



Etude expérimentale du fractionnement isotopique du fer aux conditions hydrothermales

Gaëlle Saunier

► To cite this version:

Gaëlle Saunier. Etude expérimentale du fractionnement isotopique du fer aux conditions hydrothermales. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2011. Français. NNT : . tel-00572866

HAL Id: tel-00572866

<https://theses.hal.science/tel-00572866>

Submitted on 2 Mar 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Géochimie*

Présentée et soutenue par *Gaëlle Saunier*
Le 04 Janvier 2011

Titre : *Etude expérimentale du fractionnement isotopique du fer aux conditions hydrothermales.*

JURY

<i>Olivier Rouxel,</i>	Senior Scientist (équivalent DR, CNRS), IFREMER, Brest	(Rapporteur)
<i>Etienne Balan,</i>	Chargé de Recherche de 1ère classe, IRD, IMPMC, Paris	(Rapporteur)
<i>Andri Stefánsson,</i>	Associated Professor (équivalent DR, CNRS), Islande	(Examineur)
<i>Jérôme Viers,</i>	Professeur U. Paul Sabatier-LMTG, Toulouse	(Président du jury)
<i>Gleb Pokrovski,</i>	Directeur de Recherches-CNRS, Toulouse	(Directeur de thèse)
<i>Franck Poitrasson,</i>	Directeur de Recherches-CNRS, Toulouse	(Co-directeur de thèse)

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*

Unité de recherche : *Laboratoire de Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG)*

Directeur(s) de Thèse : *Gleb Pokrovski (directeur de thèse), Franck Poitrasson (co-directeur de thèse)*

Rapporteurs : -

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en géologie à Toulouse (UMR 5563, Université de Toulouse, UPS, CNRS, IRD). Cette thèse a bénéficié d'une allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement et de la Recherche et d'un financement de l'Université Paul Sabatier (Action Scientifique du Conseil Scientifique de l'Université Paul Sabatier) de 2007 à 2010.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Gleb Pokrovski pour sa disponibilité, sa patience et sa grande implication durant ces trois ans de thèse. J'ai pu grâce à lui me perfectionner dans des disciplines qui n'étaient pas –initialement– mes disciplines de prédilection, en particulier la chimie et thermodynamique des solutions. Je remercie également mon co-directeur de thèse, Franck Poitrasson, qui m'a donné l'opportunité de travailler sur des météorites il y a cinq ans et qui a toujours su donner de son temps pendant ma thèse pour l'analyse isotopique du fer sur une machine très capricieuse.

Merci aussi à tous les techniciens qui sont toujours prêts à nous donner leur assistance technique et à nous donner de leur temps. En particulier, merci à Thierry Aigouy, Carole Boucayrand, Maïté Carayon, Carole Causserand, Michel Thibaut, Jonathan Prunier, Manuel Henri, Stéphanie Mounot, Rémi Freydier.

Je remercie également Jérôme Chmieleff grâce à qui les analyses isotopiques ont pu être faites, grâce à son acharnement pour réparer la machine.

Mes remerciements vont également à messieurs Etienne Balan, Olivier Rouxel, Andri Stefánsson et Jérôme Viers qui ont bien voulu juger ce travail.

Merci également à Veniamin Polyakov et Marc Blanchard pour les discussions intéressantes sur le fractionnement isotopique.

Un grand merci aux doctorants du laboratoire pour leur sympathie. Je remercie tout particulièrement mes collègues de bureau Emilie et Thomas qui ont su détendre l'atmosphère lors des moments difficiles. Mais également Fix, Emilie, Camille, Jérémy, Julien, Alisson et bien d'autres...

Je remercie mes parents qui ont quitté l'île de la Réunion pour se rapprocher de leurs enfants, et mon frère pour ces vacances passées à Paris.

Enfin, je remercie affectueusement Clément qui a toujours été là dans les bons comme dans les (très) mauvais moments. Je ne le remercierai jamais assez pour m'avoir toujours soutenue et motivée.

*"Mine ear is much enamoured of thy note
So is mine eye enthralled to thy shape
And thy fair virtue's force perforce doth move me
On the first view, to say, to swear
I love thee."
William Shakespeare*

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
Chapitre 1 : Introduction.....	10
1.1 Géochimie du fer et de ses isotopes	10
1.1.1 Isotopes stables « traditionnels » et « non-traditionnels »	10
1.1.2 Géochimie du fer	11
1.1.3 Fractionnements naturels des isotopes du fer.....	14
1.1.4 Données expérimentales des facteurs de fractionnement isotopique.....	17
1.1.5 Calculs du fractionnement isotopique théorique	18
1.1.6 Spéciation aqueuse du fer	21
1.2 But de cette étude et organisation du manuscrit.....	26
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	29
2.1 Précipitation et dissolution de l'hématite	29
2.1.1 Conditions de pression et de température de l'étude.....	29
2.1.2 Dispositif expérimental	29
2.1.3 Précipitation à 200°C, P_{sat}	32
2.1.4 Précipitation à 300°C, P_{sat}	33
2.1.5 Dissolution de l'hématite à 300°C, P_{sat}	33
2.1.6 Dissolution de l'hématite à 450°C/600 bar.....	34
2.2 Modélisation de la spéciation aqueuse et de l'équilibre chimique minéral-solution	34
2.3 Précipitation de la pyrite à 450°C, 700 bar	36
2.3.1 Dispositif expérimental	36
2.3.2 Traitements et analyses des solutions	37
2.4 Méthodes analytiques.....	39
2.4.1 Colorimétrie	39
2.4.2 Spectrométrie d'Absorption et d'émission Atomique (SAA)	40
2.4.3 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS).....	41
2.5 Mesure des rapports isotopiques : préparation des échantillons et principe du MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry).....	42
Chapitre 3 : Fractionnement isotopique du fer entre hématite et solution hydrothermale	51
3.1 Résumé de l'article: "First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. soumis à <i>Geochimica and Cosmochimica Acta</i> le 25 Octobre 2010.	51
3.2 Article: "First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. soumis à <i>Geochimica and Cosmochimica Acta</i> le 25 Octobre 2010.....	53
ABSTRACT	55

1. Introduction	56
2. Methods	60
2.1 Experimental design	60
2.2 Analytical methods	63
2.2.1 Bulk chemical analyses	63
2.2.2 MC-ICP-MS analyses of Fe isotopes	64
2.2.3 Thermodynamic modeling of Fe aqueous speciation and hematite solubility	66
3. Results	69
3.1 Hematite solubility and Fe ^{II} /Fe ^{III} ratios in solution	69
3.2 Iron isotope fractionation	71
4. Discussion	73
4.1 Comparison with available theoretical and experimental data	73
4.1.1 Sources and uncertainties of theoretical data	73
4.1.2. Comparison with theoretical predictions	75
4.1.3. Comparison with available experimental data	77
4.2 Geological implications	79
5. Conclusions and perspectives	83
Chapitre 4 : Fractionnement isotopique du fer entre pyrite et solution hydrothermale (premiers résultats)	112
4.1 Résumé de l'article : "First experimental determination of iron isotope fractionation between aqueous fluid and pyrite under hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. en préparation pour <i>Contributions to Mineralogy and Petrology</i>	112
4.2 Article: "First experimental determination of iron isotope fractionation between aqueous fluid and pyrite under hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. en préparation pour <i>Contributions to Mineralogy and Petrology</i>	114
ABSTRACT	116
1. Introduction	117
2. Materials and methods	119
2.1 Summary of experimental and analytical techniques	119
2.2 Iron isotope measurements	121
2.3 Calculations of Fe aqueous speciation in solution	122

3. Results	123
3.1 Bulk iron solubility and major element concentrations	123
3.2 Iron isotope fractionation	126
4. Discussion	127
4.1 Comparison with available theoretical data	127
4.2 Geological implications.....	129
5. Conclusions and perspectives.....	131
Chapitre 5 : Conclusions générales et perspectives	142
Références bibliographiques.....	146
Liste des figures.....	156
Liste des tableaux.....	161
Annexe . «Effect of desert weathering on the iron isotopic composition, mineralogy and chemistry of L6 and H5 ordinary chondrites. » (article publié dans <i>Meteoritics & Planetary Science</i>).....	162

Résumé

Le développement récent de la spectrométrie de masse à source plasma (MC-ICP-MS) a permis des mesures précises et aisées des isotopes stables du fer (Fe). Il en découle de ces analyses que les isotopes de Fe sont capables de fractionner de façon significative dans les environnements naturels. Cependant afin d'interpréter ces fractionnements et pouvoir utiliser les isotopes de Fe comme traceurs des processus naturels, nous avons besoin de calibrations expérimentales. De telles données expérimentales sont également indispensables pour améliorer et valider les modèles théoriques du fractionnement entre minéraux et espèces aqueuses. Le but de cette thèse est de générer les premières données expérimentales de fractionnement des isotopes de Fe entre minéraux et fluides en conditions hydrothermales et de les confronter aux prédictions théoriques et aux données naturelles.

Dans ce travail, nous avons étudié le fractionnement isotopique du fer entre les principaux minéraux de Fe, hématite et pyrite, et fluides aqueux de différente composition, entre 200 et 450°C et jusqu'à 600 bar. Les expériences ont consisté à précipiter ou à dissoudre, dans des solutions de compositions connues, de la pyrite ou de l'hématite dans des réacteurs hydrothermaux. Les teneurs et formes redox du fer et ses rapports isotopiques ont été analysés en fonction du temps afin de contrôler l'atteinte de l'équilibre chimique et isotopique. Les résultats, combinés avec des modélisations thermodynamiques de la spéciation de Fe en solution, montrent un fractionnement à l'équilibre quasi-nul entre l'hématite et un fluide dominé par les complexes chlorurés du fer ferrique ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cl}_n$), alors qu'une solution où les espèces chlorurées du fer ferreux ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$) dominent s'enrichit en isotope léger en équilibre avec l'hématite ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-hématite}} = -0,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$ à 300°C/80 bar). Les facteurs de fractionnement à l'équilibre entre hématite et fluide salin que nous avons obtenus sont en accord avec les prédictions théoriques en utilisant des modèles de chimie quantique disponibles dans la littérature. Par contre, nos expériences de précipitation de la pyrite à partir de fluides salins contenant du fer et du soufre (450°C/600 bar) montrent systématiquement des facteurs de fractionnement de $\sim 1,5\text{‰}$ plus grands ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}} \sim 0,5 \text{ à } 0,8\text{‰} \pm 0,2\text{‰}$ à 450°C/700 bar) que ceux prédits par les calculs en équilibre avec une pyrite. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme de précipitation de la pyrite via une phase intermédiaire, la mackinawite, qui s'équilibrerait rapidement avec le fluide et garderait sa composition isotopique lors de sa transformation rapide en pyrite.

Cette étude constitue la première calibration expérimentale du fractionnement isotopique à l'équilibre dans les systèmes $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aqueux})$ -hématite et $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{aqueux})$ -hématite aux températures élevées et confirme le contrôle par l'état redox du fer sur le fractionnement aux conditions hydrothermales. Ainsi, les minéraux ferriques de roches (e.g., hématite, magnétite, amphibole) en contact avec un fluide hydrothermal naturel qui transporte le fer sous forme de complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$ seront enrichis en isotope lourd; cette signature pourrait être un indicateur important de phase fluide. Les fractionnements hors équilibre, comme ceux découverts dans notre étude lors de la précipitation de la pyrite, permettent d'interpréter les signatures isotopiques de Fe mesurées dans les fluides et minéraux sulfurés de sources hydrothermales de dorsales océaniques. Nos résultats peuvent donc servir à estimer les vitesses de précipitation des minéraux dans les milieux hydrothermaux.

En outre, cette étude permet de contraindre le choix des valeurs théoriques des facteurs de fractionnement isotopique disponibles dans la littérature qui, depuis les 10 dernières années, se multiplient et diffèrent les uns des autres selon les auteurs et les différents modes de calcul utilisés, faute de données expérimentales. Nos données isotopiques, couplées avec les informations thermodynamiques et spectroscopiques sur la structure et stabilité des espèces de Fe dans les fluides de haute température et pression aideront à optimiser les modèles théoriques.

Abstract

Recent developments in magnetic-sector inductively-coupled plasma mass spectrometry (MC-ICPMS) have enabled easy and accurate measurements of iron isotopes. These analyses show that Fe isotopes exhibit significant fractionations in natural environments. However, to interpret and to use the Fe isotope ratios as tracers of natural processes, experimental calibrations are required. Such experimental data are also needed to improve and validate theoretical models of fractionation between minerals and aqueous species. The aim of this thesis is to generate the first experimental data of Fe isotope fractionation between minerals and fluids at controlled hydrothermal conditions and to confront them with theoretical predictions and natural data.

In this work, we have studied iron isotope fractionation between the main Fe-bearing minerals, hematite and pyrite, and aqueous fluids of different compositions between 200 and 450°C and up to 600 bar. Experiments consisted in precipitating or dissolving pyrite or hematite in aqueous solutions using hydrothermal reactors. Concentrations and redox forms of iron and Fe isotope ratios were analyzed as a function of solution composition and time to monitor the achievement of chemical and isotopic equilibrium. The results, combined with thermodynamic modelling of Fe speciation in the fluid phase, show close-to-zero fractionation (at 200°C/15 bar) between hematite and fluid dominated by ferric iron chloride complexes ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cl}_n$), whereas solutions containing predominantly ferrous iron chloride species ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$) are systematically enriched in the light isotope at equilibrium with hematite ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}} = -0.5 \pm 0.2\text{‰}$ at 300°C/80 bar). Equilibrium fractionation factors between hematite and saline fluid obtained in this study are in agreement with most theoretical predictions using quantum chemistry models available in literature. In contrast, precipitation experiments of pyrite from saline fluids containing Fe^{II} chloride and sulfur show systematically fractionation factors of $\sim 1.5\text{‰}$ larger ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim 0.5\text{-}0.8 \pm 0.2\text{‰}$ at 450°C/700 bar) than those predicted by calculations in equilibrium with pyrite. This is consistent with the precipitation mechanism of pyrite via an intermediate phase, mackinawite that rapidly equilibrates with the fluid and keeps its isotopic composition upon transformation into pyrite.

This work provides the first experimental calibration of equilibrium Fe isotope fractionation in the systems $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aqueous})\text{-hematite}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{aqueous})\text{-hematite}$ at elevated temperatures, and confirms the importance of redox control on Fe isotope fractionation at hydrothermal conditions. Thus, ferric minerals in rocks (e.g., hematite, magnetite, and amphibole) in contact with a hydrothermal fluid transporting iron as $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$ complexes, will be enriched in the heavy isotope; this signature could be an important indicator of the fluid phase. Non-equilibrium fractionation, like that found in our study for the precipitation of pyrite, allows interpretation of the Fe isotope signatures in fluids and sulphide minerals from hydrothermal vents in mid-ocean ridges. Our results can therefore be used to estimate precipitation rates of minerals in hydrothermal environments.

Finally, this study helps to constrain the choice of theoretical values of isotopic fractionation factors available in the literature which, over the last 10 years, multiply and largely differ from one another depending on the author and calculation method used because of a lack of experimental data. Our data, coupled with thermodynamic and spectroscopic information on the stability and structure of iron species in the fluid phase at high temperature and pressure will help to optimize the theoretical models.

Chapitre 1

INTRODUCTION

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Géochimie du fer et de ses isotopes

1.1.1 Isotopes stables « traditionnels » et « non-traditionnels »

L'étude des isotopes stables des éléments légers comme C, H, O, N et S constitue la base de la géochimie isotopique (e.g., Hoefs, 1987). Les études isotopiques de ces éléments dits « traditionnels » ont permis de connaître leurs sources dans les roches, les minéraux et les fluides et de contraindre les cycles géochimiques des volatils. Les travaux utilisant ces isotopes se sont focalisés sur la planétologie, l'origine et l'évolution de la vie, la formation de la croûte et du manteau, les changements climatiques ou encore la genèse des ressources naturelles. Ces études ont montré que le fractionnement isotopique est tout d'abord contrôlé par la spéciation chimique de l'élément et son état redox, mais aussi par la température ou encore par l'activité biologique (e.g., Friedman et O'Neil, 1977; Schidlowski et al., 1983). L'étude du comportement de ces isotopes stables légers a grandement contribué à la compréhension de la géochimie organique et inorganique des environnements de surface ou sub-surface au cours des 60 dernières années (Urey, 1947; Hayes et al., 2001). Par exemple, la mesure des abondances relatives d'isotopes comme ceux de l'hydrogène ou l'oxygène dans des solutions hydrothermales à partir d'étude d'inclusions fluides nous ont apporté des informations importantes sur la source du fluide à l'origine des gisements. Cependant les incertitudes sur l'interprétation des données posent problème du fait par exemple des réactions entre l'eau et les roches qui peuvent être partielles ou totales, mais aussi des sources différentes du fluide (Skinner, 1997).

Depuis les quinze dernières années, les études se sont portées sur les variations isotopiques naturelles des métaux de transition comme Cu, Zn, Cr, Mo, Cd, Tl et Fe (Figure 1-1) (e.g., Beard et Johnson, 1999; Beard et al., 1999; Maréchal et al., 1999; Zhu et al., 2000; Barling et al., 2001; Brantley et al., 2001; Bullen et al., 2001; Sharma et al., 2001; Ellis et al., 2002; McManus et al., 2002; Rehkamper et al., 2002; Walczyk et von Blanckenburg, 2002; Beard et al., 2003; Johnson et al., 2003a; Siebert et al., 2001; Wombacher et al., 2003; Arnold et al., 2004a). Ces isotopes stables appelés « non-traditionnels » montrent des fractionnements bien plus faibles que des isotopes stables « traditionnels » mais ils sont de nos jours analysés dans un nombre croissant de laboratoires dans le monde (Figure 1-1). En particulier, la géochimie isotopique du fer a attiré la plus grande attention en raison de l'omniprésence de cet élément dans l'environnement et son importance en planétologie et biologie, mais surtout grâce au développement de la spectrométrie de masse multicollection à torche à plasma (MC-ICP-MS) de nouvelle génération qui a permis d'obtenir des mesures isotopiques justes et reproductibles.

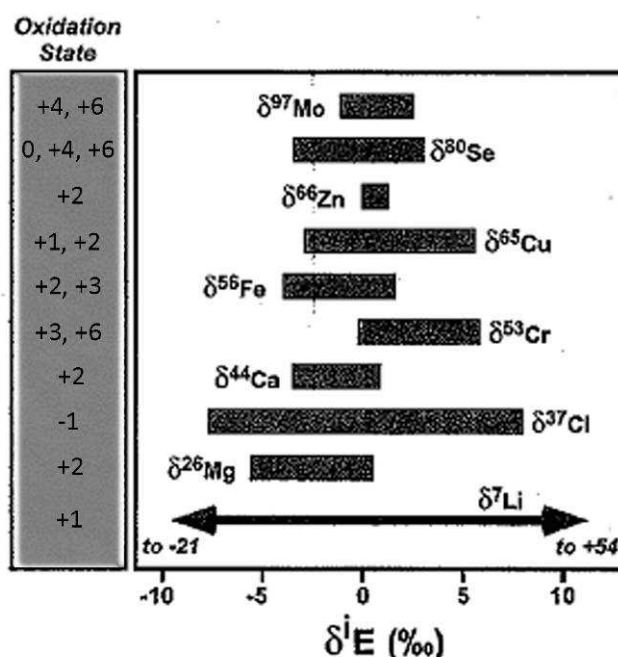


Figure 1-1. Variations des rapports isotopiques des éléments de masse moyenne dans les environnements naturels. Les compositions isotopiques sont reportées sous la notation δ en pour mille (‰) (voir le Chapitre 2 et l'équation 2-4 pour les détails et définition de δ). Les variations isotopiques pour Li sont plus grandes que l'échelle utilisée dans ce diagramme, avec des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ qui varient de -21 à +54‰. Dans la plupart des cas, les plus grands fractionnements isotopiques ont lieu durant les réactions redox, ainsi les états d'oxydation des éléments sont listés à gauche (tiré de Johnson et al., 2004).

1.1.2 Géochimie du fer

Le fer est le quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre (4,3%) après l'oxygène (47,2%), le silicium (28,8%) et l'aluminium (8,0%). C'est un des constituants majeurs des oxydes, silicates et sulfures. Parmi eux, l'hématite (oxyde de fer (III) - Fe_2O_3) et la pyrite (sulfure de fer (II) - FeS_2) sont les deux minéraux majeurs de Fe qui peuvent souvent être associés dans les gisements hydrothermaux de métaux d'intérêt économique (Cu, Zn, Mo, Au...).

L'hématite est le minéral de fer le plus répandu. Elle cristallise dans le système rhomboédrique (hexagonale) sous forme de plaquettes, de lamelles ou sous la forme de pétales selon la température. C'est un minéral commun des roches magmatiques et volcaniques (e.g., granites, rhyolites, trachytes, syénites); des roches métamorphiques comme les skarns (roches métamorphiques carbonatées, caractéristiques de l'auréole métamorphique d'un pluton de granite en contact avec des calcaires ou dolomies). La pyrite est quand à elle le plus commun des minéraux sulfurés. Elle cristallise dans le système cubique et forme des octaèdres et des cubes. Elle se forme dans les roches éruptives, dans des sédiments et des schistes, et plus abondamment dans les filons hydrothermaux.

Les fluides hydrothermaux sont essentiellement aqueux contenant des éléments majeurs comme le sodium, le potassium, le calcium et le chlore. Ce sont des solutions salines multi-élémentaires dans lesquelles les principaux solutés sont généralement les chlorures alcalins. Les solutions hydrothermales présentent des salinités très variées, allant jusqu'à 50% en poids de sel dissous. L'ion chlorure, qui est présent en grande concentration dans tous les fluides hydrothermaux, est un élément clé pour le transport du fer et bien d'autres métaux et contrôle les concentrations des métaux dans les fluides (Helgeson, 1970). Le chlorure constitue le ligand le plus important pour une large gamme de métaux à cause de la grande stabilité des complexes chlorurés métalliques en conditions hydrothermales de températures élevées (Seward et Barnes, 1997).

D'autres éléments sont aussi présents, par exemple le magnésium, le soufre (sous forme de sulfates et/ou sulfures), le strontium et des métaux comme le fer, le zinc, le cuivre souvent en grande quantité (de quelques ppm: à 100000 ppm en Fe soit 10% en poids, à 10000ppm en Mn, Zn, Pb soit 1% en poids, à 1000 ppm en Cu soit 0,1% en poids) Les métaux sont présents sous forme de complexes dans ces solutions salées. L'enrichissement de la solution en ces éléments peut se faire lors du refroidissement et du dégazage d'un magma silicaté ou via la dissolution de sels provenant des roches dans lesquelles le fluide passe, par des réactions d'échange entre la solution et les minéraux. Mais il est difficile de prouver qu'une seule source de fluide produit un gisement donné. Maintes études montrent que la plupart des gisements hydrothermaux ont été formés ou affectés postérieurement par différents types de fluides et que des gisements hydrothermaux similaires peuvent être formés à partir de fluides de différente nature (e.g., White, 1974). Les gisements hydrothermaux résultent de la dissociation de complexes métalliques aqueux et de la précipitation minérale qui en résulte. Dans les fluides hydrothermaux, l'ion Fe^{2+} et les complexes qu'il forme avec l'ion chlorure (e.g., Boctor et al., 1980 ; Heinrich et Seward, 1990; Ding et Seyfried, 1992; Fein et al., 1992; Palmer et Hyde, 1993; Harrison et Thyne, 1992) dominent la spéciation du fer en solution aqueuse. Le développement des techniques d'analyse de haute précision des inclusions fluides (Bottrell et al., 1988) par des techniques comme le laser par spectroscopie Raman, le synchrotron XRF, et notamment par ablation laser ICP-MS (Heinrich et al, 1992; Phillipot et al, 1998; Anderson et Mayanovic, 2003; Heinrich et al, 2003) donne des informations directes sur les concentrations des métaux et des autres constituants dans les fluides naturels (Tableau 1-1). La Figure 1-2 montre que la concentration en Fe augmente avec la concentration en chlorure et avec la température (Yardley, 2005). La température et la concentration en chlorure sont donc les principaux facteurs contrôlant les concentrations de métaux de transition dans les fluides salins.

Tableau 1-1. Compositions typiques des fluides issus de sources modernes hydrothermales et des inclusions fluides (tiré de Skinner, 1997).

Concentrations in ppm. 1 = Salton Sea geothermal brine (Muffler and White, 1969); 2 = Cheleken geothermal brine (Lebedev and Nikitina, 1968); 3 = oil field brine, Gaddis Farms D-1 well, Lower Rodessa reservoir, central Mississippi, 11,000 ft (Carpenter et al., 1974); 4 = fluid inclusion in fluorite, Cave-in-Rock District, Ill. (Roedder et al., 1963); 5 = fluid inclusion in sphalerite, OH vein, Creede Colo., recalculated by Skinner and Barton (1973); 6 = fluid inclusions, core zone at Bingham Canyon (Roedder, 1971).

Element	Modern solutions			Ancient solutions		
	1	2	3	4	5	6
Cl	155,000	157,000	158,200	87,000	46,500	295,000
Na	50,400	76,140	59,500	40,400	19,700	152,000
Ca	28,000	19,708	36,400	8,600	7,500	4,400
K	17,500	409	538	3,500	3,700	67,000
Sr	400	636	1,110	—	—	—
Ba	235	— ^a	61	—	—	—
Li	215	7.9	—	—	—	—
Rb	135	1.0	—	—	—	—
Cs	14	0	—	—	—	—
Mg	54	3,080	1,730	5,600	570	—
B	390	—	—	<100	185	—
Br	120	526.5	870	—	—	—
I	18	31.7	—	—	—	—
F	15	—	—	—	—	—
NH ₄	409	—	39	—	—	—
HCO ₃ ⁻	>150	31.9	—	—	—	—
H ₂ S	16 ^b	0	—	—	—	—
SO ₄ ²⁻	5	309	310	1,200	1,600	11,000
Fe	2,290	14.0	298	—	—	8,000
Mn	1,400	46.5	—	450	690	—
Zn	540	3.0	300	10,900	1,330	—
Pb	102	9.2	80	—	—	—
Cu	8	1.4	—	9,100	140	—

^a Not determined.

^b Sulfide present; all S reported as H₂S.

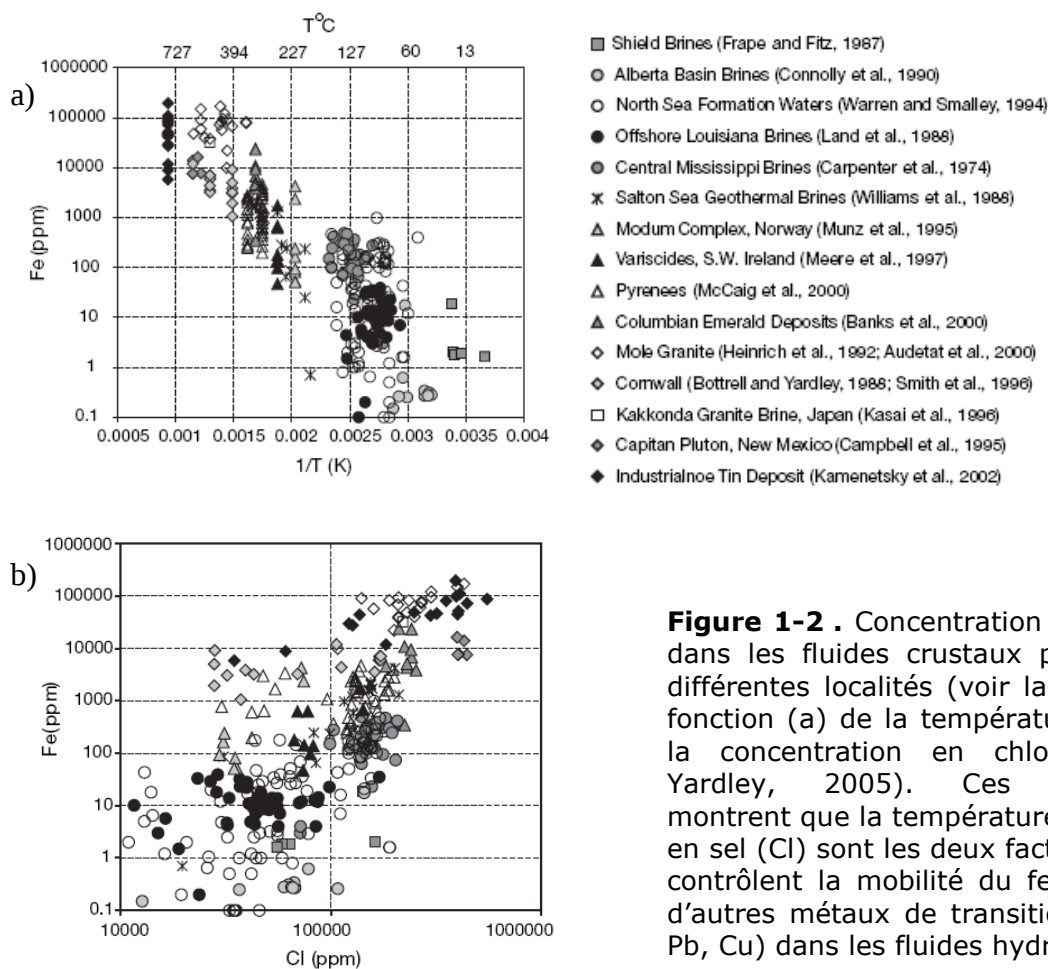


Figure 1-2 . Concentration en Fe (ppm) dans les fluides crustaux provenant de différentes localités (voir la légende) en fonction (a) de la température et (b) de la concentration en chlore (tiré de Yardley, 2005). Ces diagrammes montrent que la température et la teneur en sel (Cl) sont les deux facteurs clés qui contrôlent la mobilité du fer et de bien d'autres métaux de transition (e.g., Zn, Pb, Cu) dans les fluides hydrothermaux.

1.1.3 Fractionnements naturels des isotopes du fer

Le fer possède quatre isotopes stables qui diffèrent par leur abondance naturelle : ^{54}Fe (5.84%), ^{56}Fe (91.68%), ^{57}Fe (2.17%) et ^{58}Fe (0.31%). L'analyse des isotopes du fer a de nombreuses applications comme l'étude des processus planétaires (formation des planètes, phénomènes d'accrétion et de différenciation, Zhu et al. 2001; Kehm et al. 2003; Poitrasson et al. 2004, 2005; Mullane et al. 2005; Schoenberg et von Blanckenburg 2006; Hezel et al. 2008; Theis et al. 2008), la différenciation manteau-noyau (e.g., Poitrasson et al., 2004; Poitrasson et Freydisier, 2005; Poitrasson et al., 2009; Schoenberg et von Blanckenburg, 2006), le traçage des processus hydrothermaux, la mise en évidence de phénomène d'altération (e.g., Saunier et al., 2010), les processus biotiques (Croal et al 2004; Heimann et al., 2010), le traçage géochimique dans les océans (Levasseur et al., 2004). Le boom de la géochimie isotopique du fer est relativement récent depuis le développement de la spectrométrie de masse à source plasma et permet pleinement d'apprécier le rôle important que joue le fer vis-à-vis des différents processus naturels.

L'analyse des isotopes du fer dans les météorites, chondrites ($\delta^{56}\text{Fe} = -0,014 \pm 0,010\text{‰}$) et achondrites ($\delta^{56}\text{Fe} = 0,017 \pm 0,010\text{‰}$), montre que ces objets présentent les mêmes valeurs en $\delta^{56}\text{Fe}$ dans la limite des incertitudes. Considérant que les chondrites représentent convenablement la composition isotopique (et chimique) de la Terre primitive, la composition isotopique en fer de la Terre silicatée devrait avoir une signature isotopique proche de celle des chondrites. En effet, les analyses de roches magmatiques crustales et mantelliques montrent des variations en $\delta^{56}\text{Fe}$ de $0,02 \pm 0,03\text{‰}$ à $0,07 \pm 0,02\text{‰}$ (équivalent à $\delta^{57}\text{Fe}$ de $0,03 \pm 0,05\text{‰}$ et $0,10 \pm 0,03\text{‰}$, Dauphas et al., 2009; Poitrasson et al., 2004). Ces roches enregistrent donc de faibles variations isotopiques. Le fait que la Terre possède une composition isotopique chondrite indique que la différenciation noyau-manteau n'a pas affecté ces rapports.

