cette dernière présente un fractionnement isotopique de l'ordre de +0,10‰ lors de l'adsorption du Ca après 120min d'interaction entre le minéral et une solution limitante de Ca (voir partie 4.2.3.d.). Il apparaît donc que lors de l'utilisation d'une solution non limitante, le fractionnement isotopique enregistré disparaît tout comme c'était le cas lors des expérimentations visant à tester l'effet d'une compétition inter-cationique et de la présence d'une force ionique (voir partie 4.2.3.e.). Ainsi, même lors de l'utilisation d'une solution initiale pure de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , si la quantité de Ca dissous dépasse largement celle potentiellement adsorbable, aucun fractionnement isotopique ne peut être enregistré sur la Swy-2.

#### 4.3.3.b. Eau de mer (IAPSO)

Des tests ponctuels ont également été réalisés, pour chacun des quatre minéraux cités dans la partie précédente, en les mettant en contact avec une solution d'eau de mer (IAPSO) pendant 60min (120min dans le cas de la Swy-2, pour s'assurer d'être à l'équilibre chimique et isotopique), à un rapport solide-solution de  $2,5\text{g.L}^{-1}$  et sans modification du pH (= pH de l'eau de mer mesuré à 8,19 au laboratoire).

Des valeurs de quantités de Ca adsorbées plus faibles que dans le cas des expérimentations avec des solutions de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  pures, sont mesurées pour tous les minéraux (Figure 4.14A). Dans le cas de la Kga-2 et de la S053, 0,45 et  $0,34\mu\text{mol}$  de Ca sont adsorbés après 60min de contact entre les minéraux et la solution de départ. Ceci représente 50% de Ca adsorbé en moins que dans le cas de la KGa-2 avec une solution limitante de Ca. Aucun test d'adsorption du Ca n'ayant été réalisé avec une solution limitante de Ca pour la S053, aucune comparaison n'est possible. Dans le cas de la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), aucune adsorption de Ca n'a pu être mesurée au cours de ces expérimentations, indiquant que soit la force ionique importante de l'eau de mer, soit le pH des expérimentations, ont empêché l'adsorption de Ca sur ce minéral. Concernant la Swy-2, seules  $5,47\mu\text{mol}$  de Ca sont adsorbés après 120min de réaction. Cette valeur représente 18% du Ca adsorbé dans le cas de l'utilisation d'une solution pure de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  limitante. Il apparaît que dans tous les cas de figure, et malgré des concentrations en Ca très élevées de la solution initiale ( $10,4\text{mmol.L}^{-1}$ ),

la forte concentration en cations autres que le Ca va générer un effet de compétition à l'adsorption et des quantités de Ca adsorbées faibles.

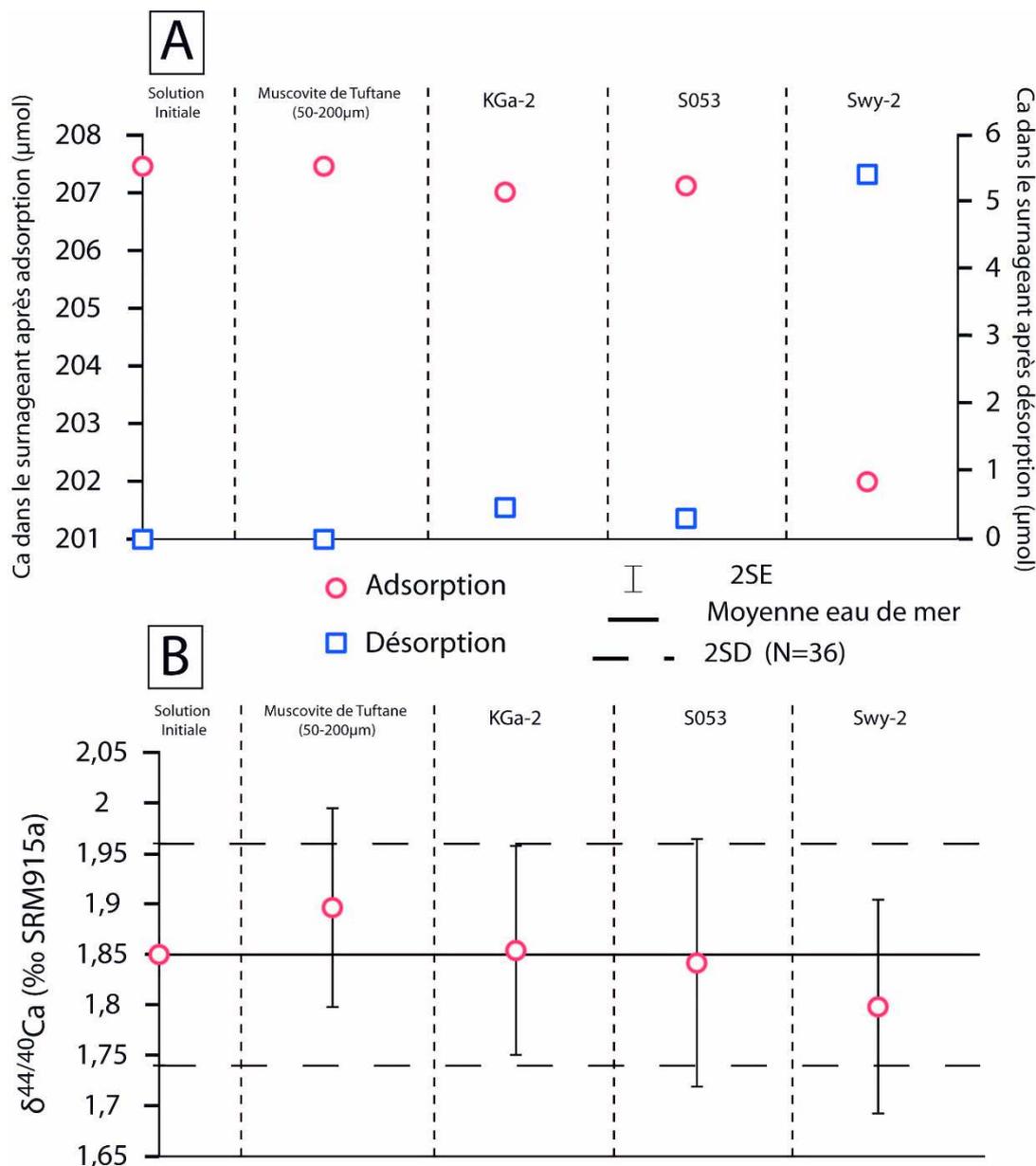


Figure 4.14 : (A) Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), la KGa-2, la S053 et la Swy-2. (B) Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ), la KGa-2, la S053 et la Swy-2. Les expérimentations ont été réalisées avec une eau de mer IAPSO comme solution initiale.

Isotopiquement (Figure 4.14B), pour tous les minéraux, aucun fractionnement isotopique n'est observé dans le surnageant récupéré après les expérimentations

d'adsorption du Ca. Cela tend à indiquer que dans le cas d'une solution de départ non limitante en Ca, que cela soit dû à une concentration de Ca au départ trop importante par rapport à la capacité d'adsorption du minéral ou à une concentration trop importante d'autres cations compétiteurs lors de l'adsorption, aucun fractionnement isotopique n'est visible au cours des phénomènes d'adsorption. De plus, cet effet aura également tendance à « cacher » les fractionnements isotopiques faibles comme c'est le cas pour la Swy-2 où un fractionnement isotopique de (+0.10‰) est observable, après 120min d'interaction fluide-minéral, lors de l'adsorption du Ca avec une solution limitante (voir partie 4.3.2.d.). Ces résultats semblent en contradiction avec ceux présentés par Ockert et al. (2013) qui indiquaient un fractionnement isotopique très fort (jusqu'à -2,7‰ dans le cas de kaolinite S053) lors d'expériences d'adsorption de Ca utilisant une solution d'eau de mer artificielle comme solution de départ. Il apparaît donc peu probable que la spéciation (voir partie 4.2.4.e.) joue un rôle dans le fractionnement isotopique du Ca lors de son adsorption sur des minéraux phyllosilicatés lors la solution initiale est une eau de mer.

#### 4.3.4. Utilisation d'une solution pure de Sr comme solution initiale

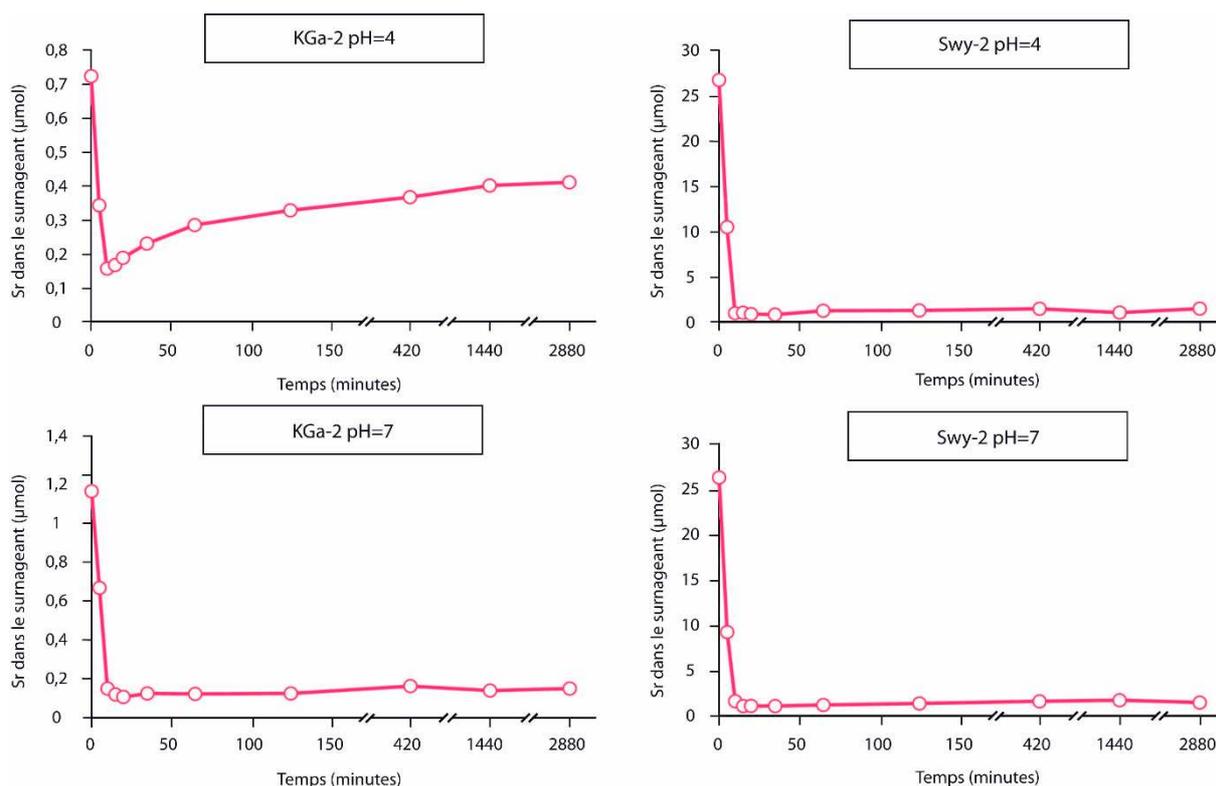
Des expérimentations sur la KGa-2 et sur la Swy-2 ont été réalisées en utilisant une solution limitante de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  pure comme solution initiale. Ces expérimentations ont eu pour but de déterminer le comportement du Sr et de le comparer à celui du Ca afin de vérifier l'analogie potentielle de ces deux éléments lors de phénomènes d'adsorption sur des minéraux phyllosilicatés. Dans un souci temporel, seules les cinétiques d'adsorption élémentaire de 5min à 48h ont été mesurées. Néanmoins l'évolution des rapports radiogéniques du Sr ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) au cours des expérimentations d'adsorption sur la KGa-2 a été mesurée et sera également discutée. Les paramètres des expérimentations sont listés dans le Tableau 4.10.

**Tableau 4.10 :** *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption utilisant une solution initiale de strontium pure.*

Echantillon	pH	[Sr] solutions initiales ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
KGa-2	4	17,1	2,5
KGa-2	7	28,5	2,5
Swy-2	4 et 7	662	2,5

Les cinétiques d'adsorption élémentaire, mesurées pour les deux minéraux considérés, montrent des tendances similaires à celles mesurées lors des expérimentations d'adsorption du Ca (Figure 4.15; voir partie 4.2.3.c.). En effet, les quantités de Sr adsorbées sont plus importantes dans le cas de la Swy-2 que dans le cas de la KGa-2 à pH=4 et 7 (0,57 et 1,04 au maximum pour la KGa-2 à pH=4 et 7, respectivement contre 25,4 et 25,8 pour la Swy-2 à pH=4 et 7, respectivement) comme c'est le cas pour le Ca. Concernant la KGa-2 à pH=4, un maximum d'adsorption du Sr est mesuré après 10min d'interaction entre le fluide et le minéral, similairement à ce qui a été observé pour le Ca, dans les mêmes conditions (maximum d'adsorption après 15min d'interaction). S'en suit une lente désorption du Sr de 10min à 48h qui pourrait également être expliquée par la mise en place d'un échange  $H^+$ - $Sr^{2+}$  à partir de 10min d'expérimentation. A pH=7, une adsorption rapide est observée avec un maximum d'adsorption atteint après 10min et qui s'étend jusqu'à 48h. Concernant la Swy-2, les mêmes tendances sont observées à pH=4 et 7 avec un maximum d'adsorption atteint après 20min d'interaction entre la solution initiale et le minéral. La quantité de Sr adsorbée reste ensuite stable jusqu'à 48h tout comme lors des expérimentations d'adsorption du Ca.

Néanmoins, même si les quantités de Sr adsorbées sont légèrement supérieures à celles de Ca dans le cas de la KGa-2 (0,57 et 1,04 au maximum pour le Sr à pH=4 et 7, respectivement contre 0,44 et 1,00 pour le Ca à pH=4 et 7, respectivement), elles sont fortement inférieures dans le cas de la Swy-2 (25,2 et 25,8 au maximum pour le Sr à pH=4 et 7, respectivement contre 30,5 et 30,0 pour le Ca à pH=4 et 7, respectivement). Il apparaît donc que moins de Sr que de Ca est adsorbé dans le cas d'un minéral possédant un interfoliaire ouvert à l'adsorption alors que les quantités sont légèrement plus élevées (voir similaires) dans le cas d'un minéral sans espace interfoliaire ouvert. Donc, la forte différence observée entre les quantités de Ca et de Sr adsorbées est probablement liée à l'adsorption du cation dans l'espace interfoliaire. Ces comportements dissemblables pourraient être expliqués par la différence de rayon atomique de ces deux éléments et/ou par des tailles de couche de solvation potentiellement différents (Wombacher et al., 2016), diminuant ainsi, la quantité de strontium adsorbable en comparaison du calcium.



**Figure 4.15 :** Quantités de Sr en µmol mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur la KGa-2 et la Swy-2 à pH=4 et 7.

En ce qui concerne les résultats des isotopes radiogéniques du Sr mesurés pour les expérimentations d'adsorption de Sr sur la KGa-2 (Figure 4.16), aucune variation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  n'a été enregistrée. Ces résultats indiquent que même si le minéral se dissout un peu au cours des expérimentations (voir partie 4.2.3.b.), cette dissolution n'est pas source de modification du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et que la mesure en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la solution initiale peut être suffisante afin de déconvoluer les valeurs en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , pour la KGa-2, grâce à la résolution des équations de double traceur (voir partie 3.3.2.b). Néanmoins il apparaît difficile d'aller plus loin dans les interprétations n'ayant aucuns résultats en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  durant les expérimentations d'adsorption du Sr sur les autres matériaux phyllosilicatés précédemment discutés, et n'ayant pas de résultats concernant les isotopes stables ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ).

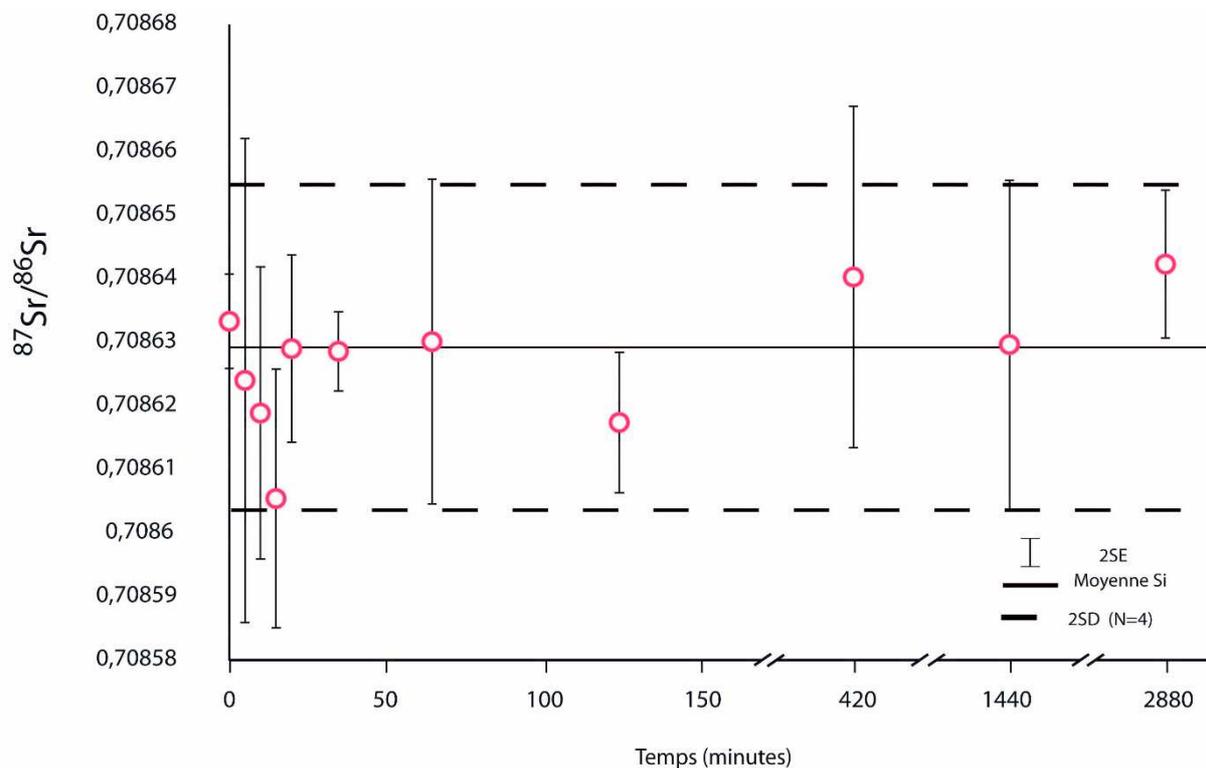


Figure 4.16 : Signatures isotopiques en Sr radiogénique ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption du Sr sur la KGa-2.

#### 4.4. Tests sur les assemblages de minéraux argileux naturels

Comme expliqué dans la partie 2.3.1.d., des échantillons de fractions argileuses (<2 $\mu\text{m}$ ) d'un sol de la parcelle sous hêtraie du bassin versant du Strengbach, prélevés à trois profondeurs différentes (2-12cm, 40-52cm, 68-72cm), ont été utilisés comme matériel de départ à des expérimentations visant à évaluer l'adsorption du Ca sur des assemblages de minéraux argileux naturels. Ces trois minéraux ont subi le même traitement préalable que les échantillons achetés dans le commerce, à savoir une saturation en  $\text{Na}^+$  des sites d'adsorption, suivi d'une dialyse et d'un séchage (voir partie 2.4.1.b.).

Pour chacun des trois échantillons (correspondant aux trois profondeurs), les expériences d'adsorption du Ca ont été réalisées de 5min à 48h, à pH= 4 et 7 et sans force ionique autre que le Ca, le  $\text{HNO}_3$  et  $\text{NaOH}$  servant tous deux à ajuster le pH. Les concentrations en Ca dissous des différentes solutions initiales ont été ajustées afin d'être limitantes et sont présentées dans le Tableau 4.11. Deux points isotopiques ont

été mesurés pour chaque échantillon, à chaque pH, correspondant à un temps d'interaction entre le fluide et le minéral de 5min et 24h. Aucune mesure élémentaire ou isotopique n'a été réalisée pour la désorption.

Tableau 4.11 : *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption utilisant une solution initiale de calcium pure.*

Echantillon	pH	[Ca] solution initiale ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
Argile 2-12	4	136	2,5
Argile 2-12	7	167	2,5
Argile 40-52	4	51,3	2,5
Argile 40-52	7	88,5	2,5
Argile 68-72	4	22,7	2,5
Argile 68-72	7	52,9	2,5

Elémentairement, les trois échantillons présentent des tendances similaires quel que soit le pH (Figure 4.17). En effet, dans tous les cas, les valeurs de Ca adsorbé atteignent leurs valeurs maximales après 10-20min de contact entre la solution initiale et le minéral, et restent à l'état stationnaire jusqu'à 48h. Les résultats montrent également que les valeurs de Ca adsorbées ne sont pas les mêmes en fonction des échantillons et en fonction du pH. A pH=4, les quantités de Ca adsorbé sont systématiquement plus faibles que pour les mêmes échantillons à pH=7. Ce comportement tend à indiquer que l'adsorption du Ca se produit en partie sur des sites répondant au pH, comme cela est le cas pour les sites de bordures (voir partie 1.4.2.b.). De plus, il apparaît que les quantités de Ca adsorbées sont différentes en fonction de la profondeur et qu'un gradient existe où plus l'échantillon est profond et moins il adsorbe de Ca comme l'atteste les valeurs des CEC mesurées pour ces trois échantillons (12,3, 7,63 et 4,49 pour les Argiles 2-12cm, 40-52cm et 68-72cm, respectivement).

Pourtant, les analyses semi-quantitatives des compositions minéralogiques de ces trois fractions argileuses (voir Tableau 2.9) ne semblent pas être en accord avec les mesures expérimentales. En effet, plus la profondeur augmente plus la proportion de vermiculites devient importante. Or, de tous les minéraux identifiés, c'est celui qui

est censé posséder la plus forte CEC (de l'ordre de 100-200m $\text{eq}\cdot\text{100g}^{-1}$  pour les vermiculites trioctaédriques; Sparks, 2003). Il semblerait néanmoins qu'il existe une corrélation entre la CEC de ces trois échantillons et la proportion de minéraux interstratifiés de type illite-vermiculite (Figure 4.18). Cette observation reste cependant ouverte à discussion étant donné que la vermiculite, non interstratifiée, ne semble pas porter la CEC et qu'il faudrait donc que la vermiculite composant les interstratifiés soient de nature différente ce qui apparaît improbable. Une autre possibilité afin d'expliquer cette différence de CEC reste la possibilité de présence de matière organique. Nos échantillons, n'ayant pas subi de traitement à l'eau oxygénée, pourraient contenir des fortes proportions de matière organique en surface (Argile 2-12cm) et de moins en moins importantes en suivant un gradient de profondeur. Or la CEC de la matière organique est très élevée (150 à 300m $\text{eq}\cdot\text{100g}^{-1}$ ; Sparks, 2003) et pourrait donc jouer un rôle non négligeable sur la CEC de nos échantillons d'assemblages minéraux, surtout pour l'échantillon de surface.

Pour chaque échantillon, les signatures isotopiques mesurées dans les surnageants récupérés après les expérimentations d'adsorption, montrent des tendances relativement similaires pour les deux pH (Figure 4.19). Ces résultats indiquent que le pH, et donc l'adsorption du Ca sur des sites répondant au pH (notamment les sites de bordures), n'est pas un facteur contrôlant le fractionnement isotopique lors de nos expérimentations. Il est également à noter que dans tous les cas de figure, les valeurs isotopiques mesurées sont supérieures à la signature de la solution initiale. Dans le cas de l'échantillon « Argile 2-12cm », les valeurs isotopiques des surnageants récupérés, après 5min d'interaction entre le fluide et le minéral, sont plus élevées que celles de la solution initiale, indiquant des fractionnements isotopiques de l'ordre de +0,09 et +0,14‰ à pH=4 et 7, respectivement. Le fractionnement augmente légèrement pour atteindre des valeurs de 0,11 et 0,17‰, (restant dans les barres d'erreurs des valeurs précédentes) après 24h d'expérimentations, à pH=4 et 7, respectivement. Pour l'échantillon « Argile 40-52cm », il est à noter que les signatures isotopiques dans les surnageants, pour les deux pH, après 5min d'interaction entre fluide et minéral, présentent un fractionnement isotopique assez important (+0,22 et +0,19‰ à pH= 4 et 7, respectivement) comparativement à la solution initiale. Ces fractionnements augmentent légèrement après 24h d'interaction fluide-minéral pour atteindre les valeurs de +0,23 et +0,25‰ (restant dans les barres d'erreurs des valeurs précédentes) à pH=4 et 7,

respectivement. Une tendance similaire est observable dans le cas de l'échantillon « Argile 68-72cm » où l'on enregistre des fractionnements isotopiques importants après 5min d'expérimentations (+0,21‰ pour les deux pH) et qui augmentent pour atteindre +0,32 et +0,37‰ après 24h, à pH=4 et 7, respectivement. Ces variations sont les plus importantes à avoir été enregistrées dans ce travail pour des expérimentations d'adsorption du Ca sur des minéraux phyllosilicatés.

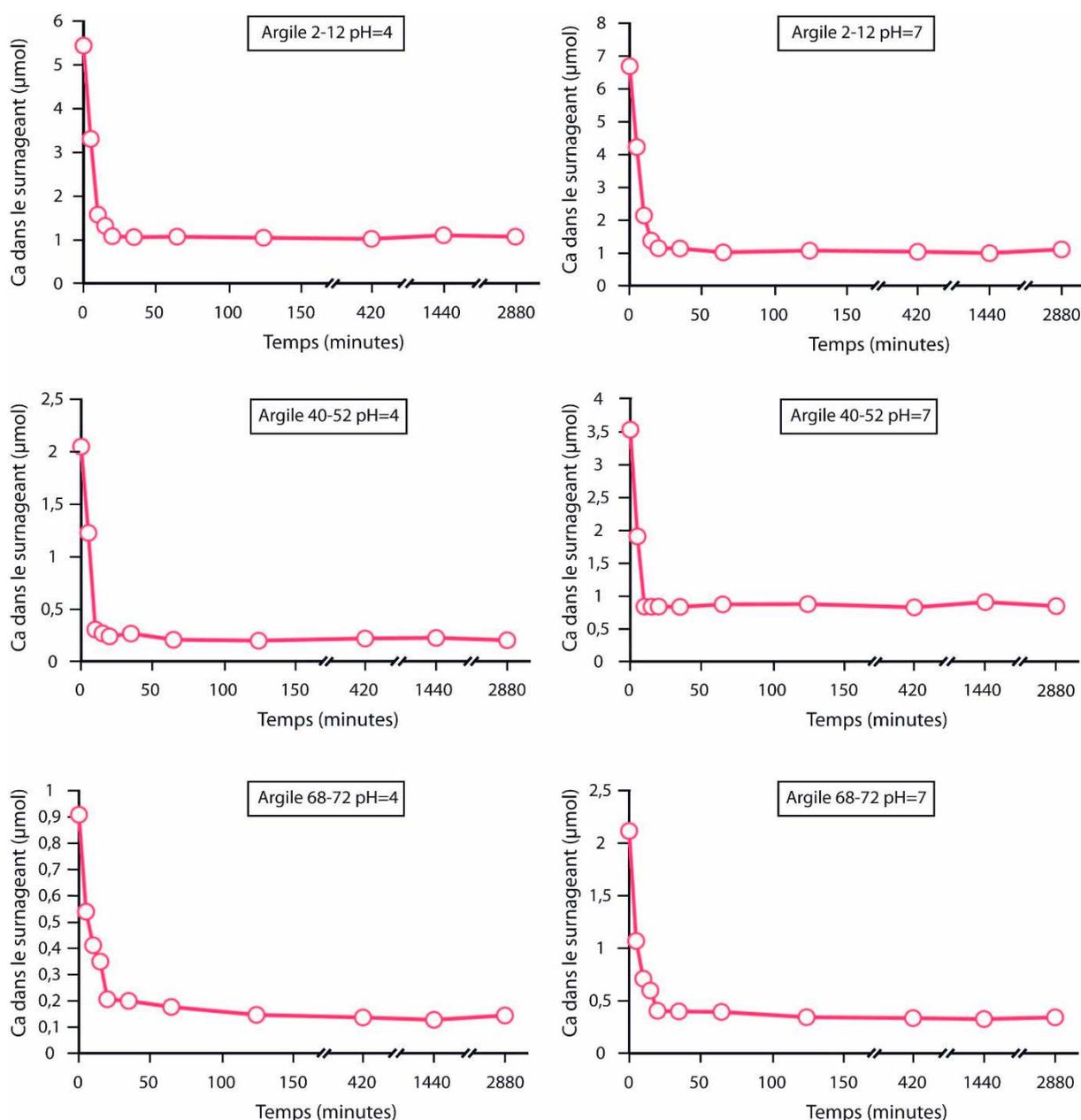


Figure 4.17 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorptions sur les trois échantillons de fractions argileuses à pH=4 et 7. Un point théorique a été rajouté à l'origine représentant l'absence de CEC si aucun minéral n'est présent.

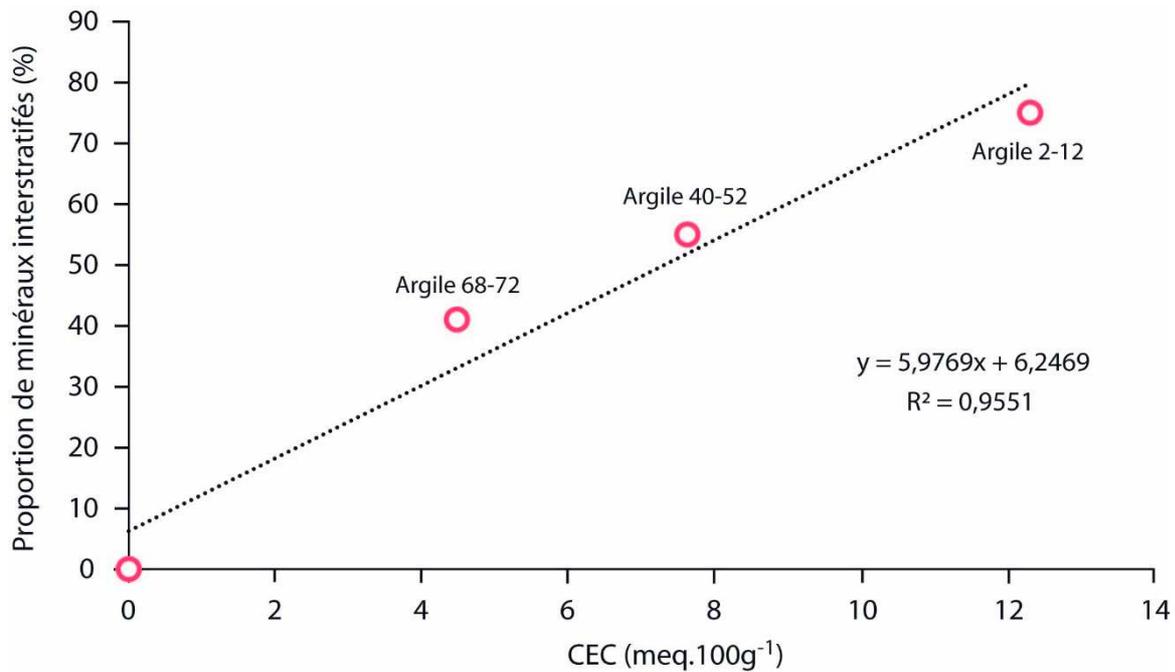


Figure 4.18 : Proportion de minéraux interstratifiés illite/vermiculite en fonction de la CEC des trois échantillons de fraction argileuse.

Ainsi, trois éléments de discussion peuvent être apportés à propos du fractionnement isotopique se produisant au cours des phénomènes d'adsorption du Ca sur ces trois échantillons de fraction argileuse :

- 1) La première est que, dans tous les cas, un fractionnement isotopique existe entre la solution initiale et le surnageant récupéré après 10min d'interaction avec l'échantillon. Au vu des résultats obtenus dans la partie 4.2.3.d., il apparaît que des fractionnements similaires peuvent être générés par des minéraux possédant une charge structurale et une surface spécifique importante. En effet, ce cas de figure a été observé pour la muscovite de Tuftane (0.1-1 $\mu$ m) où un fractionnement isotopique était mesuré dès 5min d'interaction fluide-minéral et restait stable jusqu'à 48h.

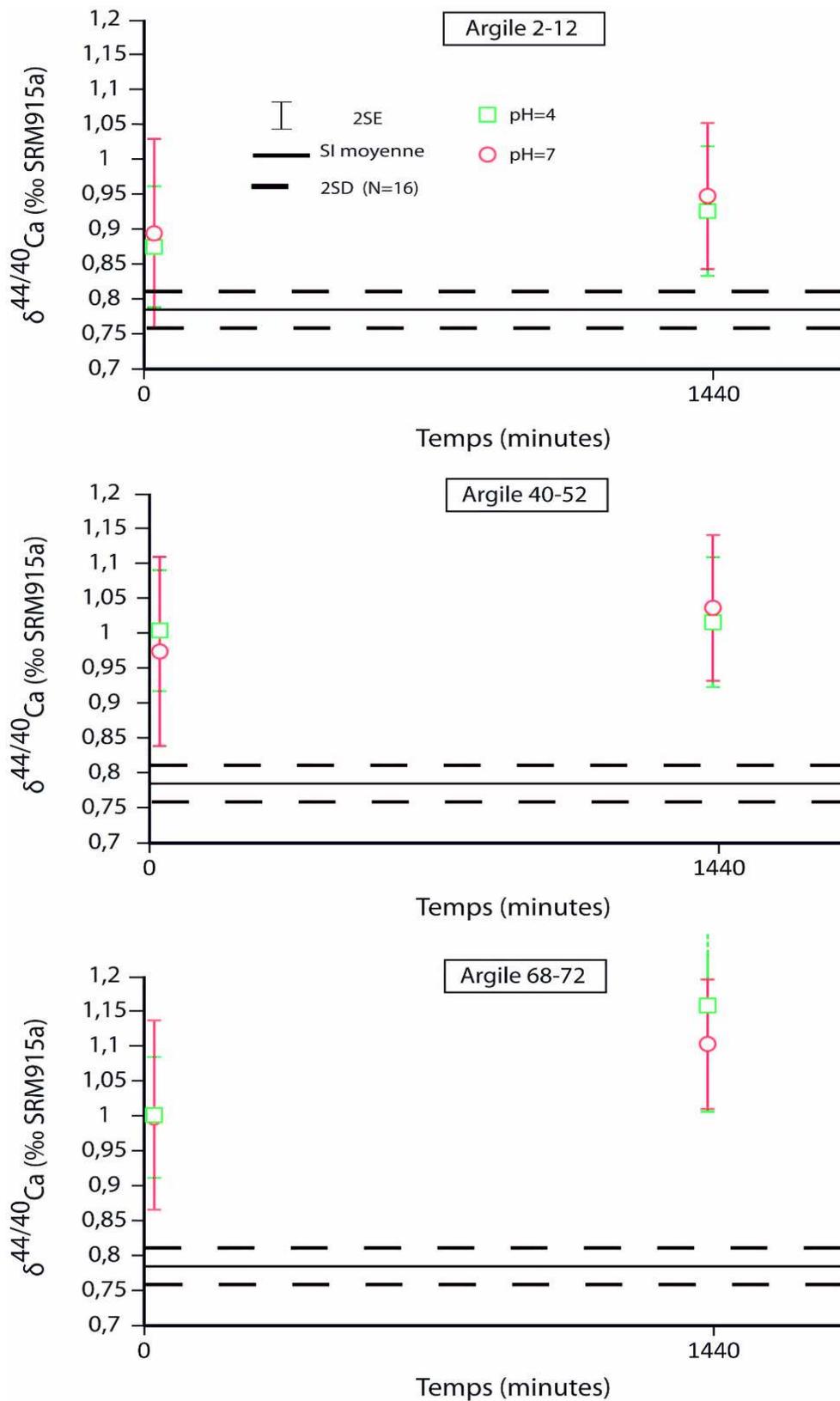


Figure 4.19 : Signatures isotopiques en Ca mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expérimentations d'adsorption sur les trois échantillons de fractions argileuses naturelles.

