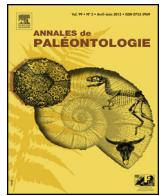




Disponible en ligne sur
ScienceDirect
www.sciencedirect.com

Elsevier Masson France
EM|consulte
www.em-consulte.com



Original article

Alteration of fossil-bearing shale (Autun Basin, France; Permian), part I: Characterizing iron speciation and its vulnerability to weathering by combined use of Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, porosimetry and permeability measurements



Dégradation de schistes argileux fossilifères (bassin d'Autun, France, Permien), partie I: caractérisation de la spéciation et de la réactivité du fer par spectrométrie Mössbauer, diffraction des rayons X, porosimétrie et mesure de perméabilité

Giliane P. Odin^{a,b}, Thomas Cabaret^a, Jean Didier Mertz^{a,c}, Beatriz Menendez^d, Laetitia Etienne^e, Alain Wattiaux^e, Véronique Rouchon^{a,*}

^a Centre de Recherche sur la Conservation (CRC, USR 3224), Sorbonne Universités, Muséum national d'Histoire naturelle, Ministère de la Culture et de la Communication, CNRS; CP21, 36, rue Geoffroy-Saint-Hilaire, 75005 Paris, France

^b Centre de Recherche sur la Paléobiodiversité et les Paléoenvironnements (CR2P, UMR 7207), Sorbonne Universités, Muséum national d'Histoire naturelle, Université Pierre et Marie Curie, CNRS, CP 38, 8, rue Buffon, 75005 Paris, France

^c Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), 29, rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne, France

^d Géosciences et Environnement Cergy (GEC), Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, rue d'Eragny, Neuville-sur-Oise, 95031 Cergy-Pontoise cedex, France

^e CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UPR9048, 87, avenue du Docteur Schweitzer, 33600 Pessac, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2014

Accepted 7 January 2015

Available online 9 February 2015

Keywords:

Shale
 Fossil
 Pyrite
 Autun Basin
 Oxidation
 Iron
 Sulfide
 Clay
 Mössbauer

ABSTRACT

Fossil-bearing shale specimens that include sulfides in their compositions are chemically reactive and sometimes also mechanically fragile. This decay is often related to iron sulfate efflorescence resulting from the oxidation of sulfide compounds. The processes underlying these degradations are poorly known, thus impeding the elaboration of curative or preventive treatments. The present contribution aims to identify the origin of museum specimen alterations. It focuses on the Flouest collection housed at the Muséum national d'Histoire naturelle (MNHN, Paris, France) and originating from the Autun Basin (Saône-et-Loire, France; Permian). To evaluate the alteration of MNHN specimens, it appeared necessary to compare their composition with that of unaltered shale so as to identify chemical changes occurring during ageing. Therefore new material was collected in the Autun Basin, among others on the locality of Muse that corresponds to the same lithostratigraphic unit than that of the MNHN specimens. The present article focuses on the combined use of X-ray diffraction and Mössbauer spectrometry for characterizing the speciation and reactivity of iron within the shale matrix. Crystalline pyrite was evidenced by X-ray diffraction (XRD) on one sample only and elemental analysis showed that iron is present in large excess with respect to sulfur. Iron sulfide, if present, involves a minor fraction of iron. A more complete characterization of iron-bearing phases was achieved with Mössbauer measurements, showing that a great part of iron, between approx. 25% and 65%, corresponds to iron(II) incorporated in clay minerals (illite and vermiculite were detected by XRD). Similar percentages of these iron(II) signatures were found for MNHN specimens and new shale samples, suggesting that iron(II) present in clays is not affected by ageing. This point is complementary highlighted by porosity and permeability measurements showing that the pore size distribution of the samples originating from Muse is mostly unimodal and narrow (average radius below 10 nm). As a result, the shale is poorly permeable to water and almost fully impermeable to oxygen. This might explain the poor reactivity of iron(II) during ageing. Iron(III)-bearing phases were also identified. On new shale samples, they exclusively involve clay minerals. On MNHN specimens, poorly crystallized iron(III)

* Corresponding author.

E-mail addresses: giliane.odin@mnhn.fr (G.P. Odin), tcabaret@yahoo.fr (T. Cabaret), jean-didier.mertz@culture.gouv.fr (J.D. Mertz), beatriz.menendez@u-cergy.fr (B. Menendez), etiennel@icmcb-bordeaux.cnrs.fr (L. Etienne), wattiaux@icmcb-bordeaux.cnrs.fr (A. Wattiaux), rouchon@mnhn.fr (V. Rouchon).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.annpal.2015.01.002>

0753-3969/© 2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

sulfates are additionally observed. The presence of iron(III) oxyhydroxides appeared unlikely. The change of iron speciation provoked by the alteration of the matrix also mainly corresponds to the emergence of more or less crystallized iron(III) sulfates probably formed through iron sulfide oxidation. These phases however remain in the inner part of shale and cannot account for the large efflorescence of iron(II) sulfates observed nearby the fossil.