En revanche, les plus grandes variations isotopiques dans les systèmes naturels sont observées dans les systèmes sédimentaires et hydrothermaux (Johnson et al., 2003; Anbar, 2004; Beard et Johnson, 2004; Anbar et Rouxel, 2007; Johnson et al., 2008). La gamme totale de variation s'échelonne sur 4‰ pour le $\delta^{56}\text{Fe}$. Les formations de fer rubanées (BIF: Banded Iron Formation) de l'Archéen et du Protérozoïque et des schistes noirs présentent les plus grandes variations en isotopes de Fe des roches sédimentaires allant de -3,0 à 1,2‰ en $\delta^{56}\text{Fe}$ (i.e., de -4,5 à +1,8‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$, e.g., Bullen et al., 2001; Johnson et al., 2008; Heimann et al., 2008; références incluses) comme l'illustrent la Figure 1-3 et la Figure 1-4.

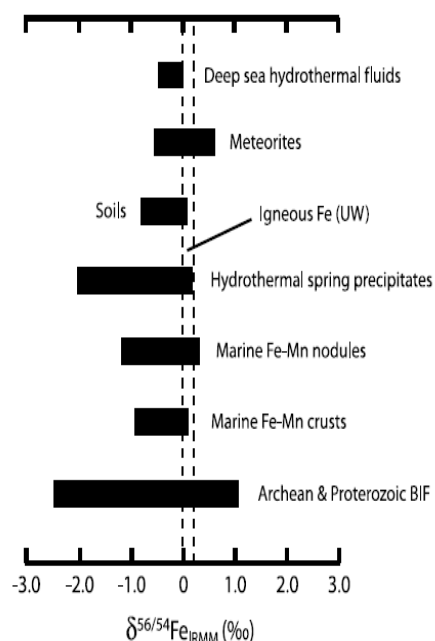


Figure 1-3. Variations isotopiques du fer dans différents matériaux naturels. Les barres noires représentent la gamme de composition isotopique en $\delta^{56/54}\text{Fe}$ (‰). Les valeurs sont normalisées au standard IRMM-014 (tiré de Anbar, 2004).

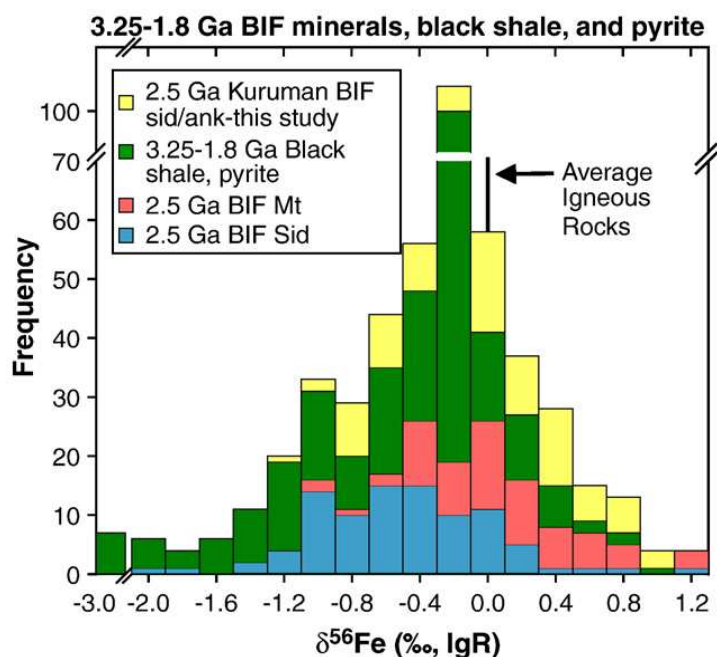


Figure 1-4. Histogramme illustrant la composition isotopique du fer ($\delta^{56}\text{Fe}$ en ‰, par rapport aux roches ignées (IgR)) de minéraux de BIF d'environ 2,5 Ga (magnétite et sidérite) et de schistes noirs et de pyrite de 3,25 à 1,8 Ga (schéma tiré de Heimann et al., 2010). Les données proviennent de Johnson et al. (2003), Yamaguchi et al. (2005), Rouxel et al. (2005), Archer et Vance (2006) et Johnson et al. (2008a). La moyenne en $\delta^{56}\text{Fe}$ des roches ignées de Beard et al. (2003a) est indiquée pour comparaison. L'histogramme comprend également des données pour la sidérite et les ankérites de la formation Kuruman (Transvaal, Afrique du Sud) d'environ 2,5 Ga.

Les sulfures de fer et les fluides des fumeurs noirs des systèmes hydrothermaux des fonds marins montrent de grandes variations dans les compositions isotopiques en fer (Figure 1-5). Par exemple, pyrites et marcasites de diverses sources hydrothermales de dorsales médio-océaniques de l'Atlantique et du Pacifique formées à 200-400°C montrent des valeurs en $\delta^{56}\text{Fe}$ allant de -2,1‰ à +0,3‰ (i.e., de -3,2‰ à +0,5‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$), en fonction de leur localité (Rouxel et al., 2004, 2008). Les pyrites et marcasites d'assemblages de basse et moyennes température affichent généralement des compositions isotopiques plus légères par rapport à ceux des assemblages de plus haute température (Rouxel et al., 2003). Les pyrites et chalcopyrites provenant du gisement de Grasberg Cu-Au en Indonésie ont des rapports isotopiques en $\delta^{56}\text{Fe}$ entre -2‰ et +1‰ (i.e., entre -3‰ et +1,6‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$) (Graham et al., 2004). Les fluides chauds hydrothermaux (>300°C) de rides océaniques présentent des compositions isotopiques en $\delta^{56}\text{Fe}$ de -0,2 à -0,9‰ (~ de -0,3‰ à -1,4‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$) (Beard et al., 2003). Les processus hydrothermaux de haute et basse température génèrent donc des fractionnements isotopiques du fer notables. Ils pourraient représenter des bons traceurs géochimiques potentiels de tels environnements.

Cependant, pour pouvoir utiliser ces traceurs, il faut connaître les facteurs de fractionnement entre minéraux et espèces aqueuses de Fe en fonction de T - P , de la composition chimique, et des conditions redox. De telles données peuvent être obtenues en laboratoire sur des systèmes chimiques modèles.

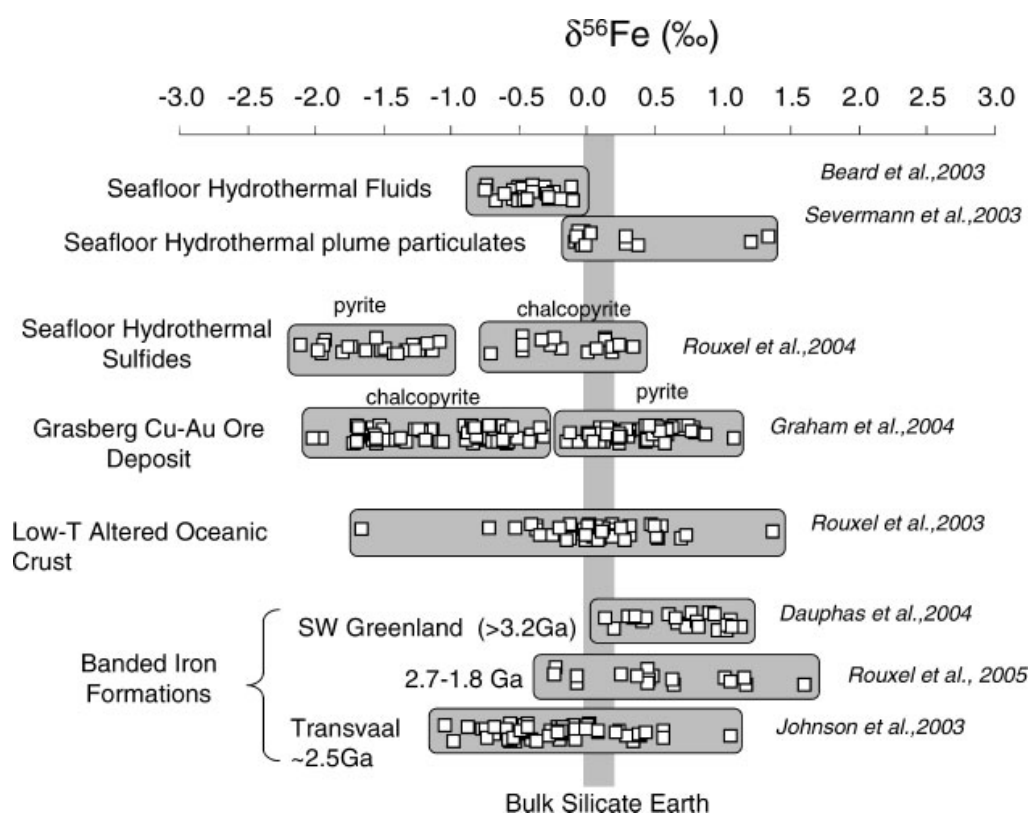


Figure 1-5. Variations isotopiques du fer dans les systèmes hydrothermaux de fonds marins et de la croûte océanique altérée. Les compositions isotopiques de gisements de minerais de Fe et de formations de Fe du Précambrien sont également indiquées (tiré de Dauphas et Rouxel, 2005 ; références incluses).

1.1.4 Données expérimentales des facteurs de fractionnement isotopique

La détermination des facteurs de fractionnement isotopique du Fe à l'équilibre ou cinétique parmi la grande variété d'espèces aqueuses et de minéraux de Fe est réalisable par des méthodes expérimentales en laboratoire. Ces expériences montrent que les phénomènes produisant un fractionnement isotopique sont principalement *a)* les réactions chimiques d'échange isotopique à l'équilibre entre deux phases, *b)* les processus cinétiques, et *c)* le fractionnement due à d'autres effets physiques comme l'évaporation, la cristallisation, la fusion ou la diffusion. Le fractionnement isotopique est défini comme le partage d'isotopes entre deux substances résultant d'un processus physique ou chimique. Les échanges isotopiques à l'équilibre sont dus à une différence d'énergie des liaisons chimiques entre deux isotopes de Fe et leurs ligands dans une phase minérale, aqueuse ou gazeuse. Les phénomènes cinétiques sont dus à une différence des vitesses d'échange entre deux isotopes dans une réaction chimique. Ils se produisent donc généralement loin de l'équilibre, où la différence des vitesses de réactions est la plus grande comme par exemple lors de la précipitation rapide d'oxyde de Fe^{III} à partir de solutions de Fe³⁺ (Skulan et al., 2002) ou lors de processus impliquant l'activité bactérienne (Johnson et al., 2008b). Les plus grands fractionnements isotopiques sont observés entre les espèces ferreuses et ferriques dans les systèmes inorganiques ou biologiques (e.g., Beard et al., 1999, 2003a; Johnson et al., 2002). Les valeurs des facteurs de fractionnement isotopique du fer obtenues expérimentalement sont résumées dans le Tableau 1-2. Ces résultats confirment que les plus grands fractionnements isotopiques du fer impliqueraient des changements redox dans les minéraux ferrifères et/ou dans les fluides.

Tableau 1-2. Résumé des fractionnements isotopiques du fer obtenus expérimentalement dans des systèmes modèles fluide-minéral ou fluide-fluide en laboratoire.

Système solution-minéral ou solution-solution	T (°C)	$\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{A-B}}$ (‰)	Références
Fe(II) _{aq} -Fe(III) oxyde	20	-1,35±0,30	Bullen et al. (2001)
Fe(II) _{aq} -hématite	20	-4,50±0,45	Johnson et al. (2002), Welch et al. (2003)
Fe(III) _{aq} -hématite	98	-0,15±0,30	Skulan et al. (2002)
Fe(II) _{aq} -FeS	2-40	0,45±0,08	Butler et al. (2005)
Fe(II) _{aq} -sidérite	20	0,72±0,33	Wiesli et al. (2004)
Fe(II) _{aq} -goethite	20	-1,60±0,10	Beard et al. (2010)
Fe(III) _{aq} -Fe(II) _{aq}	20	4,40±0,30	Johnson et al. (2002), Welch et al. (2003)

L'interprétation quantitative de ces fractionnements expérimentaux et la distinction entre les fractionnements à l'équilibre et ceux dus à des facteurs cinétiques pourraient être grandement aidées par des approches théoriques de modélisation moléculaire qui sont résumés dans la partie ci-dessous.

1.1.5 Calculs du fractionnement isotopique théorique

Le fractionnement isotopique à l'équilibre est un phénomène qui peut-être décrit par la mécanique quantique, contrôlé principalement par les différences d'énergie des molécules ou des cristaux contenant des isotopes de masse différente du même élément chimique. Urey (1947) et Bigeleisen et Mayer (1947) furent les premiers à démontrer que les constantes d'échange isotopique peuvent être déterminées à partir du rapport des fonctions de partition (β) de deux espèces. Le rapport des fonctions de partition est défini en termes de fréquence de vibration qui est déterminée par les masses des atomes qui sont en mouvement et les forces qui s'opposent au mouvement et qui sont donc sensibles à la substitution d'isotopes. Le facteur de fractionnement α , pour les isotopes 1X (léger) et 2X (lourd), entre deux espèces AX et BX selon la réaction $A^1X + B^2X = B^1X + A^2X$ est défini comme :

$$\alpha_{AX-BX} = \frac{[^2X/^1X]_{AX}}{[^2X/^1X]_{BX}} \quad (1-1)$$

et équivaut à la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique. Ce facteur de fractionnement est dérivé des fonctions de partition théoriques (facteur β) calculées à partir des fréquences de vibration des liaisons A-X et B-X. La différence de composition isotopique entre deux espèces à l'équilibre est approximée par la relation suivante :

$$\Delta^{56}\text{Fe}_{A-B} = \delta^{56}\text{Fe}_A - \delta^{56}\text{Fe}_B \approx 1000 \times \ln \alpha_{A-B} \approx 1000 \times \ln \beta_A^{56} - 1000 \times \ln \beta_B^{56} \quad (1-2)$$

$$\Delta^{57}\text{Fe}_{A-B} = \delta^{57}\text{Fe}_A - \delta^{57}\text{Fe}_B \approx 1000 \times \ln \alpha_{A-B} \approx 1000 \times \ln \beta_A^{57} - 1000 \times \ln \beta_B^{57} \quad (1-3)$$

Le fractionnement isotopique à l'équilibre est inversement proportionnel au carré de la température absolue, T (°K)². Plusieurs études ont calculé le fractionnement isotopique du fer à l'équilibre pour des espèces aqueuses et minérales sur la base de données spectroscopiques (Polyakov, 1997; Polyakov et Mineev, 2000; Schauble et al., 2001) ou de calculs ab-initio (Anbar et al., 2005; Hill et al., 2008; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010). Les différents auteurs utilisent différents modèles et codes de calcul. Pour les espèces aqueuses, les fréquences de vibrations sont calculées par des méthodes de chimie quantique (DFT, PCM, MUBFF, e.g., Jarzecki et al., 2004, Anbar et al. 2005). Pour les solides comme l'hématite les fractionnements isotopiques à l'équilibre sont dérivés de la spectrométrie Mössbauer et Inelastic Nuclear Resonant X-ray Scattering (INRXS) (e.g., Polyakov et al., 2007) ou en utilisant des calculs ab-initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (e.g., Blanchard et al., 2009). La répartition des isotopes est exprimée par le terme de facteur β , appelé rapports de fonctions de partition réduits (i.e., $\beta^{56/54}$ pour l'échange ^{56}Fe - ^{54}Fe et $\beta^{57/54}$ pour l'échange ^{57}Fe - ^{54}Fe). Les auteurs donnent la valeur de $1000 \times \ln \beta$ à différentes températures (i.e., $1000 \times \ln \beta^{56/54}$ ou $1000 \times \ln \beta^{57/54}$) pour l'hématite (Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009) et pour les espèces aqueuses (Schauble et al., 2001; Anbar et al., 2005; Domagal-Goldman et Kubicki, 2008; Hill et Schauble, 2008 ; Hill et al., 2010 ; Rustad et al., 2010). Le problème aujourd'hui réside dans le fait qu'il existe beaucoup de valeurs de β pour une même espèce aqueuse qui diffèrent entre elles surtout à basse température faute

de données expérimentales spectroscopiques sur les fréquences de vibration de chaque liaison chimique et du fait de l'utilisation de différents modèles. Par exemple Schauble et al. (2001) a estimé les facteurs de fractionnement en utilisant les fréquences de vibrations mesurées expérimentalement disponible dans la littérature comme données d'entrée dans un model empirique appelé MUBFF (Modified Urey-Bradley Force Field) pour différentes espèces aqueuses. Anbar et al. (2005) ont employé la méthode de DFT pour les espèces aqueuses Fe^{III} et Fe^{II} , ils ont de plus utilisé un model prenant en compte l'effet de la solvation (PCM : Polarizable Continuum Model). Enfin Hill et Schauble (2008) ont employé deux différentes méthodes pour calculer les fréquences de vibrations : UHF (Unrestricted Hartree Fock) et DFT hybride pour plusieurs espèces ferriques et ferreuses en utilisant quatre ou cinq modèles différents pour chaque complexes. Pour une même espèce, ces modèles donnent des grandes variations, par exemple jusqu'à 6‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$ pour l'ion Fe^{3+} à 25°C. En général, les facteurs de fractionnement montrent que les substances contenant du fer ferrique (aqueuses ou solides) ont des valeurs de $1000 \times \ln \beta$ plus grandes que les substances de fer ferreux. La seule exception pour les solides est la pyrite qui présente le $1000 \times \ln \beta$ le plus grand des minéraux illustrés dans la Figure 1-6. Sachant que les éléments formant des liaisons chimiques covalentes présentent des fractionnements plus importants que les éléments formant des liaisons ioniques, les plus fortes liaisons covalentes (Fe-S) de la pyrite, que celles des autres minéraux porteurs de fer, expliqueraient sa forte valeur en β . Pour un même ligand, les complexes ferriques ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) ont des valeurs β plus grandes que les complexes ferreux analogues (e.g., $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) (Figure 1-7). Les rapports $^{56/54}\text{Fe}$ ou $^{57/54}\text{Fe}$ sont plus importants dans les complexes avec des ligands à liaisons fortes comme H_2O comparés aux complexes avec des ligands à plus faibles liaisons comme le chlore par exemple. Enfin, les complexes tétraédriques incorporent plus facilement les isotopes lourds comparés aux complexes octaédriques (Schauble et al., 2001). Dans les complexes tétraédriques, les distances cation-O ou cation-Cl sont plus courtes que dans un octaèdre correspondant et donc les liaisons chimiques sont plus fortes. Ceci favorise l'enrichissement en isotopes lourds. Les principaux complexes aqueux ferreux sont $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ et les espèces ferriques : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$. Les espèces ferriques comme $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ ont des valeurs de β plus grandes que les complexes ferreux analogues (Figure 1-7).

Cette analyse montre qu'il est primordial de bien connaître la spéciation du fer en solution pour pouvoir interpréter les fractionnements isotopiques.

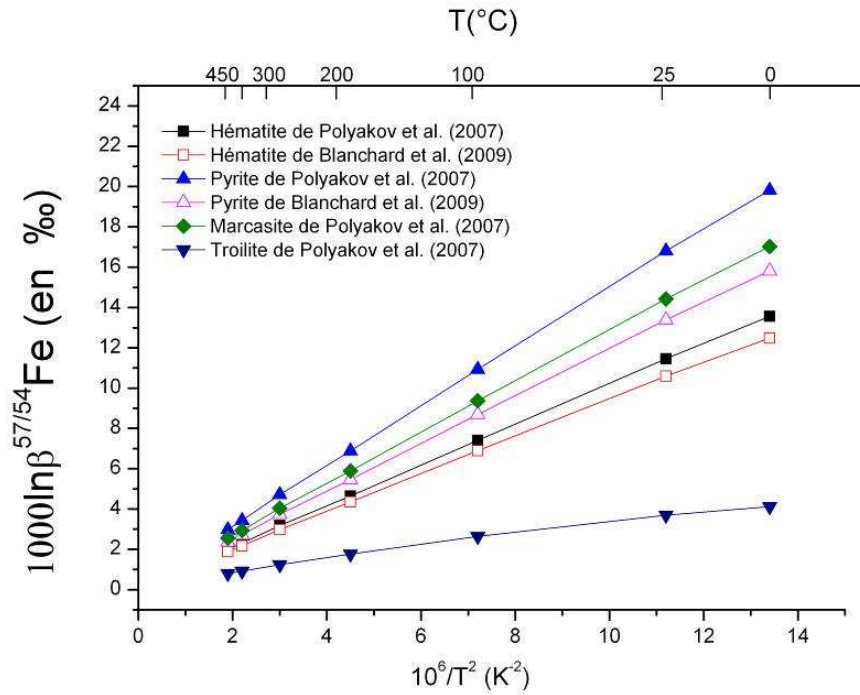


Figure 1-6. Rapports de fonctions de partition réduits ($1000 \times \ln \beta^{57/54}$) des principaux minéraux de Fe en fonction de la température d'après les différentes valeurs disponibles dans la littérature (Polyakov et al., 2007 ; Blanchard et al., 2009).

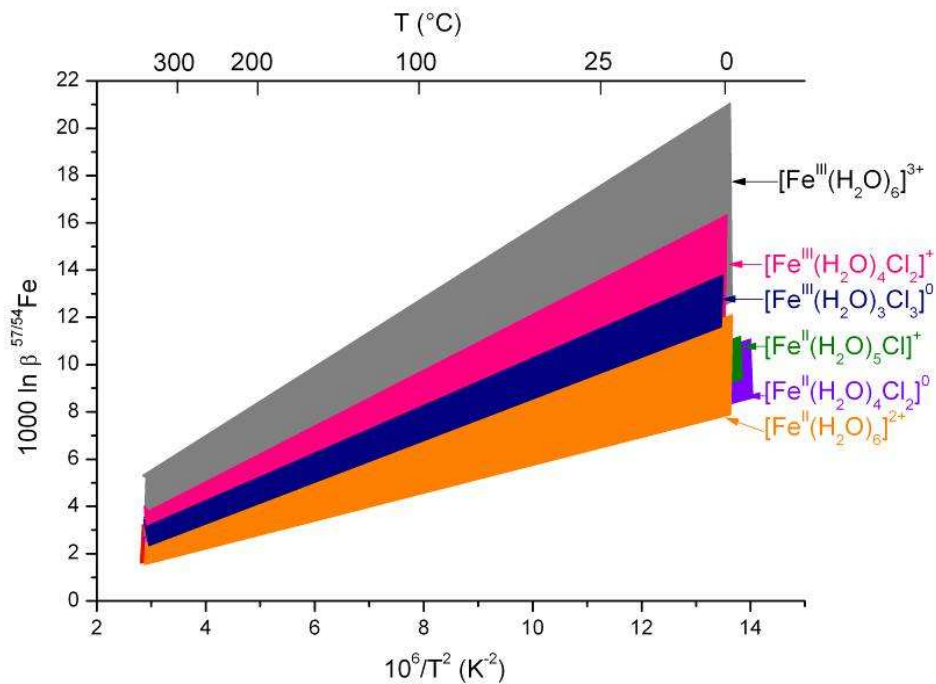


Figure 1-7. Fonctions de partition théorique ($1000 \times \ln \beta^{57/54} \text{Fe}$) en fonction de la température des complexes aqueux du fer en utilisant les valeurs disponibles dans la littérature (Schauble et al., 2001; Anbar et al., 2005; Domagal-Goldman et Kubicki, 2008; Hill et Schauble, 2008; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010).

1.1.6 Spéciation aqueuse du fer

Le fer est présent naturellement sous deux degrés d'oxydation : Fe^{II} (fer ferreux) principalement dans des environnements pauvres en oxygène et Fe^{III} (fer ferrique) dans des environnements riches en oxygène. Dans les solutions hydrothermales de la croûte terrestre, les espèces Fe^{II} sont dominantes. Le fer (II) et (III) forment de nombreux complexes avec des ligands comme l'eau, l'hydroxyde et le chlore. L'hydrolyse de l'ion ferreux Fe^{2+} produit les espèces FeOH^+ à $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ entre pH 7 et 14 (Figure 1-8a). L'hydrolyse de l'ion ferrique commence à pH 1 à 25°C, où se forment les espèces $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, alors que $\text{Fe}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ règnent en milieu neutre et basique (Figure 1-8b). Les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses du Fe^{II} sont relativement bien connues (Schock, 1997; Sverjensky et al., 1997), ce qui n'est pas le cas des espèces aqueuses de Fe^{III} , notamment ses complexes hydroxylés comme $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ (Diakonov et al., 1999).

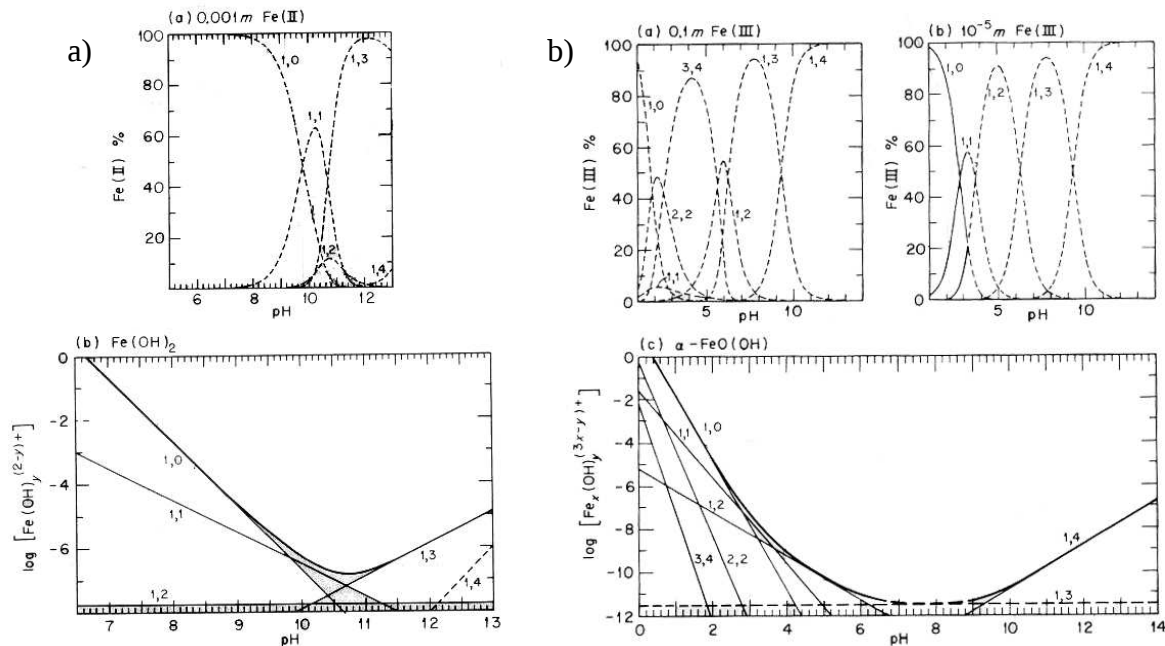


Figure 1-8. a) Distribution des espèces hydrolysées de Fe^{II} à $I=1\text{m}$ et 25°C dans une solution à 10^{-3}m de Fe^{II} dissous et la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ en fonction du pH. Les courbes en pointillées montrent les régions sursaturées par rapport à $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, et la courbe en traits pleins représente la concentration totale de Fe^{II} en équilibre avec le solide. b) Distribution des espèces hydrolysées du Fe^{III} à $I=1\text{m}$ et 25°C dans une solution à 10^{-1}m et 10^{-5}m de Fe^{III} total dissous et la solubilité de la goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ en fonction du pH. Les courbes en pointillées montrent les régions sursaturées en ce qui concerne $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, et la courbe en traits pleins représente la concentration totale de Fe^{III} dissous (d'après Baes et Mesmer, 1976).

La complexation du fer dans les solutions riches en Cl peut être très variée. Le chlore est le principal ligand inorganique qui s'associe à Fe^{2+} et Fe^{3+} . A basse température, la complexation de Fe^{III} avec le chlore sur une large gamme de pH et de concentration en fer est importante et conduit à la

formation des complexes chlorurés octaédriques $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Cl}_x^{3-x}$ avec x qui croît de 1 à 3 avec le rapport $\text{Cl}^-/\text{Fe}^{3+}$, et du complexe tétraédrique FeCl_4^- qui domine à forte teneur en sel ($\geq 10\text{m Cl}$ à 25°C) (Figure 1-9). Ainsi le remplacement progressif de H_2O par Cl^- dans la première sphère d'hydratation de Fe^{3+} s'accompagne d'un passage à la structure tétraédrique (voir la Figure 1-12). La prédominance des espèces varie avec le nombre atome de Cl. Lorsque la concentration en Cl^- augmente, la fraction molaire des espèces Fe^{3+} et FeCl^{2+} diminue alors que la fraction molaire des autres espèces, FeCl_2^+ , FeCl_3^0 et FeCl_4^- augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale (Figure 1-9). Cependant les constantes de stabilité pour les complexes chlorurés du fer ferrique (Fe^{III}), FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3^0 et FeCl_4^- ont seulement été mesurées entre $25\text{-}90^\circ\text{C}$ et 1 bar, et aucune données n'est disponible à $T > 90^\circ\text{C}$ (voir Liu et al., 2006 pour les références).

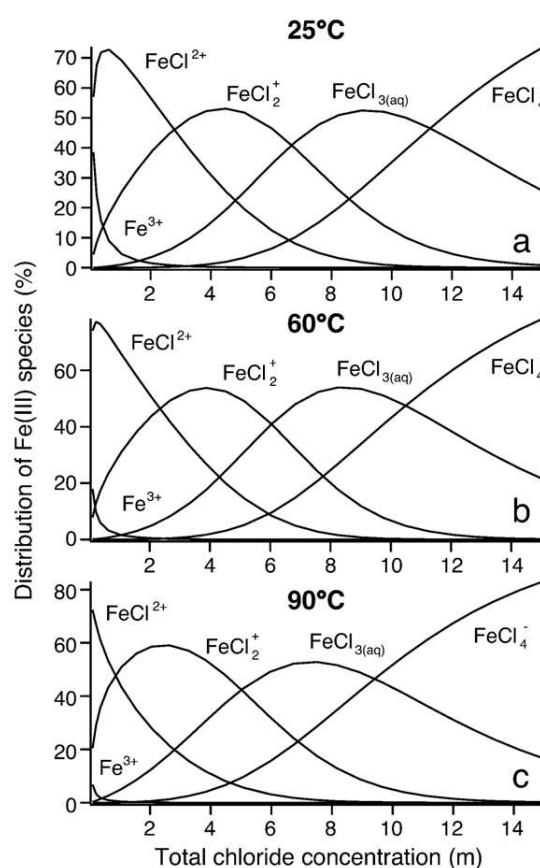


Figure 1-9. Distribution des espèces Fe^{III} en fonction de la concentration en chlore (de 0 à 15m) calculées à partir des constantes de formation déterminées des analyses spectrométriques UV-visible à 25, 60 et 90°C (d'après Liu et al., 2006).

La complexation de Fe^{II} avec le chlore a été étudiée essentiellement par des méthodes de solubilité. Aux conditions ambiantes, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est l'espèce qui domine par rapport à FeCl^+ (Heinrich et Seward, 1990; Testemale et al., 2009) quand $m_{\text{Cl}} < 5\text{m}$. Aux températures moyennes hydrothermales (entre 100 et 300°C), FeCl^+ domine jusqu'à 200°C . A partir de 200°C , le pourcentage de l'espèce

FeCl_2^0 augmente avec la concentration en chlorure. Enfin aux températures supercritiques ($>400^\circ\text{C}$), FeCl_2^0 règne sans partage (e.g., Ding et Seyfried, 1992). Donc de 25°C à 100°C , l'espèce FeCl^+ devient l'espèce la plus stable, mais à partir 200°C , FeCl_2^0 devient une des espèces dominantes dans des solutions riches en chlorure (Figure 1-10). Cependant à partir de 400°C et jusqu'à des températures magmatiques il existe peu de données sur la stabilité des complexes métalliques. Des études de solubilité disponibles (Boctor et al., 1980; Ding et Seyfried, 1992; Ohmoto et al., 1994), montrent que l'espèce FeCl_2^0 serait le complexe dominant dans des solutions hydrothermales chlorurées au-delà de 650°C et 2 kbar mais elles sont affectées par de grande incertitudes. Cependant ces travaux sont en désaccord avec une récente étude réalisée par Testemale et al. (2009) basée sur la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS). Ces auteurs suggèrent que l'espèce FeCl_4^{2-} domine au détriment de FeCl^+ et FeCl_2^0 sur une large gamme de température et de concentrations en chlorure ($\geq 0,5\text{m Cl}$ à $200\text{-}300^\circ\text{C}$; $\geq 0,1\text{m Cl}$ à $400\text{-}450^\circ\text{C}$, voir la Figure 1-11). En raison de la faible concentration en Cl dans les solutions utilisées dans notre étude à 200°C et 300°C ($\sim 0,15\text{m Cl}$), la prise en compte de ce complexe dans les calculs thermodynamiques montre que celui-ci est négligeable dans nos solutions expérimentales ($< 1\%$ du fer total). En revanche, les calculs thermodynamiques intégrant les données de Testemale et al. (2009) à 450°C et $\sim 0,1\text{m Cl}$ conduisent à une spéciation très particulière dominée par le cation Fe^{2+} et le complexe FeCl_4^{2-} . La coexistence de ces deux espèces de charge opposée dans la même solution (i.e., un cation métallique ayant une charge positive +2 avec un chlorure Fe totalement complexé avec une charge négative -2) n'est pas en accord avec a) la tendance générale à favoriser les complexes faiblement chargées et neutres dans les fluides de haute T de faible constante diélectrique (Crerar et al., 1985), et b) le principe bien documenté de la formation des complexes postulant que le nombre de ligand (e.g., Cl^-) dans les complexes dominants augmente progressivement lorsque la teneur en ligand augmente (Figure 1-10) (e.g., Wood et Samson, 1998; Bazarkina et al, 2010). Par conséquent les données de Testemale et al. (2009) n'ont pas été prises en compte dans les modélisations thermodynamiques des expériences à 450°C .