- 2) Le deuxième est que le fractionnement isotopique augmente légèrement entre 5min et 24h d'interaction entre la solution initiale et l'échantillon. Ces résultats indiquent donc qu'une partie du fractionnement isotopique est dépendante du temps de contact entre fluide et minéral, ce qui n'était pas le cas lors des expérimentations réalisées sur des minéraux homogènes et purs. Cette différence pourrait être due à la présence de minéraux complexes possédant à la fois une charge structurale importante et un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés. En effet, il est envisageable qu'après 5min de réaction, entre le fluide et le minéral, tous les minéraux argileux ne soient pas à l'équilibre isotopique et que l'effet de la charge structurale sur le fractionnement isotopique, engendré par certains minéraux, ne soit pas encore visible. Si l'on regarde les résultats présentés pour la Swy-2 (voir partie 4.2.3.d.), aucun fractionnement isotopique significatif n'est visible après 5min d'interaction entre la solution initiale et le minéral. Pourtant, entre 125min et 48h, un fractionnement isotopique de l'ordre de +0,10‰ est observable, ce qui pourrait correspondre à l'augmentation observée entre 5min et 24h dans le cas des minéraux naturels. Néanmoins, afin d'expliquer les augmentations observées, entre 5min et 24h, pour ces derniers, il faudrait imaginer un minéral capable de générer un fractionnement isotopique très important une fois à l'équilibre chimique. En effet, ce fractionnement sera pondéré par la proportion du dit minéral dans l'assemblage total, qui, si il est représenté en faibles quantités, nécessite, de fait, de générer un fractionnement isotopique important.
- 3) Enfin, la troisième et dernière conclusion est que l'intensité des fractionnements isotopiques, mesurée lors des expériences sur les trois échantillons naturels, semble corrélée à la profondeur de chacune des fractions argileuses. Ce phénomène peut trouver une explication dans la proportion de chaque minéral dans l'assemblage total. Pour exemple, il peut être noté que la proportion de vermiculites dans l'assemblage augmente avec la profondeur. Or, ce minéral possède à la fois, une charge structurale importante (1,2 à 1,8 charge par maille, Guggenheim et al., 2006) et un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés, qui sont considérés comme les deux paramètres générant des fractionnements isotopiques lors de l'adsorption du Ca sur des minéraux phyllosilicatés (voir

partie 4.2.4.d.). Ce minéral peut donc être tenu pour partie responsable du gradient de fractionnement isotopique observé entre l'échantillon « Argile 2-12cm » et l'échantillon « Argile 68-72cm » pour des interactions de 24h entre la solution initiale et l'échantillon. Le gradient d'augmentation du fractionnement isotopique en Ca depuis la surface vers la profondeur pour les expérimentations à 5min de temps de contact, entre fluide et échantillon, pourrait être expliqué par une présence plus importante, en proportions, de minéraux possédant une charge structurale importante tels que l'illite ou les micas. Ces derniers sont, en effet, capables de générer un fractionnement isotopique dès 10min de contact entre la solution initiale et le minéral (voir partie 4.2.3.d.).

Enfin, il apparaît qu'au premier ordre, les observations, déduites des résultats, obtenues en milieu contraint sur des minéraux argileux purs et homogènes semblent transposables au mélange de minéraux argileux naturels. De plus l'amplitude de fractionnement isotopique, générée par l'adsorption du Ca sur les assemblages de minéraux argileux, semble être dépendante de la profondeur de provenance des échantillons. En effet, les fractionnements sont plus importants en profondeur, sous l'action des racines dans les sols.

## **4.5. Tests sur les oxydes, oxy-hydroxydes et hydroxydes achetés ou précipités**

### **4.5.1. Introduction**

Au-delà des minéraux phyllosilicatés, des tests ponctuels, ou non, d'adsorption du Ca ont également été réalisés sur trois grandes familles d'oxydes au sens large. Cette section sera ainsi divisée en trois sous parties traitant des expérimentations réalisées sur : (1) un hydroxyde d'aluminium, (2) deux oxy-hydroxydes de fer et enfin (3) un oxyde de manganèse. Chacune de ces expérimentations, sauf indications contraires dans les sous-parties dédiées, ont été réalisées en suivant le protocole présenté en partie 2.4.2.a.

#### 4.5.2. Hydroxyde d'aluminium (gibbsite)

Cette gibbsite, caractérisée par une très haute pureté, a été achetée chez Merck™. Plusieurs tests ponctuels ont été réalisés afin de forcer l'adsorption du Ca sur ce minéral lors d'expérimentations en systèmes de batch dans les mêmes conditions que lors des expérimentations sur les minéraux phyllosilicatés. La liste des paramètres testés est donnée dans le Tableau 4.12. Malgré les différentes combinaisons testées, aucune adsorption de Ca n'a pu être mise en évidence et donc aucune mesure isotopique n'a été réalisée pour les expérimentations avec ce minéral.

Tableau 4.12 : *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la gibbsite.*

Echantillon	pH	[Ca] solution initiale ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
Gibbsite	2,5	125	2,5
Gibbsite	7	125	2,5
Gibbsite	10,3	125	2,5

#### 4.5.3. Oxy-hydroxydes de fer

##### 4.5.3.a. Goethite

Ce minéral a été précipité au laboratoire en suivant le protocole présenté en partie 2.3.3.a. Il est caractérisé par une CEC très faible (voir Tableau 2.10). De nombreux tests d'adsorption ont été réalisés en laboratoire avec différentes solutions initiales dont les paramètres sont listés dans le Tableau 4.13.

Tableau 4.13 : *Caractéristiques des solutions initiales utilisées dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la goethite.*

Echantillon	pH	[Ca] solution initiale ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Présence de Si dans la solution initiale	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
Goethite	9,5	28,8	/	2,5
Goethite	7	8,92	/	2,5
Goethite	9,5	48,9	Oui	2,5

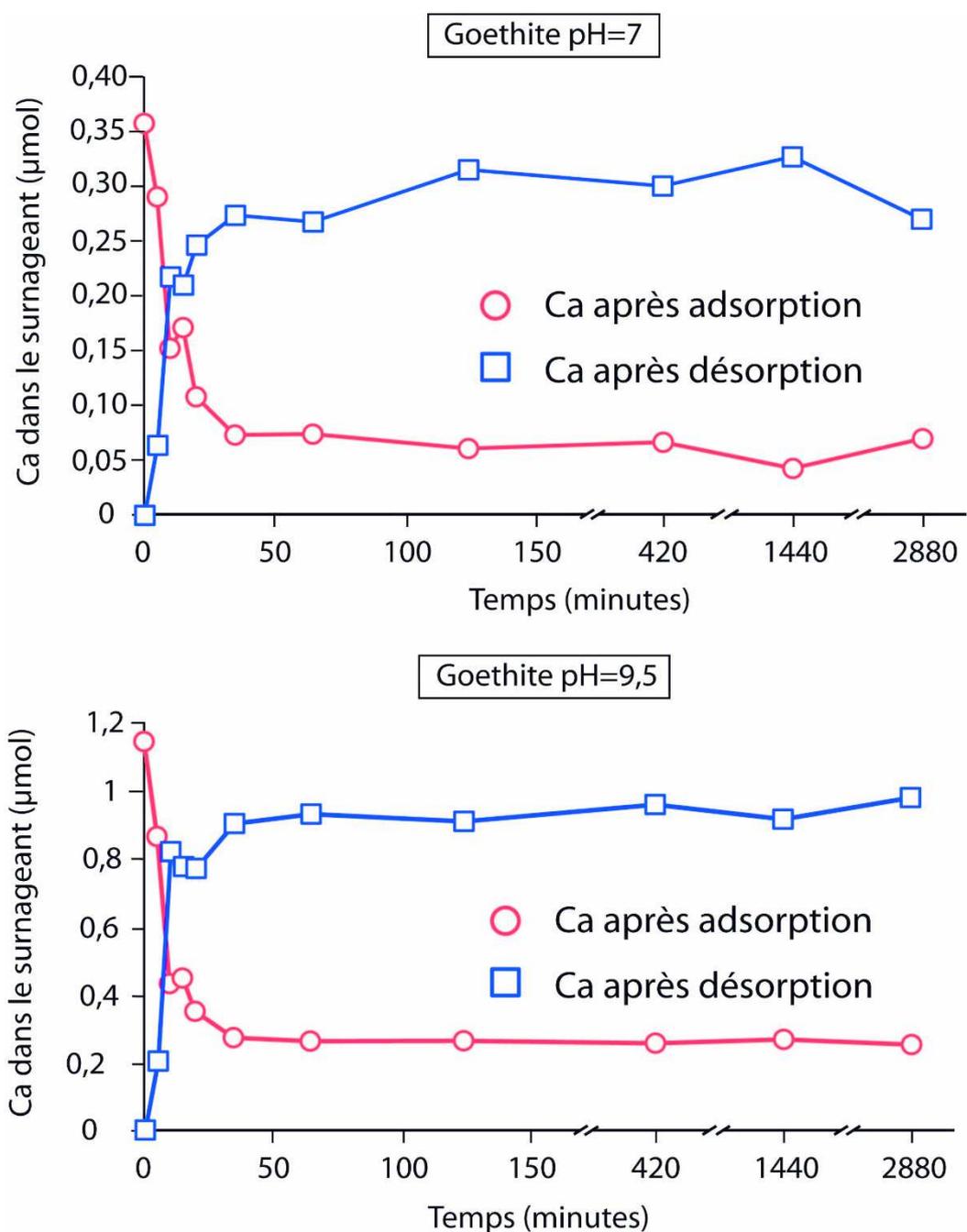


Figure 4.20: Quantité de Ca en µmol mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorptions et de désorptions sur de la goethite à pH=7 et à pH= 9,5.

Les expérimentations ont été réalisées à pH=9,5 qui est considéré comme étant supérieur au PZC communément admis pour ce minéral (Kosmulski, 2009 et références associées), et à pH=7 afin de comparer avec nos données et vérifier l'impact du pH sur l'adsorption de Ca. Ce pH de 9,5 a été choisi arbitrairement car il a été mesuré comme étant stable sur une durée de 48h d'expérimentation. Comme dans

le cas des minéraux phyllosilicatés, dix pas de temps ont servi à tracer des cinétiques d'adsorption du Ca entre 5min et 48h. Ces dernières montrent, pour les deux pH, une adsorption rapide du Ca, avec un maximum atteint après 35min d'interaction entre la solution initiale et le minéral. S'en suit un état stationnaire chimique jusqu'à 48h (Figure 4.20). Il est à noter que la quantité de Ca adsorbée à pH=7 est inférieure à celle adsorbée à pH=9,5 (0,30 contre 0,81 $\mu\text{mol}$  à pH=7 et pH=9,5, respectivement), indiquant que l'adsorption du Ca sur la goethite est dépendante du pH. Le Ca se fixe donc sur des sites d'adsorption répondant au pH et cette différence peut être expliquée par l'état de protonation des groupements hydroxyles présents sur les surfaces des oxy-hydroxydes de fer (Cornell et Schwertmann, 2003). Les expérimentations de désorption ont été réalisées à l'aide d'une solution de cobalt-hexaamine (milieu chlorure) à  $10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ . Dans tous les cas, la désorption est considérée comme totale, indiquant la réversibilité de l'adsorption du Ca sur la goethite.

Isotopiquement, un seul point a été mesuré à 24h d'interaction entre le fluide et le minéral pour les expérimentations à pH=9,5. Sa signature isotopique ( $0,83\pm 0,13\text{‰}$ , 2SE) n'étant pas significativement différente de celle de la solution mère ( $0,78\pm 0,03\text{‰}$ , 2SE, N=16), aucun fractionnement isotopique ne semble se produire au cours de ces expérimentations.

Lors d'un test ponctuel, nécessitant une modification du pH, une solution de NaOH différente, de celle classiquement employée dans ce travail, a été utilisée. Au moment du post-traitement des mesures élémentaires réalisées, il a été mis en évidence que cette solution de NaOH, contenue dans une bouteille en borosilicate, était fortement polluée en silicium. Or, le Si semble avoir un effet important sur la quantité de Ca adsorbée, ou tout du moins consommée, lors des expérimentations impliquant la goethite. Suite à cela, trois tests ont été réalisés pour la goethite, mais également pour la gibbsite (qui ne montre aucune adsorption de Ca dans les conditions classiques de nos expérimentations), à pH=9,5 et à 120min, et avec des concentrations croissantes de Si dans la solution initiale (17,8, 35,6 et 71,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) (Figure 4.21). Il apparaît que, plus la concentration de Si dans la solution initiale est importante, plus du Si est consommé lors des expérimentations sur la goethite (0,45, 1,01 et 1,91 $\mu\text{mol}$  de Si consommées pour les solutions allant du moins au plus concentrées) (Figure 4.21). De plus, lorsque du Si est présent dans la solution initiale, la quantité de Ca consommée est plus importante (de l'ordre de 0,5 $\mu\text{mol}$  en plus). Cet effet ne semble pourtant pas être corrélé à la concentration de Si de la solution initiale étant donné que la quantité de Ca consommée en plus est similaire, quelle que soit la

concentration de Si testée. Cet effet n'a pas été observé lors des expérimentations sur la gibbsite où aucune consommation ni de Si, ni de Ca n'a été mesurée. Dans tous les cas, aucune spéciation ni complexation entre Si et Ca ne sont prédites, dans nos conditions, par le logiciel VisualMinteq™ associé à la base de données "thermo.vbd". Il apparaît néanmoins que les constantes de complexation entre le Si et le Ca restent peu contraintes à l'heure actuelle. Ainsi, l'hypothèse d'une précipitation de silice amorphe sur laquelle le Ca pourrait se fixer, reste improbable au vu des paramètres de nos expérimentations. Les recherches bibliographiques infructueuses à ce sujet rendent ce phénomène, pour l'instant, inexplicable.

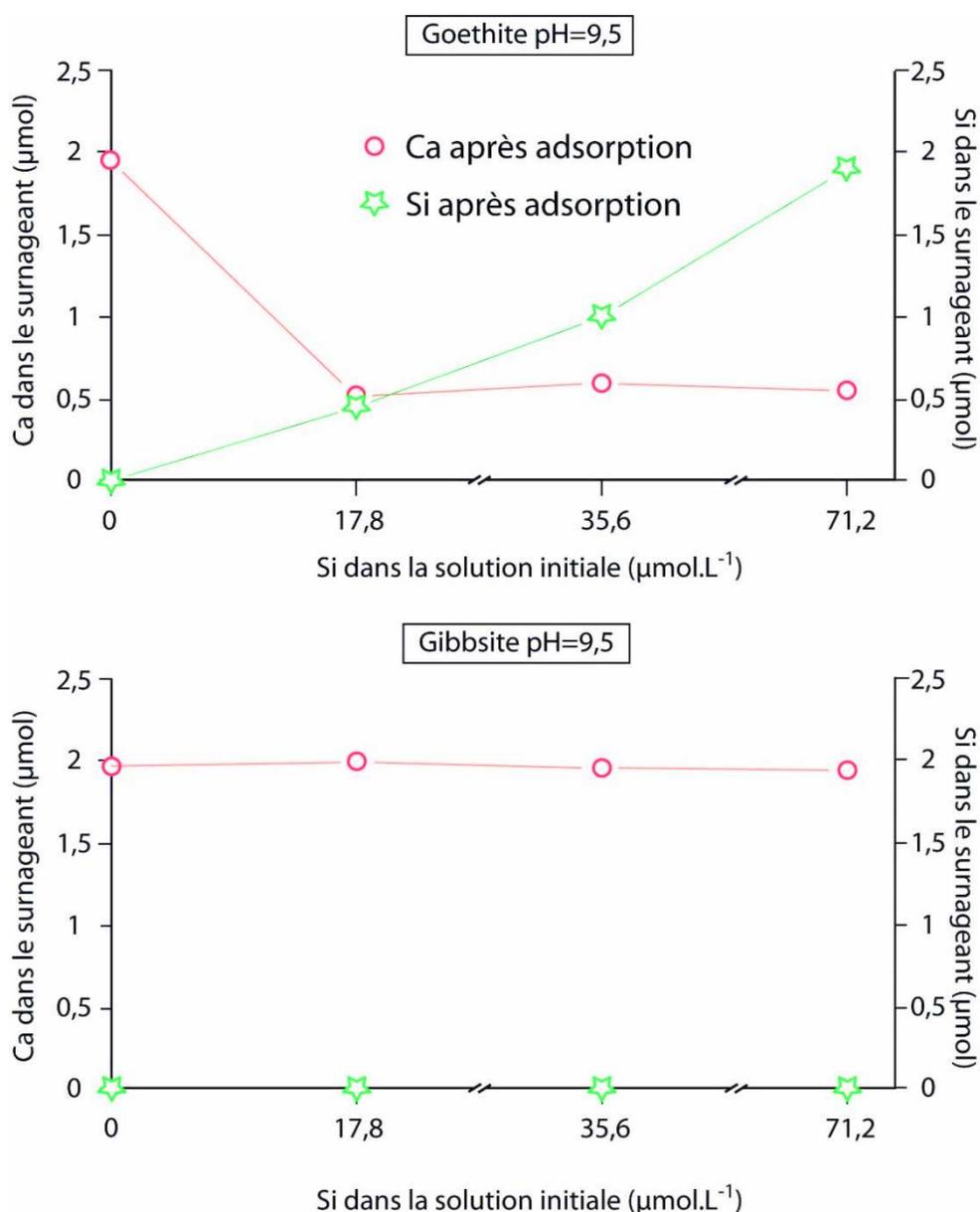


Figure 4.21 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption, pour trois concentrations différentes de Si dans la solution initiale, sur de la goethite et de la gibbsite à pH=9,5.

En conclusion, la quantité de Ca adsorbée sur la goethite, ou consommée lors des expérimentations sur la goethite, sera dépendante de deux facteurs : (1) le pH auquel le travail est réalisé et (2) la présence de Si dans la solution initiale.

#### 4.5.3.b. Ferrihydrite

Ce minéral a été précipité en laboratoire suivant le protocole présenté en partie 2.3.3.b. Sa CEC, bien que faible, est plus importante que celle de la goethite (1,84 contre  $0,44\text{m\acute{e}q}\cdot 100\text{g}^{-1}$ , respectivement), indiquant un potentiel d'adsorption plus important que cette dernière, à pH identique. Les paramètres utilisés pour l'expérimentation sur ce minéral sont listés dans le Tableau 4.14. Seule l'adsorption a été mesurée élémentairement de 5min à 48h. Aucune mesure isotopique n'a été réalisée pour les expérimentations concernant ce minéral.

**Tableau 4.14 : Caractéristiques de la solution initiale utilisée dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur la Ferrihydrite.**

Echantillon	pH	[Ca] solutions initiales ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Présence de Si dans la solution initiale	Rapport solide/solution ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
Ferrihydrite	9,5	50,6	/	2,5

Élémentairement, les tendances observées pour l'adsorption du Ca sur la ferrihydrite sont similaires à celles observées pour la goethite. Une augmentation rapide de la quantité de Ca adsorbée est observable durant les premiers temps d'expérimentations (jusqu'à 65min) avant d'atteindre un maximum qui n'évoluera plus jusqu'à 48h (Figure 4.22). La quantité de Ca adsorbée est plus importante que dans le cas de la goethite sous les mêmes conditions (1,57 contre  $0,89\mu\text{mol}$  au maximum, respectivement). Cette différence de quantité de Ca adsorbée pourrait potentiellement provenir de la mauvaise cristallisation de la ferrihydrite par rapport à la goethite. Ces substitutions ou défauts cristallins vont générer une charge structurale supplémentaire qui ne sera pas présente chez la goethite. Ainsi, afin de compenser cette charge supplémentaire, plus de cations seront adsorbés à la surface du minéral.

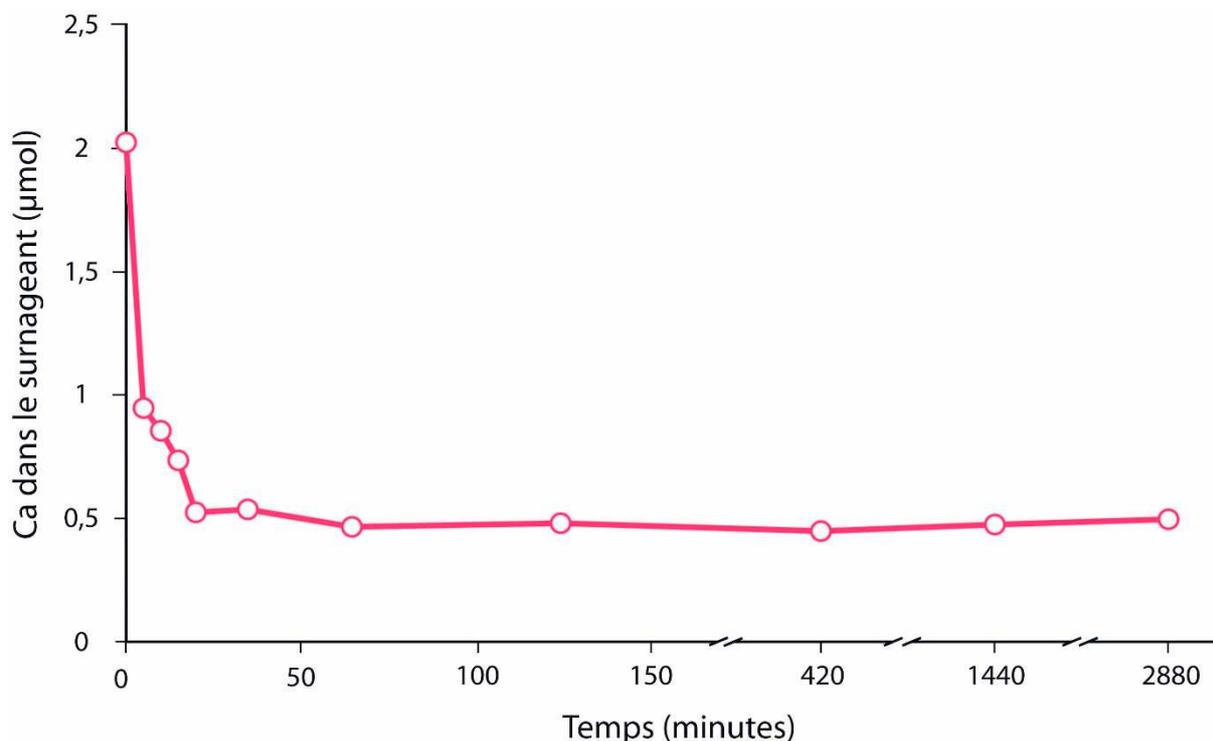


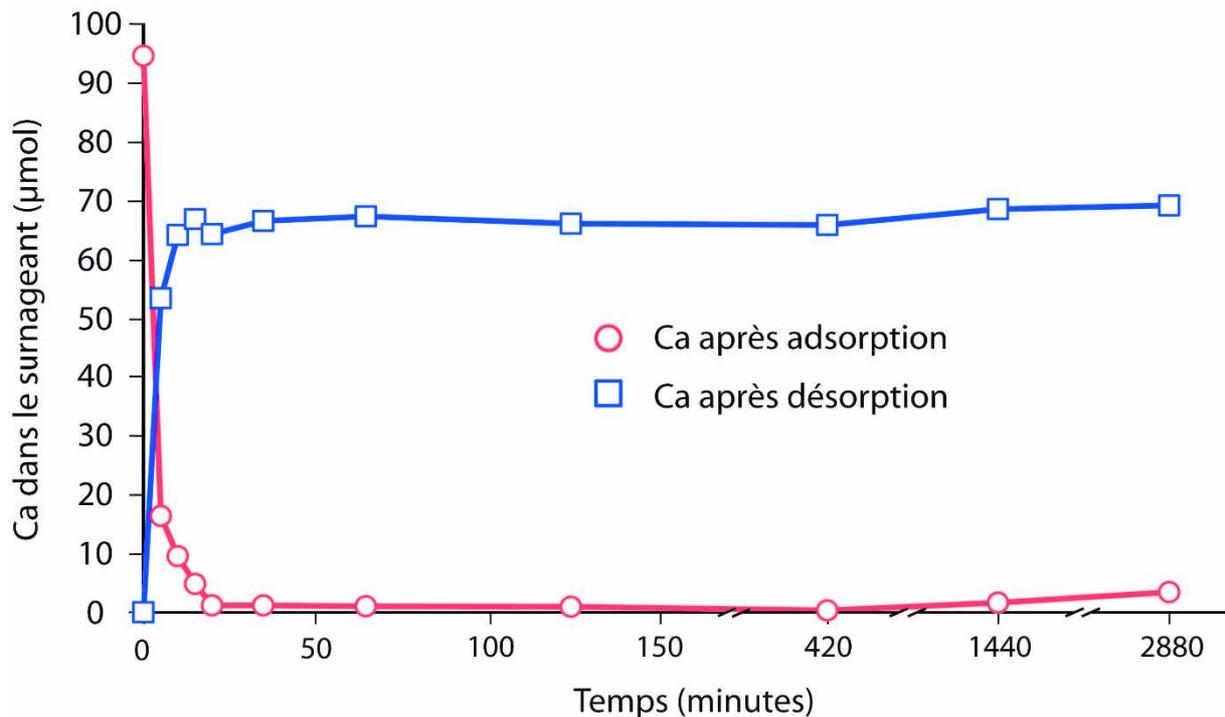
Figure 4.22 : Quantité de Ca en  $\mu\text{mol}$  mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur de la ferrihydrite à  $\text{pH}=9,5$ .

#### 4.5.4. Oxyde de manganèse ( $\delta\text{-MnO}_2$ )

Ce minéral a été précipité en laboratoire suivant le protocole présenté en partie 2.3.3.c. Il est caractérisé par une CEC très importante (c'est la CEC la plus importante de tous les minéraux utilisés, voir Tableau 2.10). Les paramètres expérimentaux sont décrits dans le Tableau 4.15. Dans un souci temporel, les expériences d'adsorption et de désorption du Ca sur ce minéral ont uniquement été réalisées à  $\text{pH}=7$ .

Tableau 4.15 : Caractéristiques de la solution initiale utilisée dans les expérimentations d'adsorption du Ca sur le  $\delta\text{-MnO}_2$ .

Echantillon	pH	[Ca] solutions initiales ( $\mu\text{mol.L}^{-1}$ )	Rapport solide/solution ( $\text{g.L}^{-1}$ )
$\delta\text{-MnO}_2$	7	2360	2,5



*Figure 4.23 : Quantité de Ca en µmol mesurée dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption et dans les 20mL de surnageants récupérés après les expériences de désorption sur le  $\delta\text{-MnO}_2$  à pH=7.*

Élémentairement, les tendances d'adsorption sont relativement similaires à celles observées chez les oxydes de fer ainsi que chez les phyllosilicates étudiés. Une adsorption rapide de la majorité de Ca est mesurée dans les premiers temps d'expérimentations avec un maximum d'adsorption atteint après 20min d'interaction entre la solution initiale et le minéral (Figure 4.23). S'en suit un état stationnaire allant jusqu'à 48h. Il est à noter que les quantités maximales de Ca adsorbées par le  $\delta\text{-MnO}_2$  (jusqu'à 94,2µmol) sont les plus importantes mesurées au cours de ce travail. Les expérimentations de désorption ont été réalisées par la mise en contact du minéral, pendant 24h, avec une solution de cobalt-hexaamine à  $2 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$ . Il apparaît que tout le Ca n'a pas été désorbé et que la quantité non désorbée est relativement similaire quel que soit le pas de temps considéré (entre 24 et 28µmol). Cela pourrait être lié à une sous-estimation de la quantité de cobalt-hexaamine nécessaire pour désorber la très grande quantité de Ca adsorbée. Cette explication reste cependant peu convaincante au vu des quantités de cobalt-hexaamine très importantes dans la solution, en comparaison de la quantité de Ca à désorber (400µmol contre 94,2µmol, respectivement). Même si les seuls ions du cobalt-hexaamine à réagir étaient les molécules d'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) ou les ions cobalt (Co), leurs quantités (152µmol et

88 $\mu$ mol respectivement) sont théoriquement suffisantes pour tout désorber, ou au moins une grande majorité des ions Ca fixés sur le minéral. Une autre explication pourrait être qu'une partie du Ca est fixée trop fortement (i.e. adsorption irréversible) pour pouvoir être désorbée par le cobalt-hexaamine. Néanmoins, dans un souci temporel, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée au cours de travail.

Isotopiquement (Figure 4.24), trois points ont été mesurés dans les surnageants récupérés après 10, 35min et 24h d'interaction entre solution initiale et minéral. Il apparaît que les trois signatures isotopiques mesurées sont beaucoup plus élevées que celle de la solution initiale, générant ainsi un fractionnement isotopique de l'ordre de +1,30‰. Outre le fait que ce fractionnement isotopique est le plus important mesuré pour des phénomènes d'adsorption au cours de ce travail de thèse, il reste relativement stable de 10min à 24h avec des valeurs ne montrant pas de différences significatives.

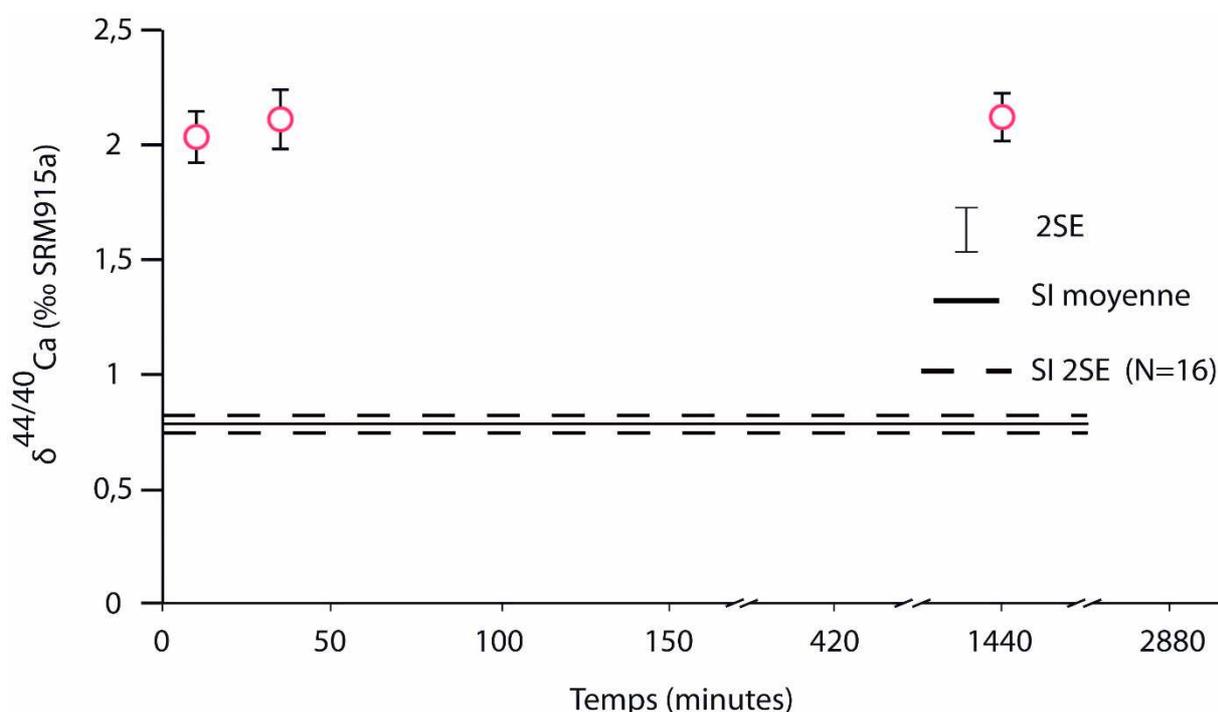


Figure 4.24 : Signatures isotopiques mesurées dans les 40mL de surnageant récupérés après les expériences d'adsorption sur le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> à pH=7.

Au vu des résultats isotopiques obtenus pour les minéraux phyllosilicatés, le fractionnement isotopique est généré lors de l'adsorption du Ca sur un minéral possédant une forte charge structurale, une surface spécifique importante et/ou un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés. Le  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> est reconnu

comme étant un minéral contenant de nombreux sites vacants et sujet à de nombreuses substitutions isomorphiques, au sein des feuillets cristallins, où du  $Mn^{4+}$  est remplacé par d'autres cations de valence inférieure tels que  $Mn^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{3+}$  ou  $Cu^{2+}$  (Grangeon et al., 2012 et références associées). Ces vacances et/ou substitutions qui peuvent représenter à elles deux près de 30 % des sites des couches octaédriques, vont avoir pour effet d'augmenter fortement la charge structurale de ce minéral et son organisation en feuillet va engendrer une adsorption des cations au sein de l'espace interfoliaire (Grangeon et al., 2012). Néanmoins, à ma connaissance, aucune étude n'a publié de valeur de charge structurale pour ce minéral. L'espace interfoliaire est très souvent rempli par des ions  $Mn^{3+}$  afin de compenser la charge manquante, mais d'autres cations et notamment des alcalino-terreux peuvent s'y fixer ce qui pourrait expliquer la forte quantité de Ca fixée par ce minéral. Malgré nos résultats, le peu de données disponibles dans la littérature à propos de la structure du  $\delta$ - $MnO_2$  reste un frein à une interprétation plus poussée des résultats obtenus.

