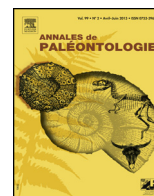




Disponible en ligne sur

ScienceDirect
www.sciencedirect.com

Elsevier Masson France

EM|consulte
www.em-consulte.com


Original article

Alterations of fossil-bearing shale (Autun, France; Permian), part III: Framboidal pyrite and sulfur as the main cause of efflorescence



Dégradation de schistes argileux fossilifères (Bassin d'Autun, France, Permien), partie III : pyrite framboïdale et soufre identifiés comme cause principale des efflorescences

Giliane P. Odin^{a,b}, Oulfa Belhadj^a, Thomas Cabaret^a, Eddy Foy^c, Véronique Rouchon^{a,*}

^a Centre de Recherche sur la Conservation (CRC, USR3224), 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, UMR7207), Sorbonne Universités, Muséum national d'Histoire naturelle, Université Pierre-et-Marie-Curie, CNRS, 8, rue Buffon, 75005 Paris, France

^c LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2015

Accepted 26 November 2015

Available online 8 February 2016

Keywords:

Fossil-bearing shale

Iron sulfate

Framboidal pyrite

Oxidation

Maceral

Autun Basin

Artificial ageing

ABSTRACT

Fossil-bearing shale specimens that include sulfides are chemically reactive and sometimes also mechanically fragile. This decay is provoked by 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. This work is divided in three parts. The two first, presented elsewhere, deal with the composition of the shale matrices and led to the conclusion that these matrices could not account for the large iron(II) sulfate efflorescence provoking damage on the MNHN specimens. The last part of this work, presented here, focus on artificial ageing experiments performed on new shale material. Most of the alterations observed on artificially aged samples correspond to dispersed crystals of calcium sulfate (gypsum). Similar crystals may be found on MNHN specimens, but they are relatively few and sporadically distributed. They are thus considered as damage of secondary importance with respect to iron sulfate efflorescence. These latter could be reproduced on three samples only (upon the 142 aged samples). They were also found on a coprolite and on a wood remain that had got severely damaged in ambient conditions within a few months after their excavation. On all these samples iron sulfate had grown on brownish layers consisting in crystals of framboidal pyrite (1 to 3 μm) and eventually sulfur (20 to 50 μm). These brownish layers are associated to thin maceral layers probably because of bacterial activity: during fossil diagenesis, bacteria need organic matter for their metabolism to produce hydrogen sulfide, a precursor of sedimentary pyrite formation. Most of the damaged specimens of the Flouest collection show as well a thin maceral layer nearby iron(II) sulfate efflorescence. On one of them, this layer is particularly thick. It corresponds to vitrinite and shows in some areas a brownish aspect. The topology of this surface (observed with scanning electron microscopy) shows numerous small holes (<2 μm) and large holes (10–20 μm). This morphology is compatible with a former occurrence of isolated grains and aggregates of framboidal pyrite. These observations suggest that iron sulfate efflorescence was provoked by the

* Corresponding author.

E-mail addresses: giliane.odin@mnhn.fr (G.P. Odin), belhadj@mnhn.fr (O. Belhadj), tcabaret@yahoo.fr (T. Cabaret), eddy.foy@cea.fr (E. Foy), rouchon@mnhn.fr (V. Rouchon).

oxidation of framboidal pyrite forming deposits on maceral layers. Because of their brownish aspect, they can easily go unnoticed by naked eye. This work will also help to improve visual assessment of currently collected fossils so as to identify the most reactive ones.

© 2016 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

R É S U M É

Mots clés :

Schistes argileux fossilifères
Sulfate de fer
Pyrite framboïdale
Oxydation
Macéraux
Bassin d'Autun
Vieillissement artificiel