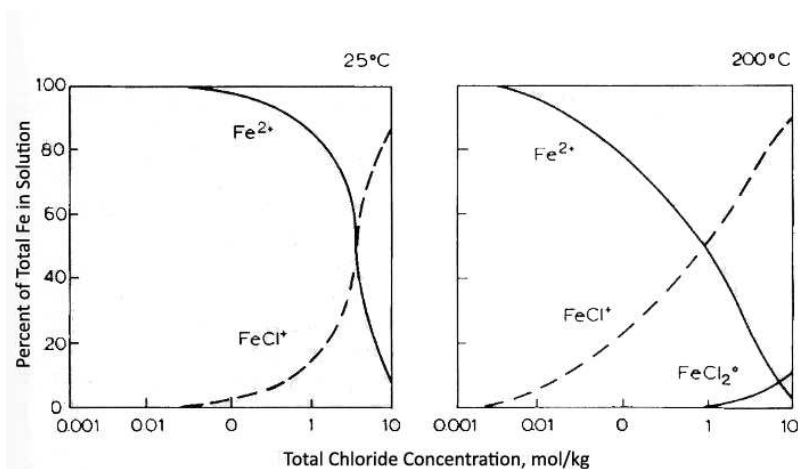


Figure 1-10. Distribution des complexes chlorurés du Fe^{2+} en solution aqueuse en fonction de m_{Cl} à 25°C et 200°C et pression de vapeur saturante (tiré de Seward et Barnes, 1997; données issues de Heinrich et Seward, 1990)).

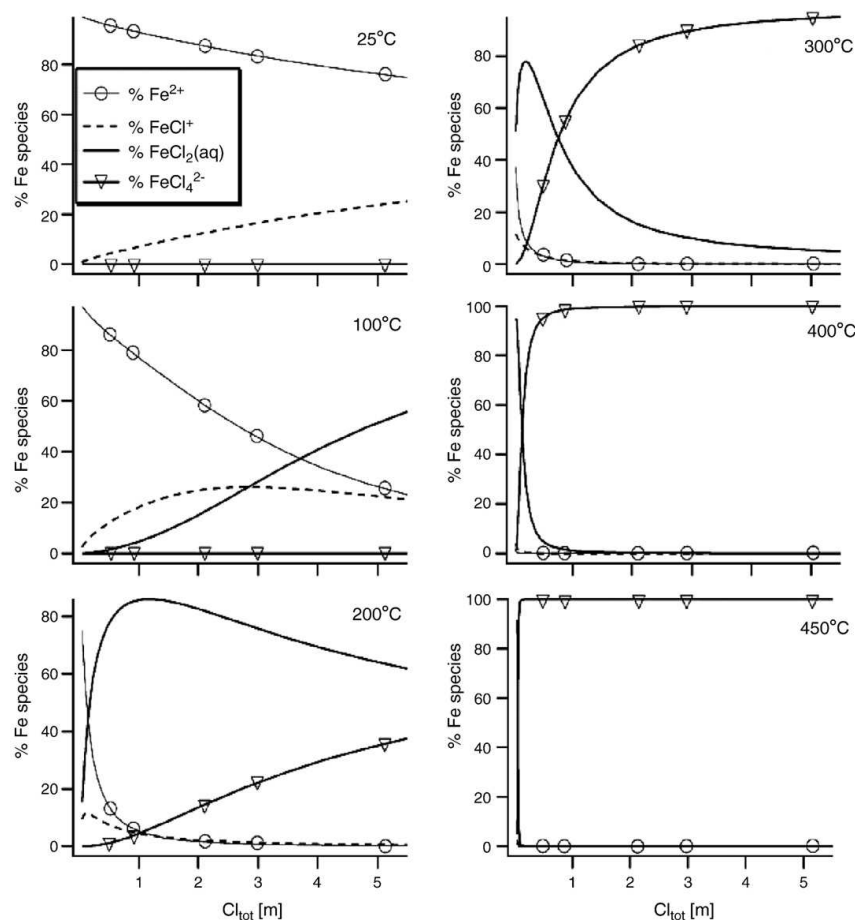


Figure 1-11. Distribution des espèces de Fe^{III} d'après Testemale et al. (2009) en fonction de la concentration en chlore de 25 à 450°C, 500 bar.

Deux paramètres jouent un rôle clé sur le fractionnement isotopique du fer: le degré d'oxydation (2+ ou 3+) et la géométrie des espèces présentes en solution. La géométrie des espèces ferriques Fe^{3+} , FeCl^{2+} et FeCl_2^+ est octaédrique alors que FeCl_4^- est vraisemblablement tétraédrique (Magini et Radnai, 1979; Apted et al., 1985). FeCl_3^0 serait quant à lui soit octaédrique ($\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$) soit bipyramidale trigonal ($\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2$) (Figure 1-12) (Lind, 1967; Bjerrum et Lukes, 1986). Les espèces ferreuses Fe^{2+} , FeCl^+ et FeCl_2^0 sont toutes les trois octaédriques à basse T (Schauble et al., 2001; Hill et al., 2008, 2010).

Cependant de grandes incertitudes sont liées à la difficulté de modéliser les complexes de fer aqueux. En effet, dans les modèles, la géométrie n'est pas bien contrainte, les simulations sont effectuées sur des géométries statiques, ou encore l'effet du solvant, sont des facteurs à améliorer pour avoir une meilleure compréhension de la nature des erreurs dans les calculs. Cette analyse montre que des mesures directes expérimentales du fractionnement isotopique du fer entre fluides de différentes compositions et minéraux, couplés à la connaissance de la spéciation et structure des complexes du fer en solution sont indispensables pour appréhender le fractionnement isotopique du fer en milieu naturel.

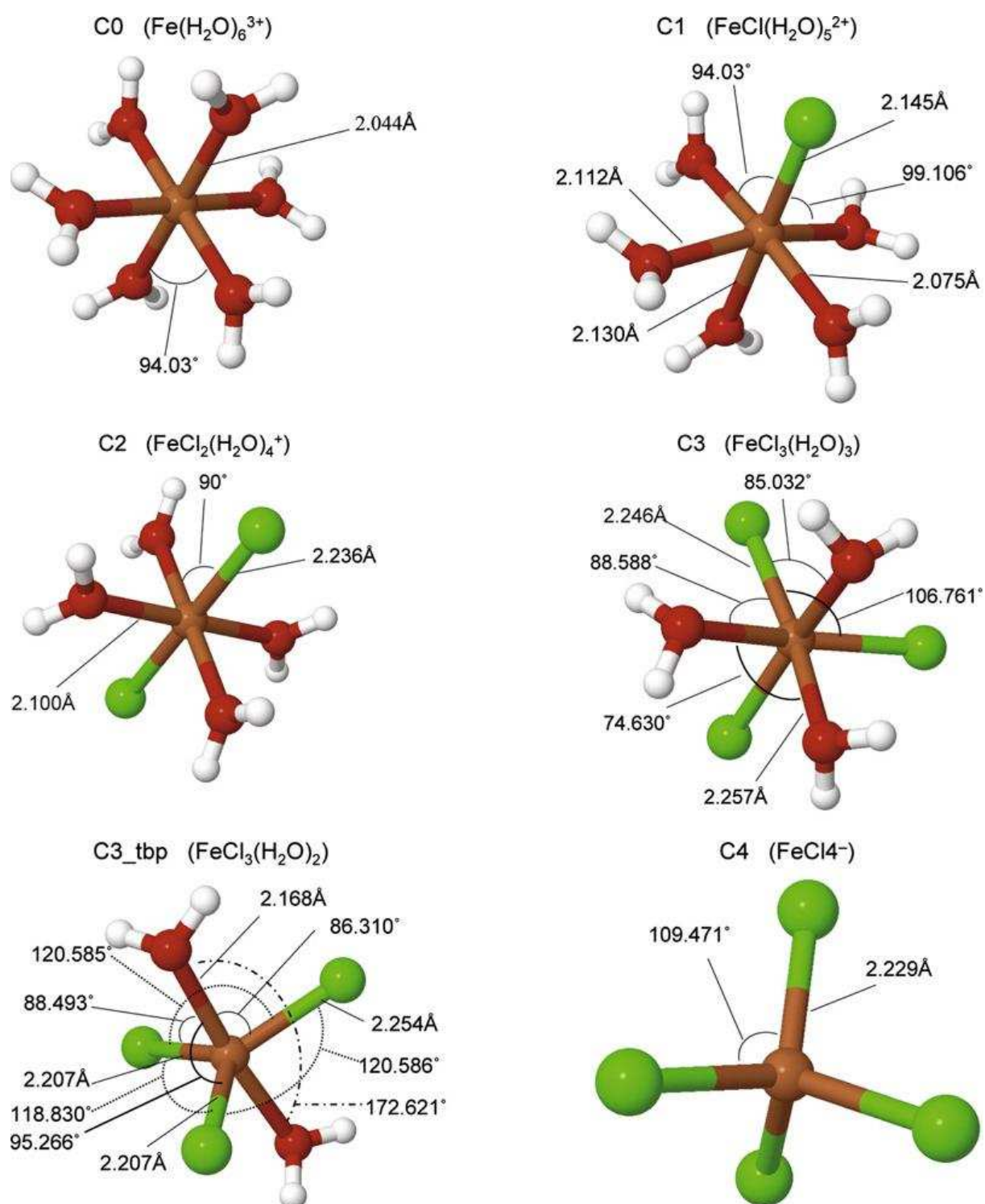


Figure 1-12. Exemple de géométrie des complexes Fe-Cl. En blanc : H, marron : Fe, vert : Cl, rouge : O (tiré de Hill et Schauble, 2008).

1.2 But de cette étude et organisation du manuscrit

Le but de cette étude est de produire les premières données expérimentales sur le fractionnement des isotopes du fer entre ses principaux minéraux, hématite et pyrite, et des fluides aqueux de compositions typiques du milieu hydrothermal.

Dans un premier temps, nous avons étudié le fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et hématite lors de la précipitation ou de la dissolution. Puis nous avons étudié le fractionnement isotopique du fer entre la pyrite et la solution aqueuse lors de la précipitation. Les valeurs de fractionnement entre fluide et solide, obtenues dans cette étude, ont été confrontées aux prédictions théoriques et aux données naturelles.

Le manuscrit présenté ici contient cinq parties. Tout d'abord une introduction (le présent chapitre 1), suivi de 3 chapitres décrivant les approches mises en œuvre dans cette étude, les résultats expérimentaux sous forme de deux articles, et enfin un chapitre de conclusion et les perspectives de ce travail. Les quatre chapitres qui suivent la présente Introduction (chapitre 1) sont résumés ci-dessous.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes. Ce chapitre présente les différentes techniques expérimentales et analytiques (description des autoclaves, description des différentes méthodes d'analyse des concentrations élémentaires et des rapports isotopiques du fer) et les approches thermodynamiques (modélisation de l'équilibre chimique entre minéraux et fluide et la spéciation du fer) utilisées lors de cette étude.

Chapitre 3 : Fractionnement isotopique du fer entre hématite et solution aqueuse. Cette partie du manuscrit est un article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Cet article présente les résultats expérimentaux du fractionnement isotopique du fer entre hématite et solution aqueuse chlorurée lors de la précipitation et la dissolution à haute température (200-450°C). Cette étude présente pour la première fois des facteurs de fractionnement entre solution aqueuse et hématite aux températures hydrothermales et leur confrontation avec le fractionnement théorique calculé à partir des données de la littérature.

Chapitre 4 : Fractionnement isotopique du fer entre pyrite et solution aqueuse. Ce chapitre sous forme d'article en préparation pour *Contributions to Mineralogy and Petrology*, présente nos résultats expérimentaux du fractionnement isotopique du fer entre pyrite et solution aqueuse lors de la précipitation de la pyrite à 450°C/700bar. Ces mesures sont confrontées au calcul théorique du fractionnement et aux données sur la pyrite et les fluides de sources modernes et de gisements porphyre. Notre analyse montre que le mécanisme de précipitation de la pyrite en solution via un précurseur de type mackinawite ($\sim \text{FeS}$) contrôle la signature isotopique de la pyrite à haute température lors de la précipitation rapide de ce minéral.

Chapitre 5 : Conclusions et perspectives. Cette partie résume les principaux résultats obtenus et les perspectives à envisager pour rendre cette étude complète et discute des lacunes qu'il reste à combler.

Annexe 1: en annexe est présenté un article publié dans *Meteoritics and Planetary Science*. «Effect of desert weathering on the iron isotopic composition, mineralogy and chemistry of L6 and H5 ordinary chondrites. » publié en 2010 dans *Meteoritics and Planetary Science* **45**, 195-209, by Saunier G., Poitrasson F., Gregoire M., Moine B. and Abdelmajid A. Ce travail concerne l'application des isotopes du fer à l'étude de l'altération des météorites à la surface de la Terre. Elle illustre la nécessité de travaux expérimentaux pour l'interprétation de résultats obtenus sur des objets naturels. Bien que les objets de cette étude (météorites) ne soient pas en lien direct avec la thématique hydrothermale de notre travail de thèse, sa partie analytique repose largement sur le même protocole que celui employé ici pour le dosage des isotopes du fer.

Chapitre 2

MATERIEL ET METHODES

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

2.1 Précipitation et dissolution de l'hématite

2.1.1 Conditions de pression et de température de l'étude

Dans cette étude, les conditions de température (T) et de pression (P) sont typiques des milieux hydrothermaux. La Figure 2-1 résume les paramètres T - P utilisés dans nos expériences. Les expériences de précipitation et dissolution de l'hématite ont été réalisées à 200 et 300°C à la pression de vapeur saturante (P_{sat}) et en conditions supercritiques à 450°C et 600bar. Les expériences de précipitation de la pyrite ont été réalisées en conditions supercritiques à 450°C et 700bar.

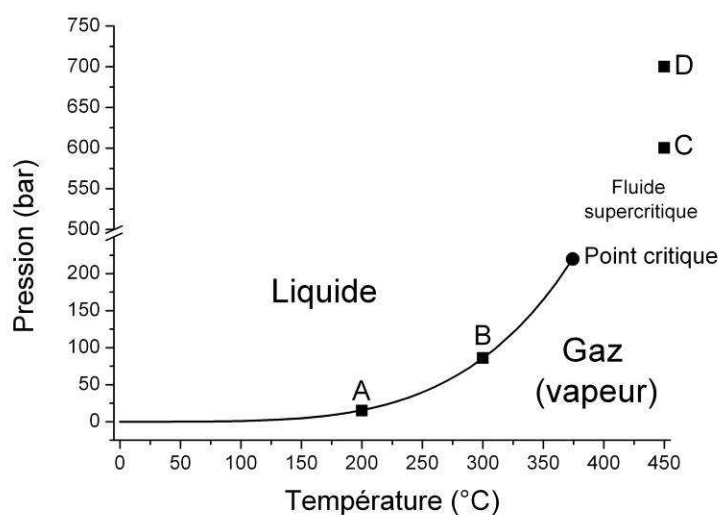


Figure 2-1. Conditions T - P de nos expériences dans un diagramme de phase de l'eau. Les lettres A, B, C et D correspondent aux températures et pressions des différentes expériences réalisées dans ce travail (A : précipitation de l'hématite à 200°C/15±2bar, B : précipitation et dissolution de l'hématite à 300°C/86±3bar, C : dissolution de l'hématite à 450°C/600±50bar, D : précipitation de la pyrite à 450°C/700±50bar).

2.1.2 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé deux types de réacteurs hydrothermaux. Pour les expériences de précipitation à 200 et 300°C et de dissolution à 300°C, nous avons employé des autoclaves en titane (Prolabo d'environ 400cm³ de volume), qui peuvent opérer à des températures jusqu'à 350°C, placés dans un four à bascule à température réglable. La température dans l'autoclave varie de ±3°C au cours de l'expérience ce qui induit une variation de la pression de 2-3 bar. La Figure 2-2 schématise ce type d'autoclave. L'injection de la solution s'effectue en cours d'expérience, grâce à une presse calibrée (volume=12cm³). La pression est contrôlée grâce à un manomètre relié à la presse et permet de

contrôler que la pression correspond à celle de l'autoclave lors de l'injection. Pour réaliser les prélèvements de solution, l'autoclave est retourné (Figure 2-2) et une valve de haute pression (HP) et de haute température (HT) est reliée à l'autoclave avec un système de refroidissement permettant de recueillir la solution goutte à goutte dans un pilulier et de la filtrer (filtre Millipore 0,22 μm).

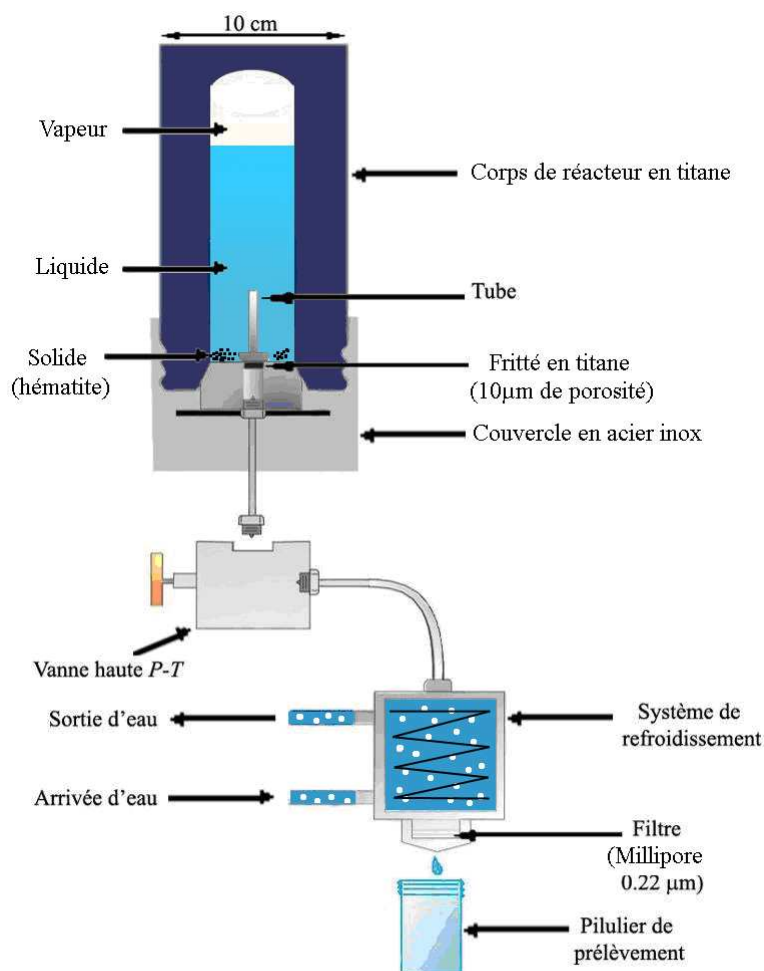


Figure 2-2. Schéma du réacteur utilisé lors des expériences de précipitation à 200°C et 300°C et de dissolution à 300°C ainsi que du système de prélèvement.

Pour la précipitation de l'hématite à 200°C, nous avons utilisé un autre moyen de prélèvement car la pression de vapeur saturante à 200°C (~15 bar) n'est pas suffisante pour écouler la solution via le système de refroidissement. Nous avons donc utilisé une ampoule rigide en Ti connectée à une deuxième vanne (Figure 2-3). Lors de l'ouverture des deux vannes, la différence de pression entre celle dans l'autoclave et la pression atmosphérique dans l'ampoule permet un transfert rapide de la solution dans l'ampoule en évitant ainsi la précipitation éventuelle de solide lors de la sortie du réacteur.

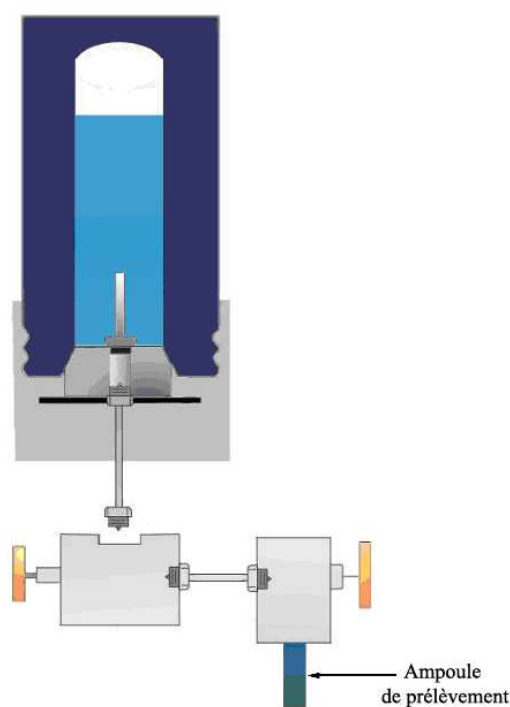


Figure 2-3. Autoclave relié à l'ampoule de prélèvement pour la précipitation à 200°C. Voir la Figure 2-2 pour les détails.

Pour les expériences de dissolution réalisées dans des solutions H_2O - NaCl - HCl à 450°C/600 bar, nous avons utilisé des petits autoclaves (20 à 30 cm^3) en alliage de titane (Ti, Mo, Al, VT-8) (Figure 2-4) placés verticalement dans un four chauffé à la température désirée ($\pm 1^\circ\text{C}$). Le volume des réacteurs est mesuré par 3 remplissages successifs avec de l'eau distillée de densité connue ($v = m/d$, où v = volume de l'autoclave, m = masse d'eau et d = densité de l'eau à 20°C, 1 bar soit 0,998 g/cm^3 , l'incertitude sur le volume est de $\pm 0,01 \text{ cm}^3$). La poudre est placée dans une nacelle suspendue au couvercle du réacteur. A température ambiante le volume de la solution ne touche pas la nacelle, mais par expansion thermique à 450°C la solution monte immergeant ainsi le solide. Pour ce type d'autoclave, la pression est calculée à partir du taux de remplissage et du volume de l'autoclave et en utilisant les densités des solutions H_2O - NaCl à 450°C/600 bar (Anderko et Pitzer, 1993; Bakker, 2003) et en supposant que les faibles concentrations en HCl ($m\text{HCl} \leq 0,1\text{m}$) et en fer dissout ($m\text{Fe} \leq 0,02\text{m}$) n'ont pas d'influence significative sur la densité des solutions riches en NaCl (Pokrovski et al., 2008). L'erreur sur l'estimation de la pression est de ± 50 bar. Les autoclaves sont placés dans un four relié à un régulateur de température Eurotherm. Les gradients de température entre le haut et le bas de l'autoclave sont de 15°C et ont été mesuré préalablement grâce à un thermocouple mobile dans le four. Pour arrêter l'expérience il suffit de plonger le réacteur dans de l'eau froide ce qui permet de séparer le liquide du solide très rapidement et ensuite le refroidir extérieurement par de l'air comprimé. Afin de déterminer la perte de poids d'hématite dû à sa dissolution, la nacelle est pesée avant et après

l'expérience préalablement séchée à 60°C. La solution et le solide recueilli vont servir pour l'analyse des rapports isotopique en fer. Pour plus de détails sur ce type d'autoclave se référer à l'article de Pokrovski et al. (2002a).

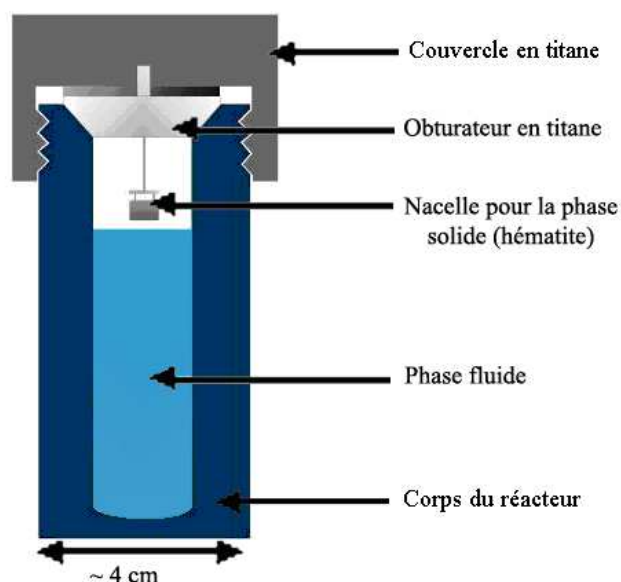


Figure 2-4. Schéma de l'autoclave utilisé pour la dissolution de l'hématite à 450°C/600 bar.

2.1.3 Précipitation à 200°C, P_{sat}

Les solutions expérimentales ont été préparées à partir de réactifs chimiques purs dans de l'eau déionisée (MilliQ), trente minutes avant l'expérience afin d'éviter toute oxydation du fer ferreux. La solution initiale est une solution aqueuse de 0,10m NaCl - 0,01m HCl - 0,03m FeCl₂ (où m représente la molinité, mol/kg de fluide) que l'on place dans l'autoclave à chauffer, puis quelques jours après une solution de H₂O₂ est injectée grâce à une presse, ce qui permet la précipitation de l'hématite. Le peroxyde d'hydrogène n'est pas stable au-dessus de ~ 150°C en solution aqueuse et se décompose rapidement en produisant de l'oxygène. Cela conduit à la précipitation de l'hématite. Nous avons injecté une solution de 0,13m H₂O₂ - 0,01m HCl - 0,10m NaCl dans l'autoclave, la concentration finale de H₂O₂ dans l'autoclave est de 0,009m (Tableau 2-1). Après cette précipitation, des prélèvements réguliers de la solution sont réalisés. La solution prélevée est divisée en quatre parts pour chaque prélèvement. Une première partie (~0,3 ml) sert pour la mesure de pH. Une seconde partie est acidifiée avec 0,05N HCl pour l'analyse du fer par colorimétrie. Une troisième partie est, quand à elle, acidifiée avec 1% HCl pour l'analyse du fer et une autre partie avec 0,5% HNO₃ pour l'analyse du sodium. Enfin la dernière partie est évaporée pour la préparation des échantillons pour l'analyse

isotopique du fer. Après le dernier prélèvement, l'autoclave est plongé dans de l'eau froide et il est aussi refroidit environ 1 heure sous air comprimé. Le solide prélevé à la fin de l'expérience est quand à lui mis à sécher à 60°C puis analysé par Diffraction des Rayons X (DRX), par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et les isotopes du fer.

2.1.4 Précipitation à 300°C, P_{sat}

La solution initiale dégazée est une solution de 0,10m NaCl – 0,01m HCl – 0,03m FeCl₂ dans laquelle une solution de 0,076m NaClO₄ – 0,011m HCl est injectée après quelques jours de réaction à 300°C (Tableau 2-1). La concentration de NaClO₄ dans l'autoclave est de 0,003m. Le perchlorate, tout comme le peroxyde d'hydrogène, n'est pas stable au-dessus de ~ 150°C en solution aqueuse et sa décomposition rapidement produit de l'oxygène conduisant à la précipitation de l'hématite. Comme dans l'expérience précédente des prélèvements réguliers sont réalisés, et à la fin de l'expérience la solution et le solide sont récupérés après le refroidissement de l'autoclave.

Tableau 2-1. Compositions initiales des solutions expérimentales ainsi que celles des solutions d'injection et du pH calculé.

Expériences	HmC	HmB
T (°C)	200	300
P (bar)	P_{sat} (15±2)	P_{sat} (86±3)
Type d'expérience	Précipitation	Précipitation
Durée de l'expérience (jours)	36	37
Composition initiale du système	0,1m NaCl 0,01m HCl 0,03m FeCl ₂	0,1m NaCl 0,01m HCl 0,03m FeCl ₂
Injection	0,13m H ₂ O ₂ -0,1m HCl-0,01m NaCl	0,076m NaClO ₄ -0,01m HCl
pH calculé dans le liquide à 200 ou 300°C (±0,1)	1,6	1,6

2.1.5 Dissolution de l'hématite à 300°C, P_{sat}

La solution initiale est une solution de 0,05m NaCl – 0,06m HCl – 0,003m Al dans laquelle de l'hématite naturelle (Milhas, Pyrénées, France ; Thiébaud et Weppe, 1961), préalablement décantée afin d'éliminer les fines particules, est ajoutée en excès. Un morceau d'aluminium métallique a été ajouté afin de produire de l'hydrogène par réaction de Al avec l'eau formant du diaspore, permettant des conditions plus réductrice que celles des précipitations, dans le système Fe₂O₃-NaCl/HCl et donc avoir des concentrations élevées de Fe^{II} aqueux nécessaires pour les analyses chimiques et isotopiques exactes et reproductibles. Voir le Tableau 2-2 pour un résumé des compositions des solutions.

2.1.6 Dissolution de l'hématite à 450°C/600 bar

Pour les expériences de dissolution à 450°C/600 bar, nous avons utilisés les petits autoclaves (20 à 30 cm³) qui opèrent à des températures >350°C et à des hautes pressions sans prélèvement de solution. La solution initiale est une solution de NaCl-HCl-Al placée avec de l'hématite précédemment utilisée (Tableau 2-2). Comme précédemment, Al permet des conditions réductrices. Une expérience riche en NaCl (2m) a été réalisée afin de voir l'influence de NaCl sur le fractionnement isotopique.

Tableau 2-2. Compositions initiales des solutions expérimentales pour les expériences de précipitation HmD, HmE et HmF à 300 et 450°C.

Expérience	HmD	HmE	HmF
T (°C)	300	450	450
P (bar)	P_{sat} (86±3)	600± 50	600± 50
Type d'expérience	Dissolution	Dissolution	Dissolution
Durée de l'expérience (jours)	71	22	15
Composition initiale du système	0,05m NaCl	0,05m NaCl	2m NaCl
	0,06m HCl	0,06m HCl	0,11m HCl
	0,003m Al	0,003m Al	0,003m Al
	0,05m Fe ₂ O ₃	0,03m Fe ₂ O ₃	0,04m Fe ₂ O ₃
pH calculé dans le liquide à 300 ou 450°C (±0,1)	1,9	3,1	3,6

2.2 Modélisation de la spéciation aqueuse et de l'équilibre chimique minéral-solution

Les calculs de solubilité ainsi que la distribution des espèces aqueuses ont été réalisés grâce au code de calcul d'équilibre chimique Hch (Shvarov, 2008) basé sur la minimisation de l'énergie libre du système. Le programme de calcul d'équilibre chimique nommé GIBBS est associé à une base de données (UNITHERM) qui fournit les valeurs thermodynamiques pour les espèces aqueuses, solides et gazeuses.

Les propriétés thermodynamiques des principaux constituants du fluide H₂O, H⁺, OH⁻, Na⁺, NaCl⁰, O₂⁰ et Cl⁻ proviennent de la base de données SUPCRT 2007 basée sur l'équation d'état HKF révisé (Johnson et al., 1992), pour HCl⁰ et H₂S⁰/HS⁻ nous avons utilisé les valeurs de Tagirov et al. (1997) et Akinfiyev et al. (2008), respectivement. Les propriétés thermodynamiques de l'hématite sont quand elles adaptées de Robie et Hemingway (1995). La présence d'une phase vapeur enrichie en O₂(gaz) dans les expériences à 200 et 300°C a également été prise en compte dans les calculs, mais ceux-ci ont montré que cette phase n'avait pas d'effet sur la solubilité de l'hématite.