### **A retenir dans ce chapitre :**

- Aucun fractionnement isotopique n'est généré par les phénomènes d'adsorption du Ca sur la kaolinite KGa-2, la kaolinite S053, la muscovite de Tuftane (50-200 $\mu\text{m}$ ) et la goethite.
- Un fractionnement isotopique est généré par les phénomènes d'adsorption en Ca sur la montmorillonite Swy-2, la muscovite de Tuftane (0,1-1 $\mu\text{m}$ ), sur les assemblages d'argiles naturelles et sur le  $\delta\text{-MnO}_2$ .
- L'intensité des fractionnements isotopiques est différente en fonction du minéral considéré : Swy-2 (+0,10‰ dans la solution réactive), muscovite de Tuftane (0,1-1 $\mu\text{m}$  ; +0,25‰ dans la solution réactive), assemblages d'argiles naturelles (jusqu'à +0,37‰ dans la solution réactive) et le  $\delta\text{-MnO}_2$  (+1,30‰ dans la solution réactive).
- Les fractionnements isotopiques sont reliés à la présence d'une charge structurale (et à son intensité), d'une surface spécifique importante et/ou à la présence d'un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés.
- La désorption du Ca par la méthode au cobalt-hexaamine est toujours complète sauf dans le cas du  $\delta\text{-MnO}_2$ .
- Aucun fractionnement isotopique du Ca n'a été enregistré lors des phénomènes de désorption.



---

# *Chapitre 5*

*Stockage du Ca et du Sr et  
fractionnements isotopiques  
associés au cours de  
processus de précipitation de  
carbonates secondaires*

---



## 5.1. Introduction

Au-delà des phénomènes d'adsorption et de désorption du Ca et du Sr sur différents minéraux communs du sol, qui ont été discutés dans le chapitre précédent, il apparaît que ces deux éléments peuvent également être stockés au sein des sols sous la forme de précipitations carbonatées secondaires. Ces carbonates pédogéniques sont formés par des effets de dissolution-reprécipitation au sein des sols. Les sources du Ca peuvent être diverses, bien que dans la plupart des cas, elles sont représentées par des carbonates déjà présents in situ tels que des roches mères carbonatées ou des carbonates biogénétiques ou pédogéniques de générations antérieures ou encore des carbonates importés tels que des particules de calcaire type « limestone » (roche carbonatée constituée essentiellement de débris d'organismes marins) transportées par les vents (Zamanian et al., 2016) . Néanmoins, dans certains sols et notamment ceux pauvres en carbonates, le Ca peut provenir en majorité de la mise en solution de minéraux provenant d'une roche mère silicatée ou de poussières silicatées (Capo et Chadwick., 1999 ; Naiman et al., 2000 ; Dietrich et al., 2017).

Il existe plus d'une dizaine de formes de carbonates secondaires allant de l'échelle du micromètre à l'échelle de la dizaine de mètres (Milliere et al., 2011 ; Verecchia, 2011). Leurs formes et aspects sont dépendants de leurs modes de formation, de la morphologie de l'espace disponible à la précipitation et de l'implication, ou non, d'organismes vivants dans le processus de précipitation (Zamanian et al., 2016). Parmi ces morphologies de carbonates secondaires, les rhizolithes sont fortement représentées et notamment dans le cas de sols forestiers où de larges réseaux de racines épaisses vont se former plus facilement que dans le cas de milieu sans couverture forestière.

Les fractionnements isotopiques du Ca et du Sr sont relativement bien contraints lors d'expériences de dissolution/précipitation carbonatée en milieu contrôlé (e.g. Gussone et al., 2016 et références associées ; AlKhatib et Eisenhauer, 2017 ; Mavromatis et al., 2017). Néanmoins, les mécanismes de précipitation ainsi que les fractionnements isotopiques associés se produisant en milieu naturel sont moins documentés (e.g. Tipper et al., 2006b ; Halicz et al., 2008 ; Yan et al., 2016 ; Shalev et al., 2017). A notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée au fractionnement isotopique en Ca et en Sr pouvant se produire lors de processus de

précipitation de rhizolithes, alors que ces dernières peuvent représenter des volumes importants de carbonates dans les sols (jusqu'à 190-200 rhizolithes par m<sup>2</sup> de sol ; Huguet et al., 2012 ; Gocke et al., 2014a, 2014b). Ainsi, et afin de compléter les connaissances sur le stockage des nutriments au sein des phases carbonatées des sols, il apparaît aujourd'hui nécessaire de prendre en compte les différents compartiments de ces carbonates pédogéniques et notamment ceux qui peuvent être fortement représentés en terme de proportions, comme c'est le cas pour les rhizolithes.

Ce chapitre présente donc la dernière problématique de ce travail de thèse visant à améliorer la connaissance des mécanismes de fractionnements isotopiques du Ca et du Sr au cours de processus de précipitations de rhizolithes sur des échantillons provenant de la région de Nussloch (Allemagne).

## **5.2. Fractionnements isotopiques du Ca et du Sr lors de la précipitation de rhizolithes**

Multi-isotopic approach ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) of rhizoliths formation mechanisms in terrestrial sediments of Nussloch (Germany)

**En préparation pour publication dans Biogeochemistry**

Jean-Michel Brazier<sup>a</sup>, Anne-Désirée Schmitt<sup>a</sup>, Sophie Gangloff<sup>a</sup>, Eric Pelt<sup>a</sup> ; Guido L.B. Wiesenbergb and Martina I. Göckec

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, ENGEES, LHyGeS UMR 7517, F-67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> Department of Geography, University of Zurich, Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich, Switzerland

<sup>c</sup> Institute of Crop Science and Resource Conservation, University of Bonn, Nussallee 13, 53115 Bonn, Germany.

### 5.2.1. Introduction

Les alternances loess-paléosols sont des archives précieuses permettant d'étudier les changements paléo-environnementaux ayant eu lieu au cours du quaternaire (-2,58 millions d'années à aujourd'hui). Au sein de ces séquences sédimentaires, les carbonates secondaires s'avèrent être d'excellents enregistreurs de processus climatiques, touchant aux cycles du carbone, de l'oxygène et du calcium, et vont servir de matériaux de références aux reconstructions paléo-environnementales (Cerling, 1984). Ces dernières, sont la plupart du temps basées sur des enregistrements isotopiques ou moléculaires tels que le  $\delta^{18}\text{O}$  (reconstruction de paléo-température et de conditions hydriques), le  $\delta^{13}\text{C}$  inorganique et organique (modification des sources de C), le  $^{14}\text{C}$  (datation) ou encore les marqueurs lipidiques comme les n-alcanes (source de la matière organique) (e.g. Kuzyakov et al., 2006 ; Pustovoytov et al., 2007 ; Gocke et al., 2011a, 2011b, 2013 ; Prud'homme et al., 2016).

Parmi les nombreuses morphologies existantes de carbonates secondaires (Zamanian et al., 2016), les rhizolithes, qui sont des racines fossiles encroûtées de  $\text{CaCO}_3$ , peuvent représenter une importante proportion du carbonate au sein des sols et des séquences loess-paléosols (Becze-Deak et al., 1997 ; Gocke et al., 2014c). Ces rhizolithes ont été très souvent décrites dans la littérature et sont utilisées comme traceurs paléo-environnementaux depuis une dizaine d'années (e.g. Wang et al., 2004, 2007). Bien que leurs mécanismes de formation soient sujet à débat, il semblerait que l'encroûtement carbonaté des racines se produise durant la vie du végétal considéré, ou juste après sa mort, et que ce processus soit rapide (années à décennies) (Gocket et al., 2010, 2011a, 2011b). La partie organique du végétal est rarement préservée et seule la couche de carbonate de calcium de forme tubulaire est habituellement retrouvée au sein des sols.

Leur utilisation en tant que marqueur paléo-environnemental est cependant soumise à des contraintes de différentes natures. En effet, les rhizolithes n'ont pas toutes le même degré de préservation (les plus petites racines des plantes ont des durées de vies négligeables comparativement aux grandes ; Strand et al., 2008) et la distribution spatiale et temporelle de racines, pouvant former des rhizolithes, est hétérogène (Silk, 1984). De plus, la formation des rhizolithes est restreinte à des conditions physico-chimiques particulières (fortes concentrations de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{CO}_2$

au niveau des réseaux racinaires) qui sont elles-mêmes conditionnées par le climat. Il est donc possible que des lacunes de formation soient enregistrées, dans les séries sédimentaires, lorsque les conditions climatiques varient de manière significative au cours du temps. Enfin, il est impossible de déterminer à quelles espèces de plantes appartiennent les rhizolithes si ces dernières ne sont pas connectées à l'individu les ayant produites (Gocke et al., 2014a). Etant donné que chaque espèce de plante a des taux de pénétration dans les sols différents, il est possible que les rhizolithes ne soient pas syn-sédimentaires des loess et paléosols dans lesquels elles ont été retrouvées. Ce cas de formation de rhizolithe post-sédimentaire a déjà été démontrée dans la littérature par la mesure du  $^{14}\text{C}$  (Gocke et al., 2011a). Cependant l'utilisation du  $^{14}\text{C}$  reste sujette à de fortes contraintes diagénétiques et notamment à des apports de C de l'altération des roches mères ou de C atmosphérique qui peuvent se surimposer aux signaux originaux de formation des carbonates des rhizolithes (Chen et Polach, 1986 ; Amundson et al., 1994 ; Budd et al., 2002).

Ainsi, une meilleure compréhension des mécanismes de formation des rhizolithes s'avère nécessaire afin de mieux contraindre la dynamique des carbonates, et donc d'une partie des nutriments, au sein des sols et d'améliorer les interprétations paléo-environnementales ou chronologiques basées sur ces matériaux. Les isotopes du Ca ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ) sont reconnus comme étant des traceurs de mécanismes biogéochimiques se produisant lors des échanges de nutriments entre sol et végétation et lors de processus de précipitation carbonatée à l'interface eau-sol-plante (Tipper et al., 2016 et références associées). Les isotopes radiogéniques du strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) sont, quant à eux, classiquement utilisés comme traceurs de source du Ca (Clow et al., 1997 ; Probst et al., 2000 ; Drouet et al., 2005 ; Bullen et Bailey, 2005 ; Bagard et al., 2013). En effet, les cycles biogéochimiques de ces deux éléments ont souvent été considérés comme analogues, du fait des similarités physiques qui caractérisent le Ca et le Sr. De plus, depuis une dizaine d'années, les isotopes stables du strontium ( $\delta^{88}\text{Sr}$ ) montrent également leur potentiel en tant que traceurs de processus d'altération et de précipitation secondaire au sein des sols (e.g. Shalev et al., 2013 ; Wei et al., 2013).

Le but de ce travail est donc de mieux contraindre les mécanismes de formation des rhizolithes au sein des séquences loess-paléosols et de caractériser les sources de carbonates de calcium servant à l'encroûtement des racines. Pour cela, nous avons mesuré les signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$  d'échantillons de

rhizolithes, de sols, de paléosols et de loess à différentes profondeurs d'une séquence loess- paléosol de la région de Nussloch (Allemagne).

## **5.2.2. Matériel et méthodes**

### *5.2.2.a. Site d'étude et prélèvement*

Tous les échantillons proviennent de séquences loess-paléosol, mises à l'affleurement dans la carrière HeidelbergCement AG dans la région de Nussloch (Allemagne, Figure 5.1A) et considérées comme des références stratigraphiques pour l'Europe de l'Ouest (e.g. Antoine et al., 2001, 2002, 2009). La topographie du terrain (plaine alluviale entre deux plateaux) a permis, en association avec des vents N-NW, l'accumulation d'une épaisseur importante (15-20m) de dépôts atmosphériques sur une continuité latérale de 2 à 4km (Antoine et al., 2001).

Quatre profils (P1 à P4), de ces séquences, ont été largement étudiés dans la littérature et mettent à l'affleurement jusqu'à 20m de sédiments continus enregistrant les 130000 dernières années et notamment la glaciation Weichsélienne (Antoine et al., 2001, 2002, 2009 ; Rousseau et al., 2002, 2007). Néanmoins, l'expansion récente de la carrière a nécessité leur destruction. Un nouveau profil (P<sub>2011</sub> ; Figure 5.1B) a donc été mis à l'affleurement, exposant 13m de sédiments d'âge Holocène à Pleistocène (jusqu'au péniglaciaire moyen) et qui repose sur une base calcaire d'âge Triassique (Muschelkalk, -247,2 à -237 Ma) (Gocke et al., 2014b). Les échantillons présentés dans ce travail proviennent de ce profil P<sub>2011</sub> et leurs positions stratigraphiques peuvent être comparées aux anciens profils grâce aux corrélations réalisées par Gocke et al. (2014b).

Des échantillons de rhizolithes ont été prélevés à trois profondeurs différentes (-3,2, -6,6 et -8,4m de profondeur). Les rhizosphères loessiques de 0 à 2,5cm et de 2,5 à 5cm de distance des rhizolithes sélectionnées, ainsi qu'un loess non affecté par la végétation, ont également été prélevés afin de déterminer si des gradients élémentaires et isotopiques existent sur un transect allant de la rhizolithe au loess non affecté. En plus de cela, trois échantillons de paléosols ont été prélevés dans les couches stratigraphiques situées au-dessus de celles contenant les rhizolithes (-3,05, -5,7 et -8,025m). Ces prélèvements ont pour but de contraindre l'impact de ces niveaux

dans la signature isotopique des rhizolithes qui pourraient provenir de végétaux ayant poussé sur ces paléosols. Enfin trois échantillons de sol ont été prélevés à -0,45, -0,65 et -1,05m afin de vérifier l'influence du sol sur les rhizolithes de -3,2, -6,6 et -8,4m mais également les potentiels remaniements liés à des activités anthropiques (notamment agricole).

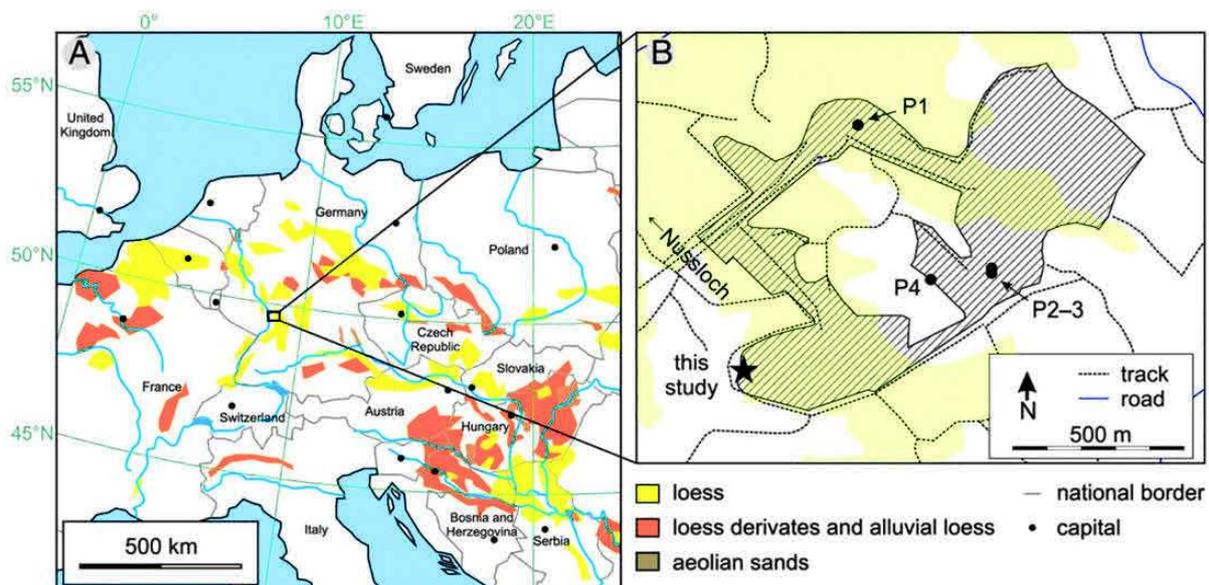


Figure 5.1 : (A) Localisation des séquences loess-paléosols de Nussloch et (B) Position des différents profils, passés et actuels, sur la carrière HeidelbergCement AG (Gocke et al., 2014b).

#### 5.2.2.b. Préparation, lessivage et mise en solution acide des échantillons

Après leur prélèvement sur le terrain, les rhizolithes ont été nettoyées à l'eau distillée légèrement alcaline afin d'éliminer les résidus de loess ou de sols pouvant être fixés dessus ainsi que le carbone inorganique ou organique ne provenant pas du  $\text{CaCO}_3$  constituant les rhizolithes. De plus, les sols et les paléosols ont été tamisés à 2mm et triés manuellement afin d'éliminer les fragments de rhizolithes pouvant persister et ainsi s'affranchir des mélanges de signaux élémentaires et isotopiques. Tous les échantillons ont ensuite été séchés à l'étuve à 60°C afin d'éliminer l'eau résiduelle et ont été broyés à l'aide d'un broyeur à bille de type MM200 de Retsch.

Afin de déterminer la source du  $\text{CaCO}_3$  formant les rhizolithes, il a été nécessaire de traiter préalablement nos échantillons afin de séparer la phase lessivée (carbonatée + échangeable) de la phase résiduelle. Il est à noter que dans le cas des

échantillons sur le transect rhizolithes-rhizosphère-loess, seules les phases lessivées ont été analysées alors que dans le cas des échantillons de sols/ paléosols, les phases résiduelles ont également été analysées afin de contraindre l'effet des minéraux primaires (loess + roche mère) dans la signature élémentaire et isotopique des rhizolithes.

Pour chaque échantillon, 150mg de poudre ont été mis à agitation avec 5mL d'HCl 0,5N pendant 10min sur un tourniquet SB3 Stuart™. Chaque échantillon a ensuite été centrifugé à 4000tr.min<sup>-1</sup> pendant 10min à l'aide d'une centrifugeuse Thermo Jouan multifonction B4-I™ et le surnageant a été récupéré et filtré à 0,2µm. Cette étape de lessivage a été répétée trois fois à l'HCl 0,5N et trois fois de plus à l'eau distillée afin de récupérer la totalité des carbonates et de l'échangeable et de rincer chaque échantillon. Les culots, représentant les résidus non carbonatés de chaque échantillon, ont été récupérés en fond de tube pour les sols et les paléosols. Les lessivats et les résidus ont été mis à évaporation à 90°C pendant 48h et ont ensuite été mis en solution acide dans des béchers Savillex™ en suivant le protocole présenté par Pelt et al. (2013).

#### *5.2.2.c. Chimies purificatrices et mesures élémentaires et isotopiques*

Les mesures des concentrations en éléments majeurs et traces ont été réalisées au LHyGeS (Strasbourg, France) par ICP-Aes (Thermo Scientific™ iCAP 6000 series™). L'incertitude liée à ces mesures est de l'ordre de 3 à 10% pour les éléments majeurs et traces (Dequincey et al., 2006).

Pour les analyses de  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , 0,14µmol de Ca provenant de chaque échantillon ont été mélangées à 0,01µmol de Ca provenant d'un double traceur,  $^{42}\text{Ca}$ - $^{43}\text{Ca}$ , et mis à évaporation totale. Les mélanges ont ensuite été purifiés chimiquement par passage sur de la résine DGA normale (TODGA, Triskem™) suivant le protocole de Brazier et al. (soumis). Pour les mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$ , 4,62nmol de Sr provenant de l'échantillon ont été mélangées à 1,08nmol de Sr provenant d'un double traceur  $^{84}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}$  et mis à évaporation. Concernant les mesures de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , seules 5,7nmol de Sr provenant de chaque échantillon ont été mises à évaporation. Les mélanges pour les mesures du  $\delta^{88}\text{Sr}$  et les échantillons de Sr pour les mesures du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ont été purifiés chimiquement par un passage sur de la résine Sr-spec (Triskem™) suivant le protocole

d'élution de Brazier et al. (in prep). A la fin de chaque chimie purificatrice, les résidus secs ont tous été remis en solution dans 1 à 3µL d'HNO<sub>3</sub> 1N et déposés sur : (1) des filaments en tantale (99,995% de pureté) préalablement dégazés et oxydés pour les mesures de  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et (2) sur des filaments de rhénium (99,98% de pureté) préalablement dégazés et sur lesquels avait été déposé un activateur de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pour les mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Les compositions isotopiques ont toutes été mesurées par TIMS (thermo ionization mass spectrometer, Thermo Scientific Triton™) en basse résolution et en mode dynamique pour le Sr et multi-dynamique pour le Ca. Le  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et le  $\delta^{88}\text{Sr}$  sont exprimés en pour mille de déviation relative au SRM915a et au SRM987, respectivement, sous la forme :

$$\delta^{44/40}\text{Ca} = \left( \frac{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{sample}}}{\frac{^{44}\text{Ca}}{^{40}\text{Ca}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (5.1)$$

$$\delta^{88}\text{Sr} = \left( \frac{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{sample}}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (5.2)$$

La reproductibilité externe moyenne pour les mesures de  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  est de 0,11‰ (2SD, N=20) basée sur les mesures répétées du NIST SRM915a. La justesse des mesures a été certifiée par la mesure d'un standard d'eau de mer interne ( $1,85 \pm 0,10$ ‰, 2SD, N=34) au cours de chaque session de mesure de ce travail. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs proposées par Hippler et al., (2003) et Heuser et al. (2016). La justesse des mesures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a été vérifiée par l'analyse du NIST SRM987 à chaque session de mesures ( $0,710250 \pm 20$ , 2SD, N=25) (Schmitt et al., 2017). Enfin, la reproductibilité externe moyenne pour les mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$  est de 0,013‰ (2SD, N=30) basées sur la mesure du NIST SRM987 et la justesse a été vérifiée par la mesure répétée du IAPSO ( $0,381 \pm 0,019$ ‰, 2SD, N=11) qui est cohérente avec la littérature (Brazier et al., in prep et références associées).

### 5.2.3. Résultats

Toutes les valeurs mesurées sur les sols, paléosols, rhizolithes, rhizosphères et loess, et qui seront discutées au cours de ce travail sont présentées dans le Tableau 5.1.

#### 5.2.3.a. Concentrations en calcium et strontium

Les concentrations en Ca et en Sr dans les sols et paléosols montrent des tendances similaires le long du profil sédimentaire (Figure 5.2). Pour les deux éléments, les concentrations enregistrées dans les lessivats de sols et paléosols sont toujours plus basses que dans les phases résiduelles des mêmes échantillons. De plus, les concentrations en Ca et en Sr n'évoluent pas significativement le long de la colonne stratigraphique dans les phases résiduelles, tandis qu'elles montrent une tendance à l'augmentation dans les phases lessivées (de 940 à 2672  $\mu\text{mol/g}$  de roche totale pour le Ca et de 0,89 à 3,06  $\mu\text{mol/g}$  de roche totale pour le Sr). Un décalage important vers des valeurs plus faibles de concentration est enregistré pour les deux éléments dans les phases lessivées, à -0,65m de profondeur. Les concentrations en Ca et Sr enregistrées pour cette profondeur (140 et 0,18  $\mu\text{mol/g}$  de roche totale, respectivement) sont presque dix fois inférieures à celles enregistrées pour l'échantillon de sol au-dessus et au-dessous stratigraphiquement. Enfin, les rapports Ca/Sr des phases lessivées montrent des valeurs relativement constantes et proches de 0,001 le long du profil stratigraphique, malgré un décalage de l'ordre de 0,0003 à -0,65m. Dans le cas des phases résiduelles, le rapport Ca/Sr est dix fois plus élevé que celui des phases lessivées et reste également constant le long de la séquence stratigraphique, hormis le décalage observé à -0,65m.

Tableau 5.1 : Concentrations en Ca et Sr (en  $\mu\text{mol/g}$  de roche totale) et signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mesurées sur chacun des échantillons de cette étude. Les erreurs des mesures isotopiques sont données en 2SE. Si le 2SE d'une mesure unique ou d'une moyenne de mesures dupliquées est inférieure à la reproductibilité externe (0,11‰ et 0,013‰ pour  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$ , respectivement), alors cette dernière est utilisée pour recalculer un 2SE en fonction du nombre de mesures réalisées pour le même échantillon (\*).

Samples	Types	Depth (m)	Phase	Sr ( $\mu\text{mol/g}$ of bulk)	Ca ( $\mu\text{mol/g}$ of bulk)	Sr/Ca ( $\times 10^{-3}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE ( $\times 10^{-5}$ )	$\delta^{88}\text{Sr}$	$\delta^{88}\text{Sr}$	$\delta^{88}\text{Sr}$	$\delta^{88}\text{Sr}$	2SE	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	$\delta^{44/40}\text{Ca}$	2SE
									1	2	3	mean		1	2	mean	
									(% $\text{‰}$ SRM987)				(% $\text{‰}$ SRM915a)				
3.2.1	Rhizolithe	-3.2	leachate	0.89	2779	0.32	0.708621	0.8	0.152	0.147	0.171	0.156	0.014	0.18	-0.01	0.09	0.19
3.2.2	Rhizosphere 0-2.5cm	-3.2	leachate	0.75	834.7	0.90	0.708252	0.5	0.217	0.201	0.230	0.216	0.016	0.43	0.41	0.42	0.08*
3.2.3	Rhizosphere 2.5-5cm	-3.2	leachate	0.71	731.7	0.97	0.708256	0.6	0.200	0.227	0.215	0.214	0.015	0.51	0.49	0.5	0.08*
3.2.4	Loess	-3.2	leachate	0.76	890.4	0.86	0.708245	0.5	0.220	0.232	0.246	0.233	0.015	0.55	0.48	0.52	0.08*
6.6.1	Rhizolithe	-6.6	leachate	3.70	4683	0.79	0.708546	0.6	0.152	0.173	0.167	0.164	0.013	0.27	0.14	0.21	0.13
6.6.2	Rhizosphere 0-2.5cm	-6.6	leachate	3.11	2991	1.04	0.708205	1.5	0.177	0.186	0.163	0.176	0.013	0.27	0.41	0.34	0.14
6.6.4	Loess	-6.6	leachate	3.13	3039	1.03	0.708204	0.4	0.175	0.174	0.170	0.173	0.003	0.42	0.55	0.49	0.13
8.4.1	Rhizolithe	-8.4	leachate	2.76	5195	0.53	0.708692	0.3	0.128	0.116	0.139	0.128	0.013	0.21	0.29	0.25	0.08
8.4.2	Rhizosphere 0-2.5cm	-8.4	leachate	3.90	3557	1.10	0.708152	0.3	0.163	0.184	0.167	0.171	0.012	0.5	-	0.5	0.13
8.4.4	Loess	-8.4	leachate	3.40	3296	1.03	0.708146	0.7	0.180	0.155	0.175	0.170	0.015	0.52	0.43	0.48	0.09
MG 13	Soil	-0.45	leachate	0.89	940.3	0.95	0.708311	0.5	0.166	-	-	0.166	0.013*	0.49	0.48	0.48	0.08*
MG 19	Soil	-0.65	leachate	0.18	140.1	1.30	0.708784	0.5	0.121	-	-	0.121	0.013*	0.29	-	0.29	0.12
MG 32	Soil	-1.05	leachate	1.26	1438	0.87	0.708370	0.5	0.167	-	-	0.167	0.013*	0.38	-	0.38	0.12
MG 92	Paleosoil	-3.05	leachate	2.11	2344	0.90	0.708271	0.6	0.185	0.175	-	0.180	0.010	0.51	-	0.51	0.11*
MG 137	Paleosoil	-5.70	leachate	2.89	2410	1.20	0.708236	0.4	0.172	0.161	-	0.167	0.011	0.52	-	0.52	0.11*
MG 146	Paleosoil	-8.02	leachate	3.07	2672	1.15	0.708129	0.5	0.210	0.176	-	0.193	0.033	0.57	0.48	0.52	0.10
MG 13	Soil	-0.45	residue	0.70	72.97	9.64	0.720162	0.4	0.164	-	-	0.164	0.013*	0.57	-	0.57	0.11
MG 19	Soil	-0.65	residue	0.79	67.27	11.7	0.720160	0.5	0.182	-	-	0.182	0.013*	0.58	0.63	0.61	0.08*
MG 32	Soil	-1.05	residue	0.63	60.48	10.4	0.720210	0.5	0.170	0.167	-	0.168	0.009*	0.67	-	0.67	0.15
MG 92	Paleosoil	-3.05	residue	0.56	54.71	10.2	0.719905	0.6	0.204	0.175	-	0.190	0.029	0.65	-	0.65	0.12
MG 137	Paleosoil	-5.70	residue	0.69	67.34	10.3	0.719147	0.5	0.177	0.183	-	0.180	0.009*	0.74	0.80	0.77	0.08*
MG 146	Paleosoil	-8.02	residue	0.57	55.13	10.3	0.718553	0.4	0.167	0.140	0.146	0.151	0.016	0.83	-	0.83	0.11*

Les concentrations en Ca des phases lessivées des rhizolithes, des rhizosphères (0-2.5cm et 2.5-5cm) et des loess associés augmentent en fonction de la profondeur (Figure 5.2). On peut également voir que, pour les trois profondeurs sondées (-3.2m, -6.6m et -8.4m), les rhizolithes ont systématiquement des concentrations en Ca supérieures aux rhizosphères et aux loess auxquels elles sont associées, qui ont quant à eux des valeurs relativement proches les unes des autres. Des tendances similaires sont observées pour les concentrations de Sr, hormis pour les échantillons à -8.4m où l'on peut voir que la rhizolithe est moins concentrée que la rhizosphère et le loess associés. Il est également à noter que la différence de concentration entre la rhizolithe et les rhizosphères et loess associés est beaucoup moins marquée dans le cas du Sr que du Ca. Les rapports Ca/Sr des rhizolithes sont toujours plus faibles que ceux des rhizosphères et des loess qui ont des valeurs très proches de celles enregistrées par les phases lessivées des sols et des paléosols pour des profondeurs proches.

#### *5.2.3.b. Signatures isotopiques en $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , $\delta^{88}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$*

Les phases lessivées des sols et paléosols ont toujours des signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  inférieures à celles mesurées pour les phases résiduelles (Figure 5.3). Ces dernières augmentent avec la profondeur (de 0,57 à 0,83‰) tout au long de la séquence stratigraphique tandis que les valeurs des phases lessivées restent stables avec la profondeur (de 0,48 à 0,52‰) hormis pour les points à -0,65m et -1,05m qui enregistrent des valeurs inférieures (0,29 et 0,38‰, respectivement). Concernant les valeurs en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , les valeurs des phases lessivées et résiduelles ne sont pas significativement différentes les unes des autres et restent stables le long du profil sédimentaire avec des valeurs comprises entre 0,151 et 0,193‰. Néanmoins une excursion négative de l'ordre de -0,045‰ est enregistrée en  $\delta^{88}\text{Sr}$  pour la phase lessivée à -0,65m de profondeur. Une légère excursion positive (+0,018‰) est, quant à elle, enregistrée pour la phase résiduelle à la même profondeur.

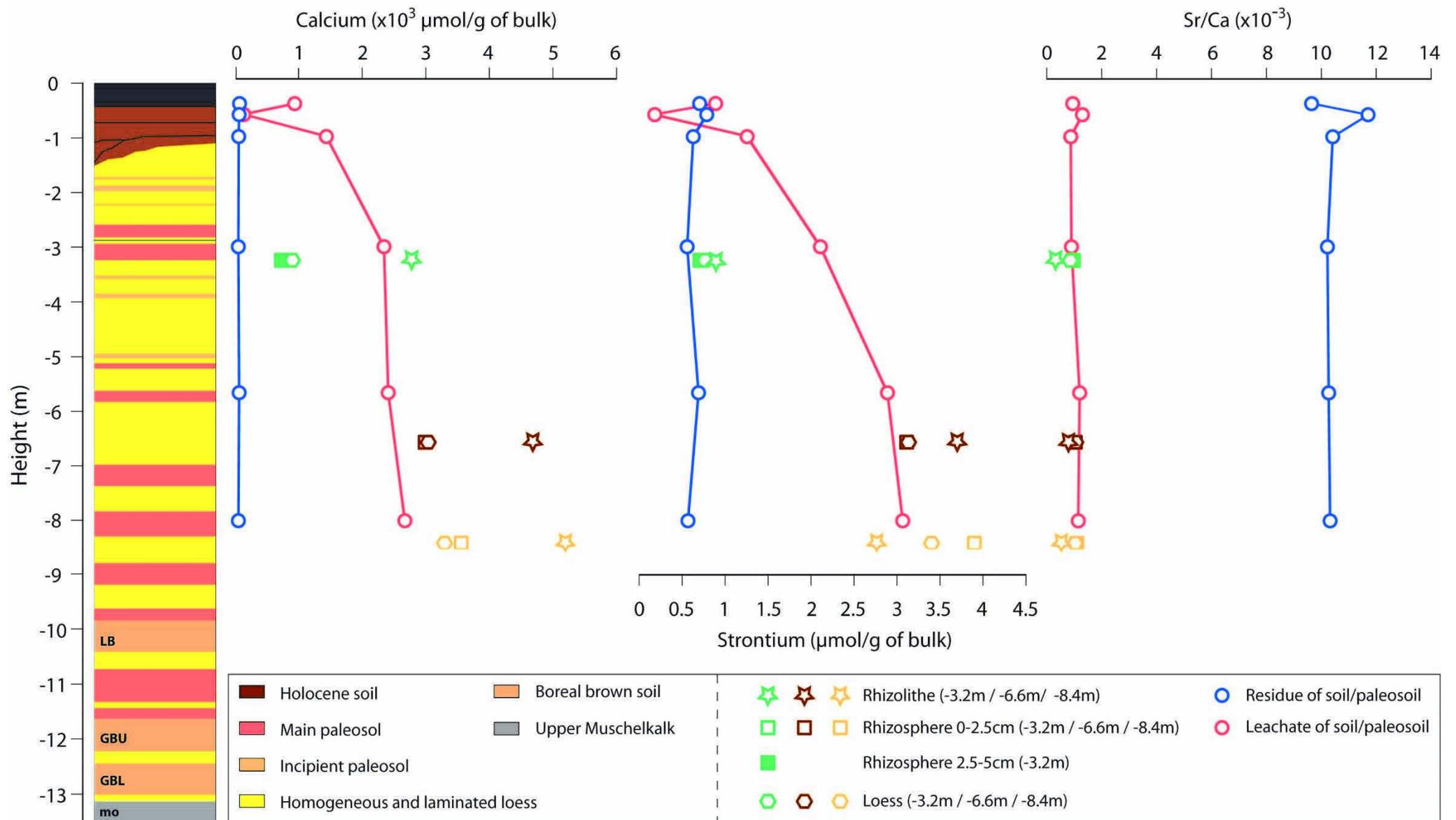


Figure 5.2 : Concentrations en Ca, Sr et rapports Sr/Ca des échantillons de sols, paléosols, rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail.

Les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des phases carbonatées, des sols et paléosols, enregistrent une excursion positive de  $4 \times 10^{-4}$  à -0,65m de profondeur. De plus les valeurs diminuent légèrement avec la profondeur pour passer de 0,708311 à 0,708129. Les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  enregistrées par les phases résiduelles ont des valeurs beaucoup plus élevées que celles des phases lessivées (0,719917 contre 0,708350 en moyenne) et montrent également une diminution en fonction de la profondeur (de 0,720162 à 0,718553).