Les schistes argileux fossilifères contenant des sulfures sont chimiquement réactifs et peuvent également devenir fragiles mécaniquement. Ces dégradations sont souvent liées à des efflorescences de sulfates de fer 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 celles 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. Ce matériel a été, au besoin, vieilli artificiellement. Ce travail est organisé en trois parties. Les deux premières traitent de la composition des matrices de schiste argileux et amènent à conclure que ces matrices ne sont pas à l'origine des larges efflorescences de sulfate de fer(II) qui endommagent les spécimens MNHN. La dernière partie de ce travail, présentée ici, porte sur les expériences de vieillissement artificiel menées sur des schistes nouvellement prélevés. La plupart des altérations observées sur les échantillons vieillis artificiellement correspondent à des cristaux dispersés de sulfate de calcium (gypse). Des cristaux similaires sont parfois trouvés sur les spécimens MNHN, mais ils sont relativement peu nombreux et distribués de manière sporadique. Ils sont donc considérés comme des dommages de seconde importance en comparaison des efflorescences de sulfates de fer. Ces derniers ont pu être reproduits sur trois échantillons seulement (parmi 142 échantillons vieillis artificiellement). Ils ont également été trouvés sur un coprolithe et un échantillon de bois fossilisé sévèrement dégradés en conditions ambiantes dans les quelques mois ayant suivi leur excavation. Pour tous ces échantillons, les sulfates de fer se sont formés sur une couche brunâtre composée de pyrite framboïdale (1 à 3 μm) et, dans certains cas, de soufre (20 à 50 μm). Ces couches brunâtres sont systématiquement associées à une couche de macéral, c'est-à-dire de matière organique. Celle-ci est nécessaire aux bactéries pour produire du sulfure d'hydrogène, précurseur à la formation de pyrite sédimentaire lors de la diagenèse. La plupart des spécimens endommagés de la collection Flouest montrent également une fine couche de macéral à proximité des efflorescences de sulfate de fer(II). Sur l'un d'entre eux, cette couche est particulièrement épaisse. Elle correspond à de la vitrinite et montre en certains endroits un aspect brunâtre. La topologie de cette surface (observée en microscopie électronique à balayage) montre de nombreuses petites cavités (< 2 μm) et des cavités plus larges (10–20 μm). Cette morphologie est compatible avec l'existence antérieure de grains isolés et d'agrégats de pyrite framboïdale. Ces observations suggèrent que les efflorescences de sulfate de fer observées sur les spécimens MNHN ont été provoquées par l'oxydation de fines couches de pyrite framboïdale déposées sur des couches de macéraux. Elles peuvent, de par leur aspect brunâtre, passer facilement inaperçues. Ce travail permet donc d'améliorer l'examen visuel des fossiles en cours de prélèvement sur le bassin d'Autun et d'identifier plus rapidement les spécimens potentiellement réactifs.

© 2016 Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

1. Introduction

The paleontological collections of the Muséum national d'Histoire naturelle (MNHN, Paris, France) house several shale specimens that are severely damaged by sulfate efflorescence. The Flouest collection is particularly emblematic. It was collected during the 19th century in the “Autunian” of the Autun Basin (Saône-et-Loire, France; Permian) and comprises several highly damaged specimens housed in the same drawer and in a room without air conditioning (M17, Adolphe Brogniart's room, paleobotanical building, MNHN). The conservation report (Rouchon et al., 2012) showed that most of the damage consists in sulfate efflorescence growth outlining the fossil. This efflorescence is mostly composed of iron(II) sulfates (rozenite, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and szomolnokite, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) with possibly a minor proportion of iron(III) sulfates. It compromises the fossil legibility and the integrity of the matrix. Additionally, it is often observed that sulfate efflorescence growth had occurred nearby maceral layers.

This work was undertaken in order to better understand the cause of these degradations and in particular to identify the reactive species that were initially present before the specimens got

deteriorated. It more specifically focusses on the above-mentioned Flouest collection. As degradation products mainly consist of sulfates, the damage is obviously caused by the oxidation of reduced sulfur compounds. The problem consists here in identifying these compounds. Pyrite is the most obvious candidate. This iron sulfide of chemical composition FeS_2 is well known for its poor stability in humid conditions. Its oxidation motivated intensive researches (Chandra and Gerson, 2010; Heide and Tichomirowa, 2011; Murphy and Strongin, 2009; Rimstidt and Vaughan, 2003; Rosso and Vaughan, 2006; Schoonen et al., 2010). It has in particular been shown that pyrite could not only be oxidized by oxygen, but also by water and that the oxidation is drastically enhanced by combined exposure to both.

Pyrite is not the only sulfide that could be incriminated. Other iron sulfides such as marcasite, pyrrhotite, greigite, or mackinawite are also good candidates. Moreover, the Autun basin shale was mined in the past to produce oil and ammonium sulfate. It contains a significant proportion of organic matter, and in particular organic sulfides.

This work is organized in three parts. The first two are dedicated to the characterization of sulfur- and iron-bearing compounds

Download English Version:

<https://daneshyari.com/en/article/4745254>

Download Persian Version:

<https://daneshyari.com/article/4745254>

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