Les coefficients d'activités des espèces aqueuses chargées sont définis comme:

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (2-1)$$

où m_i est la concentration de l'ion i (mol/kg H_2O), γ_i est le coefficient d'activité de l'ion i . Pour les espèces chargées les coefficients d'activités sont calculés en utilisant l'équation de Debye-Hückel:

$$\log_{10} \gamma_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a_i \sqrt{I}} + b \cdot I \quad (2-2)$$

où A et B sont les paramètres électrostatiques de Debye-Hückel tiré de Helgeson et Kirkham (1974); I est la force ionique ($I = 0,5 \cdot \sum z_i^2 \cdot m_i$); z_i et a_i représente la charge ionique et la taille de l'ion respectivement; b est un paramètre étendu pour les solutions riches en NaCl (Oelkers et Helgeson, 1990). Pour les espèces neutres le coefficient d'activité est égal à un. Les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses Fe^{2+} et Fe^{3+} et de leur complexes hydroxylés sont tirés de Shock et al. (1997), alors que pour les espèces chlorurées $FeCl^+$ et $FeCl_2^0$ sont tirées de Sverjensky et al. (1997) selon l'équation HKF basée sur la compilation de plusieurs données de solubilité et spectroscopie UV-visible. Cependant, de nouvelles valeurs pour ces complexes ont récemment été publiées (Testemale et al., 2009) et sont en désaccord avec ces valeurs « classiques ». En effet, Testemale et al. (2009) suggère que l'espèce $FeCl_4^{2-}$ domine par rapport aux espèces $FeCl^+$ et $FeCl_2$ sur une large gamme de température et de concentration en chlore (de 250°C, $\geq 0,5m$ Cl à 450°C, $> 0,01m$ Cl). Mais les expériences réalisées dans notre étude contiennent peu de chlore ($\sim 0,15m$ Cl), donc cette espèce représente un faible pourcentage du fer total ($< 1\%$) ce qui n'affecte pas la distribution des autres espèces du fer. Pour les espèces chlorurées ferriques (Fe^{3+}), les constantes de stabilités sont tirées de Liu et al. (2006) pour $FeCl_2^+$, $FeCl_3^0$ et $FeCl_4^-$ de 25 à 90°C et 1 bar par UV-Visible et spectroscopie d'Absorption de Rayons X (XAS), et des données potentiométriques de Tagirov et al. (2000) pour $FeCl^{2+}$ à 90°C. Ces deux ensembles de données sont en bon accord avec les anciennes études réalisées aux conditions ambiantes (voir Liu et al., 2006 pour les références). Les calculs utilisant les équations de Liu et al. (2006) indiquent que $FeCl_3^0$ est de loin la principale espèce de fer ferrique à $T > 200^\circ C$ et $m_{Cl} \geq 0,05m$. Cependant, en l'absence de toute donnée expérimentale au dessus de 100°C, les extrapolations aux conditions T - P de nos expériences peuvent être affectées par de larges incertitudes. En effet, nos expériences à $T > 300^\circ C$ montrent que c'est le fer ferreux qui domine en solution, ce qui est en complet désaccord avec la spéciation prédite à l'aide de ces extrapolations qui au contraire montre que $FeCl_3^0$ domine en solution ($> 80\%$). Ainsi, la stabilité du $FeCl_{3(aq)}$ est largement surestimée par ces extrapolations. Par conséquent, nous avons ajusté sa constante de stabilité pour faire correspondre la fraction mesurée de Fe^{III} dans nos expériences à 300°C et 450°C.

Les expériences de précipitation de la pyrite sont décrites dans la partie suivante.

2.3 Précipitation de la pyrite à 450°C, 700 bar

2.2.1 Dispositif expérimental

Pour ce type de précipitation, nous avons utilisé des autoclaves flexibles (Coretest®), permettant d'opérer jusqu'à 500°C et 1500bar, qui permettent le prélèvement du fluide en fonction du temps à une T - P donnée (Figure 2-5). L'avantage de ce type d'autoclave est d'avoir un contrôle sur la pression exercée et de réaliser des prélèvements réguliers de la solution mais cependant limité au volume de l'ampoule.

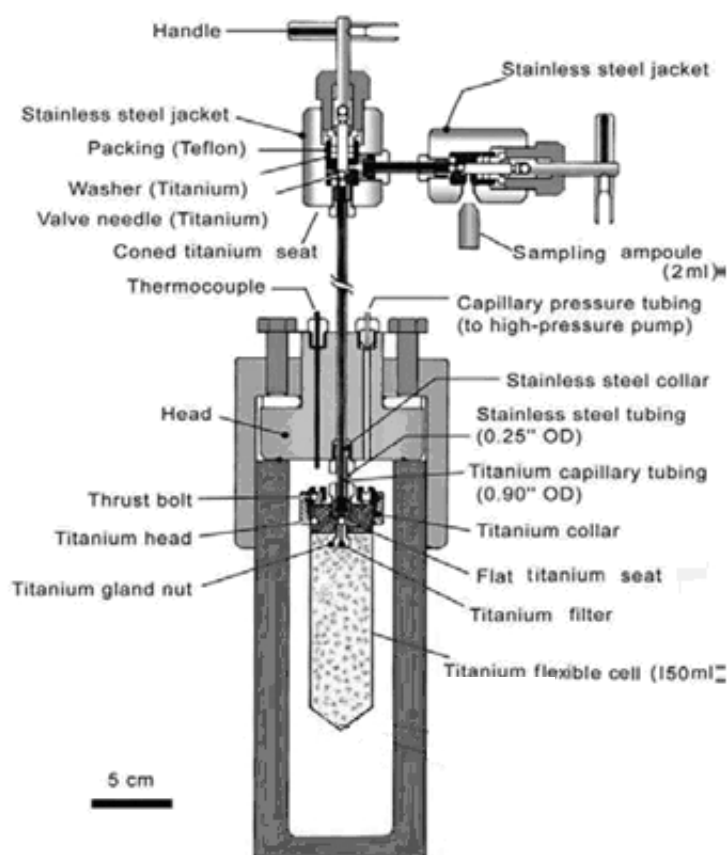


Figure 2-5. Schéma de l'autoclave à cellule flexible (Coretest®) utilisée pour la précipitation de la pyrite à 450°C et 700bar.

La solution initiale ainsi que le soufre natif sont placés dans l'autoclave flexible en titane (~ 100-150cm³) équipée d'un fritté en titane (2 µm) au sommet, et l'ensemble est placé dans un réacteur (800 cm³) rempli d'eau qui permet d'exercer une pression sur l'autoclave flexible. L'ensemble est ensuite placé dans un four basculant dont la température est maintenue à $\pm 1^\circ\text{C}$ grâce à un régulateur et un thermocouple chromel-alumel placé au milieu du four près de la résistance chauffante. Les gradients de température le long de l'autoclave (~20cm) ne dépassent pas 2°C. Une pompe à eau permet de maintenir la pression désirée, et une vanne de fuite haute pression permet d'évacuer l'eau si besoin. Pour une description détaillée de l'ensemble, voir l'article de Pokrovski et al. (2008). Quelques

jours après le lancement de l'expérience, une solution de FeCl_2 ou FeSO_4 est injectée pour précipiter la pyrite. Lors d'un prélèvement, une ampoule en titane est fixée à la vanne *HP-HT* et ~2g de solution est prélevée au total. Le transfert de fluide dans l'ampoule est très rapide (<1s) évitant ainsi la précipitation de métaux ou le dégazage de volatils comme le soufre durant le prélèvement à hautes températures de solution riches en soufre (Pokrovski et al., 2008). L'analyse des concentrations en Na des solutions tout au long de l'expérience ne montre pas de modification de sa concentration ce qui montre bien que pendant le transfert la solution ne subit aucune modification.

2.2.2 Traitements et analyses des solutions

Quatre sous-prélèvements d'environ 1,5g sont prélevés dans une ampoule en titane à chaque prélèvement. L'instabilité des solutions riches en soufre aux conditions ambiantes nécessitent différents traitements chimiques et de procédures analytiques complémentaires. Les concentrations en Fe, Zn, Cu, Au, Pt et Si ont été analysées par Spectrométrie de Masse à Source Plasma (ICP-MS). Le fer et le sodium ont été analysés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). L'analyse du fer par SAA et ICP-MS pour un échantillon donne les mêmes concentrations dans la limite de $\pm 5\%$. Les concentrations en sulfate et chlore ont été déterminées par chromatographie liquide (HPLC). Le soufre total réduit (sulfure, sulfite, polysulfures et thiosulfates) a été quantifié par titrage iodométrique. Le sulfure d'hydrogène (S^{II} , $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$), a été séparé des autres espèces soufrées par précipitation avec l'acétate de cadmium sous forme CdS insoluble suivi d'un titrage iodométrique selon la procédure de Charlot (1966).

A chaque prélèvement, un ou deux échantillons sont destinés à l'analyse du (1) soufre total réduit ou (2) du sulfure d'hydrogène. Environ 1g de 1M d'iode (I_2) ou 2M d'acétate de cadmium sont placés dans l'ampoule avant tout prélèvement. La concentration en soufre total réduit correspond à la quantité d'iode qui n'a pas réagit et qui a été titré par une solution standard de thiosulfate de sodium. Pour le sulfure d'hydrogène, le précipité de CdS est séparé du surnageant par centrifugation et dissous dans $1\text{M } \text{I}_2 + 2\text{M } \text{HCl}$. Lors de la dissolution de CdS en milieu acide celui-ci libère les sulfures d'hydrogène qui réagissent stoichiométriquement avec I_2 pour former le soufre élémentaire (Charlot, 1966; Pokrovski et al., 2002b).

Pour un autre prélèvement (3), environ 1g d'une solution d'ammoniaque à 28% poids est placé dans l'ampoule avant le prélèvement. Ceci permet la formation de polysulfures solubles. Une première partie de cette solution (3a) sert à l'analyse des métaux par ICP-MS. Cette solution est placée dans un savellex et évaporée à 40-45°C sur une plaque chauffante jusqu'à un résidu humide. Puis 2 à 4g d'eau régale (30% HCl et 70% HNO_3 , avec un rapport 1:2) sont ajoutés et l'ensemble est fermé et chauffé à 80-90°C durant ~3-5h, puis subit une évaporation à 60-70°C jusqu'à ce qu'il reste environ 0,3-0,5g de solution. Enfin 20 à 30g de 1,5% HNO_3 -0,5% HCl sont rajoutés pour permettre l'analyse des métaux

de la solution. Ce traitement oxyde toutes les formes de sulfures en sulfates, et dissout complètement tous les sulfures métalliques et de Au et Pt ce qui permet d'avoir une solution stable dans le temps.

Une deuxième partie de la solution prélevée (3b) est transférée dans un pilulier où 2mL de peroxyde d'hydrogène (30% poids H_2O_2) sont ajoutés. Dans ce cas tous les sulfures sont oxydés en sulfate. La solution est ensuite diluée dans H_2O pour l'analyse des sulfates et du chlore par HPLC et diluée avec 1,5% HNO_3 -0,5% HCl pour l'analyse de Fe et Na par SAA. Les concentrations obtenues pour Na avec le traitement à H_2O_2 (3a) et à l'eau régale (3b) par SAA sont identiques, cependant pour le fer les concentrations obtenues par les deux types de traitements montrent que celles obtenues par H_2O_2 sont très inférieures à celle obtenues par l'eau régale et ne sont donc pas considérées lors de la moyenne des concentrations. Ceci est sûrement dû à la précipitation de phases très peu solubles ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) dans un milieu ammoniacal à pH basique.

Enfin la dernière partie (4) est réservée pour l'analyse des isotopes du fer. Environ 0,2g de HCl bi-distillé à 20% est versé dans l'ampoule avant le prélèvement. La solution piégée dans l'ampoule est versée dans un savilleux et mise à évaporer sur la plaque chauffante. La suite du protocole est décrite plus bas lors de la préparation des échantillons pour la chromatographie échangeuse d'ions (section 2.4). Le Tableau 2-3 résume tous les traitements utilisés pour chaque prélèvement. Les solides précipités récupérés pour chaque expérience après le refroidissement de l'autoclave, sont examinés par MEB et par DRX. Deux types de précipités ont été observés, sous forme de billes et sous formes de poudre. Ils correspondent à une pyrite bien cristallisée ne contenant pas d'autres phases de fer.

Tableau 2-3. Résumé du protocole pour les traitements des solutions riches en soufre.

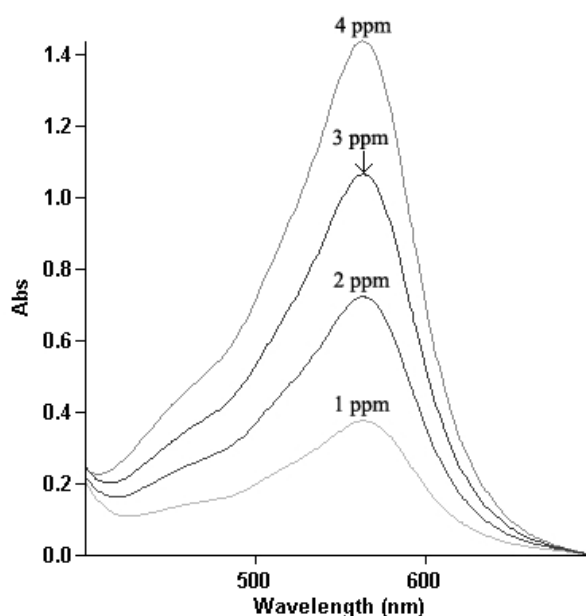
Echantillon	Solution mise dans l'ampoule	Traitement	Eléments analysés	Méthode analytique
(1)	1g de 1M I_2	Dilution	Soufre réduit, $S_{\text{red}} = \text{sulfure} + \text{polysulfure} + \text{thiosulfate} + \text{sulfite}$	Titration iodométrique
(2)	1g de 2M acétate de Cd	Centrifugation ; dissolution dans 2M HCl -1M I_2	$\text{S}^{\text{II}} = \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$	Titration iodométrique
(3a)	1g de 28% NH_3	Evaporation ; dissolution dans eau réelle ; évaporation ; acidification-dilution	Fe, Zn, Cu, Au, Pt, Si,	ICP-MS
(3b)	1g de 28% NH_3	Oxydation par 30% H_2O_2 ; acidification-dilution	Fe, Na SO_4^{2-} , Cl^-	SAA HPLC
(4)	0,2g de 20% HCl	Evaporation ; eau régale ; évaporation ; 6M HCl ; évaporation ; 6M HCl	Isotopes Fe	MC-ICP-MS

2.4 Méthodes analytiques

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées lors de cette étude pour analyser les concentrations de plusieurs éléments présents dans les solutions expérimentales. Pour cela nous avons utilisé: la colorimétrie, la Spectrométrie d’Absorption Atomique (SAA), la spectrométrie de masse (ICP-MS), la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Les solides recueillis à la fin de chaque expérience ont été analysés par DRX et observés par MEB. L’utilisation du MEB nous a permis d’identifier les différentes formes minérales et l’analyse au DRX nous a montré que l’hématite et la pyrite sont les seules phases présentes. Ces deux dernières techniques ainsi que la description de la chromatographie liquide ne seront pas détaillées ici du fait de leur utilisation moindre.

2.3.1 Colorimétrie

La colorimétrie permet de mesurer l’absorption d’une solution dans une longueur d’onde particulière qui est de 563 nm pour le complexe ferreux de ferrozine. Plus la solution est colorée, plus la lumière a du mal à la traverser, et donc plus l’absorbance de la solution augmente, selon la loi de Beer-Lambert. Pour étalonner le spectrophotomètre (Cary 50 Scan), est réalisée une série de standards (de 1 ; 2 ; 3 et 4 ppm de Fe^{III}) par dilution d’une solution mère de 1000 mg/l de Fe^{III} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 0,5 mol/l Merck Certipur). L’absorbance mesurée pour chaque concentration des standards (Figure 2-6) est proportionnelle à la concentration (Figure 2-7).



→ X: 562.6247, Y: 1.066254

Figure 2-6. Courbes d’absorbance en fonction de la longueur d’onde pour les solutions standards de 1, 2, 3 et 4 ppm (X=longueur d’onde en nm, Y= absorbance).

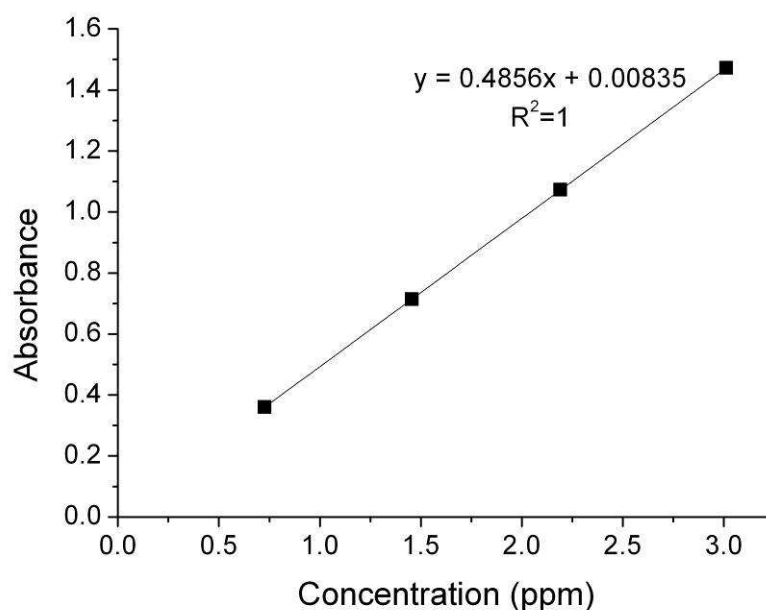


Figure 2-7. Courbe de calibration de la concentration en fer en colorimétrie par spectrophotométrie.

Cette technique de colorimétrie consiste à extraire le métal par une solution de ferrozine. La méthode utilisée ici (Viollier et al., 2000) est la méthode de Stookey (1970) modifiée. La ferrozine forme un complexe stable coloré magenta avec Fe^{2+} dont la teneur est quantifiable par spectrophotométrie. Dans 3ml de solution, avec une concentration comprise dans la gamme de standard en fer dans HCl 0,05M, on ajoute 300 μl de ferrozine (à 10^{-2} M dans une solution d'acétate d'ammonium, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ à 0,1M) et 50 μl de solution tampon (solution d'acétate d'ammonium à 10 mol/l ajustée à un pH de 9,5 avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 28-30% NH_4OH). L'ajout de la solution tampon assure la formation de complexe Fe^{II} -ferrozine qui a lieu entre pH=4 et 9. L'absorbance (A_1) qui correspond au Fe^{II} est mesurée. Puis 2,4ml de cette solution sont prélevés dans laquelle on ajoute 450 μl d'agent réducteur (solution d'hydroxylamine hydrochlorure à 1,4M dans une solution d'HCl à 2M). Un temps de réaction de 10 minutes est nécessaire pour permettre la réduction complète du Fe^{III} . Ensuite 150 μl de solution tampon sont ajoutés et l'absorbance (A_2) qui correspond à la détermination du fer total est mesurée. La concentration en Fe^{3+} est obtenue par la différence entre la teneur en fer totale et la teneur en Fe^{2+} ($A_2[\text{Fe}_T] - A_1[\text{Fe}^{\text{II}}]$). La limite de détection pour cette méthode est de 0,05 ppm, et une reproductibilité de l'ordre de 5% pour les concentrations en fer total entre 1 et 4ppm.

2.3.2 Spectrométrie d'Absorption et d'émission Atomique (SAA)

Cette technique a été utilisée pour mesurer la concentration totale en fer et en sodium des solutions. L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin Elmer. L'absorption atomique (utilisée pour l'analyse de Fe) repose sur l'absorption par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu

d'une lampe à cathode creuse ou à décharge à une longueur d'onde fixe, correspondant à celle de la transition électronique de l'état excité à l'état fondamental de l'élément donné. L'émission (utilisée pour l'analyse de Na) repose sur l'émission par des atomes initialement portés à un état excité d'un rayonnement caractéristique lors du retour à l'état fondamental. Les spectres d'émission et d'absorption étant connus pour chaque atome, cette méthode est une analyse quantitative. Les conditions de dosage pour le fer sont les suivantes: combustible = acétylène/air, longueur d'onde = 248,33 nm, temps d'intégration = 15 secondes, intensité de la lampe = 30 mA. Pour le Na en émission, la longueur d'onde est de 589 nm. Les intensités mesurées sont comparées aux intensités mesurées pour les standards qui ont une composition en fer et sodium connues. On réalise une courbe d'étalonnage (Figure 2-8) dans une gamme de 0,5 à 10 ppm dont les solutions sont préparées à partir d'une solution à 1000 ppm de fer (Fe^{III} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans HNO_3 0,5 mol/l Merck Certipur) diluées en milieu 1% HCl et 1000 ppm de Na dilué en milieu 0,5% HNO_3 . Pour les faibles concentrations (quelques ppm en général), l'absorbance est linéairement proportionnelle à la concentration selon la loi de Beer-Lambert. Cependant, pour les concentrations en Na élevées, on s'écarte de la linéarité lorsque la concentration augmente. Il faut donc dans ce cas utiliser une équation de second degré. C'est pour cela qu'il est préférable de travailler à de faibles concentrations pour se trouver dans le domaine quasi-linéaire (entre 0,5 et 2 ppm). Les solutions expérimentales ont donc été diluées à ~2 ppm pour le fer et le sodium. La reproductibilité des mesures de concentration est environ $\pm 5\%$, la limite de détection est de 0,02 ppm pour le fer et de 0,01 ppm pour le sodium.

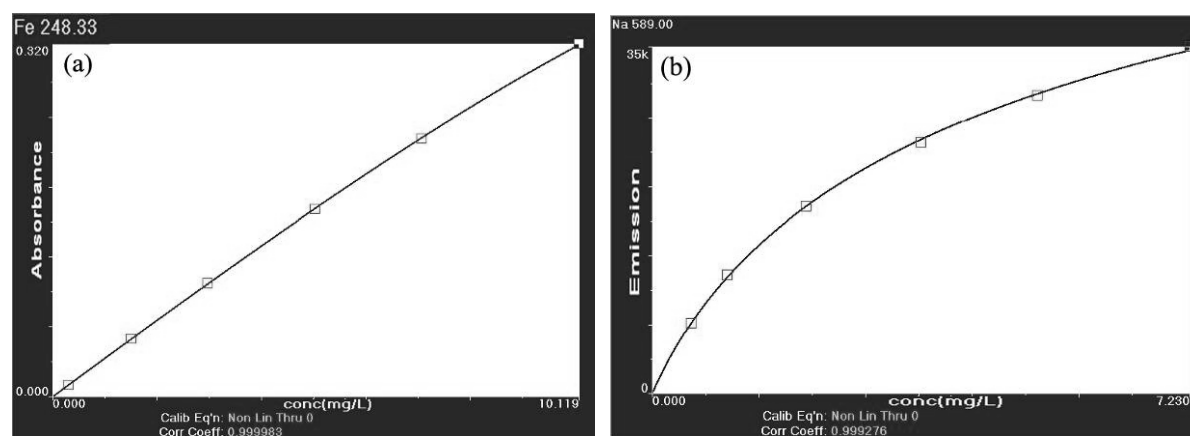


Figure 2-8. (a) Courbe de calibration obtenue en absorption atomique à la flamme pour le fer, (b) courbe de calibration obtenue pour le sodium en émission.

2.3.3 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)

Cette technique repose sur la séparation des ions selon le rapport de leur masse sur charge (m/z). Cette technique permet d'analyser plusieurs éléments présents dans une solution en même temps avec une grande sensibilité et une limite de détection de l'ordre du ppt. Le plasma est créé à partir d'un gaz, ici l'argon, dans la torche à plasma où les atomes de la matière à analyser sont

transformés en ions par la flamme extrêmement chaude. Le plasma est stable et atteint 5000-10000°C par la collision entre des atomes d'argon ionisés et des atomes neutres. Par la suite, le spectromètre de masse permet l'extraction des ions du plasma à travers deux cônes. La séparation des ions se fait dans le vide selon leur rapport masse sur charge par un champ magnétique quadripolaire et le détecteur reçoit le signal de l'ion qui est proportionnel à sa concentration. Grâce à une gamme d'étalons, la concentration des éléments dans l'échantillon est déterminée. Les principales limites de cette technique d'analyse sont: les effets de matrice, une stabilité du signal qui varie au cours du temps et les interférences sur les éléments causées par l'argon et la matrice de l'échantillon. Dans cette étude, l'ICP-MS a été utilisé pour l'analyse de plusieurs éléments (Fe, Na, Zn, Cu, Au, Pt, Si) dans les solutions expérimentales de précipitation de la pyrite après un traitement à l'eau régale (voir la section 2.2.2). Les concentrations sont de l'ordre du ppm avec une reproductibilité d'environ 10%. Tous les échantillons ont été analysés en milieu nitrique (HNO_3 2%), et environ 5 ppb d'Indium (In) et 5 ppb de Rhénium (Re) ont été rajoutés aux solutions comme standards interne.

2.5 Mesure des rapports isotopiques : préparation des échantillons et principe du MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

Les solutions expérimentales ainsi que les poudres d'hématite et de pyrite vont subir une série d'attaques acides sur plaque à 120°C dont voici le protocole:

Echantillon liquide (~2g):

- a- Savillex: évaporation sur plaque à 120°C
- b- Ajout de 2 mL HCl (6M) fermé à 120°C (1 jour)
- c- Evaporation sur plaque à 120°C
- d- Ajout de 2 mL HCl 6M (quantité à ajuster selon la concentration en fer)
- e- Prêt pour la chromatographie échangeuse d'ion

Echantillon sous forme de poudre (~6 mg)

- a- Savillex: attaque acide avec 1 mL HCl (6N) sur plaque à 120°C
- b- Evaporation sur plaque à 120°C
- c- Ajout de 2 mL HCl 6M fermé à 120°C (1 jour)
- d- Evaporation sur plaque à 120°C
- e- Ajout de 2 mL HCl 6M (selon la concentration en fer)
- f- Prêt pour la chromatographie échangeuse d'ion

Pour la chimie des solutions riches en soufre et pour la pyrite précipitée, le protocole est quasiment le même sauf que la première étape débute par une attaque à l'eau régale et qu'il faut réaliser deux chromatographies.

Echantillons des solutions sulfurées (~2 g)

- a- Savillex: évaporation sur plaque à 120°C
- b- Ajout de 2 mL HCl (6M) + 1 mL HNO₃ bidistillé (eau régale) fermé à 120°C (1 jour)
- c- Evaporation sur plaque à 120°C
- d- Ajout de 5 à 3 mL HCl 6M fermé à 120°C (1 jour)
- e- Evaporation sur plaque à 120°C
- f- Ajout de 7 mL HCl 6M (selon la concentration en fer)
- g- Prêt pour la première chromatographie échangeuse d'ion
- h- Evaporation à 120°C
- i- Ajout de 0,5 mL HCl 6M
- j- Prêt pour la deuxième chromatographie échangeuse d'ion

Ensuite les échantillons subissent une chromatographie qui permet de séparer le fer des autres éléments grâce à une résine anionique BioRad AG1-X4 (200-400 mesh) en milieu acide (Strelow, 1980). Les colonnes sont fabriquées grâce à un Teflon thermorétractable (diamètre interne de 4 mm et longueur de 11 cm), puis sont remplies de ~0,5 mL de résine. La résine est stockée dans une solution de HCl 1M. Dans les colonnes, avant la chromatographie, la résine est lavée par 5 mL HCl 0,05M, 5 mL HCl 6M, 5 mL HCl 0,05M et enfin pour conditionner la résine, 1 mL HCl 6M est ajouté. Par la suite, 0,5 mL de solution sont chargés puis 3 mL HCl 6M sont nécessaire pour élué les éléments non désirés et enfin le fer est élué avec 2 mL d'HCl 0,05M.

Après la chromatographie la solution récupérée est évaporée à 120°C, et selon la concentration en fer, 5 à 3 mL de HCl 0,05M permettent la dilution et la dissolution du résidu de fer. Pour les échantillons riches en soufre une deuxième chromatographie est nécessaire pour améliorer la purification. Les blancs de chimie, ou les blancs de chromatographie subissent le même protocole, mais après la chromatographie seulement 1 mL de HCl 0,05M est ajouté avant la mesure de concentration. Il est nécessaire d'avoir des échantillons purifié afin d'éliminer les interférences sur le fer et éviter les effets de matrice.

Les mesures isotopiques ont été réalisées grâce au MC-ICP-MS (Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) Neptune ThermoFinnigan après cette étape de purification. Le Neptune est un ICP-MS multicollecteur à double focalisation qui permet de faire des mesures en haute résolution de masse en mode multicollection (Schwieters et al., 2001, 2000). Les interférences proviennent d'éléments voisins ($^{54}\text{Cr}^+$ sur ^{54}Fe et $^{58}\text{Ni}^+$ sur ^{58}Fe), et de l'argon dû au plasma ($^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ sur $^{54}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur $^{56}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ sur $^{57}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ sur $^{58}\text{Fe}^+$). Le Neptune dispose de sept cages de Faraday motorisées (voir Tableau 2-4) avec une cage central fixe.

Tableau 2-4. Configuration des cages utilisées pour les mesures en haute résolution, les abondances naturelles relatives des isotopes pour chaque élément sont données entre parenthèses.

Masse	53	54	56	57	58	60	61
Eléments mesurés		Fe (5.8%)	Fe (91.72%)	Fe (2.2%)	Fe (0.28%)		
Elément corrigeant du biais de masse					Ni (68.08%)	Ni (26.22%)	Ni (1.14%)
Interférences	Cr (9.50%)	Cr (2.37%)					
Configuration des cages de Faraday	L4	L2	L1	H1 ou C	H2	H3	H4

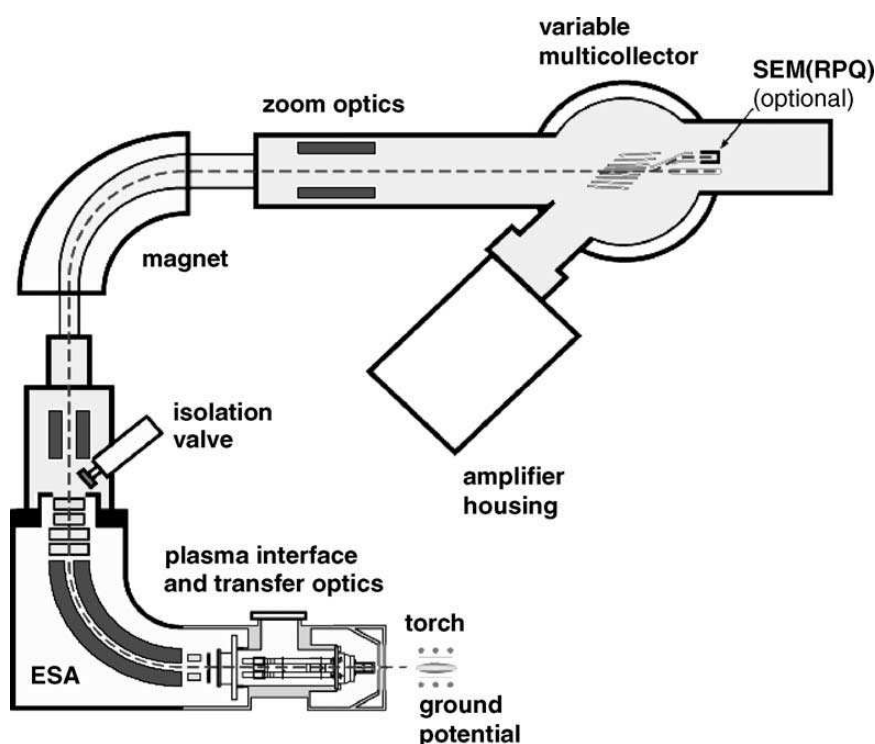


Figure 2-9. Représentation schématique du MC-ICP-MS Neptune (tiré de Weyer et Schwieters, 2003).

Le Neptune dispose de trois résolutions de masses possibles grâce aux trois fentes d'entrées situées avant l'analyseur électrostatique filtre en énergie (ESA) (voir Figure 2-9) d'une largeur de 250, 30 et 16 μm qui correspondent à la basse, moyenne et haute résolution de masse. Le choix de la résolution peut se faire à n'importe quel moment sans éteindre le plasma. L'échantillon est introduit grâce à un nébuliseur PFA Cetac d'un flux de ~ 50 à $80 \mu\text{l/min}$ relié à un système d'introduction (SIS ThermoFinnigan) qui est une chambre de nébulisation cyclonique en quartz où va se créer des microgouttelettes. Ce système permet d'avoir un signal stable et un rinçage rapide (3 min). En utilisant ce système, nous obtenons un signal entre 8 et 20V sur le ^{56}Fe et $\sim 0.3 \text{ V}$ en moyenne résolution sur le ^{57}Fe pour une solution standard de fer à 1 ppm (Tableau 2-5). Afin de régler la stabilité de la machine

ainsi que l'intensité du signal, une solution standard de fer à 1 ppm est analysée en continu afin d'optimiser le signal.

Tableau 2-5. Caractéristiques du système d'introduction utilisé pour les mesures du fer.