Concernant les phases lessivées des rhizolithes, rhizosphères et loess, les signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$  des rhizolithes sont systématiquement plus faibles que celles des rhizosphères et des loess qui leurs sont associées. De plus, les signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$  des rhizolithes sont toujours inférieures à la signature des phases lessivées de sols et paléosols, qui semblent plus proches des signatures isotopiques des rhizosphères et des loess. Néanmoins cette observation n'est pas valide pour les signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  des rhizolithes à -3,2m, dont les valeurs sont proches de la phase carbonatée du paléosol au-dessus d'elle stratigraphiquement. Il est à noter que l'écart absolu entre les valeurs enregistrées pour les rhizolithes et pour les rhizosphères et loess n'est pas constant en fonction de la profondeur sondée. Enfin, les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des rhizolithes sont, dans tous les cas, plus élevées que pour les rhizosphères et loess des mêmes niveaux stratigraphiques, qui ont des valeurs similaires entre eux. Bien que les signatures des rhizolithes soient supérieures aux signatures enregistrées par les phases lessivées des sols et paléosols ( $+4 \times 10^{-4}$  en moyenne), elles restent très nettement inférieures aux signatures isotopiques enregistrées par les phases résiduelles des sols et paléosols ( $-1 \times 10^{-2}$  en moyenne).

#### **5.2.4. Discussion**

##### *5.2.4.a. Diagenèse et validité des signaux élémentaires et isotopiques*

Afin de s'assurer de la robustesse des rhizolithes comme marqueur paléo-environnemental, il est nécessaire de s'assurer que les échantillons carbonatés n'ont pas subi d'altérations diagénétiques post-formation. Ces phénomènes sont reconnus dans la littérature comme générant des mélanges de signaux élémentaires ou isotopiques rendant les interprétations difficiles (e.g. Cerling et al., 1984 ; Amundson et al., 1994, Budd et al., 2002

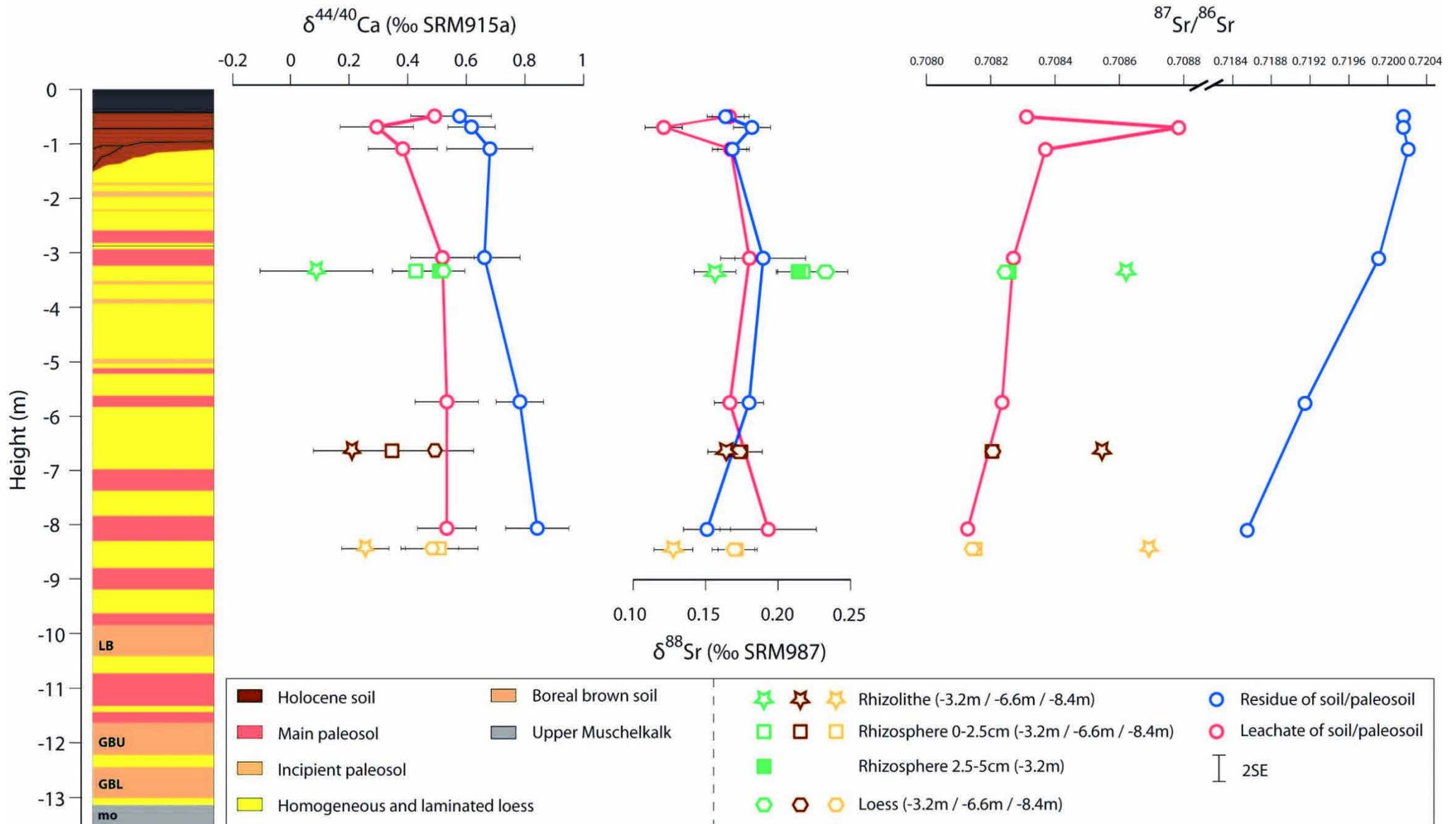


Figure 5.3 : Signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des échantillons de sols, paléosols, rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail

Des analyses en  $^{14}\text{C}$  ont montré que des âges mesurés à l'aide du  $\text{C}_{\text{carb}}$  (provenant du carbonate de la rhizolithe) et à l'aide du  $\text{C}_{\text{org}}$  (provenant de la matière organique de la rhizolithe) sont du même ordre de grandeur indiquant que le  $\text{CaCO}_3$  des rhizolithes a été précipité en équilibre avec le  $\text{CO}_2$ , dérivé des racines et des rhizo-microorganismes, et qu'il n'y a donc pas eu de remaniements diagénétiques (Gocke et al., 2011a). L'absence d'altération de ce carbonate a également été mise en avant par la mesure des signatures en  $\delta^{13}\text{C}$  des rhizolithes, depuis leur centre vers les parties extérieures (Gocke et al., 2011a). Enfin, il a été suggéré que les propriétés physiques des rhizolithes, à savoir une haute concentration en  $\text{CaCO}_3$  et une compacité importante, associées à la forte capacité de drainage des loess (dans lesquels ont été retrouvés ces rhizolithes) pourraient favoriser la bonne conservation des rhizolithes dans les séquences loess-paléosols (Gocke et al., 2011a). Enfin, il apparaît que la concentration en  $\text{CO}_2$  et la quantité d'eau disponible va fortement diminuer au niveau de la racine après son encroûtement par du  $\text{CaCO}_3$  étant donné qu'il n'y aura plus de prélèvements racinaire (Hinsinger, 1998). Cet effet aura pour conséquence de diminuer les effets potentiels de dissolution-recristallisation au niveau des rhizolithes (Hinsinger, 1998).

Les signaux enregistrés en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  semblent également être en accord avec l'absence de remaniements diagénétiques dans les phases lessivées de nos échantillons. En effet, pour les échantillons de sols, paléosols et rhizosphères les valeurs ne sont pas significativement différentes le long du profil de sol, hormis dans les niveaux à -0,65m et -1,05m qui montrent un décalage vers des valeurs plus négatives. De plus les signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  des rhizolithes sont également plus négatives que celles des rhizosphères et loess de même niveau stratigraphique, or la diagénèse implique un décalage vers des valeurs positives des signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  en milieu océanique (Fantle et DePaolo, 2007). Ce phénomène n'a jamais été étudié en domaine continental, mais si ce dernier est transposable depuis le milieu océanique, alors les décalages observés à -0,65m et -1,05m et les différences de valeurs observées pour les rhizolithes par rapport aux rhizosphères et aux loess qui leurs sont associés, ne peuvent être attribués à l'effet de la diagénèse. De même, sur les profils des signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  des phases lessivées des sols et paléosols, les valeurs n'évoluent pas significativement en fonction de la profondeur, hormis le niveau à -0,65m, indiquant qu'aucun mécanisme ne semble impacter les sols récents ou

anciens de manière différente. Cette observation est en désaccord avec des effets de recristallisation de carbonates par diagénèse tardive. En effet, si des dissolutions/recristallisations diagénétiques de carbonates secondaires se produisent, les ions dissous seront déplacés dans toutes les directions le long du profil stratigraphique et seront notamment drainés vers les niveaux stratigraphiquement plus bas (Zammanian et al., 2016). Or la cristallisation de carbonates a tendance à engendrer un fractionnement isotopique laissant la solution avec des signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  plus élevées que le cristal précipité (e.g. Shalev et al., 2017). Ainsi, ces processus devraient engendrer des signatures isotopiques plus élevées en profondeur que dans les niveaux stratigraphiques supérieurs (et notamment pour une distance faible entre les niveaux comme c'est le cas entre les niveaux de loess et de paléosols), ce qui n'est pas observable dans nos données.

A moins que nos échantillons aient tous subi des processus diagénétiques tendant à rendre leurs signatures isotopiques similaires le long de la séquence sédimentaire, il apparaît improbable que des phénomènes de dissolution-recristallisation se soient produits au sein de nos échantillons.

#### *5.2.4.b. Signatures élémentaires et isotopiques à l'échelle du transect rhizolithe-rhizosphère-loess*

Des tendances similaires sont observées aux trois profondeurs pour tous les enregistrements isotopiques, avec des valeurs pour les rhizolithes systématiquement inférieures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$ , et supérieures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  par rapport aux valeurs enregistrées pour les rhizosphères et les loess qui leurs sont associés dans les mêmes niveaux stratigraphique (Figure 5.4). Les différences de valeurs peuvent être expliquées par (1) des processus générant un fractionnement isotopique entre ces deux compartiments (rhizolithes- rhizosphère/loess) ou (2) les sources de Ca et de Sr pour le carbonate des rhizolithes ne sont pas les mêmes que celles des carbonates présents dans les rhizosphères et dans les loess.

Dans les sols, la précipitation de carbonates à partir d'un fluide peut générer des fractionnements isotopiques de l'ordre de -0,1 à -1‰ en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et jusqu'à -0,218‰ pour le  $\delta^{88}\text{Sr}$  (Gussone et Dietzel, 2016 ; Shalev et al., 2017). Les phases lessivées des rhizolithes, des rhizosphères et des loess présentent de fortes

concentrations en Ca, indiquant qu'elles contiennent toutes trois des proportions importantes de carbonates. Au vu des caractéristiques physiques des loess, qui permettent un drainage important dû à une porosité importante (Gocke et al., 2011a), il apparaît peu probable que les carbonates des phases lessivées des rhizosphères loessiques et des loess soient géogéniques (i.e. apportés par les loess sous forme de poussières de calcaire) et n'aient pas été altérés par les circulations de fluides au moment où cette couche était à l'affleurement. Théoriquement, si les carbonates pédogéniques se forment de manière abiotique au sein des sols, en même temps et à partir de solutions de sols similaires (en termes de compositions élémentaires et isotopiques), alors aucun fractionnement isotopique ne devrait être observable entre les trois compartiments (i.e. rhizolithes, rhizosphères et loess). Une précipitation de carbonate synchrone dans les rhizolithes, les rhizosphères et les loess semble en accord avec l'absence d'effet de diagénèse visible sur nos échantillons. Néanmoins une différence significative est observée entre les rhizolithes d'une part et les rhizosphères et loess d'autre part.

Le prélèvement du Ca par les plantes génère également des fractionnements isotopiques par rapport à la solution nutritive avec un prélèvement préférentiel de l'isotope léger ( $^{40}\text{Ca}$ ) par les racines (e.g. Cobert et al., 2011 ; Schmitt et al., 2013). Le même effet de prélèvement préférentiel de l'isotope léger ( $^{86}\text{Sr}$ ) est observable dans le cas du Sr (Andrews et al., 2016). Or, les signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et en  $\delta^{86}\text{Sr}$  des rhizolithes sont inférieures à celle des rhizosphères et des loess, que l'on pourrait supposer être les sources de Ca et de Sr des rhizolithes. Cette explication pourrait être compatible avec un fractionnement isotopique se produisant entre les compartiments rhizosphère/loess et rhizolithes. Néanmoins, si l'action des racines génère des signatures isotopiques particulières lors de la précipitation des rhizolithes, alors nous pouvons nous attendre à retrouver un effet visible dans les échantillons de rhizosphères, qui sont, eux aussi, sujet à l'action des racines. Or, les signatures isotopiques des rhizosphères sont les mêmes que celles des loess et sont, dans la plupart des cas, significativement différentes de celles des rhizolithes. Ces différences de signatures isotopiques pourraient être liées à la non-limitation du réservoir de Ca disponible qui masquerait le fractionnement isotopique dans le compartiment rhizosphérique (e.g. Cobert et al., 2011).

Cette hypothèse, de fractionnement isotopique entre les différents compartiments, va cependant à l'encontre des résultats obtenus par la mesure du Sr

radiogénique. En effet, les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  montrent des valeurs similaires pour les rhizosphères/loess de chaque niveau stratigraphique et des valeurs systématiquement plus élevées pour les rhizolithes. Or le  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  n'est pas fractionné au cours des processus secondaires au sein des sols et l'unique moyen de faire varier la valeur de son rapport est d'apporter, en proportion suffisante, du Sr provenant d'autres sources (étant également les sources du Ca).

Cette interprétation est en accord avec les résultats de Gocke et al. (2011a), qui ont mesuré les signatures isotopiques en  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  sur un transect rhizolithes-rhizosphère-loess similaire à celui utilisé dans cette étude. Des tendances similaires aux nôtres ont été observées pour le  $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$  dont les signatures pour les rhizolithes ( $\sim -11\text{‰}$ ) sont beaucoup plus faibles que celles des rhizosphères et loess environnants (entre  $-3$  et  $-1\text{‰}$ ). Ces résultats indiquent que la source de C n'est pas la rhizosphère, ni le loess (qui semblent avoir tous deux la même source) mais la racine elle-même (Cerling, 1984). Il peut également être suggéré, au vu de nos résultats, que le Ca et le Sr des rhizolithes proviennent des racines elles-mêmes, et que ces racines n'auraient pas puisé leurs nutriments dans la rhizosphère loessique et le loess environnant.

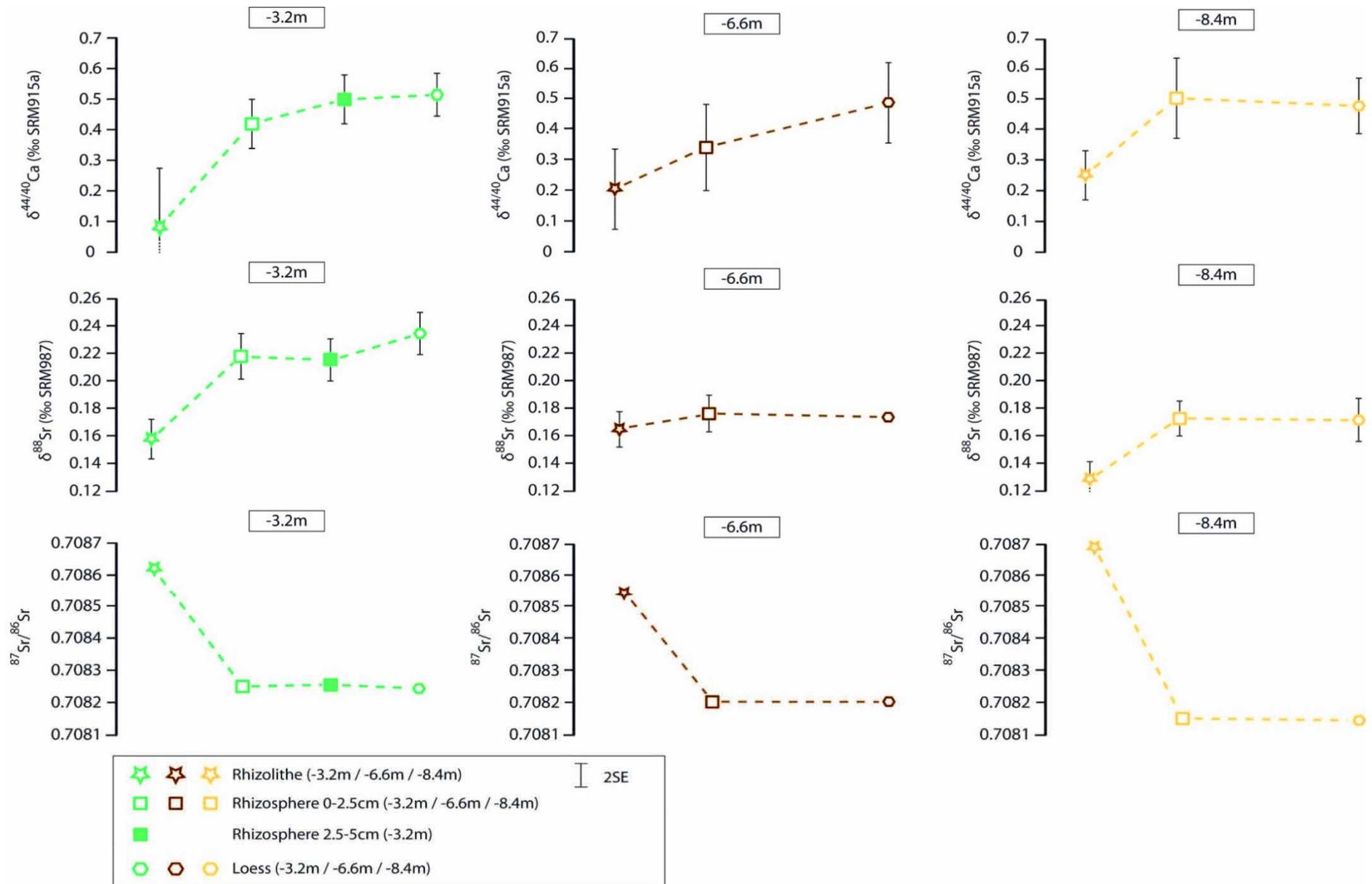


Figure 5.4 : Signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des échantillons de rhizolithes, rhizosphères et loess étudiés au cours de ce travail.

#### 5.2.4.c. Signatures isotopiques à l'échelle de la séquence stratigraphique

Au-delà du transect rhizolithe-rizosphère-loess, les signatures isotopiques des phases lessivées des sols et paléosols montrent des valeurs toujours significativement similaires, en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , à celles des loess et des rhizosphères (Figure 5.3). Cette similarité indique que les mêmes processus (e.g. précipitation, dissolution) impactent les carbonates des niveaux loessiques dans lesquels ont été prélevées les rhizolithes, et ceux des niveaux de sol ou de paléosols stratigraphiquement situés au-dessus d'eux. Cependant les signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  des rhizolithes sont significativement inférieures aux valeurs des phases lessivées des rhizosphères, loess et sol/paléosol impliquant qu'un ou des processus supplémentaires ont modifié les signatures des rhizolithes.

Il apparaît également que les rhizosphères et les loess partagent des signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similaires à celles des phases lessivées des sols/paléosols indiquant que les sources de Sr et de Ca sont les mêmes pour ces trois compartiments. Les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des rhizolithes sont supérieurs à ces valeurs et apparaissent difficilement explicables par un apport des phases résiduelles. En effet, il ne faudrait qu'entre 10 et 15% du Sr provenant des phases résiduelles, dans un mélange entre les phases lessivées et les phases résiduelles des sols et des paléosols, afin d'expliquer les valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des phases lessivées des rhizolithes. Néanmoins, il est improbable que les phases lessivées des rhizosphères et loess ne soient pas également impactées par ces contributions potentielles ou qu'un gradient en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ne soit visible entre loess et rhizolithes, si les racines des plantes avaient mobilisé du Sr provenant des phases résiduelles (Figure 5.3). De plus, les concentrations en Sr des phases lessivées des rhizolithes, des rhizosphères et des loess de chaque niveau stratigraphique considéré, ne suivent pas de tendance particulière, n'indiquant pas une altération plus importante (et donc une quantité de Sr plus importante) des phases résiduelles au niveau des rhizolithes par rapport aux rhizosphères et au loess des mêmes niveaux.

Le niveau stratigraphique à -0,65m est formé d'un sol Holocène qui a été fortement remanié par les activités agricoles, et notamment durant l'optimum climatique Holocène durant le Néolithique (9000 à 5500ans BP), alternant cultures céréalières et milieux forestiers (Clark et al., 1989 ; Gocke et al., 2011a). Ce niveau

enregistre des excursions négatives en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et une excursion positive en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour les phases lessivées. Dans le cas du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , les valeurs mesurées dans ce niveau sont similaires (dans les barres d'erreurs) à celles mesurées pour les rhizolithes des trois niveaux (-3,2, -6,6 et -8,4m) semblant indiquer que des processus similaires ont affecté les phases lessivées de tous ces niveaux. Cet effet n'est pas très marqué dans le cas du  $\delta^{88}\text{Sr}$  où seules les valeurs isotopiques des rhizolithes à -8,4m semblent présenter des valeurs isotopiques similaires à celles du niveau à -0,65m. Néanmoins les signatures en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des rhizolithes semblent totalement cohérentes avec celles enregistrées à ce niveau indiquant que la source de Sr, et donc de Ca, est probablement originaire de ce niveau stratigraphique.

Les signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et en  $\delta^{88}\text{Sr}$ , en fonction des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  permettent d'identifier trois compartiments à l'échelle de la séquence stratigraphique (Figure 5.5). Les rhizolithes ont toujours des valeurs en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  comprises entre celles du compartiment « rhizospère-loess-sol-paléosol » et le compartiment « niveau à -0,65m » suggérant que les signatures isotopiques des rhizolithes représentent un mélange entre ces deux compartiments. De plus, et même si cet effet semble atténué sur les mesures de  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  (Figure 5.5A), un gradient de valeurs isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  est observé au sein des rhizolithes entre les deux compartiments tendant, en complément des données en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , également vers un mélange des valeurs isotopiques au sein du carbonate de la rhizolithe (Figure 5.5B). De plus, une contribution de l'ordre de 50 à 85% du Sr provenant du niveau à -0,65m pourrait expliquer les signatures mesurées en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans les rhizolithes. Ces valeurs sont cohérentes, dans les barres d'erreurs, avec les proportions nécessaires pour expliquer les variations en  $\delta^{88}\text{Sr}$  des rhizolithes entre les deux compartiments. Les valeurs en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  ont des reproductibilités moins bonnes que dans le cas des mesures de  $\delta^{88}\text{Sr}$  et des différences de signatures isotopiques moins marquées entre les différents compartiments et notamment des différences rarement significatives, expliquant ainsi que cet effet de mélange ne soit pas enregistré aussi précisément que dans le cas du  $\delta^{88}\text{Sr}$ .

#### 5.2.4.d. Implications pour la formation des rhizolithes

Notre étude suggère que le Ca et le Sr formant les rhizolithes ne proviennent pas uniquement des rhizosphères et loess des niveaux stratigraphiques dans lesquels elles ont été retrouvées. Cette affirmation est en accord avec les résultats observés pour le  $^{14}\text{C}$  et le  $\delta^{13}\text{C}$ , et confirme l'idée selon laquelle les rhizolithes n'ont pas forcément le même âge que les niveaux dans lesquels elles sont retrouvées (Pustovoytov et Terhorst, 2004 ;Gocke et al., 2011a). La majorité du Ca et du Sr des rhizolithes proviendrait du niveau à -0,65m, qui présente des valeurs atypiques, tant en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , qu'en  $\delta^{88}\text{Sr}$  ou en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , par rapport au reste du profil de sol. Ce niveau contribue à hauteur de 50 à 85% à la signature en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et à hauteur de 36 à 89% à la signature en  $\delta^{88}\text{Sr}$  des rhizolithes.

Cette source de Sr (et donc de Ca) à -0,65m implique que les racines des plantes en  $\text{C}_3$  formant ces rhizolithes (Gocke et al., 2011a) sont descendues jusqu'à huit mètres sous le sol dans lequel elles ont poussé. Cette profondeur est cohérente avec les données présentées par Canadell et al. (1996), qui montrent que des conifères poussant en milieu tempéré peuvent produire des racines allant jusqu'à ~7,5m de profondeur.

En considérant que les rhizolithes se forment en fin de vie ou juste après la mort des racines (Gocke et al., 2010, 2011a) et que les signatures isotopiques en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et  $\delta^{88}\text{Sr}$  mesurées pour les rhizolithes sont générées par un mélange et non par des fractionnements isotopiques, cela implique que le Ca et le Sr provenant du niveau à -0,65m soient arrivés jusqu'aux niveaux à -3,2, -6,6 et -8,4m en passant par les racines de la plante elle-même. Il est donc nécessaire que la plante se soit nourrie en majorité dans le niveau à -0,65m au moment de la formation des rhizolithes aux trois profondeurs étudiées dans ce travail. Ce prélèvement massif de nutriments dans le niveau à -0,65m semble confirmé par la très faible concentration en Ca et en Sr de ce niveau (voir Tableau 5.1). Néanmoins, il apparaît que la consommation de Ca ait été plus importante que celle de Sr, dû au fait que ce dernier n'est pas un nutriment essentiel à la croissance végétale mais est tout de même incorporé par la végétation (Walsh, 1944 ; White, 1998), et a généré le rapport Ca/Sr le plus élevé de la colonne stratigraphique (Figure 5.2).

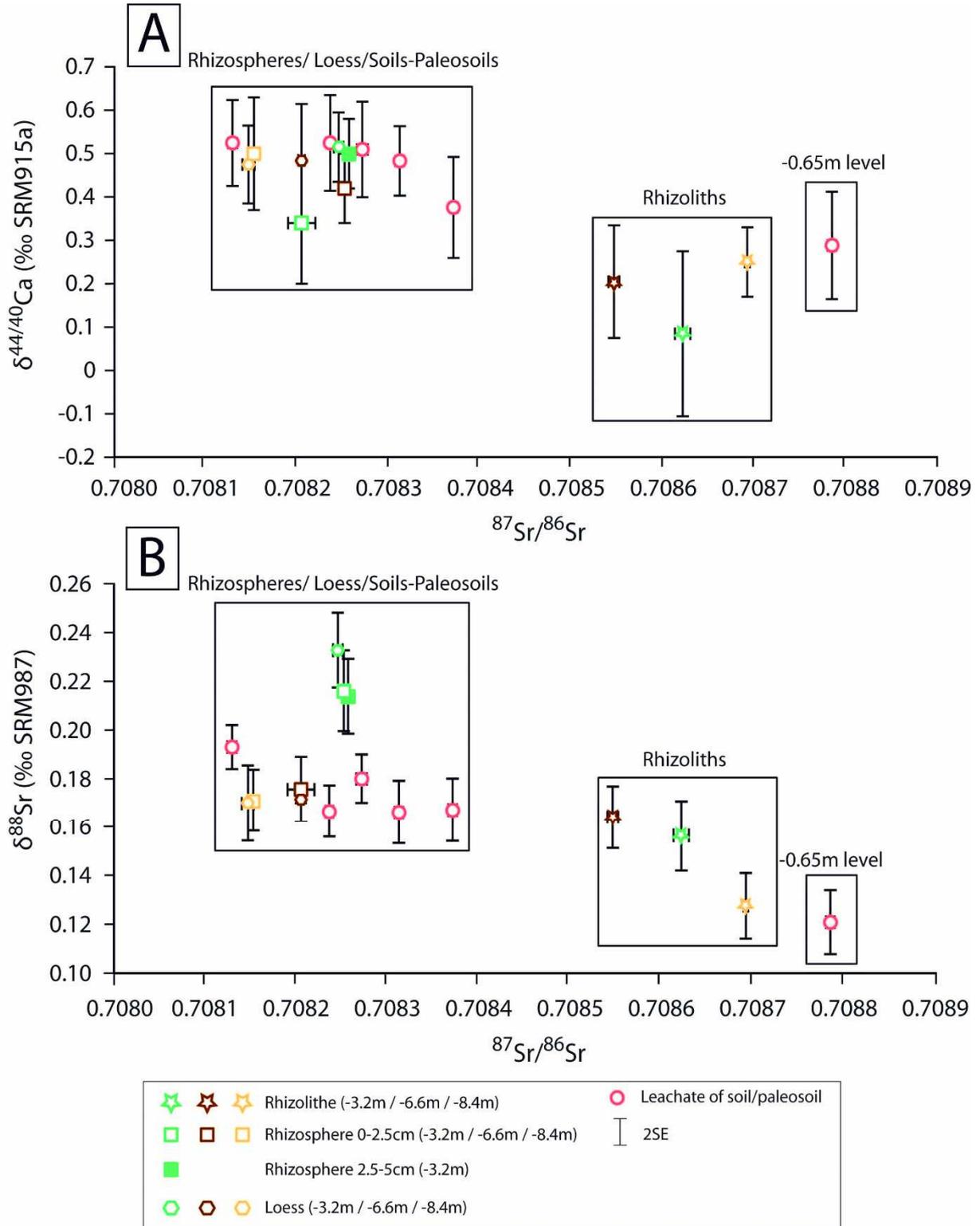


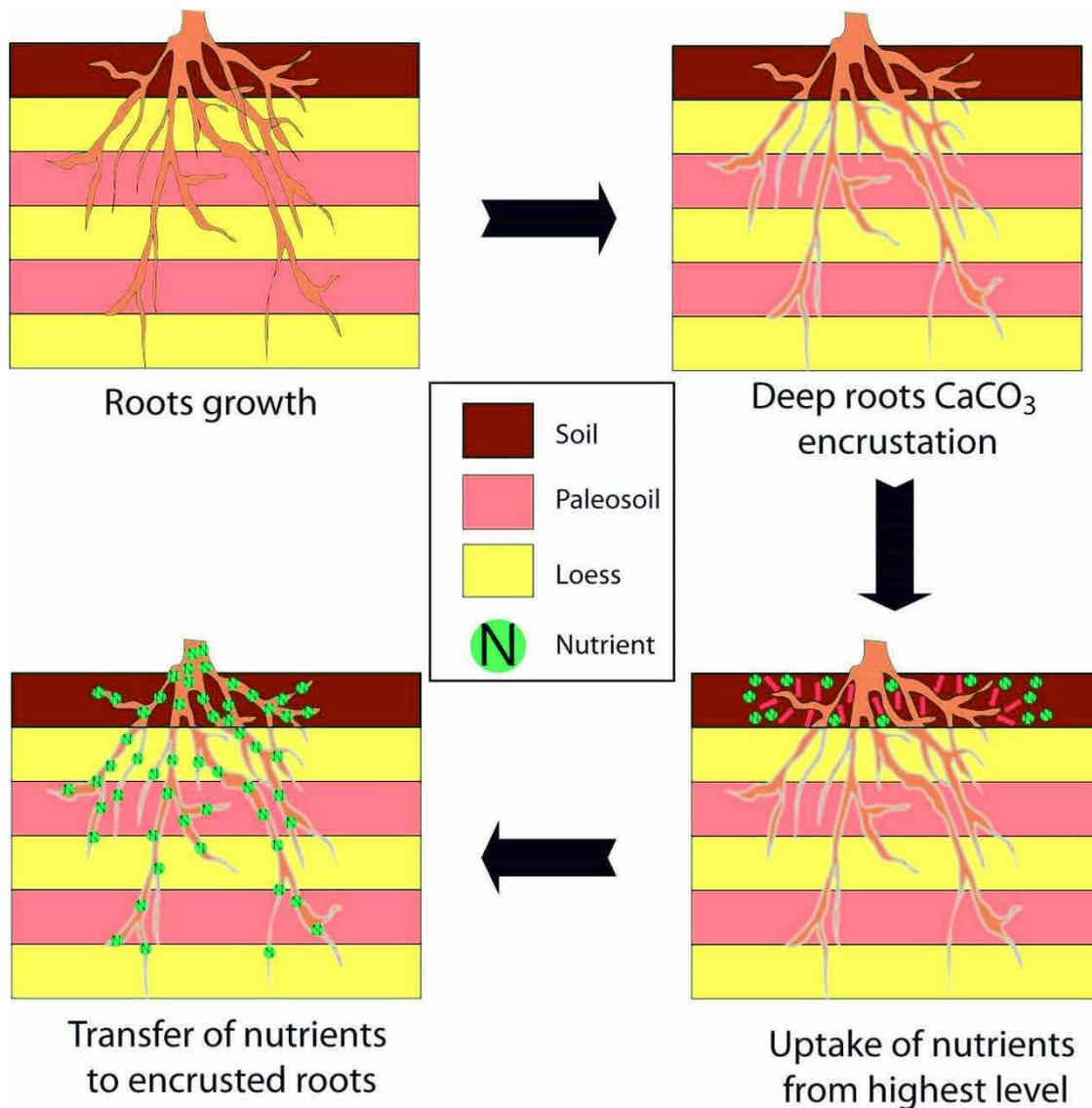
Figure 5.5 : (A) Signatures en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  en fonction du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et (B) signatures en  $\delta^{88}\text{Sr}$  en fonction du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour toutes les phases lessivées des échantillons mesurés dans ce travail.

Nous pourrions ainsi suggérer qu'après l'arrêt du prélèvement de nutriments par les racines (début du dépérissement du végétal) dans les niveaux où les rhizolithes ont été retrouvées, des encroûtements de  $\text{CaCO}_3$  se seraient rapidement formés autour de celles-ci (Figure 5.6) dû aux fortes concentrations de Ca dans les loess et rhizosphères et aux concentrations de  $\text{CO}_2$  importantes liées à la dégradation des nouvelles matières organiques apportées par cette biomasse végétale pénétrant des niveaux stratigraphiquement plus bas tels qu'il a été proposé par Gocke et al. (2011a). Une fois la racine encroûtée, le contact entre la matière organique végétale, pas encore dégradée, et le milieu extérieur pourrait être coupé, générant un arrêt des prélèvements en Ca et Sr, par les racines, depuis les niveaux stratigraphiques à leur contact. Il est envisageable que le dépérissement des racines et leur encroûtement par du  $\text{CaCO}_3$  pourrait se propager jusqu'à ce que les seules racines fournissant des nutriments soient celles les plus proches du tronc, qui dans notre cas se situeraient dans le niveau à -0,65m.

