



Ecole Doctorale
Sciences de la Mer et du Littoral

Laboratoire Géosciences Océan

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le vendredi 14 décembre 2018 à 9h30

à l'Institut Universitaire Européen de la Mer, amphithéâtre "A", Technopôle Brest-Iroise, Plouzané

Madame THOBY MARIE

soutiendra une thèse de doctorat sur le sujet suivant :

« Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo-environnementales ».

Le jury sera ainsi composé :

- **M. BARRAT JEAN-ALIX, Professeur des universités**
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST
- **M. BUSIGNY VINCENT, Maître de conférences**
IPGP - PARIS 05EME
- **M. KONHAUSER KURT, Professeur**
Université d'Alberta - EDMONTON - CANADA
- **M. LALONDE STEFAN, Chercheur**
Univ. de Bretagne Occidentale - PLOUZANE
- **MME MARIN-CARBONNE JOHANNA, Professeur Assistant**
Université de Lausanne - LAUSANNE - SUISSE
- **M. TRIBOVILLARD NICOLAS, Professeur des universités**
Université Lille 1 - VILLENEUVE-D'ASCQ

Invités :

- **M. DEVERCHERE JACQUES, Professeur des universités**
Univ. de Bretagne Occidentale - PLOUZANE
- **MME GUEGUEN BLEUENN, Ingénieure de Recherche**
Univ. de Bretagne Occidentale - PLOUZANE

A BREST, le 26 novembre 2018

Le Président de l'Université
de Bretagne Occidentale,



M. GALLOU

Présidence
3, rue des Archives
CS 93837
29238 Brest cedex 3

UNIVERSITE
BRETAGNE
LOIRE

Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo- environnementales

Résumé :

Les conditions redox des océans ont considérablement évolué au cours du Précambrien. Ceci est principalement dû à l'arrivée de l'oxygène engendrant dans un premier temps des oasis d'oxygène puis un Grand Evènement d'Oxydation (GEO) vers 2.45 Ga. Néanmoins, les connaissances concernant la datation des premiers signes d'oxygénation et les mécanismes de leur enregistrement sédimentaire propres à cette période restent encore à approfondir.

Depuis plusieurs années, la composition isotopique en molybdène ($\delta^{98}\text{Mo}$) dans les sédiments est utilisée comme proxy redox des océans globaux. En effet, sous des conditions oxygénées où précipitent des oxydes de fer (Fe) et de manganèses (Mn), l'eau de mer globale présente des enrichissements en isotopes lourds (2.36‰ actuellement), tandis que dans des conditions réduites, sa composition se rapproche de la valeur crustale de 0.20‰. Or, les black shales et les carbonates peuvent, sous certaines conditions, enregistrer la valeur isotopique de l'eau de mer.

Ce proxy redox a été exploité lors de cette thèse afin d'investiguer à la fois les conditions redox environnementales enregistrées par la composition isotopique du molybdène dans les sédiments mais également les processus d'enregistrement de ce signal dans les sédiments carbonatés.

Une approche par attaque séquentielle de roches carbonatées permet d'observer le partitionnement du molybdène entre les différentes phases composant les carbonates. Les résultats montrent que le Mo se loge dans les phases réduites que sont la matière organique mais également les carbonates authigènes.

Une étude sur des argiles et carbonates riches en Mn(II) dans les Formations Boolgeeda et Kazput (craton de Pilbara, Australie) permet d'étudier les mécanismes de mise en place d'enrichissements sédimentaires en Mn formés au cours du GEO. Les résultats mettent en évidence diversité des processus d'enrichissement. Couplés à d'autre proxy redox (anomalie du cérium et enrichissements en Mo et U) et comparés aux analogues modernes de sédiments riches en Mn issus du bassin réduit de Landsort (mer Baltique), les données argumentent pour une réduction des oxydes de Mn(IV) au sein de la colonne d'eau et à l'interface des sédiments. Ces observations invitent à la discussion concernant les enrichissements en Mn du Précambrien dont le processus de réduction des oxydes est automatiquement considéré comme intra-sédimentaire.

Finalement, une étude comparative des signaux isotopiques des carbonates et des *black shales* au cours des temps géologiques révèle que les carbonates présentent des valeurs maximales illustrant la présence d'un cycle oxydative du Mo marin antérieur à 2.6 Ga tandis que les sédiments réduits présentes seulement des valeurs crustales. Il est proposé ici que cette différence de composition isotopique résulte de l'absence de condition euxinique permettant l'enregistrement des valeurs de l'eau de mer par les *black shales*.

Molybdenum isotopic compositions of Precambrian carbonates: refinement of the proxy and paleo-environmental applications.

Abstract:

The redox conditions of the oceans evolved considerably during the Precambrian. This is mainly due to the arrival of the oxygen, at first generating oxygen oases, and then accumulating in the atmosphere during the Great Oxidation Event (GOE) ca. 2.45 Ga. However, the earliest traces of free oxygen during these periods, and the mechanisms of their sedimentary expression, remain poorly understood.

For over a decade, the isotopic composition of molybdenum ($\delta^{98}\text{Mo}$) in sediments has been used as a global marine redox proxy. Under oxic conditions, global seawater is enriched in heavy Mo isotopes due to the precipitation of Mn- and Fe- oxides (with a value of 2.36‰ today), whereas under reduced conditions, the Mo isotope composition of seawater approaches the crustal value of 0.20‰. Black shales and carbonates can, under certain conditions, record the isotopic value of seawater, and thus provide important insight into global seawater oxygenation.

This redox proxy was exploited during this thesis to investigate the redox environmental conditions recorded by the molybdenum isotopic composition of sediment and the record processes of the signal to carbonates.

A sequential digestion approach on carbonate allows to observe the molybdenum partitioning between the different phases constituting carbonate rocks. The results show that Mo is primarily hosted in the organic phase but also within authigenic carbonate phases.

A study focuses on the mechanisms responsible for sedimentary Mn enrichments occurring around the GOE. Mineralogical and Mo isotopic studies on Mn(II)-rich shales and carbonates in the Boolgeeda and Kazput Formations (Pilbara craton, Australia) highlight a diversity of enrichment mechanisms. Coupled with other redox proxies (Cerium anomalies as well as Mo and U enrichment factors), and compared to modern analogues of Mn-rich sediments from the reducing Landsort basin (Baltic Sea), the data argues for a reduction of Mn(IV) oxides within the water column and at the sediment-water interface. These observations bring new perspective on Precambrian Mn enrichments, which have been traditionally considered as the result of Mn oxide reduction occurring at depth in the sedimentary pile.

Finally, a comparative analysis of isotopic signals of black shales and carbonates deposited through geological time reveals that maximal values of carbonates show a marine Mo oxidative cycle before 2.6 Ga while black shales record only crustal values. It is proposed here that this discrepancy results from an absence of euxinic conditions required for the recording of seawater values by black shales.