	Système d'introduction
	SIS
Sensibilité avec les cônes-X	8-20V sur le ^{56}Fe , $\sim 0.3\text{V}$ sur le ^{57}Fe en moyenne résolution pour 1ppm, $\sim 10\text{V}$ sur le ^{56}Fe , $\sim 0.2\text{V}$ sur le ^{57}Fe en haute résolution pour 1ppm
Temps de rinçage	2 min
Interférences	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ sur le $^{54}\text{Fe}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ sur le $^{56}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ sur le $^{57}\text{Fe}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ sur le $^{58}\text{Fe}^+$

La sensibilité augmente d'un facteur 2 lorsque l'on passe de la haute à la moyenne résolution, et augmente d'un facteur 6-7 de la moyenne à la basse résolution. Seulement 6µg de fer sont nécessaires par analyse qui dure en moyenne 5 minutes. Les différentes interférences sont éliminées grâce à la haute résolution, et il faut s'assurer d'avoir un plateau suffisamment grand afin d'avoir la plus grande justesse et précision sur les mesures isotopiques. La résolution de masse correspond au pouvoir de résolution du spectromètre. Il est exprimé comme suit:

$$R_{\text{power}(5.95\%)} = \frac{m}{\Delta m * } = \frac{m}{m(5\%) - m(95\%)} \quad (2-3)$$

avec $m(5\%)$ la masse à 5% de la hauteur du pic, $m(95\%)$ la masse à 95% de la hauteur du pic et m est la masse du pic. Afin de résoudre ces problèmes d'interférences, une résolution de masse d'au moins 6500 est nécessaire en moyenne résolution. Lorsque qu'un scan de tous les isotopes du fer est réalisé, les interférences polyatomiques sont visibles dont les principales apparaissent sur la Figure 2-10. Si l'on travaille en haute résolution, la résolution de masse sera meilleure (10000-12000) mais la sensibilité sera diminuée d'un facteur deux.

Il faut donc travailler sur le premier plateau (à gauche), où les interférences n'apparaissent pas. Pour optimiser la résolution de masse et les plateaux, nous utilisons pour les réglages une solution de Fe-Cr-Ni à 1 ppm, où $^{53}\text{Cr}^+$ et $^{60}\text{Ni}^+$ sont mesurés simultanément pour surveiller et corriger les interférences isobariques du $^{54}\text{Cr}^+$ sur $^{54}\text{Fe}^+$ et $^{58}\text{Ni}^+$ sur $^{58}\text{Fe}^+$ lors des mesures isotopiques. Ces interférences ne sont pas corrigées avec la haute résolution car il faudrait une résolution de masse de 68000 et 28000 ($m/\Delta m$), respectivement. La résolution de masse doit être supérieure à 6500 et avoir un plateau d'au moins 140 ppm (voir Figure 2-11) et un signal sur le $^{56}\text{Fe} < 50\text{V}$ et $^{61}\text{Ni} > 300\text{ mV}$. La masse calculée au milieu du plateau, c'est-à-dire où il n'y a pas d'interférences, est rentrée dans le programme (soit 56.2814 u.m.a (unité de masse atomique) dans la Figure 2-11).

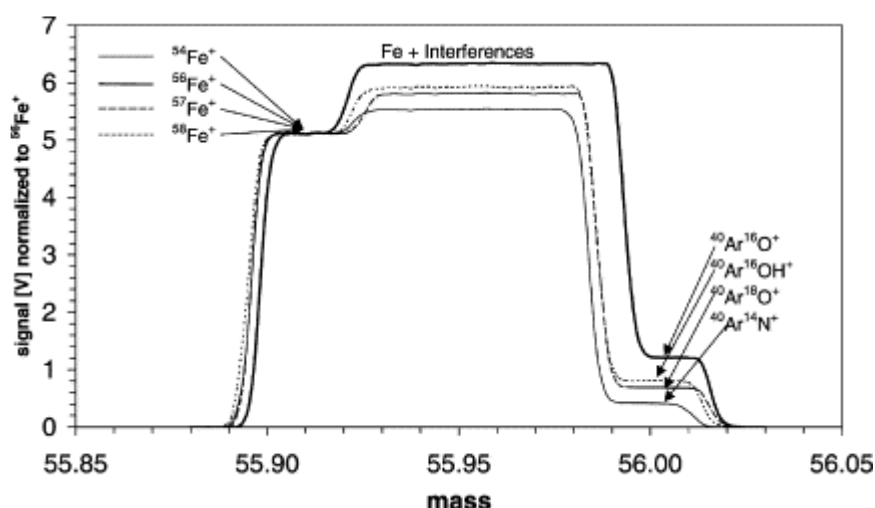


Figure 2-10. Balayage de masse réalisé avec le Neptune montrant le signal pour tous les isotopes du fer ainsi que les interférences (tiré de Weyer et Schwieters, 2003). Le signal est normalisé au signal du $^{56}\text{Fe}^+$. A gauche se trouve le signal des différents isotopes du fer, au milieu se trouvent les isotopes ainsi que les interférences et enfin à droite seulement les interférences polyatomiques. Les rapports isotopiques sont mesurés sur le plateau à gauche où il n'y a pas d'interférences. Le scan est réalisé avec une solution à 1 ppm de fer, grâce au système SIS-cônes X en réalisant plusieurs balayages.

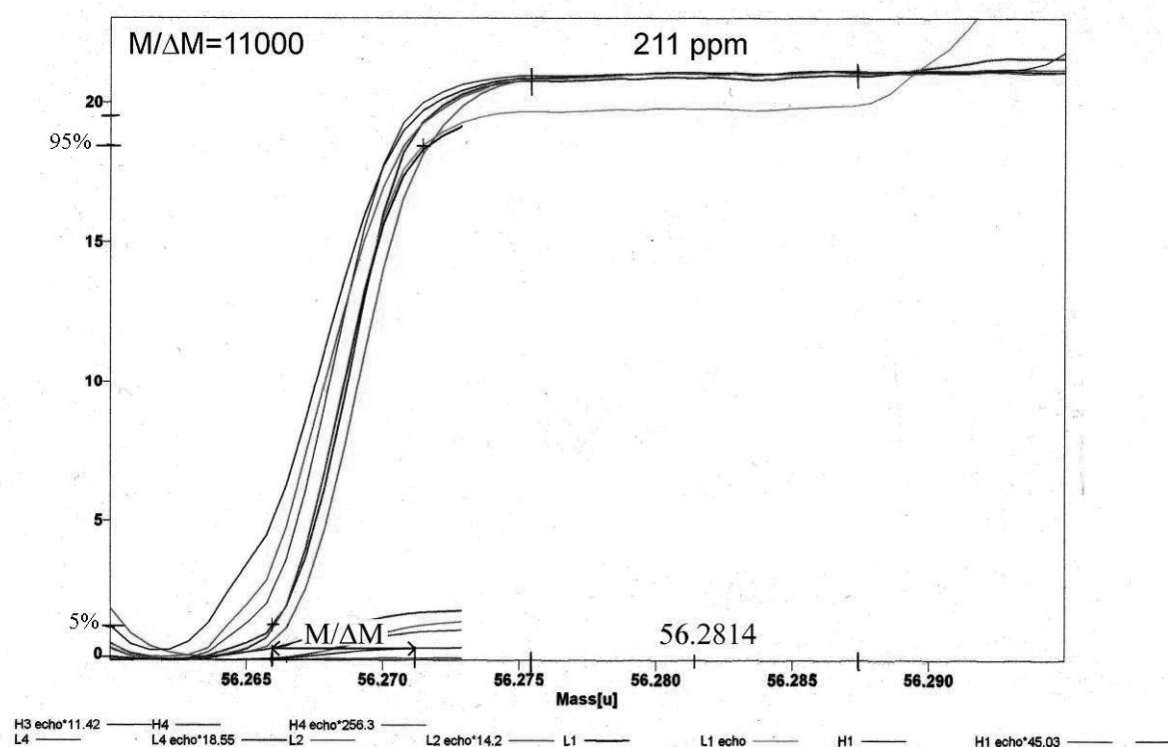


Figure 2-11. Zoom du premier plateau de la Figure 2-10. Le scan est réalisé avec une solution de fer, de chrome et de nickel à 1 ppm. La résolution de masse est d'environ 11000 et un plateau de 211 ppm ($m/\Delta m$).

Les solutions sont diluées et analysées dans HCl 0,05N (afin de minimiser les interférences dû à l'acide nitrique) avec une concentration en fer entre 2 et 4 ppm, selon le signal obtenu sur la cage L1 avec 1 ppm, afin que le signal ne dépasse pas 50V. Chaque analyse consiste en une séquence dite d'encadrement qui analyse blanc / échantillon 1 / blanc / IRMM-014-1 / blanc, etc. Le blanc est une solution de HCl 0,05M. Le biais de masse de la machine est corrigé en normalisant les rapports à la composition isotopique en fer moyenne d'un standard qui est analysé avant et après l'échantillon (le standard IRMM-014: Institute for Reference Materials and Measurements). Pour les blancs, un échantillon est dilué à 5 ppb puis analysé et comparé aux signaux des blancs et de HCl 0,05N. La concentration en fer maximale mesurée pour les blancs est de 6 ppb dans 1ml soit 6ng de fer.

La composition isotopique du fer pour toutes les expériences est exprimée selon la notation delta ($\delta^{57}\text{Fe}$ et $\delta^{56}\text{Fe}$ en ‰):

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2-4)$$

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2-5)$$

où ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}$ et ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}$ sont les rapports mesurés en ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ et ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ dans l'échantillon et ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ et ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ sont la moyenne des valeurs mesurées des rapports ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ et ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ du standard IRMM-014 placé avant et après l'échantillon dans la séquence analytique. Le biais de masse varie peu pendant plusieurs heures d'analyse. Les variations mesurées pour les rapports ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ et ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ pendant plusieurs jours d'analyse pour le standard sont attribuées aux variations du biais de masse et non aux interférences résiduelles. La Figure 2-12 représente les mesures effectuées pour le standard IRMM-014 pendant 3 jours d'analyse. Les données suivent une régression linéaire de pente 1,5 qui correspond à la pente théorique correspondant à la différence des masses entre les rapports $({}^{56}\text{Fe}-{}^{54}\text{Fe})/{}^{54}\text{Fe}$ et $({}^{57}\text{Fe}-{}^{54}\text{Fe})/{}^{54}\text{Fe}$:

$$\text{ts} = \frac{\ln(M_{57\text{Fe}}/M_{54\text{Fe}})}{\ln(M_{56\text{Fe}}/M_{54\text{Fe}})} \quad (2-6)$$

Grâce à l'encadrement échantillon-standard, la dérive du biais de masse est neutralisée. Les mesures de valeur δ ont une reproductibilité $<0.10\text{‰}$ (2 S.D, S.D=écart-type) pour le $\delta^{57}\text{Fe}$ sur notre standard maison de l'hématite du Milhas de composition isotopique connue et qui est mesuré plusieurs fois à chaque session afin de vérifier les performances instrumentales.

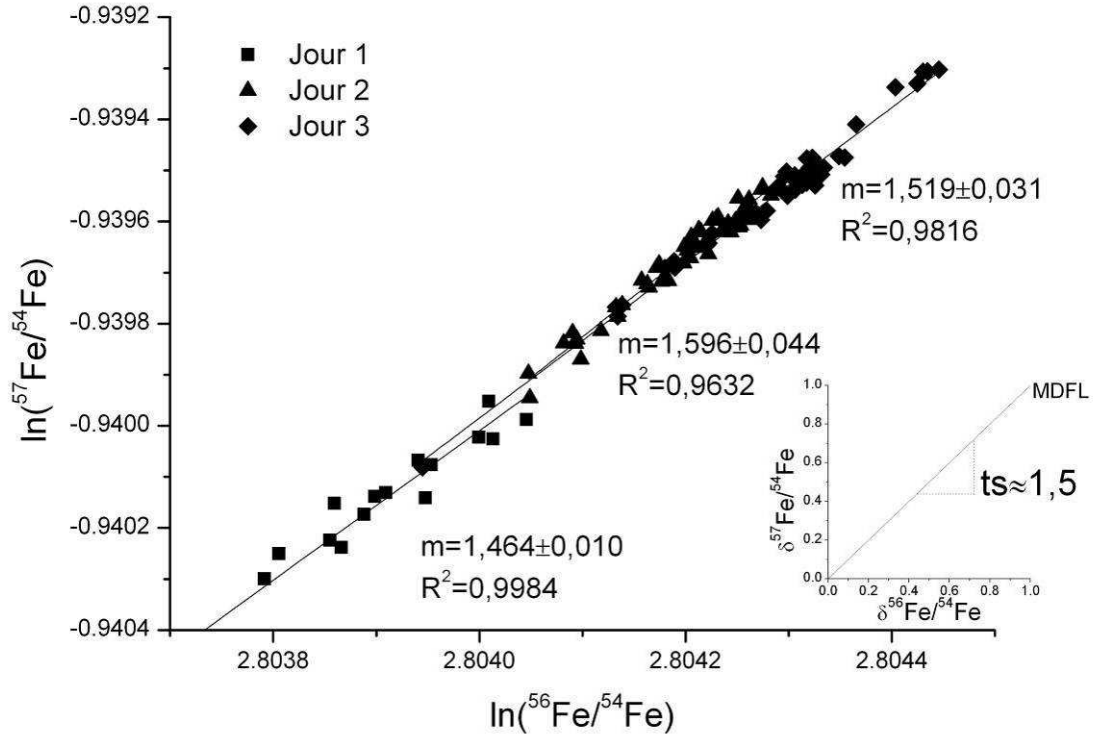


Figure 2-12. $\ln(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})$ en fonction de $\ln(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})$ pour l'IRMM014 à 3 ppm mesuré pendant 3 jours d'analyse avec le système SIS-cônes X. Les mesures suivent une régression linéaire avec une pente d'environ 1,5 dans la limite des incertitudes correspondant à la pente théorique qui est la différence de masse entre les deux rapports, ce qui montre que les variations sont seulement dues au biais de masse et non aux interférences (dans le petit diagramme : MDFL= mass dependent fractionation line= droite de fractionnement dépendante de la masse, ts =pente théorique).

Afin de corriger le biais de masse, il existe plusieurs corrections (pour la description de chaque correction voir Poitrasson et Freydier, 2005) dans notre cas nous avons utilisé la correction au nickel dérivée de la méthode de régression de Maréchal et al. (1999). Pour chaque échantillon, le rapport $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ corrigé en fonction de l'IRMM-014 est défini comme:

$$\delta \frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} = 10^3 \times \left(\frac{\exp \left(\left(\ln \left(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{rIRMM-014}} + \ln \left(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_s - ms \times \ln \left(\frac{^{61}\text{Ni}}{^{60}\text{Ni}} \right)_s \right) - \left(\ln \left(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{mIRMM-014}} - ms \times \ln \left(\frac{^{61}\text{Ni}}{^{60}\text{Ni}} \right)_{\text{mIRMM-014}} \right)}{\left(\frac{^{57}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{rIRMM-014}}} - 1 \right) \quad (2-7)$$

Où ms est la pente mesurée pour une session de mesures sur l'IRMM-014 dans un graphique $\ln^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ en fonction de $\ln^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$, les indices s et r correspondent à la valeur mesurée pour

l'échantillon (s) et la valeur recommandée pour le standard (r) (Taylor et al., 1992), respectivement. Enfin, mIRMM-014 est la moyenne du rapport isotopique des quatre IRMM-014 analysés avant et après l'échantillon considéré selon la séquence IRMM014-1 / échantillon1 / IRMM014-2 / échantillon1 / IRMM014-3 / échantillon1 / IRMM014-4 / échantillon1 où l'échantillon est analysé trois fois et l'IRMM-014 quatre fois. La différence entre les différentes corrections utilisées ne diffère pas de plus de 0,03‰ sur la justesse en moyenne mais influe sur la reproductibilité. Ainsi la correction utilisée ici correspond à la meilleure reproductibilité (Poitrasson et Freydier, 2005). Chaque échantillon est analysé six fois afin d'obtenir une estimation de l'incertitude sur la mesure proche de celle mesurée sur un grand nombre d'analyses. Pour un nombre de réplicas inférieur à 15, l'erreur standard (SE) doit être corrigée par un facteur t appelé le facteur de Student (Platzner, 1997):

$$SE = \frac{t \times SD}{\sqrt{n}} \quad (2-8)$$

Où SD correspond à l'écart type et n le nombre de mesures. Selon n-1, nous obtenons une valeur pour $t/\sqrt{n}$, noté sous la forme de 2SE soit:

$$2SE = \frac{2SD}{2} \times (t/\sqrt{n}) \quad (2-9)$$

Enfin, la différence de composition isotopique entre la solution (S) et le solide (H, hématite ou P, pyrite) est exprimée selon la notation $\Delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{(\text{solution-solide})}$ et représente le fractionnement isotopique du fer entre ces deux phases:

$$\Delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{S-H}} = \delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{S}} - \delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{H}} \quad (2-10)$$

$$\Delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{S-P}} = \delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{S}} - \delta^{57/54}\text{Fe}_{\text{P}} \quad (2-11)$$

Les facteurs de fractionnement isotopique du fer obtenus expérimentalement entre la solution et l'hématite ou la pyrite sont présentés dans les deux chapitres suivants.

Chapitre 3

FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU FER ENTRE HEMATITE ET SOLUTION HYDROTHERMALE

Chapitre 3 : Fractionnement isotopique du fer entre hématite et solution hydrothermale

3.1 Résumé de l'article: "First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. soumis à *Geochimica and Cosmochimica Acta* le 25 Octobre 2010.

Cette étude a pour but d'étudier le fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et hématite lors de sa précipitation et sa dissolution aux températures hydrothermales. Des études antérieures à basse température (<100°C) ont montré qu'il existerait de grandes différences entre le fractionnement obtenu expérimentalement et celui calculé avec des différences jusqu'à 4-5‰ en $\delta^{57}\text{Fe}$. Le problème avec ce genre d'expériences à basse température est l'incertitude liée à l'atteinte d'équilibre. Dans cette étude nous avons réalisés des expériences à hautes températures entre 200°C et 450°C où l'atteinte de l'équilibre est plus rapide. Notre étude constitue la première calibration expérimentale du fractionnement isotopique Fe dans le système fluide aqueux-hématite à hautes températures et démontre l'importance du contrôle redox sur le fractionnement isotopique Fe dans des conditions hydrothermales.

Nos expériences consistaient à précipiter ou à dissoudre de l'hématite dans des réacteurs hydrothermaux en titane dans des solutions aqueuses de FeCl_2 - NaCl - HCl de 200 à 450°C. Une solution de H_2O_2 (pour la précipitation à 200°C) ou une solution de NaClO_4 (lors de la précipitation à 300°C) ont été injecté afin de précipiter l'hématite. Le perchlorate et le peroxyde d'hydrogène n'étant pas stables au-dessus de 150°C en solution aqueuse, ceux-ci se décomposent rapidement en produisant de l'oxygène conduisant à la précipitation de l'hématite. Les concentrations en fer total aqueux et les rapports isotopiques ont été mesurés en fonction du temps lors des différents prélèvements. Les expériences de précipitation à 200°C et 300°C et pression de vapeur saturante ont montré qu'après injection d'une solution oxydante de H_2O_2 ou NaClO_4 , les concentrations en fer total et les compositions isotopiques sont stables au cours du temps. Les rapports isotopiques du solide ont, quand à eux, été calculé en utilisant le bilan de masse à chaque prélèvement et sont également stables tout au long de l'expérience. La différence entre les rapports isotopiques de la solution et ceux du solide constitue le facteur de fractionnement isotopique entre la solution et l'hématite avec $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution-hématite}} = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution}} - \delta^{57}\text{Fe}_{\text{hématite}}$. Les expériences de précipitation réalisées à 200°C/ P_{sat} montrent qu'il n'y a pas de fractionnement entre la solution et l'hématite avec une valeur de $\Delta^{57}\text{Fe}$ proche de zéro

($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution-hématite}} = 0,024 \pm 0,077\text{‰}$, 2SE). Dans l'expérience de précipitation à $300^\circ\text{C}/P_{\text{sat}}$, le fluide est enrichi en isotope léger avec un fractionnement $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution-hématite}} = -0,535 \pm 0,134\text{‰}$ (2SE). La dissolution de l'hématite réalisée dans les mêmes conditions que la précipitation donne le même fractionnement ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution-hématite}} = -0,532 \pm 0,120\text{‰}$, 2SE), ce qui suggère que l'équilibre isotopique a été atteint entre le minéral et le fluide. La dissolution à $450^\circ\text{C}/600\text{bar}$ montre un fractionnement égal à $0,154 \pm 0,226\text{‰}$ (2SE). Les valeurs expérimentales de fractionnement entre la solution et l'hématite que nous avons obtenues peuvent être comparées au fractionnement théorique en considérant la distribution des espèces aqueuses du fer en solution dans chaque expérience.

Grâce aux mesures du rapport $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et aux calculs thermodynamiques, nous avons pu déterminer la distribution des espèces aqueuses en solution afin de calculer le fractionnement isotopique correspondant à chaque expériences. Dans l'expérience de précipitation à 200°C , la spéciation du fer est dominée par les complexes chlorurés ferriques (FeCl_2^+ and $\text{FeCl}_3^0_{(\text{aq})}$). En utilisant les facteurs de fractionnement théorique (facteur β) disponibles dans la littérature pour les espèces aqueuses (Schauble et al., 2001; Hill and Schauble, 2010) et l'hématite (Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009) nous avons trouvé un fractionnement théorique (compris dans la gamme de $-0,70\text{‰}$ à $0,11\text{‰}$) en bon accord avec le facteur de fractionnement obtenu expérimentalement ($0,024 \pm 0,077\text{‰}$). Les expériences de dissolution et précipitation à 300°C sont dominées par le complexe chloruré ferreux ($\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$). Nos fractionnements expérimentaux sont en bons accords avec les fractionnements obtenus théoriquement (de $-0,2\text{‰}$ à -1‰). Enfin pour les expériences de dissolution à 450°C , les prédictions diffèrent de moins de $0,3\text{‰}$ en $\Delta^{57}\text{Fe}$ du fractionnement expérimental. Cependant les incertitudes analytiques importantes associées à cette expérience ne permettent pas de démontrer l'équilibre isotopique. Cependant, il faut noter qu'il n'existe qu'une seule valeur de β pour l'espèce FeCl_2^0 (Hill et al., 2010) et que FeCl_3^0 est considérée dans la plupart des calculs théoriques comme étant octaédrique alors que celui-ci peut être tétraédrique à haute température (Hill and Schauble, 2008). Il est donc nécessaire d'avoir plus de données précises pour ces espèces aqueuses du fer. Nos résultats peuvent également permettre de mieux interpréter les rares données expérimentales disponibles sur le fractionnement isotopique Fe dans les systèmes minéraux-solution étudiés à basse température (Skulan et al., 2002; Wiesli et al, 2004; Beard et al., 2010). Bien que ces résultats ne puissent pas être directement comparés à nos données du fait de la spéciation différente du fer en solution, ces valeurs de fractionnement à basse température peuvent être comparées au fractionnement théorique. Elles montrent un désaccord important avec les majorité des facteurs de fractionnement publiés par les théoriciens (e.g., $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-hématite})} = -0,15 \pm 0,30\text{‰}$ pour Skulan et al., 2002; et $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-hématite})} = 0,73$ à $3,84\text{‰}$ pour les calculs théoriques). Des différences similaires sont aussi observées pour le fractionnement entre $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ -goethite (Beard et al., 2010) et Fe^{2+} $\text{FeHCO}_3(\text{aq})$ -sidérite (Wiesli et al., 2004). Seules les données théoriques de Rustad et al. (2010) sont en bon accord avec ces expériences de basse température, mais différent de toutes les valeurs

théoriques parues auparavant. Il est donc nécessaire de réaliser d'autres expériences à différentes températures afin de résoudre ces divergences. De plus, il est indispensable d'avoir des valeurs de facteur β pour les espèces aqueuses plus cohérentes entre les différents auteurs et les différents modèles.

Notre étude confirme le control par l'état redox du fer sur le fractionnement aux conditions hydrothermales entre hématite (Fe^{III}) et fluide hydrothermal (Fe^{II} ou Fe^{III} selon la température et $f\text{O}_2$). Ainsi, les minéraux ferriques de roches (e.g., hématite, magnétite, amphibole) en contact avec un fluide hydrothermal naturel qui transporte le fer sous forme de complexes $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$ seront enrichis en isotope lourd; cette signature pourrait être un indicateur important de la présence d'une phase fluide. Notre travail expérimental du fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et hématite est la première étude à donner des facteurs de fractionnement à haute température et permettra à terme de mieux contraindre et d'améliorer les modèles théoriques existants du fractionnement isotopique du fer.

3.2 Article: "First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions" Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. soumis à *Geochimica and Cosmochimica Acta* le 25 Octobre 2010.

**First experimental determination of iron isotope fractionation
between hematite and aqueous solution at hydrothermal
conditions**

Gaëlle Saunier, Gleb S. Pokrovski* and Franck Poitrasson

Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, LMTG, UMR 5563 du CNRS,
Université Paul Sabatier, IRD, 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

* Corresponding author

e-mail : gleb.pokrovski@lmtg.obs-mip.fr

Phone: +33 (0)5 61 33 26 18

Fax: +33 (0)5 61 33 25 60

Submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta

25 October 2010

ABSTRACT

Although iron isotopes provide a new powerful tool for tracing a variety of geochemical processes, the unambiguous interpretation of iron isotope ratios in natural systems and the development of predictive theoretical models require accurate data on equilibrium isotope fractionation between fluids and minerals. We investigated Fe isotope fractionation between hematite (Fe_2O_3) and aqueous NaCl-HCl fluids at temperatures from 200°C to 450°C and pressures from saturated vapor pressure (P_{sat}) to 600 bar via hematite dissolution and precipitation experiments. Precipitation experiments at 200°C and P_{sat} from aqueous solution, in which Fe aqueous speciation is dominated by ferric iron (Fe^{III}) chloride complexes, show no detectable Fe isotope fractionation between hematite and fluid, $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}} = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid}} - \delta^{57}\text{Fe}_{\text{hematite}} = 0.02 \pm 0.08\text{‰}$ (2×standard error, 2SE). In contrast, experiments at 300°C and P_{sat} , where ferrous iron chloride species (FeCl_2 and FeCl^+) dominate in the fluid, yield significant fluid enrichment in the light isotope, with identical values of $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}} = -0.53 \pm 0.12\text{‰}$ (2SE) and $-0.53 \pm 0.13\text{‰}$ (2SE) for dissolution and precipitation runs, respectively. Hematite dissolution experiments at 450°C and 600 bar, in which Fe speciation is also dominated by ferrous chloride species, yield $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ values close to zero, $0.15 \pm 0.23\text{‰}$ (2SE). In most experiments, isotopic equilibrium was attained, as shown by constancy over time of both total dissolved Fe concentration and Fe isotope ratio in solution, and identical $\Delta^{57}\text{Fe}$ values from dissolution and precipitation runs. Our measured equilibrium $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ values at different temperatures, fluid compositions and iron redox state are within the range of fractionations in the system Fe-bearing fluid-hematite estimated using the majority of reported theoretical β -factors for hematite and aqueous Fe species and the distribution of Fe aqueous complexes in solution. These theoretical predictions are however affected by large discrepancies among different studies,

typically $\pm 1\text{‰}$ for the $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(aq)}-\text{hematite}}$ value at 200°C . Our data may thus help to refine theoretical models for β -factors of aqueous iron species. Our study provides the first experimental calibration of Fe isotope fractionation in the system hematite-saline aqueous fluid at elevated temperatures and demonstrates the importance of redox control on Fe isotope fractionation at hydrothermal conditions.

1. Introduction

Recent improvements in multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) provoked a ‘revolution’ in Geochemistry by enabling precise measurements of stable isotopes of iron and many other heavy metals (e.g., Cr, Zn, Mo, Cu, Hg; e.g., Maréchal et al., 1999; Belshaw et al., 2000; references therein). These analyses demonstrated that these ‘non-traditional’ isotopes exhibit significant fractionations in minerals and fluids and thus may be new powerful tracers of natural processes. For example, iron isotopes have recently found applications in tracing planetary evolution like accretion and mantle-core differentiation phenomena (e.g., Poitrasson et al., 2004; Schoenberg and von Blanckenburg, 2006; Poitrasson et al., 2009; Polyakov, 2009), hydrothermal fluid origin (Rouxel et al., 2003, 2008) and biogeochemical processes (e.g., Johnson et al., 2005; Heimann et al., 2010; references therein).

Iron isotopes display little variation in most terrestrial magmatic rocks, less than 0.4‰ in $\delta^{57}\text{Fe}^1$ (see Poitrasson, 2006; Schuessler et al., 2009). In contrast, they span over more than 6‰ in $\delta^{57}\text{Fe}$ values in sedimentary and hydrothermal environments involving fluid phases (Johnson et al., 2003; Beard and Johnson, 2004; Anbar and Rouxel, 2007; Johnson et al.,

¹ In this paper Fe isotope ratios are expressed as $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ in permil ‰ (see equation 1); for consistency all published $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios were converted using the mass-dependent relationship: $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = 1.50 \times \delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$

2008). For example, hydrothermal spring precipitates, black shales, and Archean and Proterozoic banded iron formations (BIF) display variations from -4.5 to +2.3‰ in $\delta^{57}\text{Fe}$ (Johnson et al., 2008; Heimann et al., 2008; references therein). Iron-bearing sulfide minerals and fluids of black smokers from active seafloor hydrothermal systems also show large variations. For example, pyrite and marcasite from various mid-ocean ridge hydrothermal vents from Atlantic and Pacific, formed at 200-400°C were found to have $\delta^{57}\text{Fe}$ values from -4.5‰ to +0.8‰, depending of the locality (Rouxel et al., 2004, 2008). Pyrite and marcasite from low-to-medium temperature assemblages usually display isotopically lighter compositions compared to those from higher temperature assemblages (Rouxel et al., 2003). Pyrite and chalcopyrite from the Grasberg Cu–Au deposit (Indonesia) have a $\delta^{57}\text{Fe}$ range between -3‰ and +1.5‰ (e.g., Graham et al., 2004). Recent in situ laser-ablation analyses of hydrothermal Fe-bearing minerals show significant changes in Fe isotope ratios on a micrometric scale. For example, hydrothermal hematite and siderite from Schwarzwald, SW Germany, exhibit $\delta^{57}\text{Fe}$ values from -2.7‰ in the core to -0.9‰ in the rim within a few mm grain (Horn et al., 2006). Although only few direct data are available for dissolved iron in modern hydrothermal fluids, they also show variations over at least 1.5‰ (e.g., Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008). These large iron isotope fractionations in hydrothermal and sedimentary environments may reflect a variety of factors related to the sources of rocks and fluids, temperature, pressure, redox conditions, fluid composition, iron speciation in the fluid phase, kinetics of mineral precipitation and growth, and tectonic evolution and duration of hydrothermal-magmatic activity.

Rigorous interpretation of these natural Fe isotope variations, particularly in fluid-mineral systems, requires in a first step accurate knowledge of equilibrium isotope fractionation between Fe-bearing phases. Such information may be obtained for minerals and aqueous species via experimental measurements, spectroscopic data, or quantum-chemistry

calculations of isotope fractionation factors (e.g., Schauble et al., 2001; Johnson et al., 2002; Skulan et al., 2002; Anbar et al., 2005; Polyakov et al., 2007; Schuessler et al., 2007; Balan et al., 2009; Hill and Schauble, 2008; Shahar et al., 2008; Blanchard et al., 2009; Ottonello and Zuccolini, 2009; Poitrasson et al., 2009; Rustad and Dixon, 2009; Beard et al., 2010). Although the rapid progress in molecular modeling together with the growing number of naturally-based studies has provoked an “explosion” of theoretical reports of fractionation factors for many metal isotopes including Fe both in solid and aqueous solution (e.g., Schauble et al., 2001; Anbar et al., 2005; Fuji et al., 2006; Polyakov et al., 2007; Domagal-Goldman and Kubicki, 2008; Hill and Schauble, 2008; Blanchard et al., 2009; Rustad and Dixon, 2009), large discrepancies exist, particularly for aqueous metal complexes, resulting in variations of several permil for the same isotope exchange reaction according to different studies and basis sets (see electronic annex for details and references). For example, values of $\Delta^{57}\text{Fe}$ for equilibrium isotope fractionation between Fe^{3+} and Fe^{2+} aqueous cations at 25°C calculated using first-principles DFT approaches or ‘classical’ Force Field models range from 3.7‰ (Anbar et al., 2005; Hill and Schauble, 2008) to 8.1 ‰ (Schauble et al., 2001); this range is comparable with the natural variations of Fe isotope ratios discussed above. Variations amongst the reported theoretical Fe isotope fractionation factors for equilibrium exchange reactions between mineral and aqueous solution are even larger (e.g., $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe}^{3+}\text{-hematite})}$ at 25°C span over more than 7‰, see figure EA-2 in electronic annex). Similarly, predicted Fe isotope fractionation factors for major Fe-bearing minerals that may be obtained either by ab-initio modeling (Blanchard et al., 2009) or indirectly from Mossbauer and Nuclear X-ray Inelastic Scattering spectroscopy (Polyakov et al., 2007), exhibit significant discrepancies. For example, calculated $\Delta^{57}\text{Fe}$ values for the pyrite-hematite exchange reaction vary more than 0.6 ‰ at 400°C between the recent theoretical studies (Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009), and differ by about the same value from measured $\Delta^{57}\text{Fe}$ values in

pyrite-hematite assemblages from mesothermal ore deposits (Poitrasson, 2004). These natural values, if interpreted in terms of the theoretical predictions of Polyakov et al. (2007) and assuming isotopic equilibrium between pyrite and hematite found in the field, would imply a temperature of formation of these minerals of 2500°C (!). It is thus clear that experimental calibrations of mineral-mineral and mineral-fluid Fe isotope exchange reactions over the wide temperature-pressure (T - P) range of natural systems are necessary to interpret Fe isotope analyses of natural samples and parameterize more accurately theoretical approaches.