Bien que les racines soient encroûtées de  $\text{CaCO}_3$ , les parties organiques au centre des rhizolithes (qui ne sont pas encore mortes) pourraient continuer à véhiculer des éléments nutritifs, provenant de prélèvements stratigraphiquement plus haut, et notamment par le phloème qui sert à l'acheminement de la sève élaborée des parties les plus hautes de l'arbre vers les racines. Néanmoins, le Ca est considéré comme immobile dans le phloème (e.g. Canny, 1973 ; Hanger, 1979 ; Kumar et al., 2015), bien que ce dernier soit relativement enrichi en Ca comparé au xylème et qu'il comporte de nombreux cristaux d'oxalates de Ca (e.g. Schmitt et al., 2017, 2018). Par ailleurs, Deepa et al. (2015) ont récemment suggéré que des oxydes de Ca à l'échelle nanométrique pouvaient être transportés par le phloème, ce qui pourrait appuyer notre hypothèse, et remettre en question l'absence de translocation du Ca via le phloème.

Ce phénomène d'acheminement de nutriments par le phloème vers les racines encroûtées, pourrait imprimer leurs fractions organiques avec les signatures isotopiques des seuls niveaux stratigraphiques dans lesquels le végétal se nourrit. Au fur et à mesure que l'on se rapproche de la fin de vie de la racine, cette dernière pourrait précipiter sous la forme de carbonates secondaires qui pourraient enregistrer la signature isotopique des derniers nutriments qu'elle a véhiculé. Ainsi les rhizolithes pourraient être composées de deux carbonates ayant des signatures différentes, à savoir (1) le carbonate encroûtant la racine qui aurait une signature proche de celle de la rhizosphère dans laquelle il a été précipité et (2) un carbonate précipité à partir de la racine elle-même et pouvant avoir une signature isotopique représentant celle

d'autres niveaux stratigraphiques (-0,65m dans notre cas). Ce processus pourrait expliquer le mélange des signatures lors de l'analyse des phases lessivées des rhizolithes qui vont contenir les deux sources.



*Figure 5.6 : Schéma conceptuel de formation des rhizolithes étudiées au cours de ce travail permettant d'expliquer les signatures isotopiques mesurées pour chacun des échantillons.*

L'utilisation des trois systèmes isotopiques présentés dans ce travail permet donc de proposer une origine du Ca et du Sr des rhizolithes comme étant un mélange, en proportion variable, entre (1) une fraction de Ca et de Sr provenant du compartiment loess/rhizosphère dans lequel ont été retrouvées les rhizolithes et (2) une fraction de Ca et de Sr provenant d'un niveau stratigraphique de surface dans lequel l'arbre se serait développé. Bien qu'il soit impossible de déterminer si les rhizolithes retrouvées

aux trois niveaux stratigraphiques différents (-3,2, -6,6 et -8,4m) appartiennent à un seul individu, il apparaît probable que si ces rhizolithes représentent une population d'arbre, cette dernière ait poussé sur le niveau à -0,65m dans un laps de temps restreint.

### **5.2.5. Conclusion**

Cette étude a combiné pour la première fois des données en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sur des échantillons de rhizolithes, rhizospère loessique, loess, sol et paléosol afin de déterminer les mécanismes de formation des rhizolithes au sein des séquences loess-paléosols. Nos résultats ont montré des tendances différentes pour les rhizolithes et pour un sol à -0,65m par rapport à tous les autres échantillons. Ces tendances montrent d'ailleurs des similarités fortes avec des signaux en  $\delta^{13}\text{C}$  précédemment mesurés dans la littérature pour des échantillons de rhizolithes provenant de la même région. Nous suggérons que les rhizolithes retrouvées à -3,2, -6,6 et -8,4m n'ont pas le même âge que les niveaux stratigraphiques dans lesquels elles ont été retrouvées et que le ou les arbres les ayant produites ont poussé sur un sol d'âge Holocène. Deux sources de Ca et de Sr semblent être impliquées dans les signatures isotopiques des rhizolithes, à savoir (1) une source provenant du niveau stratigraphique dans lequel les rhizolithes ont été observées et (2) une source provenant du niveau à -0,65m. Un modèle de formation des rhizolithes prenant en compte les deux sources a été proposé. Il implique un encroûtement extérieur des racines depuis la profondeur vers la surface lors du dépérissement du végétal et une continuité de prélèvement de nutriments par les racines les plus en surface. Les nutriments prélevés à ce niveau se répartiront dans les structures lignées non dégradées et ces dernières précipiteront sous la forme de carbonates en enregistrant la dernière signature de nutriments prélevés avant la fermeture du système. Il apparaît donc nécessaire d'être prudent lors de l'utilisation de rhizolithes en tant que marqueurs paléo-environnemental et notamment si ces dernières ont des âges différents des niveaux dans lesquels elles ont été retrouvées. Bien que des zones d'ombres persistent encore dans les mécanismes de formation détaillés des rhizolithes dans les séquences loess-paléosols, nos résultats semblent confirmer des théories précédemment émises concernant une précipitation interne de la rhizolithe.

**A retenir dans ce chapitre :**

- Le Ca et le Sr peuvent être stockés en fortes proportions dans les carbonates secondaires des sols.
- De nombreuses rhizolithes (racines fossiles encroûtées de  $\text{CaCO}_3$ ) peuvent être retrouvées au sein des séquences loess-paléosols.
- Les rhizolithes peuvent avoir des âges différents dans les couches géologiques dans lesquelles elles sont retrouvées, et des racines peuvent être retrouvées jusqu'à 8 mètres sous le niveau dans lequel a grandi la plante.
- Le Ca et le Sr des rhizolithes semblent provenir, dans notre cas, d'un niveau de sol d'âge Holocène dans lequel les plantes ont puisé leurs nutriments.
- Un nouveau modèle de précipitation des rhizolithes, basé sur nos observations, a été proposé. Lors du dépérissement des racines, ces dernières sont encroûtées par du carbonate contenant du Ca et du Sr provenant des niveaux dans lesquels les rhizolithes ont été retrouvées. Une seconde étape de formation de carbonate se produit à l'intérieur de la rhizolithe avec un Ca et un Sr provenant du niveau dans lequel la plante a poussé, plus haut stratigraphiquement que les niveaux dans lesquels ont été retrouvées les rhizolithes.



---

*Conclusion*  
*Générale*

---



L'objectif de ce travail de thèse était d'appréhender expérimentalement, et à partir d'échantillons du milieu naturel, les processus de stockage du Ca et du Sr se produisant au sein des sols, avec pour but d'améliorer notre compréhension des cycles biogéochimiques de ces deux éléments à l'interface eau-sol-plante. En effet, le Ca est, depuis une vingtaine d'années, considéré comme un traceur de mécanismes secondaires, au sein des sols. Ces mécanismes, qu'ils soient biotiques ou abiotiques, vont modifier les abondances de chacun des isotopes dans les compartiments considérés et donc générer des fractionnements isotopiques quantifiables ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ). Le système isotopique du Sr a également montré ses capacités à tracer des processus secondaires (lors de l'utilisation du  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) mais également à tracer les sources de Ca (utilisation du  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ). En effet, de par leur similarité physique, le Sr est considéré dans de nombreux processus, comme un analogue du Ca.

Ainsi, deux facettes différentes du stockage de ces éléments ont été abordées à l'interface eau-sol-plante :

- 1) Le stockage/libération via les phénomènes **d'adsorption** et de **désorption** sur des minéraux communs des sols.
- 2) Le stockage via la **précipitation** de carbonates pédogéniques, et plus précisément des rhizolithes, au sein des sols.

Afin de répondre à ces problématiques, une phase importante de développement analytique a été nécessaire, notamment concernant (1) les chimies purificatrices par chromatographie sur résine échangeuse d'ions et (2) les mesures des rapports isotopiques par spectrométrie de masse.

Un nouveau protocole de chimie purificatrice du Ca, par chromatographie sur résine échangeuse d'ions (DGA normale ou TODGA, Triskem™), a été mis en place au laboratoire. Ce protocole, adapté depuis la littérature, a montré une très grande efficacité pour tous types d'échantillons et notamment ceux possédant des matrices dites « complexes » (tels que les sols ou les échantillons contenant du cobalt-hexaamine) dont la purification n'était pas toujours efficace par chromatographie ionique classique ou automatique. Ce protocole permet également de séparer le Sr du reste de la matrice, ce qui permettrait d'éluer le Ca et le Sr d'un échantillon au cours d'une seule et même chimie. Cette capacité n'a cependant pas été utilisée dans ce travail due à la nécessité d'utiliser un double traceur dans nos échantillons pour la

mesure du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  et du  $\delta^{88}\text{Sr}$ . Le travail de développement concernant les chimies purificatrices par chromatographie sur résine échangeuse d'ions a également permis d'optimiser la séparation du Sr sur une résine Sr-Spec (Triskem™) afin de mesurer le  $\delta^{88}\text{Sr}$  qui a longtemps été considéré comme immobile au vu des faibles variations caractérisant le rapport  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

Le développement analytique le plus important de ce travail de thèse de doctorat a consisté à mettre en place une méthode de mesure robuste des isotopes stables du Sr par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Pour cela un double traceur  $^{87}\text{Sr}$ - $^{84}\text{Sr}$  a été préparé et optimisé afin d'obtenir les meilleures justesses et reproductibilités possibles dans nos mesures. Ce développement va être valorisé sous la forme d'un article scientifique (publication prévue dans « *Geostandard and Geoanalytical Research* ») regroupant les mesures de 13 standards internationaux (minéraux, végétaux et animaux) réalisées au laboratoire, associées à une revue bibliographique des valeurs déjà existantes dans la littérature. Il en est ressorti que des variations importantes de signatures isotopiques en  $\delta^{88}\text{Sr}$  et en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  existent et que ces variations peuvent se produire au sein d'un même compartiment (i.e. minéral, animal ou végétal). Des expérimentations consistant à tester la reproductibilité des chimies purificatrices ont montré des résultats très positifs hormis dans le cas d'un échantillon d'origine animale à matrice très particulière riche en lipides (i.e. lait en poudre). De même pour les expérimentations visant à tester la reproductibilité des mises en solution qui montrent également des résultats positifs sauf pour un standard de granite dont la matrice semble hétérogène en fonction de la portion de poudre choisie. Deux protocoles de mises en solutions, un nitrique et un pluri-acide, de carbonates ont permis de mettre en évidence que les échantillons de roches calcaires peuvent contenir des minéraux non solubles en milieu nitrique, et que ces derniers peuvent modifier la signature isotopique en  $\delta^{88}\text{Sr}$  du standard. Enfin, il a été mis en avant que le LHyGeS est, dans tous les cas sauf pour les standards d'eau de mer, le laboratoire qui mesure le  $\delta^{88}\text{Sr}$  le plus précisément.

Une fois les protocoles analytiques nécessaires mis en place, nous nous sommes intéressés à la première facette du stockage du Ca et du Sr au sein des sols, à savoir les phénomènes d'adsorption et désorption de ces deux éléments sur des minéraux communément rencontrés dans les sols (phyllosilicates et oxydes au sens large). Le développement de la méthode de mesure du Sr stable ayant été retardé à

différentes reprises par des soucis matériels, le Sr n'a pas été mesuré isotopiquement dans cette partie du travail. Les mécanismes d'adsorption/désorption ont été appréhendés en laboratoire, en système de batch « eau-minéral » et en contrôlant les paramètres du milieu, sur des minéraux achetés dans le commerce, précipités au laboratoire ou prélevés dans le milieu naturel (parcelle sous hêtraie du bassin versant du Strengbach). Des cinétiques d'adsorption et de désorption ont été mesurées, de 5min à 48h d'interactions entre fluide et minéral et à deux pH différents. Les résultats montrent que le pH a très souvent un impact sur la quantité d'éléments adsorbée et même parfois sur les tendances d'adsorption élémentaires des deux éléments. En effet, par exemple, à pH=4, les cinétiques d'adsorption des kaolinites montrent une adsorption rapide suivie d'une désorption à partir de 10-15min et ce jusqu'à 48h. Cette tendance a été expliquée par une compétition à l'adsorption entre le H<sup>+</sup> et le Ca<sup>2+</sup>, se mettant en place à partir de 10-15min d'interactions fluide-minéral. Plus généralement les cinétiques d'adsorption élémentaires du Ca et du Sr suivent des tendances similaires, au premier ordre, avec une adsorption rapide des éléments et un maximum d'adsorption atteint entre 10 et 60min, qui durera jusqu'à 48h d'interactions entre fluide et minéral. La désorption élémentaire a pu être réalisée par la mise au contact d'une solution de cobalt-hexaamine avec minéraux « post-phase d'adsorption ». Il s'avère que la désorption est toujours complète, sauf dans le cas du  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Les résultats ont également montré qu'un fractionnement isotopique était généré au cours des phénomènes d'adsorption du Ca sur : (1) une montmorillonite, (2) une muscovite triée à 0,1-1 $\mu$ m, (3) des assemblages de minéraux argileux naturels et (4) un oxyde de manganèse ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>). Pour tous les autres minéraux testés aucun fractionnement n'a pu être mis en avant dans nos conditions expérimentales. Les résultats montrent que l'intensité du fractionnement isotopique en Ca est fonction du minéral considéré. Ce fractionnement a, par ailleurs, été relié à la présence (1) d'une charge structurale (et à son intensité), (2) d'une surface spécifique importante et/ou (3) d'un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés. Aucun fractionnement isotopique n'a été observé au cours des processus de désorption. Cet effet a été relié à la non-limitation du réservoir de Ca désorbé, ne permettant pas d'enregistrer de fractionnement isotopique. Ces résultats ont été valorisés sous la forme d'un article scientifique soumis à « *Geochimica et Cosmochimica Acta* ».

Enfin, la dernière partie de ce travail de thèse a été consacrée au stockage du Ca et du Sr dans les sols, sous la forme de précipitations carbonatées pédogéniques.

Ces dernières peuvent présenter de nombreuses morphologies et avoir des origines différentes. Parmi ces carbonates, nous nous sommes focalisés sur l'étude des rhizolithes qui sont des racines fossiles encroûtées par du  $\text{CaCO}_3$ . Afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de formation de ces rhizolithes, des échantillons de rhizolithes, de rhizosphères, de loess et de sols/paléosols, provenant d'une séquence de loess-paléosols de la région de Nussloch (Allemagne), ont été étudiés. Chaque échantillon a été lessivé à l'HCl 0,5N afin de séparer les phases lessivées (phase carbonatée + phase échangeable) et les phases résiduelles (minéraux non dissous). Les signatures élémentaires (en Ca et Sr) et isotopiques ( $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) des phases lessivées ont ensuite été mesurées. Les résultats ont mis en évidence que les rhizolithes étudiées ont des âges différents de ceux des niveaux stratigraphiques dans lesquels elles ont été retrouvées. Il s'avère qu'une fraction du Ca et du Sr formant les rhizolithes trouve sa source dans un niveau stratigraphique beaucoup plus haut stratigraphiquement, et donc plus récent, que les trois niveaux contenant les rhizolithes étudiées. Cela implique que les plantes ayant produit les racines formant les rhizolithes ont poussé dans ce niveau et ont formé des racines descendant jusqu'à huit mètres dans le sol. A partir de ces observations, un nouveau modèle de formation des rhizolithes en quatre étapes a été proposé :

- 1) L'arbre est en bonne santé et produit des racines qui vont s'enfoncer profondément dans le sol.
- 2) Les prélèvements racinaires s'arrêtent (dû au dépérissement de ces dernières) et les racines sont encroûtées par du  $\text{CaCO}_3$ . Cet encroûtement se propage vers les racines des niveaux stratigraphiques supérieurs.
- 3) Les nutriments sont maintenant uniquement prélevés par les racines, les plus hautes stratigraphiquement.
- 4) Malgré l'encroûtement racinaire, des transferts peuvent encore se produire au sein même de la racine. Ainsi, les nutriments prélevés dans le niveau le plus haut pourraient être redistribués au sein des racines via une translocation par le phloème.

Cette étude est la première à avoir combiné les trois systèmes isotopiques du Ca stable, Sr stable et Sr radiogénique afin de comprendre la formation de ces rhizolithes. Au vu de nos résultats, il apparaît que l'utilisation des rhizolithes comme traceurs paléo-environnementaux doit être abordée avec précaution. Ce travail sera valorisé sous la forme d'une publication scientifique dans le journal « *Biogeochemistry* ».

En conclusion, ce travail de thèse a permis de mettre en avant le potentiel des isotopes du Ca dans l'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption sur des minéraux communs des sols. Personne n'avait encore jamais entrepris ce genre d'étude pour des échantillons en milieu terrestre. Il apparaît que les fractionnements isotopiques engendrés vont, dans tous les cas, augmenter la signature isotopique en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  des solutions de sols. Ainsi, ce compartiment resté longtemps inconnu, pourrait jouer un rôle sur la signature isotopique moyenne en  $\delta^{44/40}\text{Ca}$  des rivières arrivant à l'océan. En effet, la valeur moyenne mesurée de cette signature, ne peut être expliquée uniquement par les proportions de roches altérées sur le continent (roches carbonatées contre roches silicatées) ou par l'effet de la végétation. Il s'avère également que l'étude couplée des isotopes du Ca stable, du Sr stable et du Sr radiogénique permet d'affiner les interprétations sur des mécanismes secondaires pouvant se produire au sein des sols. Néanmoins, ces mécanismes, et notamment ceux impliquant des organismes vivants, restent extrêmement complexes à appréhender et à comprendre.

Les expérimentations en milieu contrôlé ont permis de mettre en évidence que des fractionnements isotopiques se produisent lors de l'adsorption du Ca sur des phyllosilicates possédant une charge structurale, une surface spécifique importante et/ou un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés. L'impact de nombreux minéraux, sur le fractionnement isotopique du Ca lors de processus d'adsorption/désorption, reste néanmoins à contraindre et notamment des minéraux comme la vermiculite et l'illite, qui possèdent des charges structurales importantes et peuvent être fortement représentées dans les sols. Des expérimentations en milieu contrôlé, et dans nos conditions, pourraient être envisagées pour ces deux minéraux.

Il a également été montré que les oxydes métalliques, au sens large, ont un potentiel non négligeable de fractionnement lors d'expérimentations d'adsorption du Ca. En effet, si la gibbsite et la goéthite ne montrent pas de fractionnements

significatifs au cours de l'adsorption du Ca, l'oxyde de manganèse ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) enregistre le plus gros fractionnement de cette étude (+1,30‰ dans la solution initiale). A l'échelle du  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ , qui varient naturellement entre -2,5 et +4‰, cette variation s'avère conséquente et pourrait avoir de nombreuses implications sur le cycle biogéochimique du Ca à grande échelle. Il apparaît donc important de caractériser très précisément ces minéraux afin de comprendre les mécanismes qui engendrent ces fractionnements isotopiques. Des mesures isotopiques pourraient également être réalisées sur les échantillons de ferrihydrite afin de vérifier si le degré de cristallisation des oxydes (par analogie avec la goethite bien cristallisée) peut engendrer un fractionnement isotopique. Etant donné que la mauvaise cristallisation est caractérisée par des vacances ou des substitutions, il est envisageable qu'une charge structurale permanente génère un fractionnement lors de l'adsorption du Ca.

Dans cette étude, il a été montré que lorsque la désorption en Ca est totale, alors aucun fractionnement isotopique n'est enregistrable dû au caractère non limitant du réservoir désorbé. A partir de là, un modèle de fractionnement isotopique du Ca lors d'une désorption partielle a été proposé dans le cas de minéraux présentant des fractionnements isotopiques lors de l'adsorption. Il serait bon de vérifier que la désorption partielle suit les tendances prévues en quantifiant les fractionnements expérimentalement. En effet, si des fractionnements isotopiques étaient engendrés lors d'une désorption partielle, cela pourrait être lourd de conséquences pour des expérimentations de lessivages visant à étudier les phases échangeables des sols.

Les tests réalisés sur des assemblages de minéraux argileux provenant du milieu naturel ont également mis en avant des fractionnements isotopiques en Ca. Ceci indique, qu'au premier ordre et avec précaution, nos résultats peuvent être transposés au milieu naturel et notamment aux assemblages de minéraux argileux. Il ne semble pas exister d'effet d'atténuation du fractionnement lorsque les échantillons ne sont pas uniquement composés d'une mono-phase minérale. Les fractionnements semblent évoluer en fonction des proportions de chaque minéral. Ces résultats partiels pourront être affinés par des mesures supplémentaires.

La transposition efficace de nos résultats au milieu naturel passe cependant par une phase de compréhension des réactions que peut engendrer la matière organique sur les fractionnements isotopiques lors de l'adsorption du Ca. En effet, dans les sols, les minéraux argileux sont très souvent retrouvés sous la forme de complexe argilo-humique et il apparaît donc essentiel de prendre en compte l'effet de

la matière organique (e.g. acides humiques, fulviques). De même, rien n'est connu concernant les effets des micro-organismes et métabolites bactériens des sols sur les fractionnements isotopiques stables du Ca et du Sr.

N'utiliser qu'un seul système isotopique peut être réducteur dans la compréhension des cycles biogéochimiques des nutriments et notamment du Ca qui est considéré comme un analogue du Sr. L'analogie avec ce dernier n'est cependant pas toujours vérifiée, et il apparaît important de s'en assurer dans le cas des phénomènes d'adsorption et de désorption. De plus, le couplage  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  semblent très prometteurs dans l'identification de mécanismes et de traçage de source et pourraient apporter des précisions quant aux observations réalisées au cours de ce travail de thèse de doctorat.

La transposition de nos résultats dans le milieu naturel passe enfin par une meilleure quantification des minéraux dans les sols si l'on veut réaliser des bilans massiques. Ce genre de base de données n'existe pas à l'heure actuelle et apparaît aujourd'hui essentielle dans la compréhension des cycles biogéochimiques à grande échelle. Ce travail permettrait de quantifier l'impact potentiel des phases minérales des sols dans la signature isotopique en Ca des rivières arrivant à l'océan, qui n'est toujours pas expliquée à l'heure actuelle.

Enfin, nos résultats ont montré que le couplage  $\delta^{44/40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se révèle un outil puissant dans la compréhension des processus de précipitations carbonatées au sein des sols. Ces dernières peuvent être retrouvées sous de nombreuses formes au sein des sols qui ont chacune des mécanismes de formations dédiés. Ainsi, des études comparatives à d'autres systèmes de carbonates pédogénétiques pourraient être envisagées. Enfin, notre étude sur les rhizolithes a mis en avant la nécessité d'une meilleure compréhension du cycle du Ca au sein des plantes et notamment concernant la translocation potentielle du Ca par le phloème, qui reste à l'heure actuelle débattue.



---

*Références  
bibliographiques*

---



# A

- Åberg, G., Jacks, G., & Hamilton, P. J. (1989). Weathering rates and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios: an isotopic approach. *Journal of Hydrology*, 109(1-2), 65-78.
- Åberg, G., Jacks, G., Wickman, T., & Hamilton, P. J. (1990). Strontium isotopes in trees as an indicator for calcium availability. *Catena*, 17(1), 1-11.
- Albarède, F., & Beard, B. (2004). Analytical methods for non-traditional isotopes. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 55(1), 113-152.
- AlKhatib, M., & Eisenhauer, A. (2017). Calcium and strontium isotope fractionation in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate; I. Calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 209, 296-319.
- Allaby, M. (2015). *The Gardener's Guide to Weather and Climate: How to Understand the Weather and Make It Work for You*. Timber Press.
- Amini, M., Eisenhauer, A., Böhm, F., Fietzke, J., Bach, W., Garbe-Schönberg, D., ...&Hauff, F. (2008). Calcium isotope ( $\delta^{44}\text{Ca}$ ) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45' N). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16), 4107-4122.
- Amundson, R., Wang, Y., Chadwick, O., Trumbore, S., McFadden, L., McDonald, E., ... & Deniro, M. (1994). Factors and processes governing the  $^{14}\text{C}$  content of carbonate in desert soils. *Earth and Planetary Science Letters*, 125(1-4), 385-405.
- Anderson, R. L., Ratcliffe, I., Greenwell, H. C., Williams, P. A., Cliffe, S., & Coveney, P. V. (2010). Clay swelling—a challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, 98(3-4), 201-216.
- Andrews, M. G., & Jacobson, A. D. (2017). The radiogenic and stable Sr isotope geochemistry of basalt weathering in Iceland: Role of hydrothermal calcite and implications for long-term climate regulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 215, 247-262.
- Andrews, M. G., Jacobson, A. D., Lehn, G. O., Horton, T. W., & Craw, D. (2016). Radiogenic and stable Sr isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) as tracers of riverine cation sources and biogeochemical cycling in the Milford Sound region of Fiordland, New Zealand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 173, 284-303.
- Antoine, P., Rousseau, D. D., Hatté, C., Zöller, L., Lang, A., Fontugne, M., & Moine, O. (2002). Événements éoliens rapides dans les loess du Pléniglaciaire supérieur weichsélien: l'exemple de la séquence de Nussloch (Vallée du Rhin-Allemagne). *Quaternaire*, 13(3), 199-208.
- Antoine, P., Rousseau, D. D., Moine, O., Kunesch, S., Hatte, C., Lang, A., ... & Zöller, L. (2009). Rapid and cyclic aeolian deposition during the Last Glacial in European loess: a high-resolution record from Nussloch, Germany. *Quaternary Science Reviews*, 28(25-26), 2955-2973.

Antoine, P., Rousseau, D. D., Zöller, L., Lang, A., Munaut, A. V., Hatté, C., & Fontugne, M. (2001). High-resolution record of the last interglacial–glacial cycle in the Nussloch loess–palaeosol sequences, Upper Rhine Area, Germany. *Quaternary International*, *76*, 211-229.

Araki, J. (2013). Electrostatic or steric?—preparations and characterizations of well-dispersed systems containing rod-like nanowhiskers of crystalline polysaccharides. *Soft Matter*, *9*(16), 4125-4141.

## B

Bagard, M.-L., Schmitt, A.-D., Chabaux, F., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Stille, P., Labolle, F., Prokushkin, A.S., (2013). Biogeochemistry of stable Ca and radiogenic Sr isotopes in a larch-covered permafrost-dominated watershed of Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 169–187.

Bailey, S. W., Hornbeck, J. W., Driscoll, C. T., & Gaudette, H. E. (1996). Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. *Water Resources Research*, *32*(3), 707-719.

Bailey, S. W., Horsley, S. B., & Long, R. P. (2005). Thirty years of change in forest soils of the Allegheny Plateau, Pennsylvania. *Soil Science Society of America Journal*, *69*(3), 681-690.

Balter, V., Telouk, P., Reynard, B., Braga, J., Thackeray, F., & Albarède, F. (2008). Analysis of coupled Sr/Ca and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variations in enamel using laser-ablation tandem quadrupole-multicollector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(16), 3980-3990.

Balysh, A., De Silva, A., Lebedev, V. I., Lou, K., Moe, M. K., Nelson, M. A., ... & Vogel, P. (1996). Double beta decay of  $^{48}\text{Ca}$ . *Physical review letters*, *77*(26), 5186.

Barber, S. A. (1995). *Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach*. John Wiley & Sons.

Barbier, F., Duc, G., & Petit-Ramel, M. (2000). Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, *166*(1-3), 153-159.

Beard, B. L., Johnson, C. M., & Albarede, F. (2004). *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Mineralogical Society of Amer.

Becze-Deák, J., Langohr, R., & Verrecchia, E. P. (1997). Small scale secondary  $\text{CaCO}_3$  accumulations in selected sections of the European loess belt. Morphological forms and potential for paleoenvironmental reconstruction. *Geoderma*, *76*(3-4), 221-252.

Bergaya, F., Lagaly, G., (2006). Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science, Handbook of Clay Science*. Elsevier, pp. 1–18.

Berner, E. K., & Berner, R. A. (2012). *Global environment: water, air, and geochemical cycles*. Princeton University Press.

- Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **140**, 114–131.
- Biddulph, O., Biddulph, S., Cory, R., & Koontz, H. (1958). Circulation patterns for phosphorus, sulfur and calcium in the bean plant. *Plant physiology*, *33*(4), 293.
- Blättler, C. L., Jenkyns, H. C., Reynard, L. M., & Henderson, G. M. (2011). Significant increases in global weathering during Oceanic Anoxic Events 1a and 2 indicated by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, *309*(1), 77-88.
- Blum, A. E., & Eberl, D. D. (2004). Measurement of clay surface areas by polyvinylpyrrolidone (PVP) sorption and its use for quantifying illite and smectite abundance. *Clays and Clay Minerals*, *52*(5), 589-602.
- Blum, J. D., Dasch, A. A., Hamburg, S. P., Yanai, R. D., & Arthur, M. A. (2008). Use of foliar Ca/Sr discrimination and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios to determine soil Ca sources to sugar maple foliage in a northern hardwood forest. *Biogeochemistry*, *87*(3), 287-296.
- Blum, J. D., Klaue, A., Nezat, C. A., Driscoll, C. T., Johnson, C. E., Siccama, T. G., ... & Likens, G. E. (2002). Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature*, *417*(6890), 729.
- Böhm, F., Eisenhauer, A., Tang, J., Dietzel, M., Krabbenhöft, A., Kiskürek, B., & Horn, C. (2012). Strontium isotope fractionation of planktic foraminifera and inorganic calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *93*, 300-314.
- Borchardt, G. (1989). Smectites. *Minerals in soil environments*, 675-727.
- Bourg, I. C., & Sposito, G. (2011). Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl–CaCl<sub>2</sub>) solutions. *Journal of colloid and interface science*, *360*(2), 701-715.
- Bourg, I.C., Richter, F.M., Christensen, J.N., Sposito, G., (2010). Isotopic mass dependence of metal cation diffusion coefficients in liquid water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 2249–2256.
- Brantley, S. L., Goldhaber, M. B., & Ragnarsdottir, K. V. (2007). Crossing disciplines and scales to understand the critical zone. *Elements*, *3*(5), 307-314.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, **60**, 309-319.
- Brzobohatý, R., Kalvoda, J., Frýda, J., & Erban, V. (2016). Strontium isotope record of the *Hygophum hygomii* otoliths from the European middle Miocene. *Geobios*, *49*(5), 349-354.
- Budd, D. A., Pack, S. M., & Fogel, M. L. (2002). The destruction of paleoclimatic isotopic signals in Pleistocene carbonate soil nodules of Western Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, *188*(3-4), 249-273.

Bullen, T. D., & Bailey, S. W. (2005). Identifying calcium sources at an acid deposition-impacted spruce forest: a strontium isotope, alkaline earth element multi-tracer approach. *Biogeochemistry*, 74(1), 63-99.

## C

Canadell, J., Jackson, R. B., Ehleringer, J. B., Mooney, H. A., Sala, O. E., & Schulze, E. D. (1996). Maximum rooting depth of vegetation types at the global scale. *Oecologia*, 108(4), 583-595.

Caner L (2011). Habilitation à diriger des recherches. Phyllosilicates des sols: de l'identification à la quantification.

Canny, M. J. (1973). *Phloem translocation*. CUP Archive.

Capo, R. C., & Chadwick, O. A. (1999). Sources of strontium and calcium in desert soil and calcrete. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(1-2), 61-72.

Capo, R. C., Stewart, B. W., & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as tracers of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*, 82(1-3), 197-225.

Centi-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.-D., Pierret, M.-C., Viville, D., Bagard, M.-L., Stille, P., (2009). The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 2215–2228.

Cerling, T. E. (1984). The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary science letters*, 71(2), 229-240.

Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L., Brantley, S.L., (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochim. Cosmochim. Acta* **100**, 73–95.

Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., & Charlet, L. (2007). Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, **309**, 392-401.

Chao, H. C., You, C. F., Liu, H. C., & Chung, C. H. (2015). Evidence for stable Sr isotope fractionation by silicate weathering in a small sedimentary watershed in southwestern Taiwan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165, 324-341.

Chen, Y., & Polach, H. (1986). Validity of <sup>14</sup>C ages of carbonates in sediments. *Radiocarbon*, 28(2A), 464-472.

Chipera, S.J., Bish, D.L., (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Powder X-Ray Diffraction Analyses. *Clays Clay Miner.* **49**, 398–409.

- Chorover, J., & Amistadi, M. K. (2001). Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1), 95-109.
- Ciesielski, H., Sterckeman, T., Santerne, M., & Willery, J. P. (1997). Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomie*, 17(1), 1-7.
- Clarholm, M., & Skjellberg, U. (2013). Translocation of metals by trees and fungi regulates pH, soil organic matter turnover and nitrogen availability in acidic forest soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 63, 142-153.
- Clark, J. S., Merkt, J., & Muller, H. (1989). Post-glacial fire, vegetation, and human history on the northern alpine forelands, south-western Germany. *The Journal of Ecology*, 897-925.
- Clementz, M. T., Holden, P., & Koch, P. L. (2003). Are calcium isotopes a reliable monitor of trophic level in marine settings?. *International Journal of Osteoarchaeology*, 13(1-2), 29-36.
- Clow, D. W., Mast, M. A., Bullen, T. D., & Turk, J. T. (1997). Strontium 87/strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resources Research*, 33(6), 1335-1351.
- Cobert, F., Schmitt, A. D., Bourgeade, P., Labolle, F., Badot, P. M., Chabaux, F., & Stille, P. (2011). Experimental identification of Ca isotopic fractionations in higher plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(19), 5467-5482.
- Cole, T., Bidoglio, G., Soupioni, M., O'Gorman, M., & Gibson, N. (2000). Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(3), 385-396.
- Colla, C. A., Wimpenny, J., Yin, Q. Z., Rustad, J. R., & Casey, W. H. (2013). Calcium-isotope fractionation between solution and solids with six, seven or eight oxygens bound to Ca (II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 363-373.
- Compston, W., & Oversby, V. M. (1969). Lead isotopic analysis using a double spike. *Journal of Geophysical Research*, 74(17), 4338-4348.
- Coplen, T. B., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Ding, T., Holden, N. E., Hopple, J. A., ... & Rieder, S. E. (2002). Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(10), 1987-2017.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- Czímerová, A., Bujdák, J., Dohrmann, R., (2006). Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. *Appl. Clay Sci., Layer Charge of Clay Minerals* 34, 2-13.