© 2015 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Mots clés :

Schiste argileux
Fossile
Pyrite
Bassin d'Autun
Oxydation
Fer
Sulfure
Argile
Mössbauer

Les schistes argileux fossilifères qui incluent des sulfures dans leur composition sont chimiquement réactifs et deviennent aussi parfois fragiles mécaniquement. Ces dégradations sont souvent liées à des efflorescences de sulfates de fer(II) résultant de l'oxydation de produits sulfurés. Les mécanismes sous-jacents à ces dégradations sont généralement peu connus, ce qui limite l'élaboration de traitements curatifs ou préventifs. Ce travail vise à identifier l'origine des dégradations observées sur les spécimens de collections, en particulier ceux de la collection Flouest qui provient du bassin d'Autun (Saône-et-Loire, France, Permien) et est aujourd'hui conservée au Muséum national d'Histoire naturelle (MNHN). Pour évaluer la dégradation des spécimens MNHN, il est apparu nécessaire de comparer leur composition à celle de schistes argileux non altérés, de manière à mettre en évidence les changements de composition chimique. C'est pourquoi du matériel neuf a été prélevé dans le bassin d'Autun, entre autres sur le site de Muse qui correspond à la même unité lithostratigraphique que celle des spécimens MNHN. Cet article porte plus spécifiquement sur l'utilisation conjointe de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Mössbauer pour caractériser la spéciation et la réactivité du fer dans la matrice argileuse. De la pyrite cristalline a été mise en évidence par diffraction des rayons X (DRX) sur seulement un échantillon et les analyses élémentaires montrent que le fer est présent en large excès par rapport au soufre. Le sulfure de fer, si présent, ne peut donc impliquer qu'une fraction mineure de fer. Une caractérisation plus complète des phases de fer a été obtenue par des mesures Mössbauer qui ont montré qu'une majeure partie du fer, entre environ 25 % et 65 %, correspond à du fer(II) présent dans les minéraux argileux (de l'illite et de la vermiculite ont été identifiées par DRX). Des pourcentages similaires de ces signatures de fer(II) ont été mesurés sur les spécimens MNHN et sur le nouveau matériel prélevé, ce qui suggère que le fer(II) présent dans les argiles n'est pas affecté par le vieillissement. Un éclairage complémentaire de ce point est donné par les mesures de porosité et de perméabilité, qui montrent, dans les échantillons de Muse, une distribution de pores unimodale et étroite (rayon moyen inférieur à 10 nm). De ce fait, le schiste argileux est très peu perméable à l'eau et presque entièrement imperméable à l'air, ce qui explique la faible réactivité du fer(II) pendant le vieillissement. Les phases de fer(III) ont également été identifiées. Sur le matériel neuf, elles correspondent exclusivement à des minéraux argileux. Sur les spécimens MNHN, on observe de plus des sulfates de fer(III) peu cristallisés. La présence d'oxy-hydroxydes de fer paraît peu probable. Les changements de spéciation du fer provoqués par la dégradation de la matrice correspondent donc principalement à l'émergence de sulfates de fer(III) plus ou moins cristallisés probablement formés par l'oxydation de sulfures de fer. Ces phases restent cependant dans la partie interne du schiste et ne permettent pas d'expliquer des larges efflorescences de sulfates de fer(II) qui apparaissent près des fossiles.

© 2015 Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

The Autun Basin (Saône-et-Loire, France; Permian), the stratigraphy of which is well documented (Chateaufort et al., 1980; Elsass-Damon, 1977; Marteau, 1983), was the place of mining activity until the 60's (Chabard and Passaqui, 2006). It has thus provided numerous fossils and many of them can be found in Natural History Museum collections. Today all mines are flooded but many outcrops remain accessible in the Basin, still raising a significant paleontological interest. This is in particular the case of the site of Muse that was re-opened in 2010 for paleontological fieldwork (Gand et al., 2010).

The collections of the Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris (MNHN) comprise several specimens collected in the "Autunian" of the Autun Basin in the 19th century. Some of them, such as those of the Flouest collection, are today severely damaged by iron sulfate efflorescence (Rouchon et al., 2012). It often underlines the fossil (Fig. 1a) and induces flaking (Fig. 1b,c). These degradations arouse several questions dealing with the cause of damage. In particular, is it due to the intrinsic composition of shale? Does it involve oxygen and/or humidity? Which are the most sensitive compounds involved?

Pyrite decay is often believed to be the cause of damage. Pyrite is an iron sulfide of chemical composition FeS_2 that is well known for

its poor stability in ambient and humid conditions, leading to iron sulfate efflorescence (Howie, 1977; Jambor et al., 2000; Rosso and Vaughan, 2006). However the occurrence of pyrite in the Autun Basin shale is not obvious. The shale has a dark color and does not show pyrite-like crystals obviously noticeable by naked eye or under the stereomicroscope. Moreover, as the shale is rich in organic matter and was used in the past to produce oil and ammonium sulfate, it may contain some proportion of organic sulfides that could be reactive as well.

There is obviously an evolution of shale material after excavation, when it is transferred from a wet and low oxygen environment to ambient conditions. This evolution, associated to weathering phenomena, is not *stricto sensu* considered as damage unless it alters the appearance of the fossil (efflorescence) or its integrity (flaking).

This work was undertaken to better understand the damage observed on fossil-bearing shale, such as those of the Flouest collection. For this purpose, it was found necessary to follow the evolution of shale material after excavation by a large panel of techniques. As iron sulfates are the major degradation products, we mostly used analytical techniques that enable iron and sulfur characterization. This approach is a prerequisite for identifying weathering and damaging phenomena. It is expected to help in defining appropriate preservation conditions for damaged specimens, and also in

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/4745241>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/4745241>

[Daneshyari.com](https://daneshyari.com)