Unfortunately, there is a dearth of experimental data on equilibrium Fe isotope fractionation factors. Several studies focused on low-temperature conditions ($< 100^{\circ}\text{C}$, 1 bar) where fractionations are large and technical experimental difficulties not so severe; they explored a few single mineral-aqueous solution systems such as hematite precipitation at 98°C (Skulan et al., 2002), siderite synthesis from aqueous carbonate solution at 25°C (Wiesli et al., 2004), FeS precipitation between 2 and 40°C (Butler et al., 2005), and goethite dissolution/precipitation at 22°C (Handler et al. 2009; Beard et al., 2010). However, such measurements in mineral-fluid systems at low T may be affected by slowness of attainment of chemical, redox and isotope equilibrium, formation of surface precipitates difficult to identify, presence of metastable steady states in mineral-solution reactions, and predominance of kinetic fractionation mechanisms in many cases (e.g., Pokrovski and Schott, 1998; Skulan et al., 2002; Bullen et al., 2003). In addition, Fe speciation in solution changes dramatically between surface waters, in which the Fe^{3+} cation and Fe^{III} -hydroxides are dominant (e.g., Pokrovski et al., 2003), and hydrothermal saline fluids, in which Fe^{II} chlorides are the major species (Crerar et al., 1985; Testemale et al., 2009); these differences in speciation prohibit direct extrapolation of low- T measurements to hydrothermal conditions. At the higher temperatures of magmatic systems, the attainment of equilibrium is far more rapid, and a few recent experimental studies on water-free mineral assemblages reported fractionation factors

amongst Fe-bearing minerals and melts above 800°C like magnetite-fayalite, pyrrhotite-sulfide melt, and Fe metal - silicate melt (Schuessler et al., 2007; Shahar et al., 2008; Poitrasson et al., 2009). However, because Fe isotope fractionation decreases as the reciprocal of squared temperature, $1/T^2$ (Urey, 1947; Schauble et al., 2004), isotope variations at magmatic temperatures, typically of a few tenth of permil, become closer to analytical uncertainties. Hydrothermal conditions, at temperatures between 200 and 500°C, offer a good compromise because *a*) most fluid-mineral equilibria may be attained at these temperatures in laboratory experiments within reasonable times, and *b*) Fe isotope fractionations between different iron aqueous species and minerals are still large enough (typically 1-3 ‰) to be far beyond the analytical uncertainty of modern MC-ICP-MS machines. Such conditions were thus chosen in the present study.

We performed precipitation and dissolution experiments in the system “hematite - aqueous saline solution” of known composition, at T from 200 to 450°C and P from saturated vapor pressure (P_{sat}) to 600 bar, typical of hydrothermal deposit formation. Results provide the first experimental calibration of equilibrium Fe isotope fractionation between hematite and hydrothermal fluid, and will allow better constraining and improving the existing theoretical models of Fe isotope fractionation.

2. Methods

2.1 Experimental design

We have conducted a series of hydrothermal experiments of hematite precipitation and dissolution at 200°C/ P_{sat} and 300°C/ P_{sat} with Fe_2O_3 - FeCl_2 - NaCl - HCl - NaClO_4 / H_2O_2 aqueous solutions of known Fe isotope composition, and dissolution experiments of hematite at 450°C/600 bar in NaCl - HCl solutions. The solution compositions and experimental

conditions are reported in Table 1. These compositions were chosen for the following reasons: a) to explore the effect of different major Fe aqueous species on hematite-fluid Fe isotope fractionation, from Fe^{III} chloride complexes at 200°C to Fe^{II} chloride complexes at 300°C and 450°C, which form in natural hydrothermal fluids, b) to allow high enough Fe concentrations in solution to be easily treated and analyzed by MC-ICP-MS, c) to avoid the formation of mineral phases other than hematite, d) to produce comparable Fe pools between solid and solution, which allows an efficient chemical and isotope exchange and accurate derivation of $\delta^{57}\text{Fe}$ values both for hematite and coexisting fluid, and e) to have low initial super-saturation degrees with respect to hematite in precipitation experiments ($\Omega \leq 2-4$) to avoid kinetic effects and metastable phase formation typical for low- T experiments at high super-saturation (e.g., $\Omega \sim 100$, Skulan et al., 2002).

Experimental solutions were prepared from analytical reagent grade chemicals and doubly deionized water (MilliQ) within 30 min prior to experiment to avoid any oxidation of ferrous iron. Precipitation experiments at 200°C and 300°C were started with an acidic FeCl_2 solution in which an oxidizing H_2O_2 (200°C) or NaClO_4 (300°C) solution was injected a few days after the start of the experiment at the run temperature. Perchlorate and hydrogen peroxide are not stable above $\sim 150^\circ\text{C}$ in aqueous solution and rapidly decompose producing oxygen. This leads to hematite precipitation with a comparable amount of Fe remaining in solution which was sampled periodically to follow the attainment of chemical and isotopic equilibrium (see section 3). Dissolution experiments at 300°C/ P_{sat} and 450°C/600 bar were conducted in similar NaCl-HCl solutions with natural hematite from Milhas, Haute-Garonne, Pyrénées, France (Thiébaud and Weppe, 1961) with an isotopic composition $\delta^{57}\text{Fe}$ of $0.744 \pm 0.040\text{‰}$. The solid was crushed in pieces of ~ 1 mm size, purified from silicate mineral traces using a magnetic separator, and washed five times in ethanol and water to eliminate fine particles. Solution-to-solid initial mass ratios in dissolution runs were between 100 and

200. A weighed piece of metallic aluminum was added in these experiments to produce hydrogen via Al reaction with water with formation of diaspore, allowing more reducing conditions than in the $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-NaCl/HCl/H}_2\text{O}$ system and thus elevated Fe^{II} aqueous concentrations necessary for accurate and reproducible chemical and isotope analyses (see section 2.2.3).

Two types of hydrothermal batch reactors were used. Experiments at $200^\circ\text{C}/P_{\text{sat}}$ and $300^\circ\text{C}/P_{\text{sat}}$ were carried out in a titanium reactor ($\sim 400\text{ cm}^3$) inserted in a T -regulated rocking furnace. The reactor was loaded with $\sim 300\text{ g}$ of $\text{NaCl-HCl}\pm\text{FeCl}_2$ aqueous solution (plus $\sim 2\text{ g}$ of hematite in dissolution runs). Injections of $\text{NaClO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ solutions in precipitation runs were performed with a manual calibrated pump; then small amounts of solution ($2\text{-}4\text{ g}$) were periodically sampled via high T - P valves and tubing into a titanium ampoule (see Pokrovski et al., 2008 for details), treated and analyzed as described below. Pressure was measured by a manometer attached to the sampling valve and was always close to the saturated vapor pressure of pure water ($\sim 15\text{ bar}$ and $\sim 86\text{ bar}$ at 200°C and 300°C , respectively); this is in agreement with the low solute concentration in these experiments. At the end of the run, the autoclave was cooled down, and the final solid and remaining solution were recovered for analyses (see section 2.2).

Dissolution experiments at $450^\circ\text{C}/600\text{ bar}$ were conducted in small-volume batch reactors ($\sim 20\text{ cm}^3$) made of Ti alloy (Pokrovski et al., 2002; Bazarkina et al., 2010). Briefly, the solid phase was placed in a titanium holder, which is fixed in the upper part of the reactor so that it does not contact the solution at ambient T - P , and the reactor is put vertically in a temperature-controlled ($\pm 1^\circ\text{C}$) furnace. Experimental P was calculated from the degree of filling of the reactor and using the densities of $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ solutions at 450°C and 600 bar (Anderko and Pitzer, 1993; Bakker, 2003), assuming that low concentrations of HCl ($m_{\text{HCl}} \leq 0.1m$) and dissolved Fe ($m_{\text{Fe}} \leq 0.02m$) do not significantly modify these properties. The

maximum error of P estimations does not exceed ± 50 bar at 600 bar. Before each dissolution experiment, blank runs were done with a Fe-free NaCl-HCl solution at the same T - P ; they always showed Fe dissolved concentrations less than 10 ppm, which represents only a few % of total dissolved Fe in hematite experiments (~ 100 's to 1000 ppm). At the end of the run, the reactor was quenched in cold water to rapidly separate the solid from solution.

Sampled or quenched solutions from both types of experiments were divided into several parts of a few grams each for chemical and isotope analyses. One part was used for pH measurement. The second part was acidified with 0.05M HCl for Fe colorimetric analyses. The third part was acidified with 0.3M HCl for AAS analysis of Fe, and another part with 1M HNO₃ for Na analyses. The last part was treated for iron isotope analyses (section 2.2.2). Collected final solids were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM); they only showed the presence of well-crystalline hematite after precipitation experiments (Fig. 1A and 1B), and regular abundant pits at the surface of large hematite crystals in dissolution experiments suggesting the absence of preferential dissolution (Fig. 1C).

2.2 Analytical methods

2.2.1 Bulk chemical analyses

Dissolved total iron (Fe_T) and ferrous iron (Fe^{II}) were measured using the colorimetric ferrozine method, which is a precise and rapid technique to analyze dissolved Fe at the ppm level (Stookey, 1970). A modification of this method was used here to quantify Fe^{II} and Fe_T concentrations (Viollier et al., 2000). Briefly, this protocol consists of measuring in the first step an absorbance (A_1) of the solution after the addition, in ammonia buffer solution, of ferrozine that forms a purple complex with dissolved Fe^{II} in the pH range 4-9. The second step involves complete reduction of Fe^{III} by a reducing agent (1.4M of hydroxylamine

hydrochloride) in the same solution, and measurement of a second absorbance (A_2) corresponding to the total Fe in the form of Fe^{II} . Thus, Fe^{III} concentration is derived from the difference $A_2(\text{Fe}_T) - A_1(\text{Fe}^{\text{II}})$. The measurements were performed at the 563-nm wavelength corresponding to the maximum absorption of the Fe^{II} -ferrozine complex, using a UV-visible dual-beam spectrophotometer Varian Scan-50 with a 10-mm width polypropylene cell, in the Fe^{II} concentration range 1-4 ppm with a detection limit of 0.05 ppm and a reproducibility better than 5% of the total Fe concentration value (see Bénézech et al., 2009 for a description of the analytical protocol).

In complement to the colorimetric method, experimental solutions were analyzed for total dissolved Fe by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) using an acetylene-air flame and an absorption line of 248.3 nm, and in the Fe concentration range 2-10 ppm, with a reproducibility of ~5%, and a detection limit of 0.02 ppm. Total iron concentrations from the same samples analyzed by colorimetry and AAS were identical within $\pm 2\%$ of the value. Total aqueous Na was analyzed by AAS in an acetylene-air flame at an emission line of 589.0 nm, with a reproducibility of ~5% and a detection limit of 0.01 ppm Na. Measured sodium concentrations were identical to the initial amount loaded into the reactor, demonstrating no NaCl precipitation or loss during sampling or quenching from high T - P . Values of pH in sampled solutions were measured at ambient temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) using an InLab®Semi-Micro electrode, calibrated with home-made HCl-NaCl standard solutions from pH 1 to 3 of NaCl concentrations matching the experimental samples. Aqueous Cl anion was measured in selected samples by liquid chromatography (HPLC, Dionex ICS-2000) in the concentration range 1-20 ppm, with a reproducibility $\pm 2\%$ and a detection limit of 0.06 ppm.

2.2.2 MC-ICP-MS analyses of Fe isotopes

Iron isotope compositions from all experiments are expressed using the delta notation (in permil, ‰) relative to the IRMM-014 iron isotope reference material:

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{56}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

where ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}$ and ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}$ are the measured ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ and ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ ratios in the sample and ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ and ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ are the average of the measured ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ and ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ ratios of the IRMM-014 standard placed before and after the sample in the analytical sequence. Values of $\delta^{57}\text{Fe}$ have been always 1.50 ± 0.05 larger than those of $\delta^{56}\text{Fe}$, demonstrating a mass-dependent relationship known for all terrestrial samples (Poitrasson and Freyrier, 2005). Differences in isotope composition between solution (S) and hematite (H) are expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}$ and represent the fractionation in Fe isotope compositions between these two phases:

$$\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}} = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid}} - \delta^{57}\text{Fe}_{\text{hematite}} \quad (3)$$

All samples were purified by column anion-exchange chromatography in HCl medium (Strelow, 1980) to separate Fe from other cations. Two grams of sampled solution were evaporated to dryness at 120°C on hotplate, then 2mL of 6M HCl were added for acid attack for ~6h on hotplate and then again evaporated to dryness. The resulting precipitate was digested using 2mL of 6M HCl on hotplate, taken to dryness and the precipitate was dissolved in 0.5mL of 6M HCl. The resulting solution was loaded in thermo-retractable Teflon columns and purified using the anionic resin BioRad AG1 X4 (200-400 mesh) following the procedure described in Poitrasson et al. (2004). After purification by column chemistry and evaporation, the solution was diluted to 50-100 ppm Fe in 0.05 M HCl and was stored for iron isotope analyses. This solution was diluted to ~3ppm Fe in a 0.05M HCl solution just before the analytical session.

Iron isotope ratios were measured using a Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS at LMTG, Toulouse, after the addition of Ni for internal mass bias correction. Interferences on Fe (e.g., ^{54}Cr on ^{54}Fe and ^{58}Ni on ^{58}Fe and $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ on ^{54}Fe and $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ on ^{57}Fe and $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ on ^{56}Fe) were eliminated by the high mass resolution of $m/\Delta m > 7000$ peak edge definition. Both Fe and Ni were set to a concentration of ~ 3 ppm corresponding to a signal typically of 45V for ^{56}Fe , 15V for ^{60}Ni and 1V for ^{57}Fe on Faraday cups. Instrumental mass bias was corrected using a combination of the “standard-sample-standard” bracketing approach using IRMM-014 as the Fe standard, and the Ni doping technique (Poitrasson and Freydier, 2005). Each sample was measured six times to provide a good estimate of long-term uncertainty. Based on long-term reproducibility of home-made hematite standards (Poitrasson and Freydier, 2005), the precision of iron isotope measurements for $\delta^{57}\text{Fe}$ values is $\sim 0.04\text{‰}$ ($2 \times$ standard deviation, SD). More details about the analytical technique can be found in Poitrasson and Freydier (2005). Uncertainties on $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\Delta^{57}\text{Fe}$ values reported in this study are expressed as two standard errors (2SE) as calculated from the number of replicates and using the Student’s correction factor (Platzner, 1997).

2.2.3 Thermodynamic modeling of Fe aqueous speciation and hematite solubility

Hematite solubility and the distribution of iron species in experimental solutions were modeled via equilibrium thermodynamic calculations using the HCh software package based on the minimization of the Gibbs free energy of the system (Shvarov, 2008). The thermodynamic properties of the major fluid constituents like H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , NaOH^0 , Cl^- , NaCl^0 , O_2^0 , H_2^0 were taken from the SUPCRT 2007 database based on the revised HKF equation of state (Johnson et al., 1992), and those of HCl^0 from Tagirov et al. (1997). Thermodynamic properties of hematite were adopted from Robie and Hemingway (1995).

The presence of the vapor phase potentially enriched in $O_2(gas)$ in experiments at 200°C and 300°C was also accounted for by thermodynamic calculations, but it was found to have negligible effect on hematite solubility and Fe species distribution. Activity coefficients (γ_i) of charged species in solution were calculated using the extended Debye-Hückel equation as described in Pokrovski et al. (2009); those of neutral species were considered to be equal to one. Because of the low ionic strength of our experimental solutions ($I < 0.1$), the effect of the activity coefficient model chosen on both hematite solubility and Fe aqueous species distribution is minor in comparison to that of the thermodynamic data sources for Fe aqueous species as discussed below.

Thermodynamic properties of aqueous Fe^{2+} and Fe^{3+} and their hydroxide complexes were adopted from Shock et al. (1997), which are in excellent agreement with more recent values measured in a limited T -range (e.g., Stefánsson and Seward, 2008); those of ferrous iron chloride species $FeCl^+$ and $FeCl_2^0$ were taken according to the HKF equation of state from Sverjensky et al. (1997), which agrees with most available solubility and UV-spectroscopy data in a wide T - P range (to 600°C and 2 kbar) published over more than 4 decades (see Wood and Samson, 1998 and references therein). This largely adopted set of data for Fe^{II} -Cl complexes appears, however, in marked disagreement with the recent study of Testemale et al. (2009) using X-ray absorption spectroscopy (XAS) who suggested the dominant formation of the higher order chloride complex $FeCl_4^{2-}$ at the expense of $FeCl^+$ and $FeCl_2$ over wide temperature and chloride concentration ranges ($\geq 0.5m$ Cl at 200-300°C, $\geq 0.1m$ Cl at 400-450°C). Because of the low Cl concentration of our solutions at 200°C and 300°C ($\sim 0.15m$ Cl, Table 1), the inclusion of this complex in the calculations yields insignificant fractions of $FeCl_4^{2-}$ in the experimental solutions ($< 1\%$ of total Fe). In contrast, at 450°C and $\sim 0.1m$ Cl in equilibrium with hematite calculations using Testemale et al.'s (2009) dataset yield a very peculiar Fe speciation, dominated by the free Fe^{2+} cation and the

tetrachloride complex FeCl_4^{2-} . The co-existence of such oppositely charged species in the same solution (i.e., a doubly-positively charged metal cation together with a fully complexed doubly-negatively charged Fe chloride) disagrees with *a*) the general tendency of favoring weakly-charged and neutral complexes in high- T fluids of low dielectric constant (Crerar et al., 1985), and *b*) the stepwise nature of complex formation (e.g., Wood and Samson, 1998; Bazarkina et al., 2010). Consequently, we did not consider Testemale et al.'s (2009) data in our thermodynamic modeling at 450°C.

In contrast to the Fe^{II} -chloride complexes, available experimental data on their Fe^{III} analogs are limited to 90°C. The stability constants for ferric iron (Fe^{III}) chloride complexes were taken from the density-model extrapolations of Liu et al. (2006) who used their own measured values of FeCl_2^+ , FeCl_3^0 and FeCl_4^- from 25 to 90°C and 1 bar using UV-Vis and XAFS spectroscopy, and the potentiometric data of Tagirov et al. (2000) for FeCl^{2+} to 90°C. Both sets of data are in good agreement with older studies carried out at near-ambient conditions (see Liu et al., 2006 for references). Calculations using Liu et al.'s (2006) extrapolation equations indicate that FeCl_3^0 is by far the major ferric iron species at $T \geq 200^\circ\text{C}$ and $m_{\text{Cl}} \geq 0.05\text{m}$. However, in the absence of any experimental data above 100°C, extrapolations to the T - P conditions of our experiments may be affected by large uncertainties (see section 3.1). Indeed, our experiments at $T \geq 300^\circ\text{C}$ showing the large predominance of ferrous iron in solution are in complete disagreement with the predicted speciation using these extrapolations which yield $\geq 80\%$ of FeCl_3^0 in solution. Thus the stability of $\text{FeCl}_3(\text{aq})$ is very likely to be largely overestimated by extrapolations. Consequently, we adjusted its stability constant to match the measured Fe^{III} fraction in our experiments at 300°C and 450°C.

3. Results

3.1 Hematite solubility and $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ratios in solution

The total Fe dissolved concentrations (Fe_T) and fractions of Fe^{II} and Fe^{III} in experimental solutions as a function of duration are reported in Table 2 and Fig. 2 and 3. It can be seen in Fig. 2A that in the experiment at 200°C, following the injection of an H_2O_2 oxidizing solution, dissolved Fe concentrations drop by a factor of 3 due to hematite precipitation, and then remain stable at $\sim 0.01\text{m Fe}_T$ over at least ~ 40 days. Dissolved iron redox state in solution after the injection is dominated by ferric iron whose fraction remains close to $\sim 70\%$ of Fe_T over the run duration. The constancy of both total dissolved Fe and $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ratio indicates that chemical and redox equilibrium is likely to be attained in this experiment. The experimental fractions of Fe^{III} and Fe^{II} (Fig. 3A) are in excellent agreement with the predicted Fe species distribution in solution, dominated by FeCl_3^0 ($\sim 70\%$) and Fe^{2+} ($\sim 30\%$) as calculated for our system composition using the available thermodynamic data discussed in section 2.2.3 (Fig. 3B). Measured hematite solubility at steady state ($\sim 0.01\text{m Fe}_T$) is close to that predicted by equilibrium modeling ($\sim 0.02\text{m Fe}_T$) within uncertainties of the thermodynamic data and activity coefficient models (Bazarkina et al., 2010).

The evolution of Fe dissolved concentrations with time in the precipitation experiment at 300°C/ P_{sat} (Fig. 2B) is pretty similar to that in the 200°C run above. Following the injection of NaClO_4 , Fe_T concentrations show a three-fold drop due to hematite precipitation, and then attain a steady state after a week with $\sim 0.012\text{m Fe}_T$ and an Fe^{III} fraction of $\sim 20\%$ (Fig. 2B and Fig. 3C). Calculated Fe_T concentrations in equilibrium with hematite and Fe^{III} fraction in solution dominated by FeCl_3^0 are much larger, 0.025m and $\sim 80\%$, respectively. These differences are very likely to stem from an overestimation of the $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cl}$ complex stabilities, in particular that of FeCl_3^0 , by extrapolations from low- T data (see section 2.2.3). Thus our experimental data strongly imply the predominance of ferrous chloride species whose

distribution is calculated in Fig. 3D using the modified thermodynamic properties of FeCl_3^0 discussed above (section 2.2.3).

This is confirmed by a dissolution experiment at 300°C carried out under more reducing conditions (by adding metallic Al, see Table 1). It can be seen in Fig. 2C and Table 2 that Fe_T concentrations seem to attain a steady state after about 2 months of reaction, with ferrous iron largely dominant in solution (Fe^{II} fraction > 97%, Table 2, Fig. 3E). The much slower attainment of a steady state concentration in the dissolution run is likely due to the large hematite crystals resulting in a small surface area reacting slowly with the solution (Fig. 1). The measured steady-state Fe_T concentration (~0.018 m Fe) is close to that calculated in equilibrium with hematite (~0.02m Fe) using the stability constants for the dominant ferrous chloride species (FeCl_2 and FeCl^+ , Fig. 3F).

Two dissolution experiments at 450°C/600 bar were conducted with different NaCl concentrations (~0.05 and 2m NaCl, Table 1). Both showed attainment of a steady state for aqueous Fe_T after ~7 days of reaction (Fig. 2D), which is in good agreement with thermodynamic predictions. Iron speciation in solution is largely dominated by ferrous iron (> 99 % and 75±5% of Fe_T , respectively for the low- and high-NaCl experiment; Table 2, Fig. 3G-J).

Thus, our hydrothermal experiments cover a wide range of T - P and Fe aqueous speciation, from predominantly Fe^{III} (FeCl_3^0) to Fe^{II} ($\text{FeCl}_2^0 \pm \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}^+ \pm \text{Fe}^{2+}$) and allowed us to attain chemical and redox equilibrium between hematite and aqueous fluid. These results form the basis for the interpretation of the Fe isotope data described below.

3.2 Iron isotope fractionation

In each experiment, the Fe isotope composition was analyzed in sampled or quenched aqueous solutions, initial and final solids, and solutions. The Fe isotope composition of hematite during the experiments at 200°C and 300°C was estimated in each sampling session (Fig. 4-6) by applying the mass balance and using the initial and sampled total quantities of Fe (Table 2) and Fe isotope compositions (Table 3). It can be seen in Fig. 4 that at 200°C in precipitation experiment #HmC within a few days following the injection a stable $\delta^{57}\text{Fe}$ value of $0.45 \pm 0.08\text{‰}$ is reached in solution and remains constant for at least ~ 40 days. The measured value of $\delta^{57}\text{Fe}$ of the final solid after the experiment ($0.41 \pm 0.07\text{‰}$) is identical within errors to that calculated from mass balance ($0.45 \pm 0.08\text{‰}$, Table 3). Using the measured $\delta^{57}\text{Fe}$ of the solution and that calculated of the solid (see Table 3), Fe isotope fractionation ($\Delta^{57}\text{Fe}$) between solution and hematite can be calculated using equation (3). It yields $\Delta^{57}\text{Fe} = 0.02 \pm 0.08\text{‰}$. It can be seen in Fig. 7A that this value is constant over the whole run duration, suggesting that isotopic equilibrium is likely to be attained in this experiment. The $\Delta^{57}\text{Fe}$ value close to zero means that there is no Fe isotope fractionation between solution and hematite at the experimental conditions where iron aqueous speciation is dominated by Fe^{III} complexes.

In the precipitation experiment at 300°C (# HmB), the $\delta^{57}\text{Fe}$ value of the solution varies from $0.47 \pm 0.06\text{‰}$ for the initial solution to an average of $0.1 \pm 0.1\text{‰}$ a few days after hematite precipitation. Values of $\delta^{57}\text{Fe}$ in solution, after the injection, exhibit irregular variations within $\pm 0.2\text{‰}$ during a few days (Fig. 5), probably due to kinetic phenomena affecting the crystallization of hematite. The formation of Fe_2O_3 from a Fe^{II} -bearing solution is a redox process and thus requires electron transfer that may be kinetically slow. In contrast, such a phenomenon was not observed at 200°C likely because of the direct precipitation of

hematite from ferric iron solution. The $\delta^{57}\text{Fe}$ values in solution in the 300°C experiment stabilize within 7 days and remain constant over ~1 month. The final solid is enriched in the heavy isotope ($\delta^{57}\text{Fe} = 0.53 \pm 0.09\text{‰}$), in good agreement with the mass-balance calculated value ($0.64 \pm 0.15\text{‰}$). For this experiment we thus obtain an average fractionation value of $\Delta^{57}\text{Fe} = -0.53 \pm 0.12\text{‰}$ between fluid and hematite (Fig. 7B, Table 3).

For the dissolution experiment at 300°C (# HmD), the initial solid has a $\delta^{57}\text{Fe}$ of $0.76 \pm 0.13\text{‰}$. It can be seen in Fig. 6 that $\delta^{57}\text{Fe}$ values in the sampled solution decrease with time from ~1.0‰ to a steady state value of $0.28 \pm 0.11\text{‰}$ that is reached after about 20 days and remains constant for at least 2 months. These changes in Fe isotope ratio are indicative of isotope equilibration between fluid and hematite. The final solid has a measured $\delta^{57}\text{Fe}$ of $0.79 \pm 0.08\text{‰}$ which is identical to that calculated from mass balance, $0.76 \pm 0.16\text{‰}$, demonstrating that no loss of Fe occurred in this experiment and that our isotope analyses of sampled solutions are correct. The iron isotope fractionation factor ($\Delta^{57}\text{Fe}$) between solution and hematite at steady state is $-0.53 \pm 0.13\text{‰}$ (Fig. 7C). It should be emphasized that this value is identical within errors to that derived in the precipitation experiment above (# HmB) with a similar Fe aqueous speciation dominated by Fe^{II} chloride species (Fig. 3D, F). This is a strong argument that Fe isotope equilibrium has been attained in both experiments. Even at elevated temperature, Fe^{II} -bearing hydrothermal fluid in equilibrium with hematite is significantly enriched in the lighter isotope, in agreement with general isotope fractionation trends postulating that the lighter isotope usually enriches compounds of lower valence state (Schauble et al., 2001).

Hematite dissolution experiments at 450°C/600 bar in dilute (0.05m) and concentrated (2m) NaCl solutions carried over more than 2-3 weeks, show no systematic evolution within errors of Fe isotope ratios as a function of time and chloride concentrations (Fig. 7D). Both types of experiments seem to indicate slight enrichment of the fluid in the heavier isotope, but

the limited number of experiments and large analytical errors of isotope analyses do not allow definitive conclusions whether or not isotopic equilibration took place in these runs. Thus, we interpret these data with caution in terms of isotopic equilibrium. The obtained $\Delta^{57}\text{Fe}$ values between fluid and hematite of $\sim 0.15 \pm 0.20\text{‰}$ for both types of runs are close to zero within errors, and thus do not allow conclusions about isotope fractionation trends between ferrous iron aqueous species and hematite at these T . In any case, it seems that chloride concentration has no significant effect on the hematite-fluid Fe isotope fractionation, in agreement with the large predominance of the same species FeCl_2^0 in a wide range of chlorinity, as demonstrated by thermodynamic predictions (section 2.2.3; Fig. 3H, J). Our pilot study thus provides the first direct measurement of Fe isotope fractionation in the system ‘ferrous Fe chloride bearing fluid- hematite’ at conditions directly relevant to natural hydrothermal systems.

4. Discussion

4.1 Comparison with available theoretical and experimental data

4.1.1 Sources and uncertainties of theoretical data

Our first experimental measurements of Fe isotope fractionation between hematite and solutions of different Fe speciation at hydrothermal temperatures, combined with the knowledge of Fe species distribution in solution, allow confrontations with theoretical predictions of Fe isotope fractionations and published low- T experiments.

Theoretical equilibrium isotope fractionation factors for minerals and aqueous species are expressed as reduced partition functions ($1000\ln\beta$) so that for the equilibrium between hematite and aqueous fluid may be written as:

$$\Delta^{57}\text{Fe} \approx 1000\ln\alpha_{(\text{Fe(aq)}-\text{Hematite})} = 1000\ln\beta_{\text{Fe(aq)}} - 1000\ln\beta_{\text{Hematite}} \quad (4)$$

The β -factors are usually reported as

$$1000 \ln \beta_i = At + Bt^2 + Ct^3 \quad (5)$$

where $t = 10^6/T(K)^2$, and A , B , and C are temperature-independent coefficients. In the case of a mixture of different aqueous species in solution, the β -factor for Fe(aq) is expressed as

$$1000 \ln \beta_{Fe(aq)} = \sum_i (X_i \times 1000 \ln \beta_i) \quad (6)$$

where X_i is the mole fraction of i -th Fe-bearing species in solution.

Theoretical β -factors for hematite were derived from Mössbauer and Nuclear X-ray Inelastic Scattering spectra (Polyakov et al., 2007) and from ab-initio quantum-chemical models (Blanchard et al., 2009). They differ from one to another by about 0.3‰ and 0.1‰ at 200 and 450°C, respectively (see Table EA-2 in electronic annex). Values of β -factors for Fe aqueous species published recently are much more discrepant. A large number of computational studies have recently been performed on Fe aqueous species using a variety of classical molecular and first-principles quantum-chemical approaches like Urey-Bradley Force Field model (MUBFF) (Schauble et al., 2001), different varieties of the Density Functional Theory (DFT) models (Anbar et al., 2005; Domagal-Goldman and Kubicki, 2008), and ab-initio approaches (Hill and Schauble, 2008; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010). The resulting β -factors for Fe(aq) species are summarized in Fig. 8 as a function of temperature (see also Table EA-1 for a complete data set). These values exhibit large variations for a same species depending of the computational approach and electronic basis set chosen, species symmetry and coordination, and the way to consider hydration contributions (see Hill and Schauble, 2008; Rustad et al., 2010). For example, variations in $1000 \ln \beta^{57}\text{Fe}$ for the Fe^{3+} ion at 200°C attain 2.7‰ according to the different independent studies (see Table EA-1), and those for the $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ complex reach at least 0.5‰ amongst different models within a single study (e.g., Hill et al., 2010). Another source of uncertainty is the paucity of

calculations for the ferrous iron FeCl^+ and FeCl_2^0 complexes (only one report available, Hill et al., 2010) that are the major species in natural hydrothermal fluids and our high- T experiments, and for Fe^{III} hydroxide species dominant at near-surface conditions (single work of Ottonello and Zuccolini, 2009). A third source of uncertainty, in the absence of unambiguous spectroscopic data, concerns the molecular geometry and symmetry for many chloride species. For example, calculations have considered the FeCl_3^0 to be octahedral, $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (Hill and Schauble, 2008), whereas a XAS study suggests a possible tetrahedral configuration for this complex, $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ (Liu et al., 2006). Similarly, Fe^{II} chloride complexes have been considered to be octahedral (Hill et al., 2010), which is a reasonable approximation for moderate temperatures (to 200-300°C), but is in marked disagreement with recent XAS data showing a tetrahedral spectral pattern at higher temperatures even for dilute chloride solutions (Testemale et al., 2009). Such coordination change is expected to induce an additional error of $\sim 0.5\%$ at 25°C. Because of the different computational approaches used for solid and aqueous species β -factors, all these errors are not cancelled even partly when calculating $\Delta^{57}\text{Fe}$ for mineral-solution exchange reactions using equations (4) to (6).