## D

- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), 436-468.
- Dasch, A. A., Blum, J. D., Eagar, C., Fahey, T. J., Driscoll, C. T., & Siccama, T. G. (2006). The relative uptake of Ca and Sr into tree foliage using a whole-watershed calcium addition. *Biogeochemistry*, 80(1), 21-41.
- De La Rocha, C., & DePaolo, D. J. (2000). Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. *Science*, 289(5482), 1176-1178.
- De Muynck, D., Huelga-Suarez, G., Van Heghe, L., Degryse, P., & Vanhaecke, F. (2009). Systematic evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic resin for obtaining a purified Sr fraction with quantitative recovery from complex and Ca-rich matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(11), 1498-1510.
- Dean, J. (1999). Lange's Handbook of Chemistry. No. Bd. 15 in LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY.
- DeBord, J., Pourmand, A., Jantzi, S. C., Panicker, S., & Almirall, J. (2017). Profiling of heroin and assignment of provenance by  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio analysis. *Inorganica Chimica Acta*, 468, 294-299.
- Deepa, M., Sudhakar, P., Nagamadhuri, K. V., Reddy, K. B., Krishna, T. G., & Prasad, T. N. V. K. V. (2015). First evidence on phloem transport of nanoscale calcium oxide in groundnut using solution culture technique. *Applied Nanoscience*, 5(5), 545-551.
- deLaeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 75(6), 683-800.
- Dequincey, O., Chabaux, F., Leprun, J. C., Paquet, H., Clauer, N., & Larqué, P. (2006). Lanthanide and trace element mobilization in a lateritic toposequence: inferences from the Kaya laterite in Burkina Faso. *European journal of soil science*, 57(6), 816-830
- deSouza, G. F., Reynolds, B. C., Kiczka, M., & Bourdon, B. (2010). Evidence for mass-dependent isotopic fractionation of strontium in a glaciated granitic watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(9), 2596-2614.
- Dietrich, F., Diaz, N., Deschamps, P., Ngatcha, B. N., Sebag, D., & Verrecchia, E. P. (2017). Origin of calcium in pedogenic carbonate nodules from silicate watersheds in the Far North Region of Cameroon: Respective contribution of in situ weathering source and dust input. *Chemical Geology*, 460, 54-69.
- Dijkstra, F. A. (2003). Calcium mineralization in the forest floor and surface soil beneath different tree species in the northeastern US. *Forest Ecology and Management*, 175(1-3), 185-194.

- Dijkstra, F. A., & Smits, M. M. (2002). Tree species effects on calcium cycling: the role of calcium uptake in deep soils. *Ecosystems*, 5(4), 385-398.
- Dixon, J. B. (1989). Kaolin and serpentine group minerals. *Minerals in soil environments*, 467-525.
- Dodson, M. H. (1963). A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique: Part I-General first-order algebraic solutions. *Journal of Scientific Instruments*, 40(6), 289.
- Dodson, M. H. (1970). Simplified equations for double-spiked isotopic analyses. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34(11), 1241-1244.
- Dogan, A.U., Dogan, M., Onal, M., Sarikaya, Y., Aburub, A., Wurster, D.E., 2006. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: specific surface area by the Brunauer Emmett Teller (BET) method. *Clays Clay Miner.* **54**, 62–66.
- Douglas, L. A. (1989). Vermiculites. *Minerals in soil environments*, 635-674.
- Driscoll, C. T., Lawrence, G. B., Bulger, A. J., Butler, T. J., Cronan, C. S., Eagar, C., ... & Weathers, K. C. (2001). Acidic Deposition in the Northeastern United States: Sources and Inputs, Ecosystem Effects, and Management Strategies: The effects of acidic deposition in the northeastern United States include the acidification of soil and water, which stresses terrestrial and aquatic biota. *AIBS Bulletin*, 51(3), 180-198.
- Drits, V. A., & Tchoubar, C. (1990). The modelization method in the determination of the structural characteristics of some layer silicates: Internal structure of the layers, nature and distribution of the stacking faults. In *X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures* (pp. 233-303). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Drouet, T., Herbauts, J., Gruber, W., & Demaiffe, D. (2005). Strontium isotope composition as a tracer of calcium sources in two forest ecosystems in Belgium. *Geoderma*, 126(3-4), 203-223.
- Duchesne, L., & Houle, D. (2006). Base cation cycling in a pristine watershed of the Canadian boreal forest. *Biogeochemistry*, 78(2), 195-216.
- Dzene, L., Tertre, E., Hubert, F., & Ferrage, E. (2015). Nature of the sites involved in the process of cesium desorption from vermiculite. *Journal of colloid and interface science*, 455, 254-260.

## E

- Eisenhauer, A., Nägler, T.F., Stille, P., Kramers, J., Gussone, N., Bock, B., Fietzke, J., Hippler, D., Schmitt, A.-D., (2004). Proposal for International Agreement on Ca Notation Resulting from Discussions at Workshops on Stable Isotope Measurements Held in Davos (Goldschmidt 2002) and Nice (EGS-AGU-EUG 2003). *Geostand. Geoanalytical Res.***28**, 149–151.
- Epstein, E., & Bloom, A. J. (2005). Inorganic components of plants. *Mineral nutrition of plants: principles and perspectives, 2nd edn.* Sinauer Associates, Inc., Massachusetts, 44-45.

Ewing, S. A., Yang, W., DePaolo, D. J., Michalski, G., Kendall, C., Stewart, B. W., ... & Amundson, R. (2008). Non-biological fractionation of stable Ca isotopes in soils of the Atacama Desert, Chile. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4), 1096-1110.

## F

Fan, M., Boonfueng, T., Xu, Y., Axe, L., & Tyson, T. A. (2005). Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. *Journal of colloid and interface science*, 281(1), 39-48.

Fanning, D. S., Keramidas, V. Z., & El-Desoky, M. A. (1989). Micas. *Minerals in soil environments*, 551-634.

Fantle, M. S., & Bullen, T. D. (2009). Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 258(1-2), 50-64.

Fantle, M. S., & DePaolo, D. J. (2007). Ca isotopes in carbonate sediment and pore fluid from ODP Site 807A: the Ca<sup>2+</sup>(aq)–calcite equilibrium fractionation factor and calcite recrystallization rates in Pleistocene sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(10), 2524-2546.

Fantle, M.S., Tipper, E.T., (2014). Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. *Earth-Sci. Rev.* **129**, 148–177.

Farkaš, J., Déjeant, A., Novák, M., Jacobsen, S.B., (2011). Calcium isotope constraints on the uptake and sources of Ca<sup>2+</sup> in a base-poor forest: A new concept of combining stable ( $\delta^{44/42}\text{Ca}$ ) and radiogenic ( $\epsilon\text{Ca}$ ) signals. *Geochim. Cosmochim. Acta***75**, 7031–7046.

Faure, G. (1986). Principles of isotope geochemistry. *John Wiley and Sons. chapters*, 6(7), 8.

Faure, G., & Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: principles and applications*. John Wiley & Sons Inc.

Ferrage, E., Lanson, B., Sakharov, B. A., & Drits, V. A. (2005a). Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I. Montmorillonite hydration properties. *American Mineralogist*, 90(8-9), 1358-1374.

Ferrage, E., Tournassat, C., Rinnert, E., Lanson, B., (2005b). Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochim. Cosmochim. Acta***69**, 2797–2812.

Ferris, A.P., Jepson, W.B., (1975). The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloid Interface Sci.***51**, 245–259.

Fichter, J., Dambrine, E., Turpault, M. P., & Ranger, J. (1998). Base cation supply in spruce and beech ecosystems of the Strengbach catchment (Vosges mountains, NE France). *Water, Air, and Soil Pollution*, 104(1-2), 125-148.

Fietzke, J., & Eisenhauer, A. (2006). Determination of temperature-dependent stable strontium isotope ( $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) fractionation via bracketing standard MC-ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 7(8).

Fruchter, N., Eisenhauer, A., Dietzel, M., Fietzke, J., Böhm, F., Montagna, P., ... & Erez, J. (2016).  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  fractionation in inorganic aragonite and in corals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 178, 268-280.

## G

Galer, S. J. (1999). Optimal double and triple spiking for high precision lead isotopic measurement. *Chemical Geology*, 157(3-4), 255-274.

Galiová, M. V., Fišáková, M. N., Kynický, J., Prokeš, L., Neff, H., Mason, A. Z., ... & Kanický, V. (2013). Elemental mapping in fossil tooth root section of *Ursus arctos* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta*, 105, 235-243.

Galler, P., Limbeck, A., Boulyga, S. F., Stingeder, G., Hirata, T., & Prohaska, T. (2007). Development of an on-line flow injection Sr/matrix separation method for accurate, high-throughput determination of Sr isotope ratios by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical chemistry*, 79(13), 5023-5029.

Geagea, M. L., Stille, P., Millet, M., & Perrone, T. (2007). REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Science of the Total Environment*, 373(1), 404-419.

Gocke, M., Gulyás, S., Hambach, U., Jovanović, M., Kovács, G., Marković, S. B., & Wiesenberg, G. L. (2014a). Biopores and root features as new tools for improving paleoecological understanding of terrestrial sediment-paleosol sequences. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 394, 42-58.

Gocke, M., Hambach, U., Eckmeier, E., Schwark, L., Zöller, L., Fuchs, M., ... & Wiesenberg, G. L. B. (2014b). Introducing an improved multi-proxy approach for paleoenvironmental reconstruction of loess-paleosol archives applied on the Late Pleistocene Nussloch sequence (SW Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 410, 300-315.

Gocke, M., Kuzyakov, Y., & Wiesenberg, G. L. (2013). Differentiation of plant derived organic matter in soil, loess and rhizoliths based on n-alkane molecular proxies. *Biogeochemistry*, 112(1-3), 23-40.

Gocke, M., Kuzyakov, Y., & Wiesenberg, G. L. B. (2010). Rhizoliths in loess—evidence for post-sedimentary incorporation of root-derived organic matter in terrestrial sediments as assessed from molecular proxies. *Organic Geochemistry*, 41(11), 1198-1206.

Gocke, M., Peth, S., & Wiesenberg, G. L. (2014c). Lateral and depth variation of loess organic matter overprint related to rhizoliths—revealed by lipid molecular proxies and X-ray tomography. *Catena*, 112, 72-85.

- Gocke, M., Pustovoytov, K., & Kuzyakov, Y. (2011b). Carbonate recrystallization in root-free soil and rhizosphere of *Triticum aestivum* and *Lolium perenne* estimated by  $^{14}\text{C}$  labeling. *Biogeochemistry*, *103*(1-3), 209-222.
- Gocke, M., Pustovoytov, K., Kühn, P., Wiesenberg, G. L. B., Löscher, M., & Kuzyakov, Y. (2011a). Carbonate rhizoliths in loess and their implications for paleoenvironmental reconstruction revealed by isotopic composition:  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ . *Chemical Geology*, *283*(3-4), 251-260.
- Govindaraju, K., & Roelandts, I. (1977). Neutron Activation Analysis of Two USGS Rock Reference Samples (Granite G-2, Andesite AGV-I) and Discussion in The Light of Compiled Data. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *1*(2), 163-179.
- Grangeon, S., Manceau, A., Guilhermet, J., Gaillot, A. C., Lanson, M., & Lanson, B. (2012). Zn sorption modifies dynamically the layer and interlayer structure of vernadite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *85*, 302-313.
- Graveland, J., Van Der Wal, R., Van Balen, J. H., & Van Noordwijk, A. J. (1994). Poor reproduction in forest passerines from decline of snail abundance on acidified soils. *Nature*, *368*(6470), 446.
- Gu, X., Evans, L.J., (2008). Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 267–276.
- Guggenheim, S., & Van Groos, A. K. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*, **49**(5), 433-443.
- Guggenheim, S., Adams, J.M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galán, E., Kogure, T., Stanjek, H., (2006). Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude Des Argiles (aiepa) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.* **54**, 761–772.
- Gussone, N., Dietzel, M., (2016). Calcium Isotope Fractionation During Mineral Precipitation from Aqueous Solution, in: Calcium Stable Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 75–110.
- Gustafsson, J. P. (2013). Visual MINTEQ version 3.1, department of sustainable development. *Environmental Science and Engineering, KTH, Stockholm*.

## H

- Hakem, N., Al Mahamid, I., Apps, J., Moridis, G., (2000). Sorption of Cesium and Strontium on Hanford Soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **246**, 275–278.
- Halicz, L., Segal, I., Fruchter, N., Stein, M., & Lazar, B. (2008). Strontium stable isotopes fractionate in the soil environments?. *Earth and Planetary Science Letters*, *272*(1-2), 406-411.

- Hamburg, S. P., Yanai, R. D., Arthur, M. A., Blum, J. D., & Siccama, T. G. (2003). Biotic control of calcium cycling in northern hardwood forests: acid rain and aging forests. *Ecosystems*, 6(4), 399-406.
- Hamelin, B., Manhès, G., Albarede, F., & Allègre, C. J. (1985). Precise lead isotope measurements by the double spike technique: a reconsideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(1), 173-182.
- Hang, P. T., & Brindley, G. W. (1970). Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). *Clays and clay minerals*, 18(4), 203-212.
- Hanger, B. C. (1979). The movement of calcium in plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 10(1-2), 171-193.
- Heidmann, I., Christl, I., Leu, C., & Kretzschmar, R. (2005). Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of colloid and interface science*, 282(2), 270-282.
- Heuser, A., & Eisenhauer, A. (2008). The calcium isotope composition ( $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ ) of NIST SRM 915b and NIST SRM 1486. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(3), 311-315.
- Heuser, A., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Wombacher, F., (2016). Analytical Methods, in: Calcium Stable Isotope Geochemistry, *Advances in Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 23–73.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons.
- Hingston, F. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1974). Anion adsorption by goethite and gibbsite. *European Journal of Soil Science*, 25(1), 16-26.
- Hinsinger, P. (1998). How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Adv. Agron.*, 64, 225-265.
- Hinsinger, P., Gobran, G. R., Gregory, P. J., & Wenzel, W. W. (2005). Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytologist*, 168(2), 293-303.
- Hinsinger, P., Plassard, C., & Jaillard, B. (2006). Rhizosphere: a new frontier for soil biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3), 210-213.
- Hippler, D., Schmitt, A.-D., Gussone, N., Heuser, A., Stille, P., Eisenhauer, A., Nögler, T.F., (2003). Calcium Isotopic Composition of Various Reference Materials and Seawater. *Geostand. Newsl.* 27, 13–19.
- Hofmann, A. (1971). Fractionation corrections for mixed-isotope spikes of Sr, K, and Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 10(4), 397-402.

Holmden, C. (2005). Measurement of  $^{44}\text{Ca}$  Using a  $^{43}\text{Ca}$ - $^{42}\text{Ca}$  Double-spike TIMS Technique.

Holmden, C., & Bélanger, N. (2010). Ca isotope cycling in a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(3), 995-1015.

Hori, M., Ishikawa, T., Nagaishi, K., Lin, K., Wang, B. S., You, C. F., ... & Kano, A. (2013). Prior calcite precipitation and source mixing process influence Sr/Ca, Ba/Ca and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  of a stalagmite developed in southwestern Japan during 18.0–4.5 ka. *Chemical Geology*, 347, 190-198.

Horwitz, E.P., McAlister, D.R., Bond, A.H., Jr, R.E.B., (2005). Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides: Characterization and Potential Applications. *Solvent Extr. Ion Exch.* 23, 319–344.

Huang, P. M., Li, Y., & Sumner, M. E. (2012). *Handbook of soil sciences: properties and processes*. CRC Press.

Huguet, A., Wiesenberg, G. L., Gocke, M., Fosse, C., & Derenne, S. (2012). Branched tetraether membrane lipids associated with rhizoliths in loess: Rhizomicrobial overprinting of initial biomarker record. *Organic geochemistry*, 43, 12-19.

Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., & Medhi, O. K. (2006). *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Pearson Education India.

Huntington, T. G., Hooper, R. P., Johnson, C. E., Aulenbach, B. T., Cappellato, R., & Blum, A. E. (2000). Calcium depletion in a southeastern United States forest ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*, 64(5), 1845-1858.

## I

Ikhsan, J., Wells, J. D., Johnson, B. B., & Angove, M. J. (2005). Surface complexation modeling of the sorption of Zn (II) by montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 252(1), 33-41.

Irrgeher, J., Galler, P., & Prohaska, T. (2016).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratio measurements by laser ablation multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry: Reconsidering matrix interferences in bioapatites and biogenic carbonates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 125, 31-42.

## J

Jackson, M. L. (1959). Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation. *Clays and Clay Minerals*, 6, 133-143.

Jackson, M. L. (1963). Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, **11**, 29-46.

Jackson, M. L., & Sherman, G. D. (1953). Chemical weathering of minerals in soils. In *Advances in agronomy* (Vol. 5, pp. 219-318). Academic Press.

Jacobson, A. D., Andrews, M. G., Lehn, G. O., & Holmden, C. (2015). Silicate versus carbonate weathering in Iceland: New insights from Ca isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, **416**, 132-142.

Johnson, C. M., & Beard, B. L. (1999). Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, **193**(1), 87-99.

## K

Kalinowski, B.E., Schweda, P., (1996). Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1–4, room temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta***60**, 367–385.

Klappa, C. F. (1980). Rhizoliths in terrestrial carbonates: classification, recognition, genesis and significance. *Sedimentology*, **27**(6), 613-629.

Konan, K.L., Peyratout, C., Bonnet, J.-P., Smith, A., Jacquet, A., Magnoux, P., Ayrault, P., (2007). Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium. *J. Colloid Interface Sci.* **307**, 101–108.

Kosmulski, M. (2001). *Chemical properties of material surfaces* (Vol. 102). CRC press.

Kosmulski, M. (2009). *Surface charging and points of zero charge* (Vol. 145). CRC press.

Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., Böhm, F., Vollstaedt, H., Fietzke, J., Liebetau, V., ...& Hansen, B. T. (2010). Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ ,  $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$ ) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochimica et cosmochimica acta*, **74**(14), 4097-4109.

Krabbenhöft, A., Fietzke, J., Eisenhauer, A., Liebetau, V., Böhm, F., & Vollstaedt, H. (2009). Determination of radiogenic and stable strontium isotope ratios ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ;  $\delta^{88}/^{86}\text{Sr}$ ) by thermal ionization mass spectrometry applying an  $^{87}\text{Sr}/^{84}\text{Sr}$  double spike. *Journal of analytical atomic spectrometry*, **24**(9), 1267-1271.

Kramchaninov, A. Y., Chernyshev, I. V., & Shatagin, K. N. (2012). Isotope analysis of strontium by multicollector inductively-coupled plasma mass spectrometry: High-precision combined measurement of  $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotope ratios. *Journal of analytical chemistry*, **67**(14), 1084-1092.

Kretzschmar, R., Holthoff, H., & Sticher, H. (1998). Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study. *Journal of colloid and interface science*, 202(1), 95-103.

Kretzschmar, R., Sticher, H., & Hesterberg, D. (1997). Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. *Soil Science Society of America Journal*, 61(1), 101-108.

Kuzyakov, Y., Shevtzova, E., & Pustovoytov, K. (2006). Carbonate re-crystallization in soil revealed by <sup>14</sup>C labeling: experiment, model and significance for paleo-environmental reconstructions. *Geoderma*, 131(1-2), 45-58.

## L

Laird, D. A. (2006). Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied clay science*, 34(1-4), 74-87.

Lal, R., & Kimble, J. M. (2000). Pedogenic carbonates and the global carbon cycle. *Global climate change and pedogenic carbonates*, 1-14.

Le Houedec, S., McCulloch, M., Trotter, J., & Rankenburg, K. (2017). Conodont apatite  $\delta^{88}/\delta^{86}\text{Sr}$  and  $\delta^{44}/\delta^{40}\text{Ca}$  compositions and implications for the evolution of Palaeozoic to early Mesozoic seawater. *Chemical Geology*, 453, 55-65.

Lee, S.S., Fenter, P., Park, C., Sturchio, N.C., Nagy, K.L., (2010). Hydrated Cation Speciation at the Muscovite (001)-Water Interface. *Langmuir* **26**, 16647–16651.

Lee, Y. C., Rengaraj, A., Ryu, T., Lee, H. U., An, H. R., Lee, K. S., ...& Kim, B. G. (2016). Adsorption of rare earth metals (Sr <sup>2+</sup> and La <sup>3+</sup>) from aqueous solution by Mg-aminoclay–humic acid [MgAC–HA] complexes in batch mode. *RSC Advances*, 6(2), 1324-1332.

Lehn, G. O., Jacobson, A. D., & Holmden, C. (2013). Precise analysis of Ca isotope ratios ( $\delta^{44}/\delta^{40}\text{Ca}$ ) using an optimized <sup>43</sup>Ca–<sup>42</sup>Ca double-spike MC-TIMS method. *International Journal of Mass Spectrometry*, 351, 69-75.

Levy, R., & Shainberg, I. (1972). Calcium-magnesium exchange in montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Miner*, **20**, 37-46.

Li, D., Liu, S.-A., Li, S., (2015). Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications. *Chem. Geol.* **396**, 74–82.

Li, S., Geldmacher, J., Hauff, F., Garbe-Schönberg, D., Yu, S., Zhao, S., & Rausch, S. (2014). Composition and timing of carbonate vein precipitation within the igneous basement of the Early Cretaceous Shatsky Rise, NW Pacific. *Marine Geology*, 357, 321-333.

Liu, D.-C., Hsu, C.-N., Chuang, C.-L., (1995). Ion-exchange and sorption kinetics of cesium and strontium in soils. *Appl. Radiat. Isot.* **46**, 839–846.

- Liu, H. C., Chung, C. H., You, C. F., & Chiang, Y. H. (2016). Determination of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  ratios in plant materials using MC-ICP-MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 408(2), 387-397.
- Liu, H. C., You, C. F., Huang, K. F., & Chung, C. H. (2012). Precise determination of triple Sr isotopes ( $\delta^{87}\text{Sr}$  and  $\delta^{88}\text{Sr}$ ) using MC-ICP-MS. *Talanta*, 88, 338-344.
- Liu, H. C., You, C. F., Zhou, H., Huang, K. F., Chung, C. H., Huang, W. J., & Tang, J. (2017). Effect of calcite precipitation on stable strontium isotopic compositions: Insights from riverine and pool waters in a karst cave. *Chemical Geology*, 456, 85-97.
- Liu, H., Li, P., Lu, B., Wei, Y., & Sun, Y. (2009). Transformation of ferrihydrite in the presence or absence of trace Fe (II): The effect of preparation procedures of ferrihydrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(7), 1767-1771.
- Liu, X., Lu, X., Sprik, M., Cheng, J., Meijer, E.J., Wang, R., (2013). Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **117**, 180–190.
- Lu, J., Tertre, E., Beaucaire, C., (2014). Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. *Appl. Geochem.* **41**, 151–162.

## M

- Ma, C., Eggleton, R.A., (1999). Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays Clay Miner.* **47**, 174–180.
- Ma, J., Wei, G., Liu, Y., Ren, Z., Xu, Y., & Yang, Y. (2013). Precise measurement of stable ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotope ratios in geological standard reference materials using MC-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 58(25), 3111-3118.
- Madejova, J., & Komadel, P. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clays and clay minerals*, **49(5)**, 410-432.
- Marschner H. (1995) Mineral nutrition of higher plants (second edition). *Academic Press, London*.
- Marshall, B. D., & DePaolo, D. J. (1982). Precise age determinations and petrogenetic studies using the  $\text{K}-\text{Ca}$  method. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(12), 2537-2545.
- Martin, J. E., Tacail, T., Adnet, S., Girard, C., & Balter, V. (2015). Calcium isotopes reveal the trophic position of extant and fossil elasmobranchs. *Chemical Geology*, 415, 118-125.
- Mavromatis, V., Harrison, A. L., Eisenhauer, A., & Dietzel, M. (2017). Strontium isotope fractionation during strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ) dissolution, precipitation and at equilibrium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 218, 201-214.
- McBride, M. B. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In *Advances in soil science* (pp. 1-56). Springer, New York, NY.

- McBride, M. B., & Wesselink, L. G. (1988). Chemisorption of catechol on gibbsite, boehmite, and noncrystalline alumina surfaces. *Environmental science & technology*, 22(6), 703-708.
- McBride, M.B., (1994). Environmental chemistry of soils. *Environ. Chem. Soils*.
- McCauley, A., Jones, C., & Jacobsen, J. (2009). Soil pH and organic matter. *Nutrient management module*, 8, 1-12.
- Mckenzie, R. C., & Milne, A. A. (1953). The effect of grinding on micas, I. Muscovite. *Mineral. Mag*, 30, 178-185.
- McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., & Urey, H. C. (1950). Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. *Review of Scientific Instruments*, 21(8), 724-730.
- Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., ...&Prohaska, T. (2016). Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3), 293-306.
- Mermut, A. R., & Cano, A. F. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 381-386.
- Mermut, A. R., & Lagaly, G. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2: 1 layers. *Clays and Clay Minerals*, 49(5), 393-397.
- Meunier, A. (2002). Argiles. *Collection Géosciences*.
- Meunier, A. (2005). *Clays. Springer Science & Business Media*.
- Meybeck, M., (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.* 287, 401-428.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., ... & Parise, J. B. (2007). The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316(5832), 1726-1729.
- Michot, L.J., Bihannic, I., Porsch, K., Maddi, S., Baravian, C., Mougel, J., Levitz, P., (2004). Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy. *Langmuir* 20, 10829-10837.
- Milliere, L., Hasinger, O., Bindschedler, S., Cailleau, G., Spangenberg, J. E., & Verrecchia, E. P. (2011). Stable carbon and oxygen isotope signatures of pedogenic needle fibre calcite. *Geoderma*, 161(1-2), 74-87.
- Millot, R., & Girard, J. P. (2007). Lithium isotope fractionation during adsorption onto mineral surfaces. In *International Meeting on Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, Lille, France.

- Missana, T., García-Gutiérrez, M., & Maffiotte, C. (2003). Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *Journal of colloid and interface science*, **260**, 291-301.
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M., Alonso, U., (2008). Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. Phys. Chem. Earth Parts ABC, *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement***33**, S156–S162.
- Mitchell, J. K., & Soga, K. (2005). Fundamentals of soil behavior.
- Moll, W.F., (2001). Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Geological Origin. *Clays Clay Miner.***49**, 374–380.
- Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, *44*(6), 1272-1276.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals (Vol. **378**, p. 155). Oxford: Oxford university press.
- Moynier, F., & Fujii, T. (2017). Calcium isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low-temperature geochemistry, biology and medicine. *Scientific Reports*, **7**.
- Moynier, F., Agranier, A., Hezel, D. C., & Bouvier, A. (2010). Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars, Vesta and meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, *300*(3-4), 359-366.
- Murray, J. W. (1975). The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *39*(4), 505-519.
- Myttenaere, C., & Masset, M. (1971). Étude de la discrimination strontium-calcium chez le Haricot en fonction du rapport et des teneurs respectives en Sr et Ca de la solution nutritive. *Physiologia Plantarum*, *24*(1), 14-17.

## N

- Nägler, T. F., & Villa, I. M. (2000). In pursuit of the 40K branching ratios: K-Ca and 39Ar–40Ar dating of gem silicates. *Chemical geology*, *169*(1-2), 5-16.
- Nagy, K. L. (1995). Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *31*(1), 173-233.
- Naiman, Z., Quade, J., & Patchett, P. J. (2000). Isotopic evidence for eolian recycling of pedogenic carbonate and variations in carbonate dust sources throughout the southwest United States. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(18), 3099-3109.
- Neymark, L. A., Premo, W. R., Mel'nikov, N. N., & Emsbo, P. (2014). Precise determination of  $\delta^{88}\text{Sr}$  in rocks, minerals, and waters by double-spike TIMS: a powerful tool in the study of geological, hydrological and biological processes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *29*(1), 65-75.

Nier, A. O. (1938). The isotopic constitution of strontium, barium, bismuth, thallium and mercury. *Physical Review*, 54(4), 275.

## O

Ockert, C., Gussone, N., Kaufhold, S., Teichert, B.M.A., (2013). Isotope fractionation during Ca exchange on clay minerals in a marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 374–388.

Ohno, T., & Hirata, T. (2007). Simultaneous determination of mass-dependent isotopic fractionation and radiogenic isotope variation of strontium in geochemical samples by multiple collector-ICP-mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 23(11), 1275-1280.

Osman, M. A., & Suter, U. W. (2000). Determination of the cation-exchange capacity of muscovite mica. *Journal of colloid and interface science*, **224**, 112-115.

## P

Page, B. D., Bullen, T. D., & Mitchell, M. J. (2008). Influences of calcium availability and tree species on Ca isotope fractionation in soil and vegetation. *Biogeochemistry*, 88(1), 1-13.

Palmer, M. R., & Edmond, J. M. (1992). Controls over the strontium isotope composition of river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 2099-2111.

Papanastassiou, D. A., & Wasserburg, G. J. (1968). Initial strontium isotopic abundances and the resolution of small time differences in the formation of planetary objects. *Earth and Planetary Science Letters*, 5, 361-376.

Papirer, E., Roland, P., Nardin, M., Balard, H., (1986). Variation of the surface energy characteristics of mica (muscovite) upon grinding. *J. Colloid Interface Sci.* **113**, 62–66.

Párez-Maqueda, L.A., Franco, F., Avilés, M.A., Poyato, J., Pérez-Rodríguez, J.L., (2003). Effect of Sonication on Particle-size Distribution in Natural Muscovite and Biotite. *Clays Clay Miner.* **51**, 701–708.

Park, C., Fenter, P.A., Sturchio, N.C., Nagy, K.L., (2008). Thermodynamics, Interfacial Structure, and pH Hysteresis of Rb<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> Adsorption at the Muscovite (001)–Solution Interface. *Langmuir* **24**, 13993–14004.

Payne, J. L., Turchyn, A. V., Paytan, A., DePaolo, D. J., Lehrmann, D. J., Yu, M., & Wei, J. (2010). Calcium isotope constraints on the end-Permian mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(19), 8543-8548.

Pearce, C. R., Parkinson, I. J., Gaillardet, J., Charlier, B. L., Mokadem, F., & Burton, K. W. (2015). Reassessing the stable ( $\delta^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 157, 125-146.

- Pelt, E., Chabaux, F., Stille, P., Innocent, C., Ghaleb, B., Gérard, M., & Guntzer, F. (2013). Atmospheric dust contribution to the budget of U-series nuclides in soils from the Mount Cameroon volcano. *Chemical Geology*, *341*, 147-157.
- Pennell, K. D. (2016). 2. Specific Surface Area. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier.
- Pettersen, R. C. (1984). The chemical composition of woegglid.
- Probst, A., El Gh'mari, A., Aubert, D., Fritz, B., & McNutt, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemical Geology*, *170*(1-4), 203-219.
- Prud'Homme, C., Lécuyer, C., Antoine, P., Moine, O., Hatté, C., Fourel, F., ... & Rousseau, D. D. (2016). Palaeotemperature reconstruction during the Last Glacial from  $\delta^{18}\text{O}$  of earthworm calcite granules from Nussloch loess sequence, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, *442*, 13-20.
- Pustovoytov, K., & Terhorst, B. (2004). An isotopic study of a late Quaternary loess-paleosol sequence in SW Germany. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, *21*(1).
- Pustovoytov, K., Schmidt, K., & Taubald, H. (2007). Evidence for Holocene environmental changes in the northern Fertile Crescent provided by pedogenic carbonate coatings. *Quaternary Research*, *67*(3), 315-327.

## R

- Raddatz, J., Liebetrau, V., Rüggeberg, A., Hathorne, E., Krabbenhöft, A., Eisenhauer, A., ... & Freiwald, A. (2013). Stable Sr-isotope, Sr/Ca, Mg/Ca, Li/Ca and Mg/Li ratios in the scleractinian cold-water coral *Lopheliapertusa*. *Chemical geology*, *352*, 143-152.
- Rasmussen, C. M., Ullmann, C. V., Jakobsen, K. G., Lindskog, A., Hansen, J., Hansen, T., ... & Nielsen, A. T. (2016). Onset of main Phanerozoic marine radiation sparked by emerging Mid Ordovician icehouse. *Scientific reports*, *6*, 18884.
- Reinholdt, M. X., Hubert, F., Faurel, M., Tertre, E., Razafitianamaharavo, A., Francius, G., Prêt, D., Petit, S., Béré, E., Pelletier, M., Ferrage, E. (2013). Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Applied Clay Science*, *77*, 18-32.
- Reynolds, A. C., Quade, J., & Betancourt, J. L. (2012). Strontium isotopes and nutrient sourcing in a semi-arid woodland. *Geoderma*, *189*, 574-584.
- Richter, F.M., Mendybaev, R.A., Christensen, J.N., Hutcheon, I.D., Williams, R.W., Sturchio, N.C., Beloso, A.D., (2006). Kinetic isotopic fractionation during diffusion of ionic species in water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 277–289.

- Ridgwell, A., & Zeebe, R. E. (2005). The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters*, 234(3-4), 299-315.
- Robin, V., Tertre, E., Beaufort, D., Regnault, O., Sardini, P., Descostes, M., (2015). Ion exchange reactions of major inorganic cations (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup>) on beidellite: Experimental results and new thermodynamic database. Toward a better prediction of contaminant mobility in natural environments. *Appl. Geochem.* **59**, 74–84.
- Romaniello, S.J., Field, M.P., Smith, H.B., Gordon, G.W., Kim, M.H., Anbar, A.D., (2015). Fully automated chromatographic purification of Sr and Ca for isotopic analysis. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1906–1912.
- Rousseau, D. D., Antoine, P., Hatté, C., Lang, A., Zöller, L., Fontugne, M., ... & Bentaleb, I. (2002). Abrupt millennial climatic changes from Nussloch (Germany) Upper Weichselian eolian records during the Last Glaciation. *Quaternary Science Reviews*, 21(14-15), 1577-1582.
- Rousseau, D. D., Sima, A., Antoine, P., Hatté, C., Lang, A., & Zöller, L. (2007). Link between European and North Atlantic abrupt climate changes over the last glaciation. *Geophysical Research Letters*, 34(22).
- Rudge, J. F., Reynolds, B. C., & Bourdon, B. (2009). The double spike toolbox. *Chemical Geology*, 265(3-4), 420-431.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry*, 3, 659.
- Rüggeberg, A., Fietzke, J., Liebetrau, V., Eisenhauer, A., Dullo, W. C., & Freiwald, A. (2008). Stable strontium isotopes ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) in cold-water corals—a new proxy for reconstruction of intermediate ocean water temperatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(3-4), 570-575.
- Russell, R. D. (1971). The systematics of double spiking. *Journal of geophysical research*, 76(20), 4949-4955.
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A., & Tombrello, T. A. (1978). Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(8), 1075-1090.

## S

- Salles, F., Beurroies, I., Bildstein, O., Jullien, M., Raynal, J., Denoyel, R., & Van Damme, H. (2008). A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 39(3-4), 186-201.
- Sano, Y., Shirai, K., Takahata, N., Amakawa, H., & Otake, T. (2008). Ion microprobe Sr isotope analysis of carbonates with about 5  $\mu\text{m}$  spatial resolution: An example from an ayu otolith. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2406-2413.
- Schaetzl, R. J., & Anderson, S. (2005). Soils, paleosols, and environmental reconstruction. *Soils: Genesis and Geomorphology*, 632-641.