4.1.2. Comparison with theoretical predictions

Despite these limitations of theoretical approaches, they may be compared with our experiments using the measured Fe^{II} and Fe^{III} fractions in aqueous solution, and calculated distribution of Fe^{II} and Fe^{III} chloride complexes (see section 3.1). Figure 7 compares the values of $\Delta^{57}\text{Fe}$ derived in our experiments with those calculated using the available theoretical data sources that fall in the shaded zone of this figure. It can be seen that at 200°C, where the ferric iron trichloride species FeCl_3^0 is the major complex in solution, our experimental values of $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$, which are close to zero, are in excellent agreement

with Schauble et al. (2001) and Hill et al. (2010) predictions using respectively the MUBFF and UHF/DFT basis set for $\text{FeCl}_3^0(\text{aq})$, combined with hematite β -factor values of Blanchard et al. (2009) (Fig. 7A). In contrast, β -factors for $\text{Fe}(\text{aq})$ from Rustad et al. (2010) differ by at least 0.5-1.0‰ from all other available values. These authors employed B3LYP/6-311++G(2d,dp) basis set and beyond-the-first shell hydration model for Fe^{3+} and Fe^{2+} based on the analogy with Mg^{2+} and Ca^{2+} . Although the reasons for their discrepancies with the other studies remain unclear, that study emphasizes the high sensitivity of the results to the structure and number of water molecules in the metal hydration shell. This may be therefore an additional important source of discrepancy. Assuming that β -factors of $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^0$ are close to those of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ at 200°C (see Table EA-1), Rustad et al.'s (2010) predictions yield $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ at least 1.3‰ lower than those measured in our study.

In 300°C experiments, where Fe aqueous speciation is dominated by ferrous iron complexes, our two sets of $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ values obtained from dissolution and precipitation runs ($-0.53 \pm 0.15\text{‰}$) plot close to theoretical predictions of Hill et al. (2010) for $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}_n$ complexes and Blanchard et al. (2009) partition functions for hematite (Fig. 7B, C). At this temperature, our experiments and most theoretical predictions show systematic enrichment of the fluid in the lighter isotope compared to hematite, in agreement with general isotope fractionation trends. The only exception is Rustad et al.'s (2010) predictions that are at least $\sim 0.5\text{‰}$ lower in $\Delta^{57}\text{Fe}$ than our experimental data. Although these authors do not report β -factors for Fe^{II} chloride complexes dominant in our experiments, they may be estimated by assuming that the difference in $1000\ln\beta$ of Fe^{2+} between Rustad et al. (2010) and another very recent work of Hill et al. (2010) would be the same as that in $1000\ln\beta$ of $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ between those two studies. The available β -factors of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Cl}$ complexes (Schauble et al., 2001; Hill et al., 2010) are indeed 0.2-0.4‰ lower than those of Fe^{2+} when calculated using similar models. It is reasonable to assume that similar differences would be between these two

types of Fe^{II} species in solution when using other theoretical models like those of Rustad (2010). Consequently, it is expected that β -factors of Fe^{II} -chloride species calculated using the models of Rustad et al. (2010) would be lower by about the same value than those of Fe^{2+} proposed in their study. A similar analogy may be applied to Fe^{3+} and its chloride complexes. At 450°C, theoretical predictions of Hill et al. (2010) for FeCl_2^0 , combined with those of Blanchard et al. (2009) for hematite, are within $\sim 0.3\text{‰}$ of the experimentally measured fractionation (Fig. 7D). Considering the large errors associated with the 450°C measurements and difficulties to demonstrate isotopic equilibrium (see section 3.2), experimental and theoretical results do not seem too far away. Again, the values of Rustad et al. (2010) estimated using the analogy between Fe^{2+} and its chloride species above are 1.5‰ lower than our data and at least 0.5‰ lower than the predictions of Hill et al. (2010).

Thus, the majority of our experiments are closest to $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ values calculated using β -factors for Fe aqueous species from Hill et al. (2010) and for hematite from Blanchard et al. (2009). Values of hematite β -factor from Polyakov et al. (2007) are 0.2-0.3‰ lower than those of Blanchard et al. (2009). This difference is however minor in comparison to the one-order-of-magnitude larger discrepancies for Fe aqueous species from theoretical work. It is expected that our experiments will contribute to the resolution of these theoretical discrepancies in the near future.

4.1.3. Comparison with available experimental data

Our results may also be compared to the rare available experimental data on Fe isotope fractionation in mineral-solution systems conducted at low temperature. Figure 9 summarizes the available iron isotope fractionation experiments between $\text{Fe}_{(\text{aq})}$ and minerals and their comparison with theoretical predictions. Skulan et al. (2002) reported presumably equilibrium

Fe isotope fractionation factors between moderately acidic ferric-iron bearing solutions (pH~2) and hematite from precipitation experiments at 98°C/P_{sat} ($\Delta^{57}\text{Fe} = -0.15 \pm 0.30\text{‰}$). Although this value is difficult to compare with our results because of the different Fe speciation (chloride vs hydroxide complexes in our and Skulan et al.'s study, respectively), their data may be confronted with the theoretical predictions discussed above. Speciation calculations using the available stability constants for Fe^{III}-OH complexes suggest that Fe³⁺ was a minor species in the experiments of Skulan et al. (2002), as well as those of Johnson et al. (2003) on Fe^{II}-Fe^{III} fractionation in aqueous solution at ambient conditions at pH between 2 and 5 (e.g., Bullen et al., 2003; Ottonello and Zuccolini., 2009; this study). The only available theoretical study of Ottonello and Zuccolini (2009) suggests similar β -factors for Fe³⁺ and their monomeric hydroxide species. Thus, Skulan et al.'s (2002) and Johnson et al.'s (2003) data may be compared in a first approximation with those calculated using the theoretical β -factors for Fe³⁺, Fe²⁺ and hematite. This comparison shows that their experimental $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-hematite})}$ values appear to be in significant disagreement with the majority of theoretical work, except that of Rustad et al. (2010) (Fig. 9 and electronic annex). The fractionation factor Fe²⁺-Fe³⁺ measured by Johnson et al. (2003) is also somewhat lower than most theoretical predictions (Fig. EA-2), except Rustad et al. (2010) and certain basis sets of Domagal-Goldman and Kubicki (2008). It should be noted that the high degrees of solution super-saturation with respect to hematite in the low-*T* experiments of Skulan et al. (2002) at weakly acidic pH may favor the formation of polymeric complexes via Fe-O-Fe bonds with a coordination environment similar to that in goethite and hematite as shown by numerous spectroscopic data (Pokrovski et al., 2003 and references therein). It might thus be expected that the β -factors of such polymer species will be significantly different from those of Fe³⁺ and monomer hydroxides and thus resemble more to those for Fe^{III} (oxy)-hydroxide minerals. This might explain, at least partly, the low fractionation factors between hematite

and Fe^{III} reported by Skulan et al. (2002). Similarly, for Fe^{II} systems, recent experimental studies of $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ -goethite and $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ -siderite isotope exchange at ambient conditions (Wiesli et al., 2004; Beard et al., 2010) also suggest much lower equilibrium fractionation factors than those predicted by most quantum-chemical models (see electronic annex, Fig. EA-3 and EA-4). Until now, this disagreement was difficult to reconcile. It should be noted that despite all these studied systems were far from true thermodynamic and Fe redox equilibrium, isotope equilibrium was assumed to be attained or was inferred documented on the basis of tracer isotope experiments (Beard et al., 2010). Again, the fractionation factors between $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ and goethite or siderite from these works are distinctly lower than most theoretical predictions except those of Rustad et al. (2010), as can be seen in Fig. 9. A possible way to resolve these discrepancies is to carry out experiments at intermediate temperatures (100-300°C) as those of our study. Such measurements would avoid possible artifacts related to very slow dissolution/precipitation rates and large deviations from chemical thermodynamic and redox equilibrium intrinsic to most mineral-aqueous solution systems at temperatures below 100°C (e.g., Pokrovski and Schott, 1998; Bullen et al., 2003; Wiesli et al., 2004). Such data should be combined with theoretical predictions of β -factors for the Fe-bearing aqueous species like Fe^{III} -hydroxides and Fe^{II} -carbonates and chlorides that are pertinent to low temperature natural conditions.

4.2 Geological implications

The results obtained in our pilot study of experimental calibration of Fe isotope fractionation between hematite and saline aqueous fluid at elevated temperatures provide new physical-chemical constraints on the interpretation of Fe isotope ratios in natural hydrothermal fluids and minerals. Our data in the $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ - Fe_2O_3 system, in line with most

theoretical predictions, imply that a typical saline fluid carrying dissolved iron in the form of Fe^{II} -chloride complexes (Crerar et al., 1985) would be enriched in the lighter isotope at least at temperatures $< 400^\circ\text{C}$ when interacting with silicic rocks containing iron in the form of Fe^{III} -bearing minerals like hematite, magnetite or Fe^{III} -biotite/amphibole ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-mineral}} < 0\text{‰}$). In fact the β -factors of magnetite and amphibole are larger than those of hematite (Polyakov and Mineev, 2000), thus yielding lighter isotope signatures in the Fe^{II} fluid. This tendency is in agreement with the “light” Fe isotope pattern of modern hydrothermal fluids from mid-ocean ridges at T below $350\text{--}400^\circ\text{C}$ (Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008). Our limited measurements at higher temperatures (450°C), closer to magmatic-hydrothermal and subvolcanic settings, show no statistically significant fractionation between Fe^{II} -Cl bearing fluid and hematite within experimental errors ($\pm 0.2\text{‰}$). However, $\Delta^{57}\text{Fe}$ equilibrium values of similar amplitude as experimental uncertainties may lead to significant fluid-mineral fractionation in terms of Fe isotopes in an open system via Rayleigh processes, provided a large fluid flux through the rock. This is in agreement with reports of positive $\delta^{57}\text{Fe}$ values ($\sim$ to 0.45‰) in silicic plutonic and volcanic rocks with trace element signatures suggesting that these rocks underwent fluid interaction and exsolution phenomena in an open magmatic/volcanic system (Poitrasson and Freydier, 2005; Heimann et al., 2008). More accurate experimental data on Fe isotope fractionation factors between fluid and minerals at closer-to-magmatic temperatures will allow quantitative account on fluid compositions, fluxes and flow rates in such natural systems.

The confrontation of our data with theoretical isotope fractionation factors (section 4.1.2) shows that if such factors for aqueous iron species are subject to significant discrepancies, those for major Fe-bearing minerals are much better constrained. Thus our experimental data in the hematite- $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ system may be extrapolated to pyrite, which is by far the major Fe-bearing mineral in ancient and modern hydrothermal settings. Combining the

$\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-hematite}}$ values at 300 and 450°C measured in this study with the β -factors for hematite and pyrite from Blanchard et al. (2009), we obtain $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ of -1.3 ± 0.4 and -0.3 ± 0.2 ‰ at pressures 100-600 bar at 300 and 450°C, respectively. Using β -factors of pyrite from Polyakov et al. (2007) yields somewhat lower but always negative $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ values (from -2.0 to -1.0‰ at 300-450°C). All these values are however in marked contrast with those measured between Fe-bearing fluids and pyrite precipitating therefrom at temperatures below 400°C in modern Mid Ocean Ridge (MOR) hydrothermal systems over the world, which show systematically significant pyrite enrichment in the lighter isotope compared to the coexisting fluid ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim 0.9$ to 1.5 ‰, Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008, Bennett et al., 2009). In contrast, such measured fluid-pyrite fractionation factors appear to be in good agreement with those predicted between aqueous Fe^{II} and troilite (FeS) using the theoretical β -factors from Polyakov et al. (2007) for FeS and Hill et al. (2010) for FeCl_2^0 : $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-FeS}} = 1.5 \pm 0.5$ ‰ between 300 and 450°C. This may be explained by the known mechanism of pyrite formation in high-temperature solution via a FeS precursor resembling to mackinawite, Fe_{1+x}S (Schoonen and Barnes, 1991; Butler et al., 2005). Because of the similar structure and stoichiometry, mackinawite and troilite are expected to have close β -factors (Polyakov et al., 2007). Because of the extremely rapid pyrite precipitation rates from an iron- and sulfur-rich fluid undergoing rapid temperature drop at the seafloor (Rouxel et al., 2008), it is likely that the FeS precursor once formed retains its original isotope signature initially acquired with the fluid in equilibrium when re-crystallizing to pyrite. This result is in apparent isotope disequilibrium between dissolved Fe and pyrite in MOR environments ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim 0.9$ to 1.5 ‰, see above). In contrast, pyrites from ancient Au-Cu-Mo magmatic-hydrothermal deposits, characterized by Fe-Cl fluids of similar composition as those from MOR, show distinctly heavier Fe isotope signatures ($\delta^{57}\text{Fe}$ -0.4 to +1.5‰, Graham et al., 2004; Beard et al., 2003) which would correspond to $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ of -1.5‰, assuming that magmatic-

hydrothermal fluids have similar Fe isotope signature as those from MOR. This assumption is in line with the fair constancy of the Fe isotope composition of most magmatic rocks and the whole Earth's crust ($\delta^{57}\text{Fe}=0.1\pm0.03\text{‰}$, Poitrasson et al., 2004) implying that a high- T aqueous fluid in contact with magmatic rocks in different geological contexts would acquire a similar Fe isotope composition. The negative $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ values from magmatic-hydrothermal deposits are more consistent with an equilibrium $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ -pyrite fractionation. Such deposits are usually associated with hydrothermal activity of long duration (typically 10-100 kyr) in the proximity of intruded granitic/andesitic rocks in volcanic arc environments. These settings are characterized by lower T gradients and close-system evolution, which are all favorable for attainment of chemical and isotope equilibrium between fluid and minerals (Barnes, 1997; Graham et al., 2004; Heinrich, 2005; references therein).

One of the major limitations when interpreting Fe isotope fractionation in hydrothermal ore deposits is the lack of direct data on Fe isotope composition of the fluid phase. Analyses of fluid inclusions trapped by minerals during their growth and later deformation will allow significant progress in this domain. Although the current precision of MC-ICPMS measurements of Fe isotopes both in situ and in crushed-leached inclusions is insufficient owing to the low quantity of Fe in microscopic fluid inclusions, the further development of laser-ablation techniques (Horn et al., 2006; Košler, 2008) and rapid increase in the sensitivity of ICPMS machines (Lacan et al., 2008; Dauphas et al., 2009) will enable such in situ analyses. These data, combined with experimentally calibrated isotope fractionation factors for Fe and other elements (e.g., Cu, Zn, Mo, Se) in fluid-mineral systems, are expected to provide unprecedented advances in the isotope geochemistry of non-traditional elements and our understanding of geological fluids.

5. Conclusions and perspectives

For the first time, experiments at hydrothermal temperatures (200–450°C) were conducted to calibrate iron isotope fractionation in the system “Fe^{II}/Fe^{III} aqueous fluid – hematite”. Hematite dissolution and precipitation runs demonstrate that chemical and isotopic equilibrium is obtained between an aqueous fluid and hematite in the investigated *T*-*P*-composition range. Our experiments show a negligible fractionation between an oxidizing Fe^{III}-bearing fluid and hematite ($\Delta^{57}\text{Fe} \sim 0.0\text{‰}$), whereas significant fractionations were found between Fe^{II}-bearing fluids and hematite with the lighter isotope enriching the fluid phase ($\Delta^{57}\text{Fe} \sim -0.5\text{‰}$) at moderate temperatures ($\sim 300^\circ\text{C}$).

Our experimental $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(aq)}-\text{hematite}}$ values are within the range of those calculated using the distribution of Fe species in solution and the theoretical β -factors of hematite and Fe aqueous species from the majority of recent reports in the literature. Our data will help constrain the choice of theoretical isotopic models. In particular, our experimental data suggest that the theoretical β -factors of the dominant Fe chloride species from Schauble et al. (2001) and Hill et al. (2010) and of pyrite and hematite from Polyakov et al. (2007) and Blanchard et al. (2009) can provide reasonable interpretation of Fe isotope in natural hydrothermal systems.

However, the published theoretical values still exhibit too large scatter to allow rigorous and quantitative interpretations of Fe isotope fractionation between fluids and minerals. Confrontation between experimental calibrations and these theoretical data on equilibrium Fe isotope fractionation may thus help better identify kinetic factors that dramatically affect fluid-mineral experiments at low temperatures. More measurements at moderate *T*, where kinetic issues are less severe but isotopic fractionations still significant, are

required to resolve the current discrepancies amongst low- T experiments in mineral-solution systems and theoretical predictions.

The present study identified several important gaps in our knowledge on Fe aqueous speciation which are crucial for unambiguous interpretation of Fe isotope fractionation. Amongst them are the poorly known stability and structure of ferric iron chloride species at temperatures above 100°C, and the discrepancies in the stoichiometry and structure of ferrous iron chloride species at $T \geq 300^\circ\text{C}$. In situ spectroscopic data are necessary to resolve these issues to improve the theoretical predictions of β -factors for these major Fe complexes.

More isotope fractionation measurements in mineral-fluid systems as a function of temperature and aqueous Fe speciation are needed to provide experimental calibrations to interpret natural Fe isotope ratios and reduce uncertainties of theoretical models. Work is currently in progress by our team to measure Fe isotope fractionation between pyrite and aqueous solution at hydrothermal conditions.

Acknowledgements

This research was funded by the French Ministère de l'Éducation Nationale et de la Recherche and by Paul Sabatier University (PhD fellowship to G.S. and Action Scientifique du Conseil Scientifique de l'Université Paul Sabatier, grant ISOFER to F.P.). We are grateful to Jérôme Chmeleff for his furious energy in repairing failures of the MC-ICP-MS machine. We thank: Carole Causserand for AAS analyses and assistance, Thierry Aigouy for SEM analyses, Michel Thibaut for DRX analyses; Carole Boucayrand, Jonathan Prunier, Manuel Henry in charge of the clean room; Christophe Monnin, Jeroen Sonke, Jacques Schott, Merlin Meheut, Veniamin Polyakov, Etienne Balan, and Marc Blanchard for discussions on iron isotope fractionation and suggestions for the manuscript presentation.

References

- Anbar A. D., Jarzecki A. A. and Spiro T. G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 825-837.
- Anbar A. D. and Rouxel O. (2007) Metal stable isotopes in Paleoceanography. *Annual Review of Earth and Planetary Science*. **35**, 717-746.
- Anderko A. and Pitzer K. S. (1993) Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1657-1680.
- Bakker R. J. (2003) Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology* **194**, 3-23.
- Balan E., Cartigny P., Blanchard M., Cabaret D., Lazzeri M. and Mauri F. (2009) Theoretical investigation of the anomalous equilibrium fractionation of multiple sulfur isotopes during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters* **284**, 88-93.
- Barnes H. L. (1997) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York, Wiley.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Zotov A. V. and Hazemann J.-L. (2010) Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **276**, 1-17.
- Beard B. L. and Johnson C. M. (2004) Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4727-4743.
- Beard B. L., Johnson C. M., Skulan J. L., Nealson K. H., Cox L. and Sun H. (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* **195**, 87-117.
- Beard B. L., Handler R. M., Scherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Heimann A. and Johnson C. M. (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 241-250.
- Belshaw N. S., Zhu X. K., Guo Y. and O'Nions R. K. (2000) High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **197**, 191-195.
- Bénézech P., Dandurand J. L. and Harrichoury J. C. (2009) Solubility product of siderite (FeCO_3) as a function of temperature (25-250 °C). *Chemical Geology* **265**, 3-12.
- Bennett S. A., Rouxel O., Schmidt K., Schönberg D., Statham P. J. and German C. R. (2009) Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5619-5634.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6565-6578.
- Bullen T. D., White A. F. and Childs C. W. (2003) Comment on "Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions" by Clark Johnson et al., [Earth Planet. Sci. Lett. 195 (2002) 141-153]. *Earth and Planetary Science Letters* **206**, 229-232.
- Butler I. B., Archer C., Vance D., Oldroyd A. and Rickard D. (2005) Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 430-442.
- Crerar D. A., Wood S. and Brantley S. L. (1985) Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Canadian Mineralogy* **23**, 333-352.
- Dauphas N., Pourmand A. and Teng F.-Z. (2009) Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate? *Chemical Geology* **267**, 175-184.
- Domagal-Goldman S. D. and Kubicki J. D. (2008) Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5201-5216.

- Fuji T., Moynier F., Telouk P. and Albarède F. (2006) Isotope fractionation of iron(III) in chemical exchange reactions using solvent extraction with crown ether. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 11108-11112.
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W. and O'Reilly S. Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology* **207**, 147-169.
- Handler R. M., Beard B., Johnson C. and Scherer M. (2009) Atom exchange between aqueous Fe(II) and goethite: an Fe isotope tracer study. *Environmental Science and Technology* **43**, 1102-1107.
- Heimann A., Beard B. and Johnson C. (2008) The role volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 4379-4396.
- Heimann A., Johnson C. M., Beard B., Valley J. W., Roden E. E., Spicuzza M. J. and Beukes N. J. (2010) Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments. *Earth and Planetary Science Letters* **294**, 8-18.
- Heinrich C. A. (2005) The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study. *Mineralium Deposita* **39**, 864-889.
- Horn I., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhöfel G. and Markl G. (2006) In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3677-3688.
- Hill P. S. and Schauble E. A. (2008) Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1939-1958.
- Hill P. S., Schauble E. A. and Young E. D. (2010) Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* In press.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences* **18**, 899-947; <http://geopig.asu.edu/index.html#>
- Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Nealson K. H. and Braterman P. S. (2002) Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* **195**, 141-153.
- Johnson C. M., Beard B., Beukes N., Klein C. and O'Leary J. (2003) Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **144**, 523-547.
- Johnson C. M., Roden E. E., Welch S. A. and Beard B. L. (2005) Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 963-993.
- Johnson C. M., Beard B. and Roden E. (2008) The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **36**, 457-493.
- Košler J. (2008) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada. Series Editor Robert Raeside, Vancouver.
- Lacan F., Radic A., Jeandel C., Poitrasson F., Sarthou G., Pradoux C. and Freydisse R. (2008) Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* **35**, L24610.
- Liu W., Etschmann B., Brugger J., Spiccia L., Foran G. and McInnes B. (2006) UV-Vis spectrophotometric and XAFS studies of ferric chloride complexes in hyper-saline LiCl solutions at 25-90 °C. *Chemical Geology* **231**, 326-349.

- Maréchal C. N., Télouk P. and Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251-273.
- Ottonello G. and Zuccolini M. (2009) Ab-initio structure, energy and stable Fe isotope equilibrium fractionation of some geochemically relevant H–O–Fe complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6447-6469.
- Platzner I.T. (1997) *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson F. (2004) A la recherche d'une théorie correcte de prévision du fractionnement des isotopes du fer dans les minéraux. *Réunion de prospective de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, Paris. Journal of Abstracts (in French).
- Poitrasson F. (2006) On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* **235**, 195-200.
- Poitrasson F. and Freyrier R. (2005) Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **222**, 132-147.
- Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D.-C., Levasseur S. and Teutsch N. (2004) Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 253-266.
- Poitrasson F., Roskosz M. and Corgne A. (2009) No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. *Earth and Planetary Science Letters* **278**, 376-385.
- Pokrovski G. S. and Schott J. (1998) Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1631-1642.
- Pokrovski G.S., Kara S. and Roux J. (2002) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2361-2378.
- Pokrovski G. S., Schott J., Farges F. and Hazemann J.-L. (2003) Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3559-3573.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Y. and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 345-362.
- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Bazarkina E. F., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **259**, 17-29.
- Polyakov V. B. (2009) Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science* **323**, 912-914.
- Polyakov V. B. and Mineev S. D. (2000) The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 849-865.
- Polyakov V. B., Clayton R. N., Horita J. and Mineev S.D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3833-3846.
- Robie R. A. and Hemingway B. S. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.* **2131**.
- Rouxel O., Dobbek N., Ludden J. and Fouquet Y. (2003) Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* **202**, 155-182.
- Rouxel O., Fouquet Y. and Ludden J. N. (2004) Subsurface processes at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2295-2311.

- Rouxel O., Shanks W. C., Bach W. and Edwards K. J. (2008) Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology* **252**, 214-227.
- Rustad J. R. and Dixon D. A. (2009) Prediction of iron-isotope fractionation between hematite (α -Fe₂O₃) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory. *Journal of Physical Chemistry* **113**, 12249-12255.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of Mg²⁺(aq), Ca²⁺(aq), and Fe²⁺(aq) with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6301-6323.
- Schauble E. A., Rossman G. R. and Taylor H. P. (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2487-2497.
- Schauble E. (2004) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America. Mineralogy society of America geochemical society.
- Schoenberg R. and von Blanckenburg F. (2006) Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* **252**, 342-359.
- Schoonen M. A. and Barnes H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3491-3504.
- Schuessler J., Schoenberg R., Behrens H. and von Blanckenburg F. (2007) The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 417-433.
- Schuessler J., Schoenberg R. and Sigmarsson O. (2009) Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland - Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. *Chemical Geology* **258**, 78-91.
- Shahar A., Young E. D. and Manning C. E. (2008) Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration. *Earth and Planetary Science Letters* **268**, 330-338.
- Sharma M., Polizzotto M. and Anbar A. D. (2001) Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca ridge. *Earth and Planetary Science Letters* **194**, 39-51.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M. and Sverjensky D. A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 907-950.
- Shvarov Y. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochemistry International*, Vol. **46**, No. 8, pp. 834-839.
- Skulan J. L., Beard B. L. and Johnson C. M. (2002) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2995-3015.
- Stefánsson A. and Seward T. M. (2008) A spectrophotometric study of iron(III) hydrolysis in aqueous solutions to 200 °C. *Chemical Geology* **249**, 227-235.
- Stookey L. (1970) Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical chemistry* **42**, 779-781.
- Strelow F. W. (1980) Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta* **27**, 727-732.
- Sverjensky D. A., Shock E. L. and Helgeson H. C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1359-1412.
- Tagirov B. R., Zotov A. V. and Akinfiyev N. N. (1997) Experimental study of the dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bar: Thermodynamic properties of HCl°(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4267-4280.

-
- Tagirov B. R., Diakonov I. I., Devina O. A. and Zotov A. V. (2000) Standard ferric-ferrous potential and stability of FeCl_2^+ to 90°C: Thermodynamic properties of $\text{Fe}(\text{aq})^{3+}$ and ferric-chloride species. *Chemical Geology* **162**, 193-219.
- Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B. and Hazemann J-L. (2009) In-situ X-ray absorption study of iron(II) speciation in brines up to supercritical conditions. *Chemical Geology* **264**, 295-310.
- Thiébaud J. and Weppe M. (1961) Description, âge et métallogénie du gisement de fer de Milhas (Haute-Garonne). *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (Paris)* **252**, 1813-1814.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (London,)*, 562-581.
- Viollier E., Inglett P. W., Hunter K., Roychoudhury A. N. and Van Cappellen P. (2000) The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* **15**, 785-790.
- Wiesli R. A., Beard B. L. and Johnson C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems. *Chemical Geology* **211**, 343-362.
- Wood, S.A., Samson, I.M. (1998). Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. *Reviews in Economic Geology* **10**, 33-77.

Table 1. Compositions of initial experimental and injected solutions used in this study, run duration, and calculated pH at experimental T - P at steady state in the experiments performed in this study.

Experiment	HmC	HmB	HmD	HmE	HmF
T (°C)	200	300	300	450	450
P (bar)	P_{sat} (15± 2)	P_{sat} (85± 2)	P_{sat} (85± 2)	600± 50	600± 50
Type of experiment	Precipitation	Precipitation	Dissolution	Dissolution	Dissolution
Duration (days)	36	37	71	22	15
Initial solution	0.1 m NaCl	0.1 m NaCl	0.05 m NaCl	0.05 m NaCl	2 m NaCl
	0.01 m HCl	0.01 m HCl	0.06 m HCl	0.06 m HCl	0.11 m HCl
	0.03 m FeCl ₂	0.03 m FeCl ₂	0.003 m Al	0.003 m Al	0.003 m Al
			0.05 m Fe ₂ O ₃	0.03 m Fe ₂ O ₃	0.04 m Fe ₂ O ₃
Injection solution	0.13 m H ₂ O ₂ -0.1m NaCl- 0.01m HCl	0.076 m NaClO ₄ - 0.01m HCl	n.a.	n.a.	n.a.
Calculated pH at experimental T - P (±0.1)	1.6	1.6	1.9	3.1	3.6

n.a. = not applicable

Table 2. Concentrations of total dissolved iron and sodium (in mol/kg of fluid, m), Fe (II) fraction (in %), mass sampled, and mass of solution remaining in autoclave after each sampling session for each experiment.

Run number	Time (days)	Fe (mol/kg)	Fe (II) %	Na (mol/kg)	Mass sampled (g)	Mass of solution remaining in autoclave (g)
Precipitation experiment HmC at 200°C/P_{sat} (0.1m NaCl – 0.01m HCl – 0.03m FeCl₂)						
initial	0	0.0303	>99	0.100	n.a.	299.3
1	2	0.0269	99	0.098	14.1	284.3
2	3	0.0275	98	0.094	3.3	280.9
3	4	0.0249	>99	0.079	2.2	278.8
<i>Injection of 19.95g of 0.13m H₂O₂ – 0.1m NaCl – 0.01m HCl</i>						
4	5	0.0056	3	0.096	2.8	295.9
5	6	0.0183	2	0.099	1.2	294.8
6	14	0.0094	34	0.099	2.1	292.6
7	19	0.0113	27	0.105	8.7	284.0
8	25	0.0111	25	0.101	10.4	273.5
9	34	0.0113	26	0.099	9.9	263.6
10	42	0.0113	38	n.m.	10.0	253.6
11 end	42	0.0110	32	n.m.	n.a.	253.6
Steady-state average		0.0099	23	0.099		
Precipitation experiment HmB at 300°C/P_{sat} (0.1m NaCl – 0.01m HCl – 0.03m FeCl₂)						
initial	0	0.0315	>99	0.092	n.a.	249.8
1	1	0.0302	>99	0.091	8.6	241.1
<i>Injection of 9.9g of 0.076m NaClO₄ – 0.01m HCl</i>						
2	2	0.0117	67	0.090	1.8	242.9
3	3	0.0096	>99	0.089	8.9	234.0
4	4	0.0092	90	0.084	8.8	225.2
5	7	0.0095	90	0.086	8.9	216.2
6	9	0.0127	71	0.089	10.4	205.8
7	14	0.0128	73	0.090	12.2	193.6
8	18	0.0129	78	0.090	11.9	181.6
9	24	0.0140	75	0.089	12.8	168.8
10	28	0.0136	84	0.088	13.8	155.0
11	31	0.0145	78	0.091	12.9	142.1
12	35	0.0148	80	0.091	18.1	124.0
13	38	0.0139	86	n.m.	22.2	101.7
14 end	42	0.0125	94	n.m.	n.a.	101.7
Steady-state average		0.0124	82	0.089		
Dissolution experiment HmD at 300°C/P_{sat} (0.05m NaCl – 0.06m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))						
initial solid	0	n.a.	n.a.	0.051	n.a.	n.a.
1	1	0.0050	97	0.027	14.4	234.9
2	3	0.0088	97	0.039	12.3	222.5
3	13	0.0107	97	0.049	11.9	210.6
4	24	0.0134	>99	0.058	10.6	200.1
5	29	0.0127	97	0.049	8.9	191.2
6	37	0.0143	97	0.053	9.8	181.4
7	42	0.0146	98	0.056	10.0	171.4
8	49	0.0159	97	0.054	13.3	158.0
9	56	0.0165	98	0.054	12.9	145.2
10	63	0.0176	97	0.055	11.9	133.3
11 end	71	0.0177	98	0.058	9.9	123.4
Steady-state average		0.0176	97	0.050		
Dissolution experiment HmE at 450°C/600 bars (0.05m NaCl – 0.06m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))						
1	7	0.0231	>99	0.048	7.7	n.a.
2	22	0.0230	>99	0.061	10.6	n.a.
Average		0.0231	>99	0.052		
Dissolution experiment HmF at 450°C/600 bars (2m NaCl – 0.11m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))						
1	7	0.0404	70	2.12	10.4	n.a.
2	15	0.0441	80	2.02	12.9	n.a.
Average		0.0423	75	2.08		

n.a. = not applicable, n.m. = not measured

Table 3. Iron isotope ratios (in ‰) in the aqueous solution and hematite derived in each sampling session in precipitation and dissolution experiments at 200° and 300°C, P_{sat} .