- Schauble, E. A. (2004). Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 65-111.
- Schiller, M., Gussone, N., & Wombacher, F. (2016). High temperature geochemistry and cosmochemistry. In *Calcium Stable Isotope Geochemistry* (pp. 223-245). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Schmitt A. D. (2016) Earth-surface Ca isotopic fractionations. In: Gussone N., Schmitt A.-D., Heuser A., Wombacher F., Dietzel M., Tipper E., Schiller M. "Calcium Stable Isotope Geochemistry", Springer, pp 145-172.
- Schmitt A.-D. (2014) Habilitation à Diriger des Recherches. Le Cycle biogéochimique du Ca : apport des isotopes du Ca.
- Schmitt, A. D., Borrelli, N., Ertlen, D., Gangloff, S., Chabaux, F., & Osterrieth, M. (2018). Stable calcium isotope speciation and calcium oxalate production within beech tree (*Fagus sylvatica* L.) organs. *Biogeochemistry*, 137(1-2), 197-217.
- Schmitt, A.-D., Bracke, G., Stille, P., Kiefel, B., (2001). The Calcium Isotope Composition of Modern Seawater Determined by Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Geostand. Newsl.* **25**, 267–275.
- Schmitt, A.-D., Chabaux, F., Stille, P., (2003). The calcium riverine and hydrothermal isotopic fluxes and the oceanic calcium mass balance. *Earth Planet. Sci. Lett.* **213**, 503–518.
- Schmitt, A.-D., Cobert, F., Bourgeade, P., Ertlen, D., Labolle, F., Gangloff, S., Badot, P.-M., Chabaux, F., Stille, P., (2013). Calcium isotope fractionation during plant growth under a limited nutrient supply. *Geochim. Cosmochim. Acta* **110**, 70–83.
- Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Cobert, F., Lemarchand, D., Stille, P., Chabaux, F., (2009). High performance automated ion chromatography separation for Ca isotope measurements in geological and biological samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1089–1097.
- Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., Stille, P., (2017). Calcium biogeochemical cycle at the beech tree-soil solution interface from the Strengbach CZO (NE France): insights from stable Ca and radiogenic Sr isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**, 91–109.
- Schroth, B.K., Sposito, G., (1997). Surface Charge Properties Of Kaolinite. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **432**.
- Shalev, N., Gavrieli, I., Halicz, L., Sandler, A., Stein, M., & Lazar, B. (2017). Enrichment of <sup>88</sup>Sr in continental waters due to calcium carbonate precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 459, 381-393.
- Shalev, N., Lazar, B., Halicz, L., Stein, M., Gavrieli, I., Sandler, A., & Segal, I. (2013). Strontium isotope fractionation in soils and pedogenic processes. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 790-793.

- Shalev, N., Segal, I., Lazar, B., Gavrieli, I., Fietzke, J., Eisenhauer, A., & Halicz, L. (2013). Precise determination of  $\delta$  88/86 Sr in natural samples by double-spike MC-ICP-MS and its TIMS verification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(6), 940-944.
- Shand, P., Darbyshire, D. F., Gooddy, D., & Haria, A. H. (2007).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  as an indicator of flowpaths and weathering rates in the Plynlimon experimental catchments, Wales, UK. *Chemical Geology*, 236(3-4), 247-265.
- Silk, W. K. (1984). Quantitative descriptions of development. *Annual Review of Plant Physiology*, 35(1), 479-518.
- Simpson, A. J., Kingery, W. L., Hayes, M. H., Spraul, M., Humpfer, E., Dvortsak, P., ...& Hofmann, M. (2002). Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften*, 89(2), 84-88.
- Sivamohan, R., Vachot, P., (1990). A comparative study of stirred and vibratory mills for the fine grinding of muscovite, wollastonite and kaolinite. *Powder Technol.* **61**, 119–129.
- Skoryna, S. (Ed.). (1981). *Handbook of stable strontium*. Springer Science & Business Media.
- Skulan, J., & DePaolo, D. J. (1999). Calcium isotope fractionation between soft and mineralized tissues as a monitor of calcium use in vertebrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(24), 13709-13713.
- Skulan, J., DePaolo, D. J., & Owens, T. L. (1997). Biological control of calcium isotopic abundances in the global calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12), 2505-2510.
- Slade, P. G., Stone, P. A., & Radoslovich, E. W. (1985). Interlayer structures of the two-layer hydrates of Na- and Ca-vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, **33(1)**, 51-61.
- Smith, K. A. (1971). The comparative uptake and translocation by plants of calcium, strontium, barium and radium. *Plant and soil*, 34(1), 369-379.
- Sparks, D. L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Elsevier.
- Sposito, G. (2004). *The surface chemistry of natural particles*. Oxford University Press.
- Sposito, G. (2008). *The chemistry of soils*. Oxford university press
- Sposito, G., Holtzclaw, K.M., Jouany, C., Charlet, L., (1983). Cation Selectivity in Sodium-Calcium, Sodium-Magnesium, and Calcium-Magnesium Exchange on Wyoming Bentonite at 298 K. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **47**, 917–921.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A.K., Greathouse, J.A., (1999). Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **96**, 3358–3364. doi:10.1073/pnas.96.7.3358

- Stallard, R. F. (1985). River chemistry, geology, geomorphology, and soils in the Amazon and Orinoco basins. In *The chemistry of weathering* (pp. 293-316). Springer, Dordrecht.
- Steiger, R., & Jäger, E. (1977). Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth and planetary science letters*, 36(3), 359-362.
- Stevenson, E. I., Aciego, S. M., Chutcharavan, P., Parkinson, I. J., Burton, K. W., Blakowski, M. A., & Arendt, C. A. (2016). Insights into combined radiogenic and stable strontium isotopes as tracers for weathering processes in subglacial environments. *Chemical Geology*, 429, 33-43.
- Stevenson, E. I., Hermoso, M., Rickaby, R. E., Tyler, J. J., Minoletti, F., Parkinson, I. J., ... & Burton, K. W. (2014). Controls on stable strontium isotope fractionation in coccolithophores with implications for the marine Sr cycle. *Geochimica et cosmochimica acta*, 128, 225-235.
- Stille, P., Schmitt, A.-D., Labolle, F., Pierret, M.-C., Gangloff, S., Cobert, F., Lucot, E., Guéguen, F., Brioschi, L., Steinmann, M., Chabaux, F., (2012). The suitability of annual tree growth rings as environmental archives: Evidence from Sr, Nd, Pb and Ca isotopes in spruce growth rings from the Strengbach watershed. *Comptes Rendus Geosci.* **344**, 297–311.
- Strand, A. E., Pritchard, S. G., McCormack, M. L., Davis, M. A., & Oren, R. (2008). Irreconcilable differences: fine-root life spans and soil carbon persistence. *Science*, 319(5862), 456-458.
- Strawn, D. G., & Sparks, D. L. (1999). The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2), 257-269.

## T

- Taiz, L., & Zeiger, E. (2010). Plant physiology 5th Ed. *Sunderland, MA: Sinauer Associates*.
- Tamura, K., Yamada, H., & Nakazawa, H. (2000). Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays and Clay Minerals*, 48(3), 400-404.
- Teng, F. Z., Dauphas, N., & Watkins, J. M. (2017). Non-traditional stable isotopes: retrospective and prospective. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 1-26.
- Tertre, E., Castet, S., Berger, G., Loubet, M., & Giffaut, E. (2006). Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60 C: experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 4579-4599.
- Tertre, E., Delville, A., Prêt, D., Hubert, F., & Ferrage, E. (2015). Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals—A combined macroscopic and microscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **149**, 251-267.
- Tertre, E., Ferrage, E., Bihannic, I., Michot, L.J., Prêt, D., (2011a). Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na<sup>+</sup> exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *J. Colloid Interface Sci.* **363**, 334–347.

- Tertre, E., Hubert, F., Bruzac, S., Pacreau, M., Ferrage, E., Prêt, D., (2013). Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup> exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **112**, 1–19.
- Tertre, E., Prêt, D., Ferrage, E., (2011b). Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na<sup>+</sup> exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. *J. Colloid Interface Sci.* **353**, 248–256.
- Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes.
- Thoennessen, M. (2013). Current status and future potential of nuclide discoveries. *Reports on Progress in Physics*, *76*(5), 056301.
- Thomas, G.W., (1996). Soil pH and Soil Acidity. *Methods Soil Anal. Part 3—Chemical Methods*, 475–490.
- Tipper E. T., Schmitt A. D. and Gussone N. (2016) Global Ca cycles: coupling of continental and oceanic processes. In: Gussone N., Schmitt A.-D., Heuser A., Wombacher F., Dietzel M., Tipper E., Schiller M. "Calcium Stable Isotope Geochemistry", *Springer*, 173-222.
- Tipper, E. T., Bickle, M. J., Galy, A., West, A. J., Pomiès, C., & Chapman, H. J. (2006a). The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(11), 2737-2754.
- Tipper, E. T., Galy, A., & Bickle, M. J. (2008). Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *72*(4), 1057-1075.
- Tipper, E.T., Gaillardet, J., Galy, A., Louvat, P., Bickle, M.J., Capmas, F., (2010). Calcium isotope ratios in the world's largest rivers: A constraint on the maximum imbalance of oceanic calcium fluxes. *Glob. Biogeochem. Cycles* **24**, GB3019.
- Tipper, E.T., Galy, A., Bickle, M.J., (2006b). Riverine evidence for a fractionated reservoir of Ca and Mg on the continents: Implications for the oceanic Ca cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **247**, 267–279.
- Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. *Clay minerals*, **25**, 217-223.
- Tournassat, C., Ferrage, E., Poinson, C., Charlet, L., (2004b). The titration of clay minerals: II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 234–246.

Tournassat, C., Gailhanou, H., Crouzet, C., Braibant, G., Gautier, A., Gaucher, E.C., (2009). Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **73**, 928–942.

Tournassat, C., Greneche, J.-M., Tisserand, D., Charlet, L., (2004a). The titration of clay minerals: I. Discontinuous backtitration technique combined with CEC measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 224–233.

Trivedi, P., & Axe, L. (1999). A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides. *Journal of colloid and interface science*, *218*(2), 554-563.

Tyler, G., & Olsson, T. (2001). Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and soil*, *230*(2), 307-321.

## U

Urey, H. C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 562-581.

## V

Verrecchia, E. P. (2011). Pedogenic carbonates. In *Encyclopedia of Geobiology* (pp. 721-725). Springer Netherlands.

Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J., & Sposito, G. (2003). Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(14), 2649-2662.

Vogt, C., Lauterjung, J., Fischer, R.X., (2002). Investigation of the Clay Fraction (<2 µm) of the Clay Minerals Society Reference Clays. *Clays Clay Miner.* **50**, 388–400.

Voigt, J., Hathorne, E. C., Frank, M., Vollstaedt, H., & Eisenhauer, A. (2015). Variability of carbonate diagenesis in equatorial Pacific sediments deduced from radiogenic and stable Sr isotopes. *Geochimica et cosmochimica acta*, *148*, 360-377.

Volkov, I. V., Polyakov, E. V., Denisov, E. I., & Ioshin, A. A. (2017). Sorption behavior of strontium ions in humic acid solutions. *Radiochemistry*, *59*(1), 70-78.

Vollstaedt, H., Eisenhauer, A., Wallmann, K., Böhm, F., Fietzke, J., Liebetrau, V., ...&Veizer, J. (2014). The Phanerozoic  $\delta^{88/86}\text{Sr}$  record of seawater: New constraints on past changes in oceanic carbonate fluxes. *Geochimica et cosmochimica acta*, *128*, 249-265.

## W

- Wahlberg, J. S., Baker, J. H., Vernon, R. W., & Dewar, R. S. (1965). Exchange adsorption of strontium on clay minerals (No. 1140-C). US Govt. Print. Off.,.
- Wakaki, S., Obata, H., Tazoe, H., & Ishikawa, T. (2017). Precise and accurate analysis of deep and surface seawater Sr stable isotopic composition by double-spike thermal ionization mass spectrometry. *Geochemical Journal*, *51*(3), 227-239.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B., Kasting, J.F., (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res. Oceans***86**, 9776–9782.
- Wallace, A., & Romney, E. M. (1971). Some Interactions of Ca, Sr, and Ba in Plants 1. *Agronomy Journal*, *63*(2), 245-248.
- Walsh, T. (1944, January). The effect on plant growth of substituting strontium for calcium in acid soils. In *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science* (pp. 287-294). Hodges, Figgis, & Co..
- Wang, H., & Greenberg, S. E. (2007). Reconstructing the response of C3 and C4 plants to decadal-scale climate change during the late Pleistocene in southern Illinois using isotopic analyses of calcified rootlets. *Quaternary Research*, *67*(1), 136-142.
- Wang, H., Ambrose, S. H., & Fouke, B. W. (2004). Evidence of long-term seasonal climate forcing in rhizolith isotopes during the last glaciation. *Geophysical research letters*, *31*(13).
- Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., Cygan, R.T., (2005). Structure, Energetics, and Dynamics of Water Adsorbed on the Muscovite (001) Surface: A Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. B***109**, 15893–15905.
- Wang, M., Audi, G., Wapstra, A. H., Kondev, F. G., MacCormick, M., Xu, X., & Pfeiffer, B. (2012). The Ame2012 atomic mass evaluation. *Chinese Physics C*, *36*(12), 1603.
- Weaver, C. E. (1989). Clays, muds, and shales (Vol. 44). *Elsevier*.
- Wei, G., Ma, J., Liu, Y., Xie, L., Lu, W., Deng, W., ... & Yang, Y. (2013). Seasonal changes in the radiogenic and stable strontium isotopic composition of Xijiang River water: Implications for chemical weathering. *Chemical Geology*, *343*, 67-75.
- Whipkey, C. E., Capo, R. C., Hsieh, J. C., & Chadwick, O. A. (2002). Development of magnesian carbonates in Quaternary soils on the Island of Hawaii. *Journal of Sedimentary Research*, *72*(1), 158-165.
- White, P. J. (2001). The pathways of calcium movement to the xylem. *Journal of Experimental Botany*, *52*(358), 891-899.
- Wiegand, B.A., Chadwick, O.A., Vitousek, P.M., Wooden, J.L., (2005). Ca cycling and isotopic fluxes in forested ecosystems in Hawaii. *Geophys. Res. Lett.***32**, L11404.

Wilson, M. J. (1999). The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, **34**, 7-25.

Wombacher, F., Eisenhauer, A., Heuser, A., & Weyer, S. (2009). Separation of Mg, Ca and Fe from geological reference materials for stable isotope ratio analyses by MC-ICP-MS and double-spike TIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *24*(5), 627-636.

Wombacher, F., Schmitt, A. D., Gussone, N., & Heuser, A. (2016). Introduction. In *Calcium Stable Isotope Geochemistry* (pp. 23-73). Springer, Berlin, Heidelberg.

## Y

Yan, H., Schmitt, A. D., Liu, Z., Gangloff, S., Sun, H., Chen, J., & Chabaux, F. (2016). Calcium isotopic fractionation during travertine deposition under different hydrodynamic conditions: Examples from Baishuitai (Yunnan, SW China). *Chemical Geology*, *426*, 60-70.

Yang, J.-S., Lee, J.Y., Park, Y.-T., Baek, K., Choi, J., (2010). Adsorption of As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), and Pb(II) from Aqueous Solutions by Natural Muscovite. *Sep. Sci. Technol.* **45**, 814–823.

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y., Güzel, F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Res.***37**, 948–952.

## Z

Zamanian, K., Pustovoytov, K., & Kuzyakov, Y. (2016). Pedogenic carbonates: Forms and formation processes. *Earth-Science Reviews*, *157*, 1-17.

Zhu, P., & Macdougall, J. D. (1998). Calcium isotopes in the marine environment and the oceanic calcium cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *62*(10), 1691-1698.



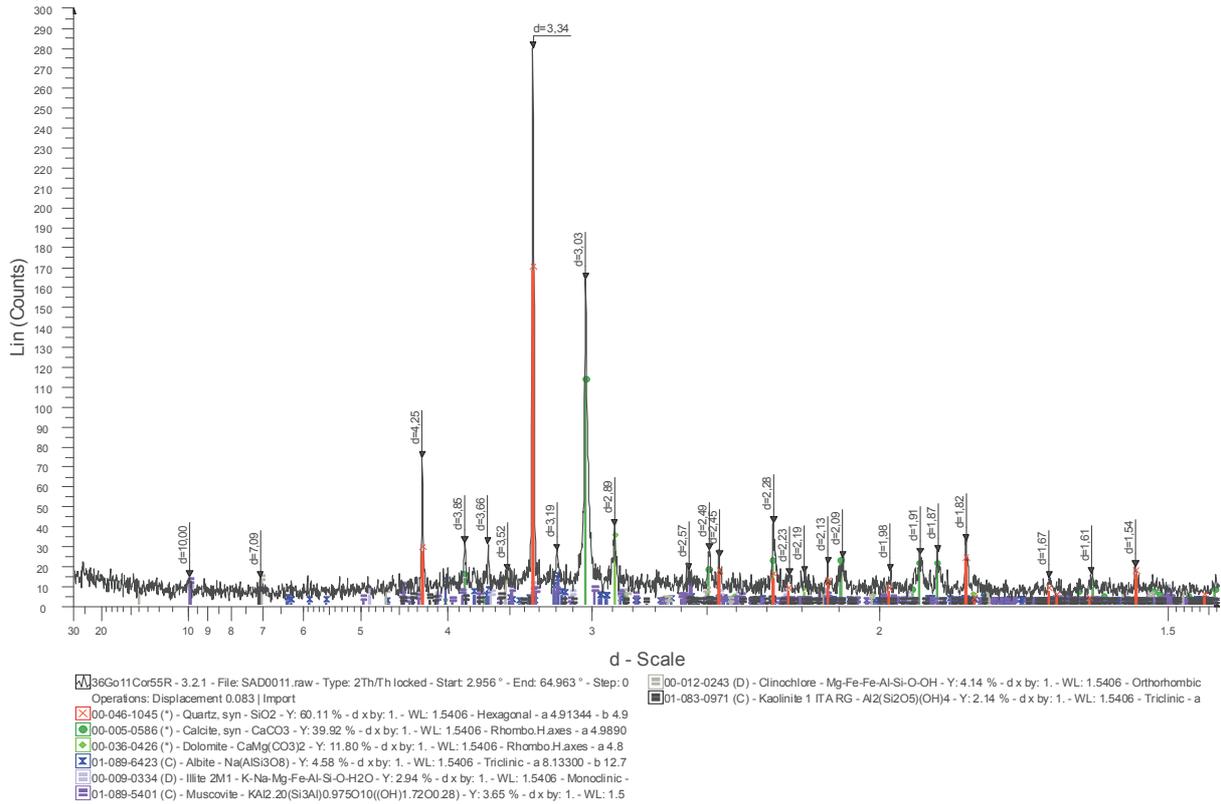
---

# *Annexe*

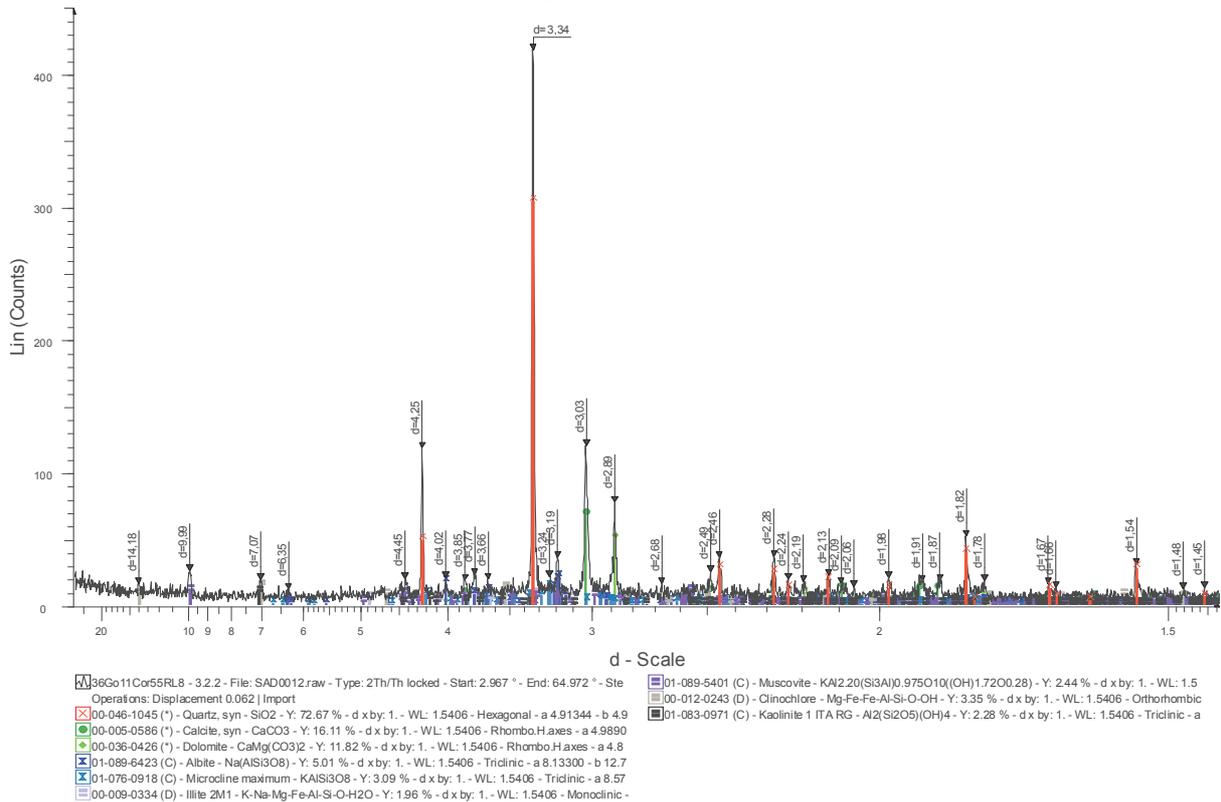
---



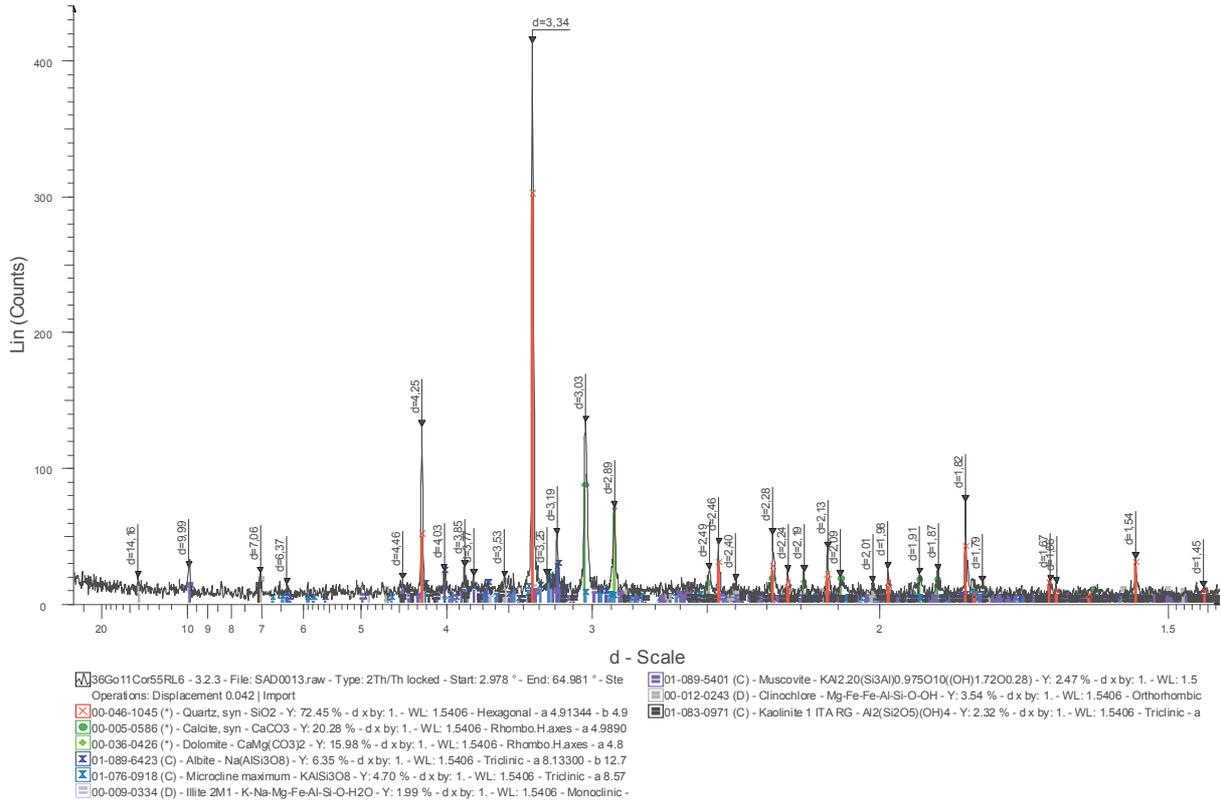
### 36Go11Cor55R - 3.2.1



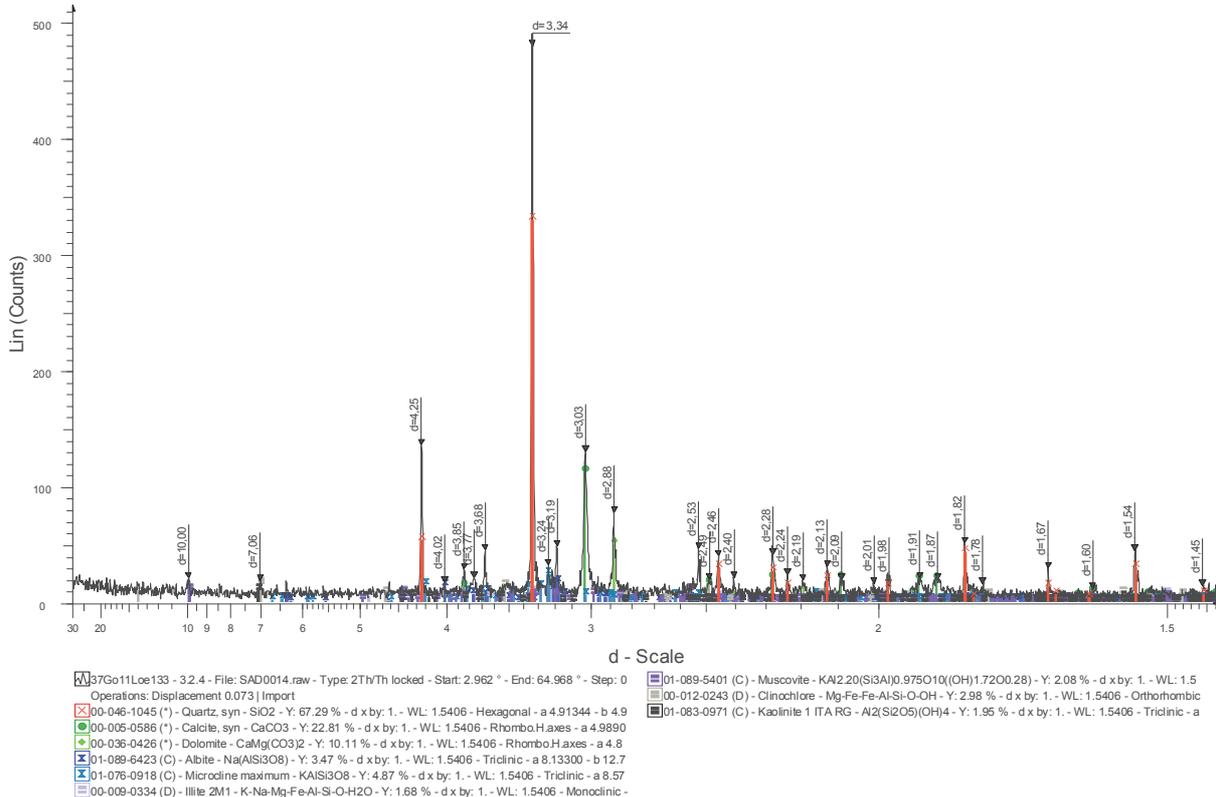
### 36Go11Cor55RL8 - 3.2.2



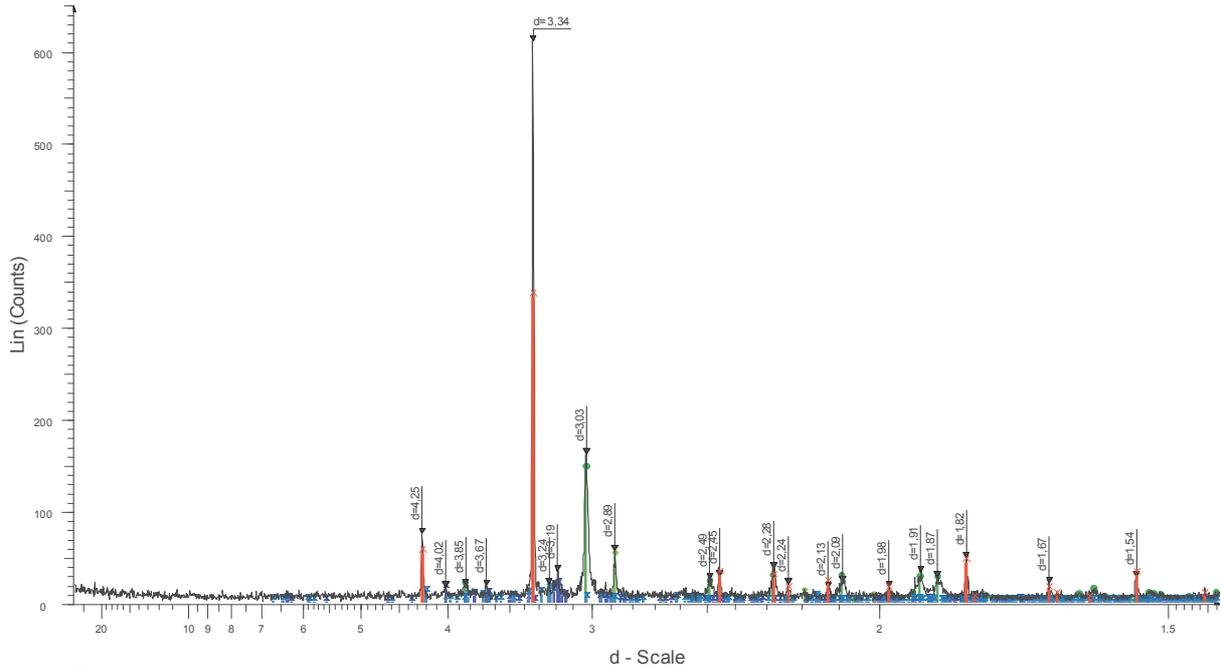
### 36Go11Cor55RL6 - 3.2.3



### 37Go11Loe133 - 3.2.4



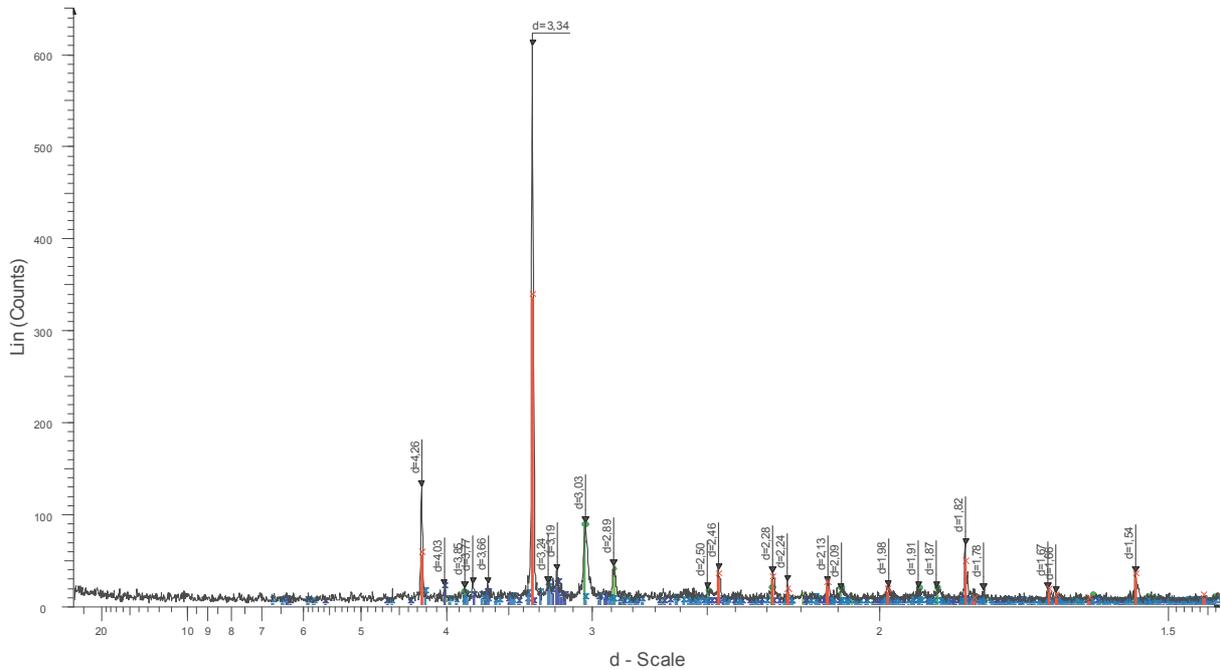
### 36Go11Cor138R - 6.6.1



36Go11Cor138R - 6.6.1 - File: SAD0015.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.967 ° - End: 64.972 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 2.97 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Displacement 0.062 | Import

- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 54.52 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - [Vlc PDF](#)
- 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 23.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 367.780 - [I](#)
- 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 8.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80920 - b 4.80920 - c 16.02000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (148) - 3 - 320.877 - [I](#)
- 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 3.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.77300 - c 7.15900 - alpha 94.230 - beta 116.640 - gamma 87.720 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 662.918 - [Vlc PDF](#)
- 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.93 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57260 - b 12.96180 - c 7.21880 - alpha 90.570 - beta 115.920 - gamma 87.750 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 720.8

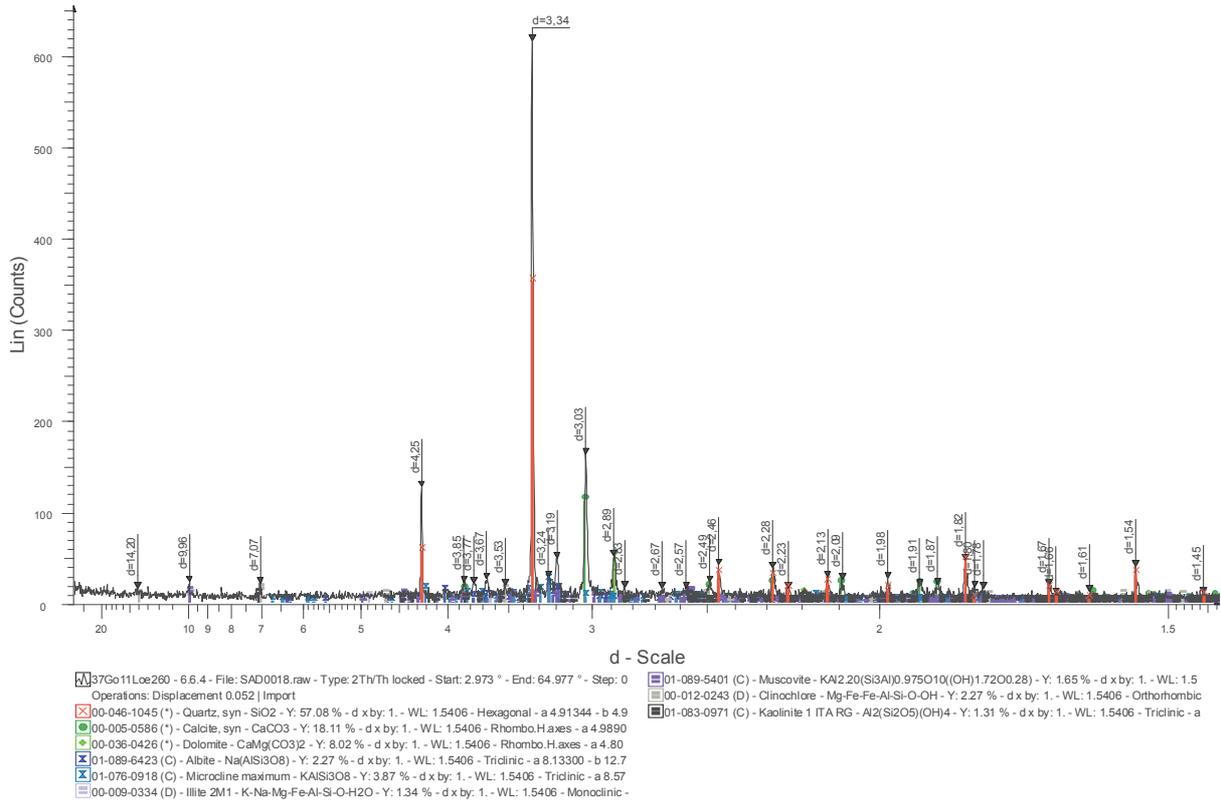
### 36Go11Cor138RL8 - 6.6.2



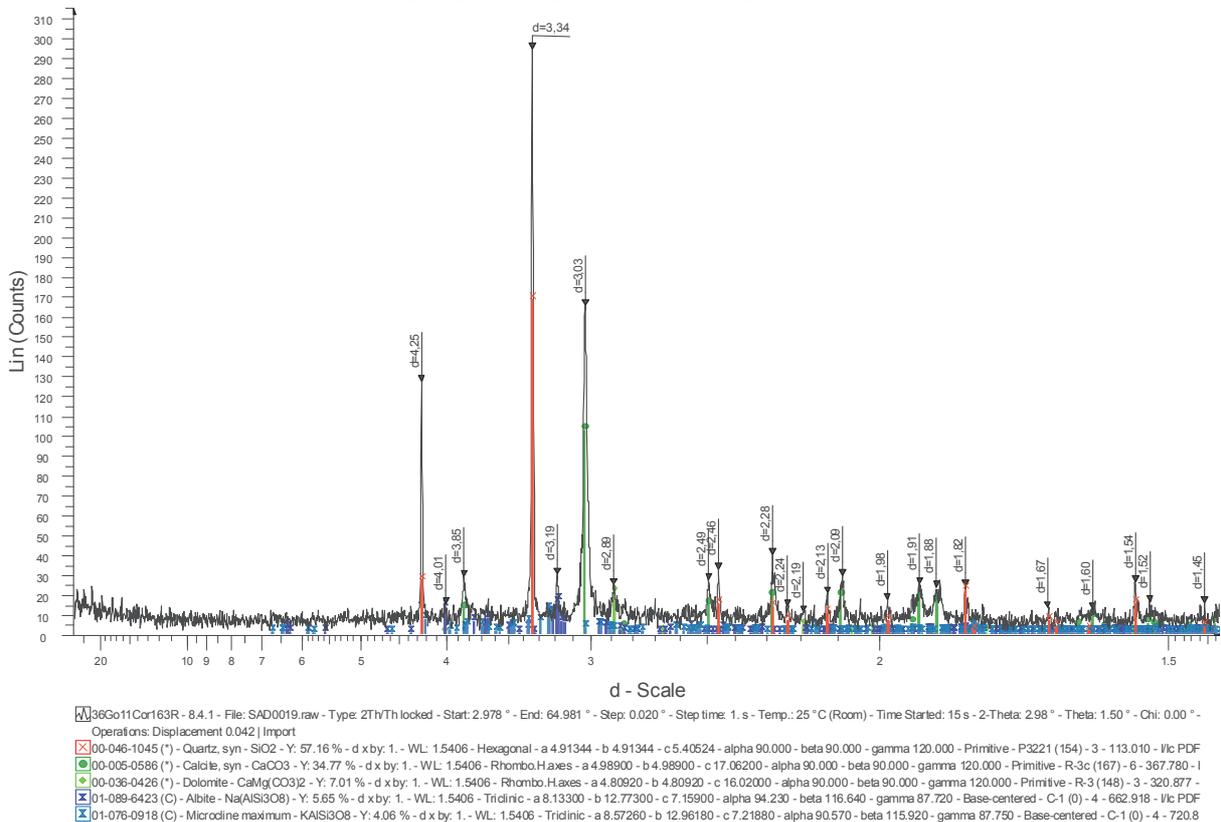
36Go11Cor138RL8 - 6.6.2 - File: SAD0016.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.978 ° - End: 64.981 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 15 s - 2-Theta: 2.98 ° - Theta: 1.50 ° - Chi: 0.00 ° - Operations: Displacement 0.042 | Import

- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 54.96 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - [Vlc PDF](#)
- 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 13.75 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (167) - 6 - 367.780 - [I](#)
- 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 5.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80920 - b 4.80920 - c 16.02000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3 (148) - 3 - 320.877 - [I](#)
- 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 3.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.77300 - c 7.15900 - alpha 94.230 - beta 116.640 - gamma 87.720 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 662.918 - [Vlc PDF](#)
- 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAISi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 3.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57260 - b 12.96180 - c 7.21880 - alpha 90.570 - beta 115.920 - gamma 87.750 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 720.8

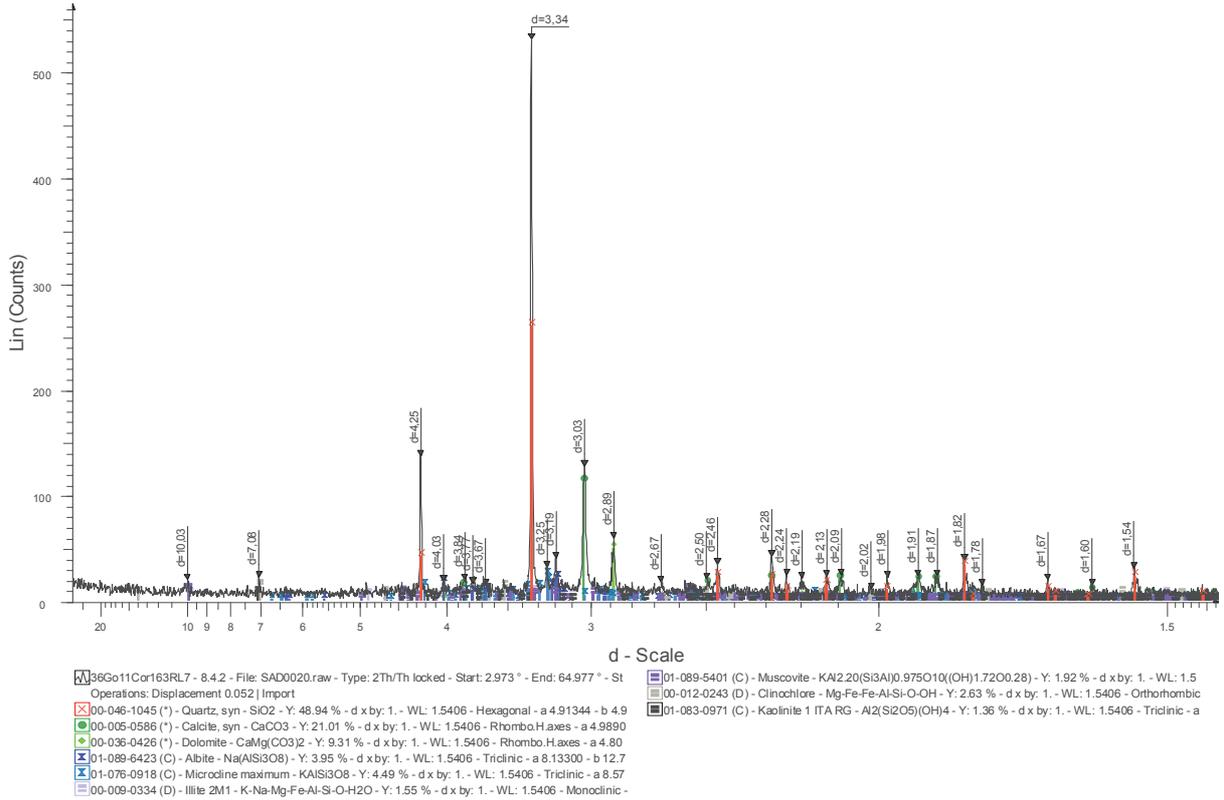
### 37Go11Loe260 - 6.6.4



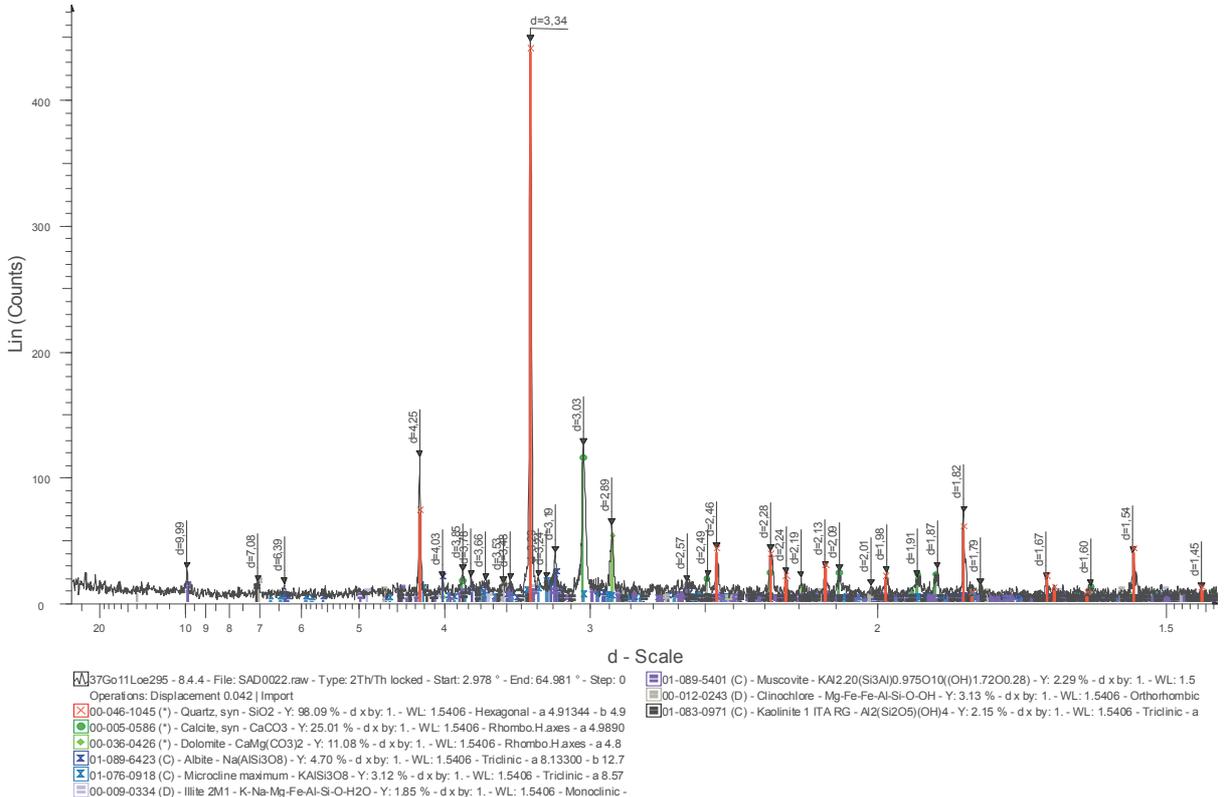
### 36Go11Cor163R - 8.4.1



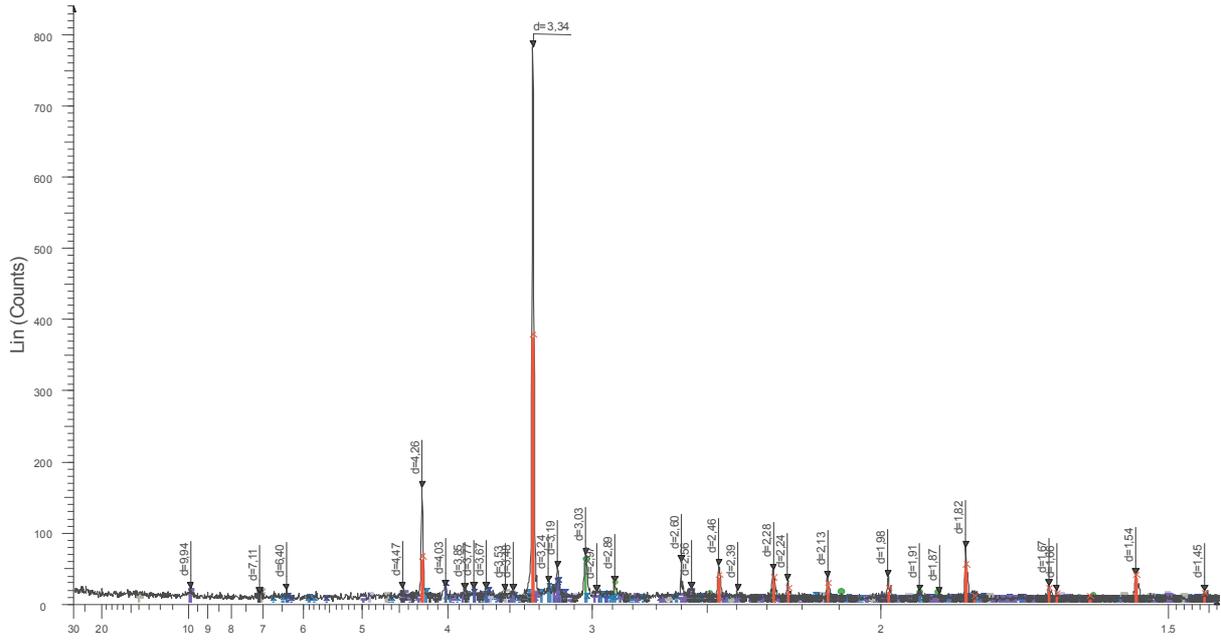
### 36Go11Cor163RL7 - 8.4.2



### 37Go11Loe295 - 8.4.4



# 104B14MG 13

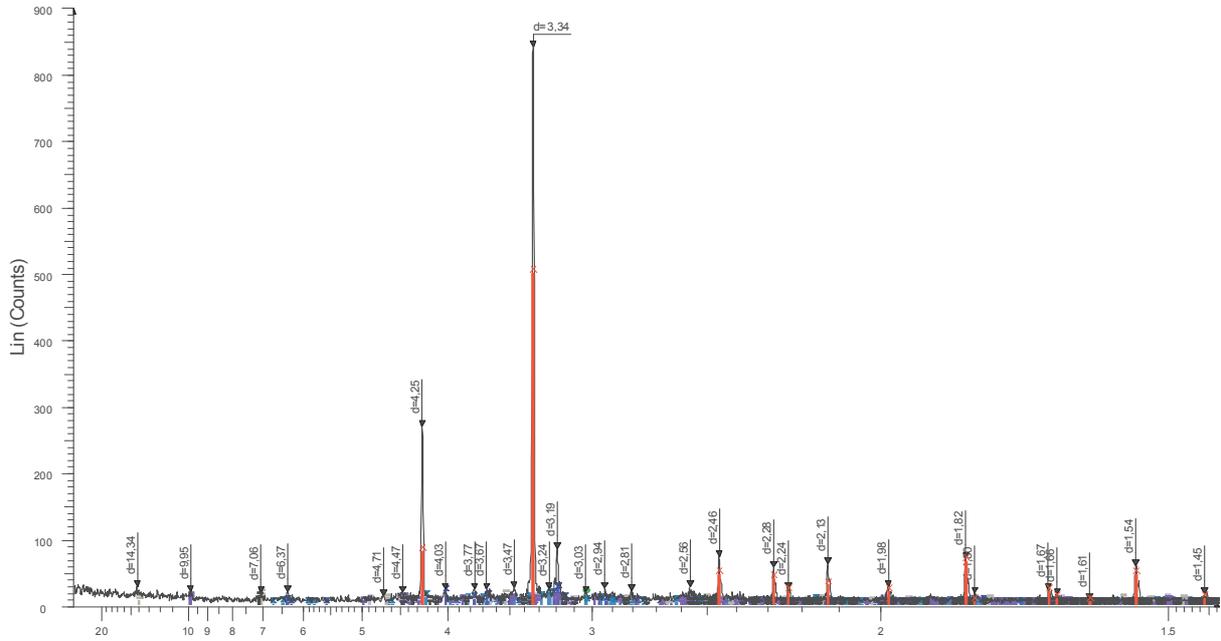


d - Scale

■ 01-089-5401 (C) - Muscovite -  $KAl_2.20(Si_3Al)O_{10}(OH)_{1.72}O_{0.28}$  - Y: 1.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5  
■ 00-012-0243 (D) - Clinocllore -  $Mg-Fe-Fe-Al-Si-O-OH$  - Y: 1.33 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic  
■ 01-083-0971 (C) - Kaolinite 1 ITA RG -  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  - Y: 1.23 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a

■ 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn -  $SiO_2$  - Y: 47.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9  
■ 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn -  $CaCO_3$  - Y: 7.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H axes - a 4.98900  
■ 00-036-0426 (\*) - Dolomite -  $CaMg(CO_3)_2$  - Y: 2.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H axes - a 4.80  
■ 01-089-6423 (C) - Albite -  $Na(AlSi_3O_8)$  - Y: 3.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7  
■ 01-076-0918 (C) - Microcline maximum -  $KAlSi_3O_8$  - Y: 2.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57  
■ 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 -  $K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H_2O$  - Y: 1.05 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic

# 104B14MG 19

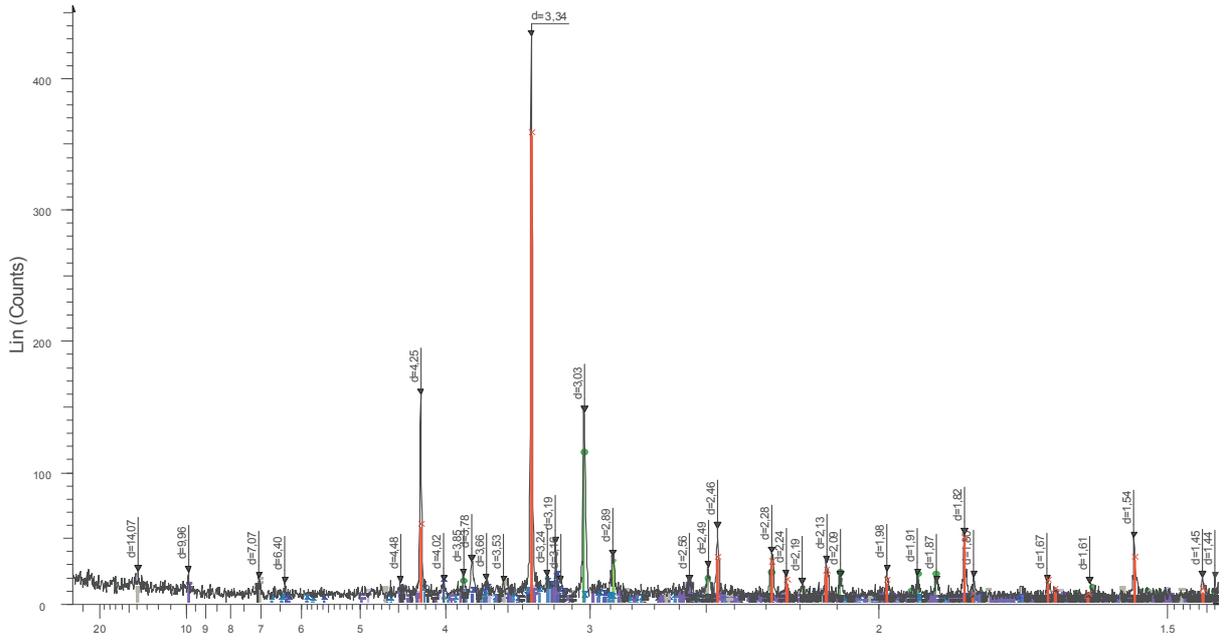


d - Scale

■ 00-012-0243 (D) - Clinocllore -  $Mg-Fe-Fe-Al-Si-O-OH$  - Y: 1.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic  
■ 01-083-0971 (C) - Kaolinite 1 ITA RG -  $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$  - Y: 1.14 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a

■ 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn -  $SiO_2$  - Y: 59.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9  
■ 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn -  $CaCO_3$  - Y: 1.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H axes - a 4.98900  
■ 01-089-6423 (C) - Albite -  $Na(AlSi_3O_8)$  - Y: 2.81 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7  
■ 01-076-0918 (C) - Microcline maximum -  $KAlSi_3O_8$  - Y: 2.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57  
■ 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 -  $K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H_2O$  - Y: 0.98 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic  
■ 01-089-5401 (C) - Muscovite -  $KAl_2.20(Si_3Al)O_{10}(OH)_{1.72}O_{0.28}$  - Y: 1.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5

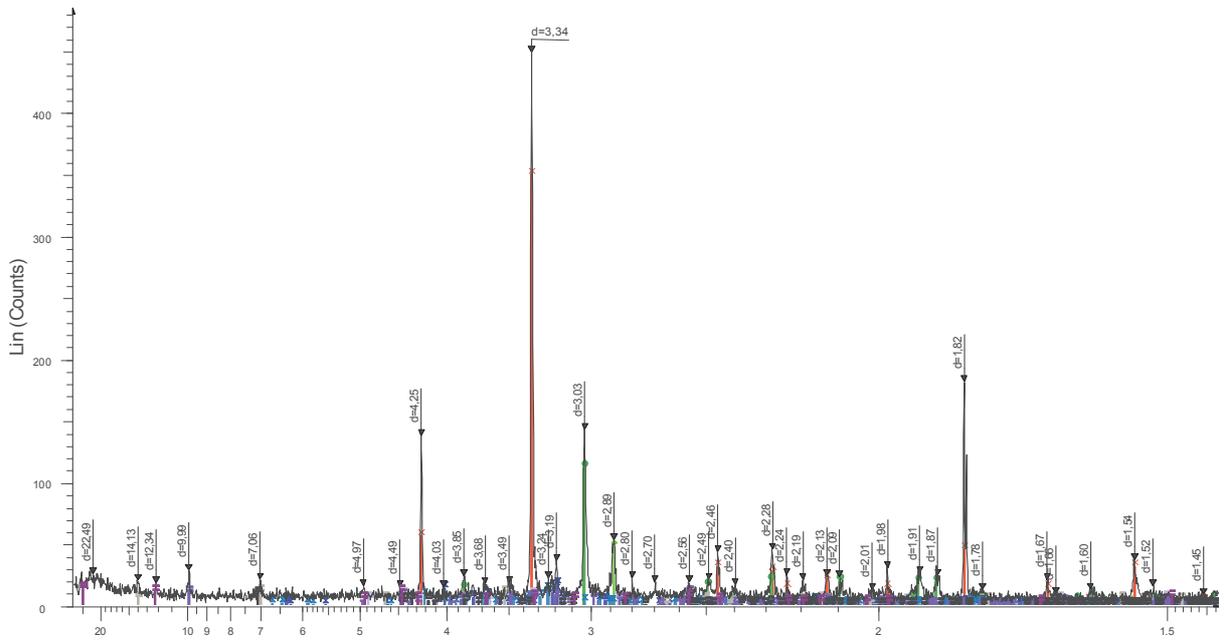
# 104B14MG 32



d - Scale

- 104B14MG 32 - File: SAD0007.raw - Type: 2Th/Th locked - Start 3.000 ° - End: 65.000 ° - Step: 0.020 ° -  
 Operations: Import
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 82.40 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9
  - 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 25.85 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.9890
  - 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 6.69 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80
  - 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 4.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7
  - 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 3.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57
  - 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O - Y: 1.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic
  - 01-089-5401 (C) - Muscovite - KA<sub>2</sub>20(Si<sub>3</sub>Al)0.975O<sub>10</sub>(OH)1.72O<sub>0.28</sub> - Y: 2.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5
  - 00-012-0243 (D) - Clinoclare - Mg-Fe-Fe-Al-Si-Q-OH - Y: 3.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic
  - 01-083-0971 (C) - Kaolinite 1 ITA RG - Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a

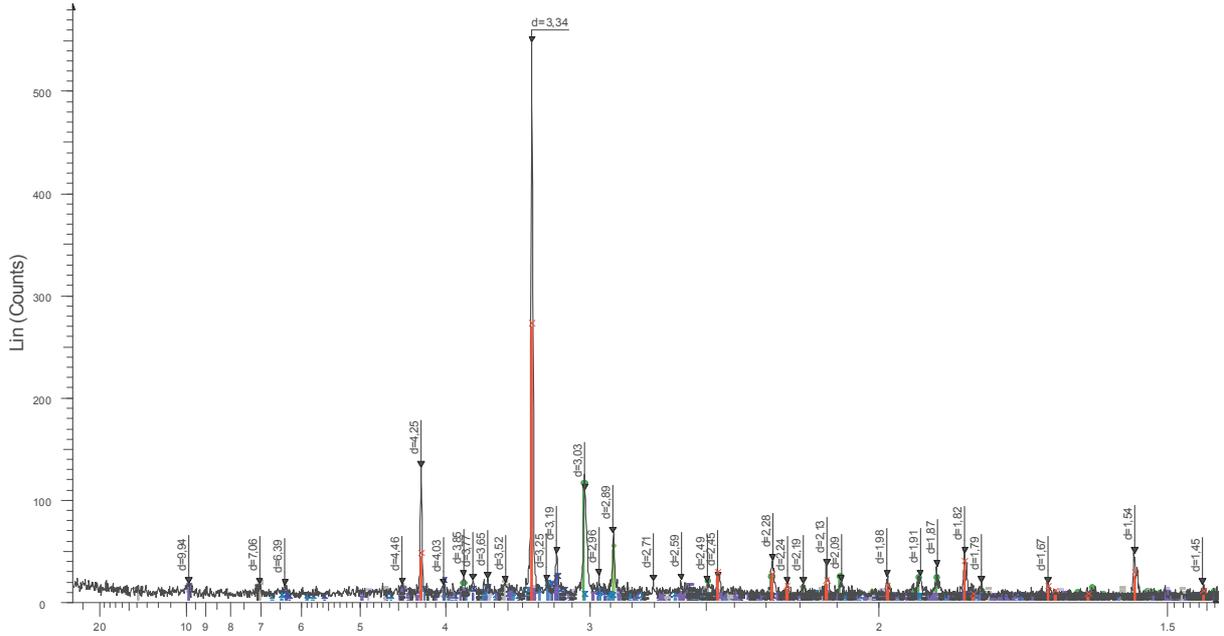
# 104B14MG 92



d - Scale

- 104B14MG 92 - File: SAD0008.raw - Type: 2Th/Th locked - Start 2.967 ° - End: 64.972 ° - Step: 0.020 ° -  
 Operations: Displacement 0.062 | Import
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 77.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9
  - 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 24.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.9890
  - 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 10.56 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.8
  - 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 3.70 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7
  - 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57
  - 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O - Y: 1.83 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic
  - 01-089-5401 (C) - Muscovite - KA<sub>2</sub>20(Si<sub>3</sub>Al)0.975O<sub>10</sub>(OH)1.72O<sub>0.28</sub> - Y: 2.27 % - d x by: 1. - WL: 1.5
  - 00-012-0243 (D) - Clinoclare - Mg-Fe-Fe-Al-Si-Q-OH - Y: 2.44 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic
  - 01-083-0971 (C) - Kaolinite 1 ITA RG - Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> - Y: 2.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a
  - 00-007-0330 (D) - Illite-Montmorillonite, regular - K-Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>Al)8O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>xH<sub>2</sub>O - Y: 2.98 % - d x by: 1. - W

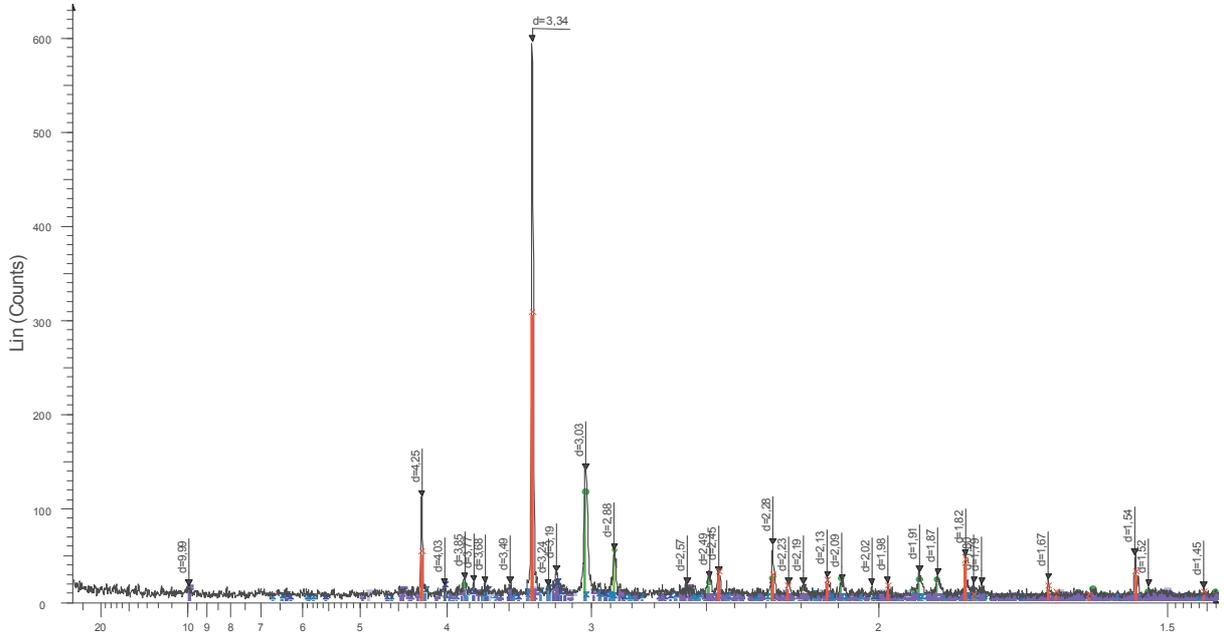
# 104B14MG 137



d - Scale

- 104B14MG 137 - File: SAD0009.raw - Type: ZTh/Th locked - Start: 3.000° - End: 65.000° - Step: 0.020°
- Operations: Import
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 49.05% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9
  - 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 20.40% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.9890
  - 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 9.04% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80
  - 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 3.68% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7
  - 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.37% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57
  - 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O - Y: 1.50% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic
  - 01-089-5401 (C) - Muscovite - KA<sub>2</sub>20(Si<sub>3</sub>Al)0.975O<sub>10</sub>(OH)1.72O<sub>0.28</sub> - Y: 1.86% - d x by: 1. - WL: 1.5
  - 00-012-0243 (D) - Clinocllore - Mg-Fe-Fe-Al-Si-Q-OH - Y: 2.67% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic
  - 01-083-0971 (C) - Kaolinite 1 ITA RG - Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub> - Y: 1.75% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a

# 104B14MG 146



d - Scale

- 104B14MG 146 - File: SAD0010.raw - Type: ZTh/Th locked - Start: 2.967° - End: 64.972° - Step: 0.020°
- Operations: Displacement 0.062 | Import
- 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 51.20% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.9
  - 00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 18.84% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.9890
  - 00-036-0426 (\*) - Dolomite - CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Y: 8.35% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombo.H.axes - a 4.80
  - 01-089-6423 (C) - Albite - Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) - Y: 2.81% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.13300 - b 12.7
  - 01-076-0918 (C) - Microcline maximum - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.19% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.57
  - 00-009-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O - Y: 1.39% - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic
  - 01-089-5401 (C) - Muscovite - KA<sub>2</sub>20(Si<sub>3</sub>Al)0.975O<sub>10</sub>(OH)1.72O<sub>0.28</sub> - Y: 1.72% - d x by: 1. - WL: 1.5





## Résumé

Ce travail de thèse a appréhendé les mécanismes de stockage et de libération, d'un point de vue élémentaire et isotopique, du calcium (Ca) et du strontium (Sr) sur ou dans des phases minérales communes des sols (minéraux primaires, minéraux argileux, oxy-hydroxydes, carbonate pédogénétiques). Pour cela, une méthode de mesure robuste du  $\delta^{88}\text{Sr}$  a dû être développée au laboratoire et validée par la mesure de matériaux de références internationaux, pour la plupart jamais mesuré dans la littérature.

Les résultats de ce travail montrent que l'adsorption du Ca sur des minéraux phyllosilicatés génère un fractionnement isotopique quantifiable par prélèvement préférentiel de l'isotope léger ( $^{40}\text{Ca}$ ) dans nos conditions expérimentales lorsque les minéraux possèdent une charge structurale et une surface spécifique importante et/ou un espace interfoliaire ouvert à l'adsorption de cations hydratés. Une étude sur des rhizolithes en milieu naturel a également mis en avant que l'utilisation des isotopes du Ca et du Sr permet un traçage de source et de mécanismes efficaces dans les thématiques touchant au stockage de ces deux éléments dans les sols. Cela a notamment permis de remettre en question l'utilisation des rhizolithes comme traceur paléo-environnemental et de proposer un nouveau scénario de leur formation.

**Mots-clés :** Isotopes du calcium, isotopes du strontium, minéraux phyllosilicatés, adsorption/désorption, fractionnement isotopique, rhizolithes, oxy-hydroxydes

## Abstract

This PhD thesis examined the mechanisms of storage and release, from an elementary and isotopically point of view, of calcium (Ca) and strontium (Sr) onto or into mineral phases commonly encountered within soils (primary minerals, clay minerals, oxy-hydroxides, pedogenic carbonate). A robust  $\delta^{88}\text{Sr}$  measurements method had to be developed in the laboratory and validated by the measurement of international reference materials, mostly never measured in the literature.

The results of this work show that Ca adsorption onto phyllosilicate minerals generates a quantifiable isotopic fractionation by preferential uptake of the light isotope ( $^{40}\text{Ca}$ ) under our experimental conditions when the minerals have a significant structural charge and specific surface area and/or an interlayer space open to hydrated cations adsorption. A study on rhizoliths in natural environment has also highlighted that the combination of Ca and Sr isotopes allows an effective tracing of sources and mechanisms in the problematic related to the storage of these two elements within soils. This work allowed us to question the use of rhizoliths as a palaeo-environmental proxy and to propose a new scenario of their formations.

**Key words :** Calcium isotopes, strontium isotopes, phyllosilicate minerals, adsorption/desorption, isotopic fractionation, rhizoliths, oxy-hydroxides