Run number	$\delta^{56}\text{Fe}$ (measured solution)	2SE ^a	$\delta^{57}\text{Fe}$ (measured solution)	2SE	$\delta^{57}\text{Fe}$ (calculated solid)	2SE	$\Delta^{57}\text{Fe}$ (fluid-hematite)	2SE
Precipitation experiment HmC at 200°C/P_{sat} (0.1m NaCl – 0.01m HCl – 0.03m FeCl₂)								
initial	0.309	0.029	0.446	0.050	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1	0.302	0.016	0.449	0.042	0.434	0.065	0.015	0.077
2	0.276	0.023	0.411	0.051	0.728	0.071	-0.317	0.087
3	0.328	0.035	0.478	0.052	0.313	0.072	0.165	0.089
4	0.328	0.020	0.468	0.046	0.353	0.068	0.115	0.082
5	0.346	0.092	0.525	0.058	0.427	0.077	0.098	0.097
6	0.319	0.061	0.476	0.081	0.426	0.095	0.050	0.125
7	0.292	0.036	0.445	0.035	0.447	0.061	-0.002	0.070
8	0.300	0.035	0.459	0.034	0.439	0.060	0.020	0.069
9	0.325	0.078	0.459	0.052	0.439	0.072	0.020	0.089
10	0.280	0.032	0.437	0.032	0.452	0.060	-0.015	0.068
11 end	0.295	0.045	0.446	0.042	0.447	0.066	-0.001	0.078
Final solid ^b	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.447	0.082	n.a.	n.a.
Final solid ^c	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.413	0.065	n.a.	n.a.
Average at steady-state							0.024	0.077
Precipitation experiment HmB at 300°C/P_{sat} (0.1m NaCl – 0.01m HCl – 0.03m FeCl₂)								
initial	0.308	0.035	0.467	0.061	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
1	0.142	0.032	0.203	0.043	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2	0.181	0.016	0.273	0.027	0.582	0.067	-0.309	0.072
3	0.244	0.028	0.363	0.044	0.529	0.075	-0.166	0.087
4	0.327	0.019	0.494	0.033	0.455	0.069	0.039	0.077
5	0.205	0.024	0.317	0.038	0.525	0.072	-0.208	0.081
6	0.047	0.042	0.065	0.064	0.624	0.088	-0.559	0.109
7	0.091	0.046	0.142	0.078	0.653	0.099	-0.511	0.126
8	0.040	0.067	0.090	0.092	0.674	0.110	-0.584	0.144
9	0.063	0.086	0.101	0.123	0.658	0.137	-0.557	0.184
10	0.084	0.054	0.131	0.080	0.650	0.101	-0.519	0.129
11	0.110	0.058	0.188	0.078	0.602	0.099	-0.414	0.126
12	0.098	0.094	0.138	0.158	0.627	0.169	-0.489	0.232
13	-0.004	0.009	0.019	0.131	0.642	0.145	-0.623	0.195
14 end	0.033	0.036	0.056	0.054	0.585	0.081	-0.529	0.098
Final solid ^b	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.642	0.145	n.a.	n.a.
Final solid ^c	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.535	0.091	n.a.	n.a.
Average at steady-state							-0.532	0.120
Dissolution experiment HmD at 300°C/P_{sat} (0.05m NaCl – 0.06m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))								
1	0.627	0.020	0.953	0.028	0.558	0.137	0.395	0.167
2	0.405	0.035	0.607	0.049	0.768	0.143	-0.161	0.184
3	0.337	0.027	0.501	0.034	0.782	0.139	-0.281	0.150
4	0.203	0.026	0.293	0.031	0.807	0.138	-0.514	0.152
5	0.194	0.046	0.278	0.049	0.819	0.143	-0.541	0.146
6	0.165	0.059	0.257	0.052	0.815	0.144	-0.558	0.169
7	0.134	0.042	0.179	0.051	0.830	0.144	-0.651	0.147
8	0.188	0.067	0.257	0.058	0.818	0.147	-0.561	0.147
9	0.172	0.071	0.269	0.074	0.816	0.153	-0.547	0.147
10	0.184	0.048	0.314	0.092	0.808	0.163	-0.491	0.320
11 end	0.265	0.092	0.383	0.078	0.798	0.155	-0.414	0.266
Final solid ^b	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.757	0.163	n.a.	n.a.
Final solid ^c	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.792	0.078	n.a.	n.a.
Average at steady-state							-0.535	0.134

^a Iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses and using the Student's t-correction factor (Platzner, 1997).

^b Calculated value for solid after the experiment.

^c Measured value for solid after the experiment.

n.a. = not applicable

Table 4. Iron isotope ratios (in ‰) in aqueous solution and hematite derived from quench experiments at 450°C and 600 bar^a.

Run number	$\delta^{56}\text{Fe}$ (measured solution)	2SE	$\delta^{57}\text{Fe}$ (measured solution)	2SE	$\delta^{57}\text{Fe}$ (measured solid)	2SE	$\Delta^{57}\text{Fe}$ (fluid-hematite)	2SE
Dissolution experiment HmE at 450°C/600 bars (0.05m NaCl – 0.06m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))								
1	0.620	0.082	0.930	0.123	0.698	0.094	0.232	0.155
2	0.526	0.094	0.789	0.140	0.776	0.144	0.013	0.201
Average							0.123	0.169
Dissolution experiment HmF at 450°C/600 bars (2m NaCl – 0.11m HCl – 0.003m Al – Fe₂O₃(s))								
1	0.520	0.035	0.780	0.053	0.728	0.130	0.051	0.140
2	0.689	0.041	1.034	0.061	0.711	0.165	0.323	0.176
Average							0.187	0.150

^a see footnote of Table 3

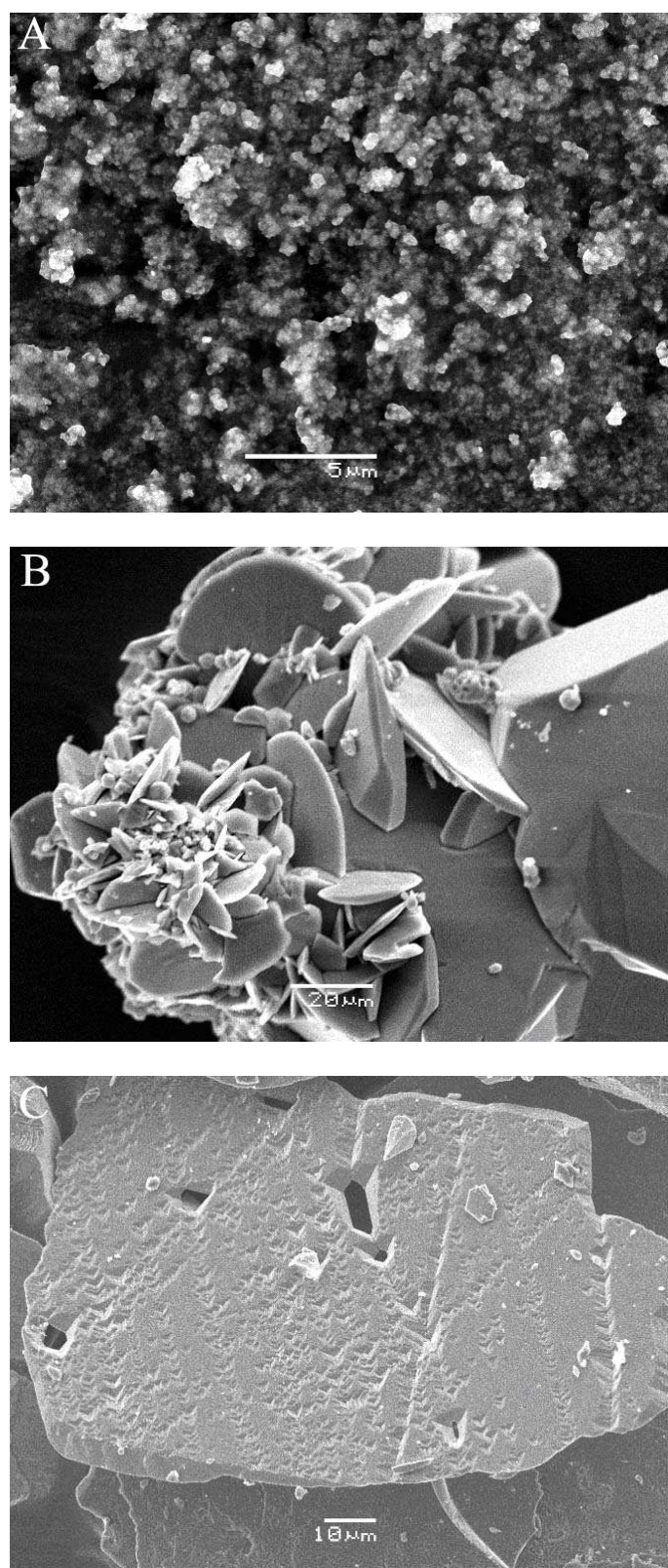


Figure 1. Scanning Electron Microscopy (SEM) images of hematite after experiments: (A) fine-grained crystals obtained in the precipitation run at 200°C (HmC); (B) large tabular hematite crystals formed in the precipitation run at 300°C (HmB); (C) regular dissolution pattern at the hematite surface in the dissolution run at 300°C (HmD).

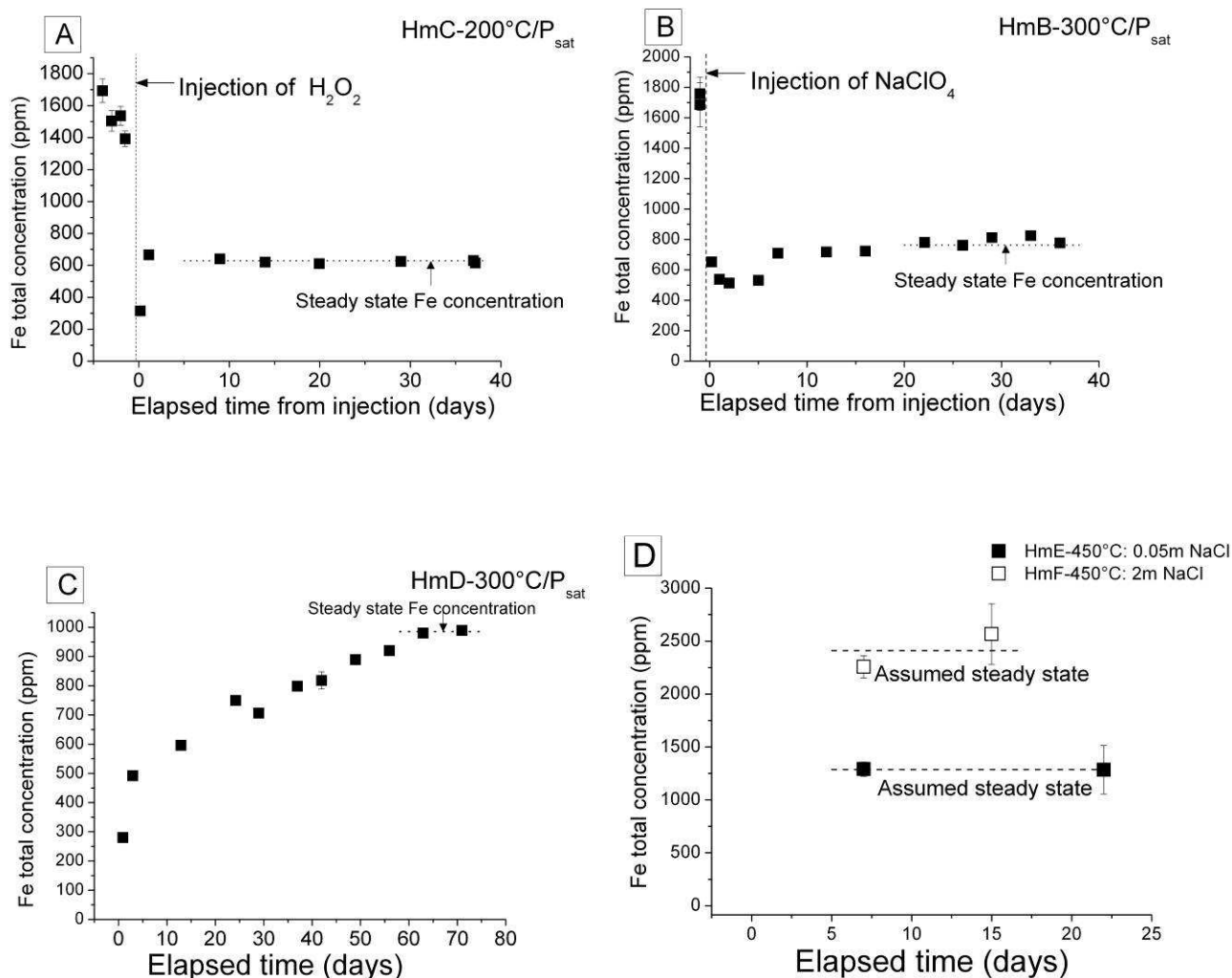


Figure 2. Evolution of the total dissolved iron concentration during hematite precipitation and dissolution experiments conducted in reactors with sampling. (A) and (B) hematite precipitation experiments at 200°C/P_{sat} and 300°C/P_{sat}, respectively. After the injection of an oxidizing H₂O₂ or NaClO₄ solution into a ferrous iron chloride solution, Fe aqueous concentrations in both experiments decrease by a factor of 3 due to hematite precipitation, and remained stable for at least 30 days, suggesting the attainment of equilibrium. (C) Hematite dissolution experiment at 300°C in a NaCl-HCl solution of a similar composition as that used in the precipitation run. A steady state of Fe concentration is attained after ~2 months of reaction. (D) Hematite dissolution experiments at 450°C/600 bars in acidic NaCl solutions of contrasting salinity (0.05 and 2.0m NaCl).

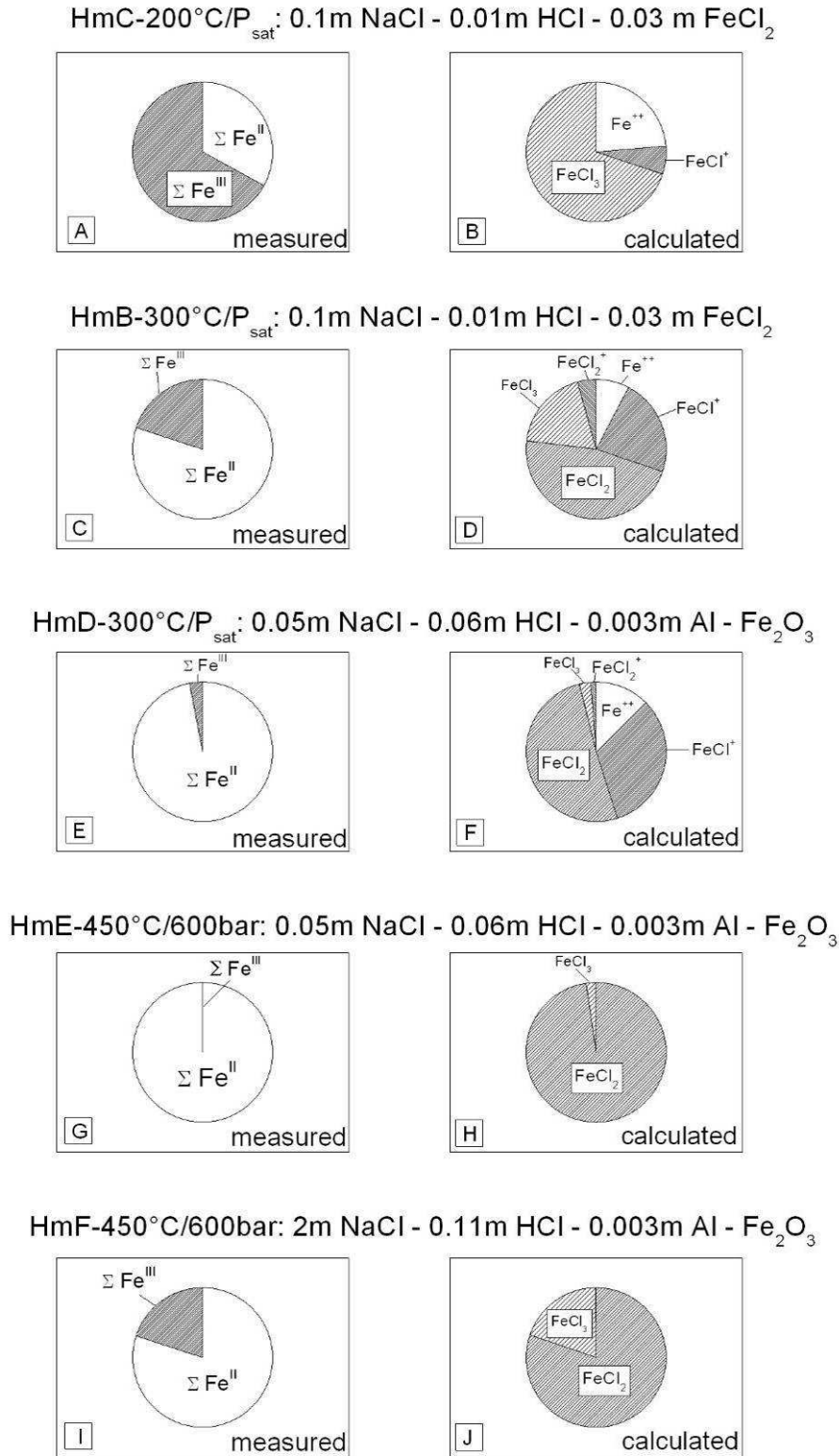


Figure 3. Distribution of Fe^{II} and Fe^{III} aqueous complexes (in mol % of total dissolved Fe) in five experiments at 200, 300°C and 450°C with the compositions indicated in this figure as measured by colorimetry and calculated in equilibrium with hematite using the HCh software package (Shvarov, 2008) and modified thermodynamic properties of aqueous species discussed in the text (sections 2.2.3 and 3.1).

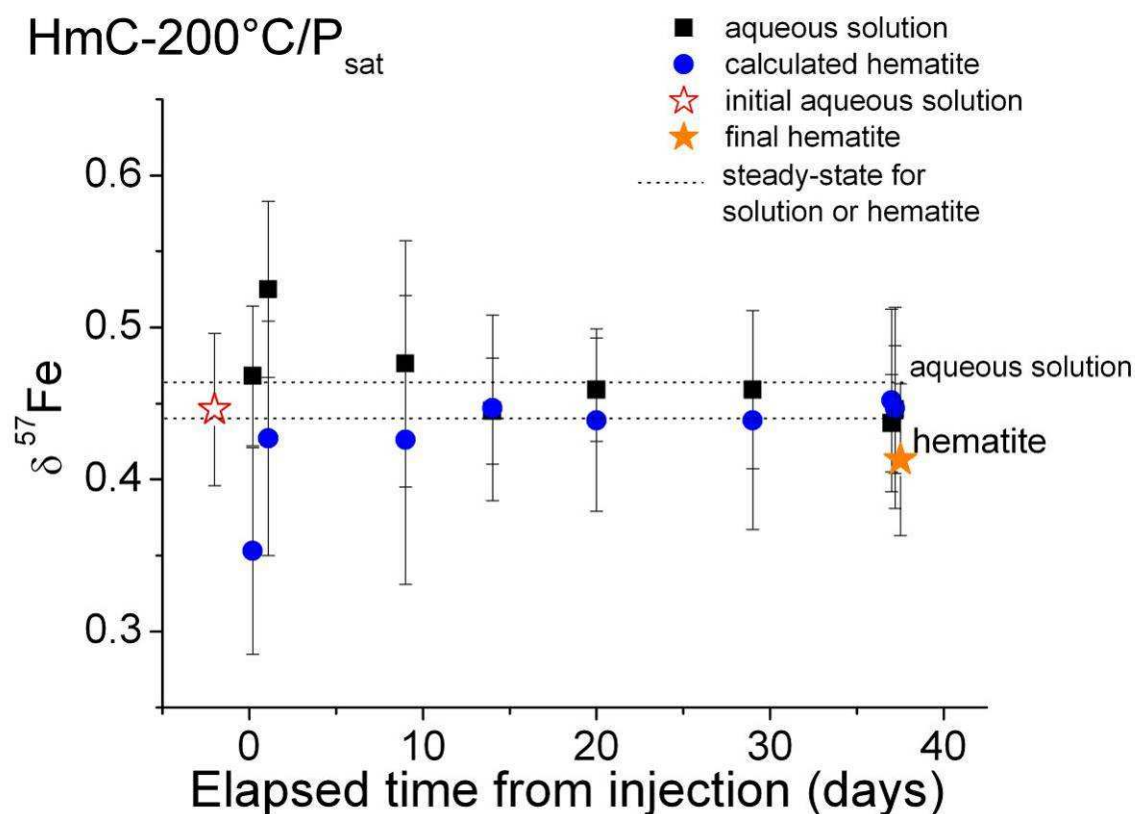


Figure 4. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase in precipitation experiment HmC-200°C. The values of $\delta^{57}\text{Fe}$ in the initial aqueous solution (empty star) and the solution after hematite precipitation (filled squares) were measured in each corresponding sample; those of the final solid (filled star) were measured on the hematite recovered after the experiment; those of the hematite during the experiment (filled circles) were calculated using mass balance between the initial and sampled amount of solution and iron isotope composition measured in the solution in each sample.

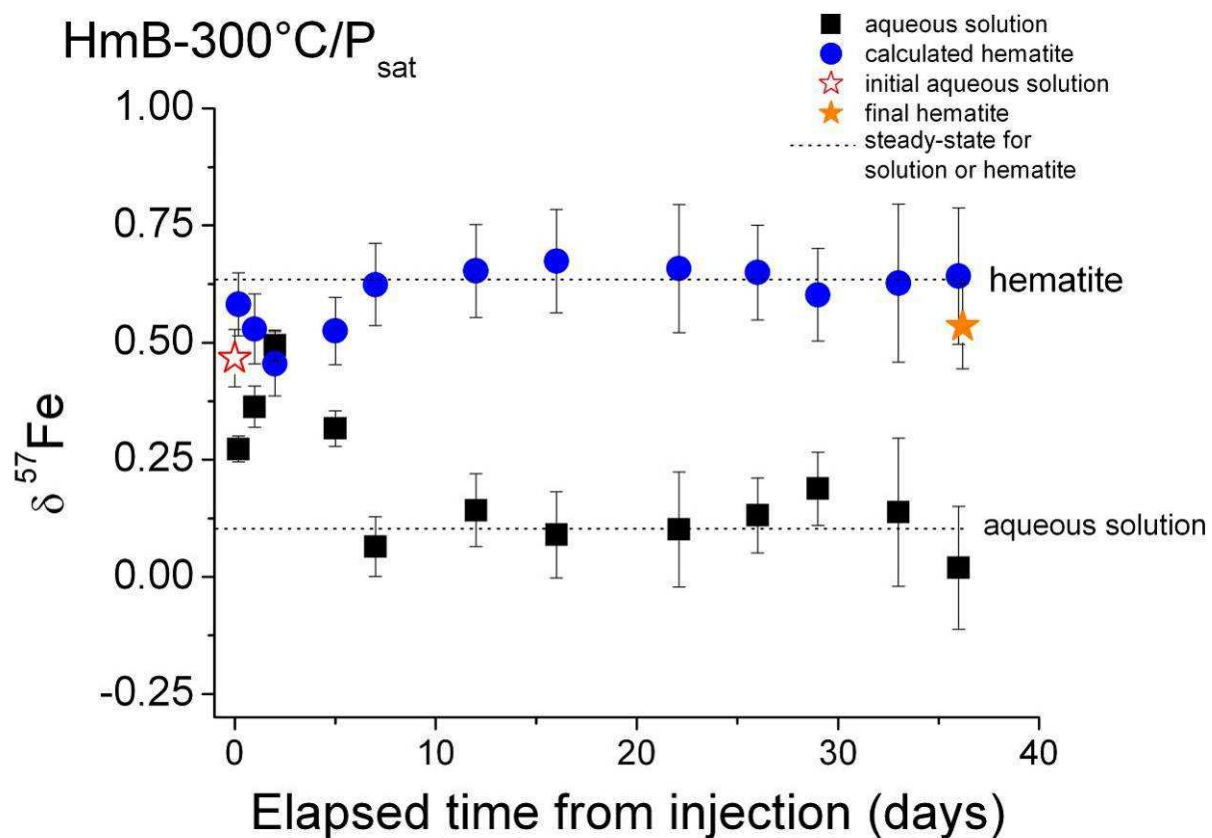


Figure 5. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase from precipitation experiment HmB-300°C. See Fig. 4 for explanation of the data points.

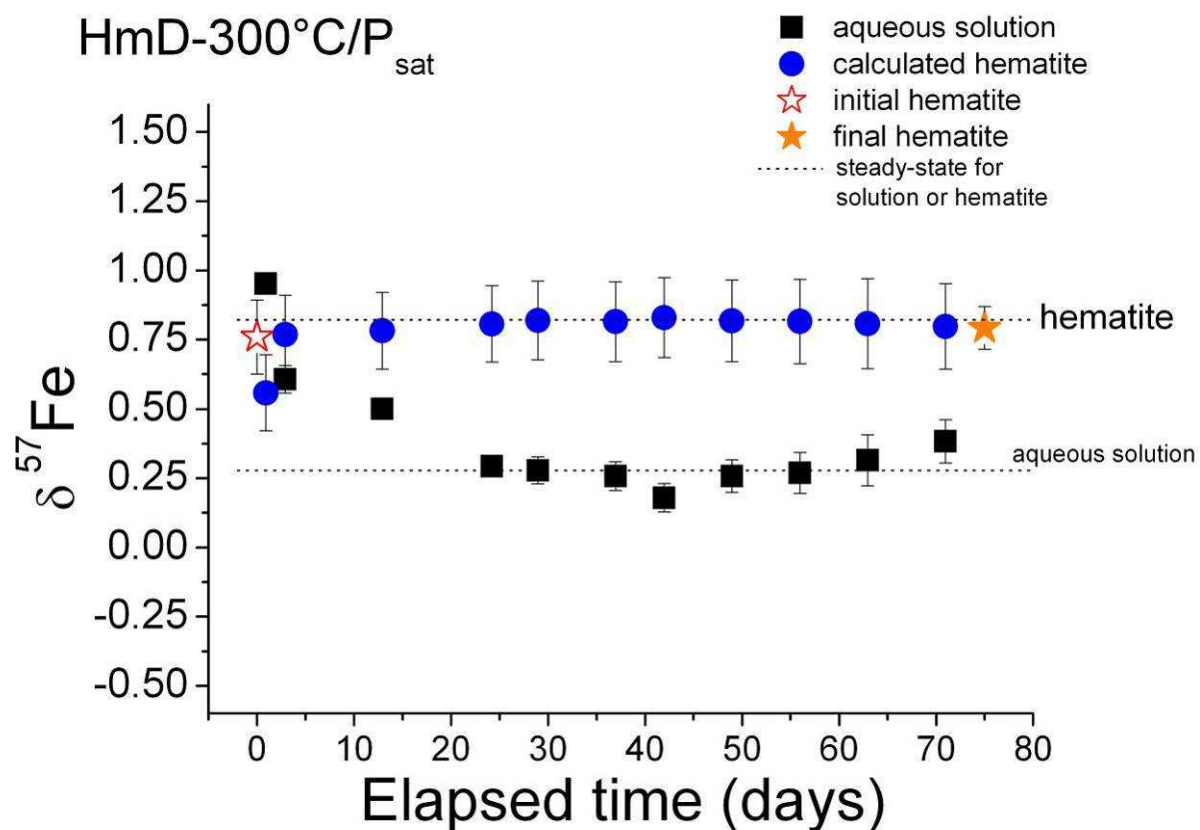


Figure 6. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase from dissolution experiment HmD-300°C. See Fig. 4 for explanation of the different data points.

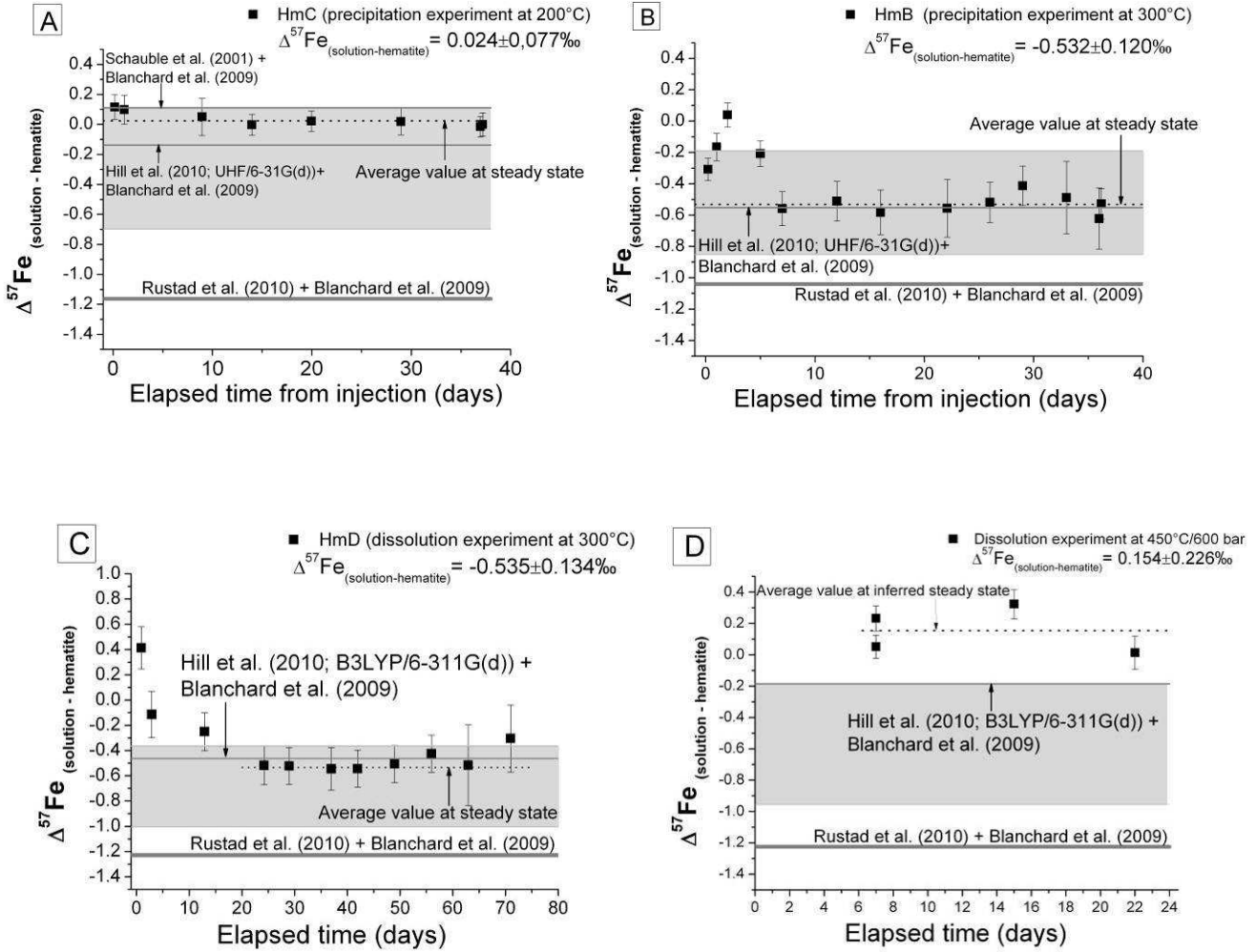


Figure 7. Iron isotope fractionation, expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe(aq)}-\text{hematite})}$, between solution and hematite for the experiments indicated in the figure. Squares stand for the values derived in this study from measurements of $\delta^{57}\text{Fe}$ of solution and hematite as a function of time (see Figs 4-6), with the average capital delta value at steady state shown by the horizontal dashed line. The shaded zones indicate the range of theoretical $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated for each experimental condition using β -factors reported in the literature (see Electronic Annex for references and comparisons). The horizontal solid line represents the best correspondence with each experiment of theoretical values for hematite from Blanchard et al. (2009) and those for Fe aqueous species from Hill et al. (2010) and/or Schauble et al. (2001). Note the large difference of our measured and most theoretical values with those calculated using the recently published β -factors of Fe^{2+} and Fe^{3+} by Rustad et al. (2010).

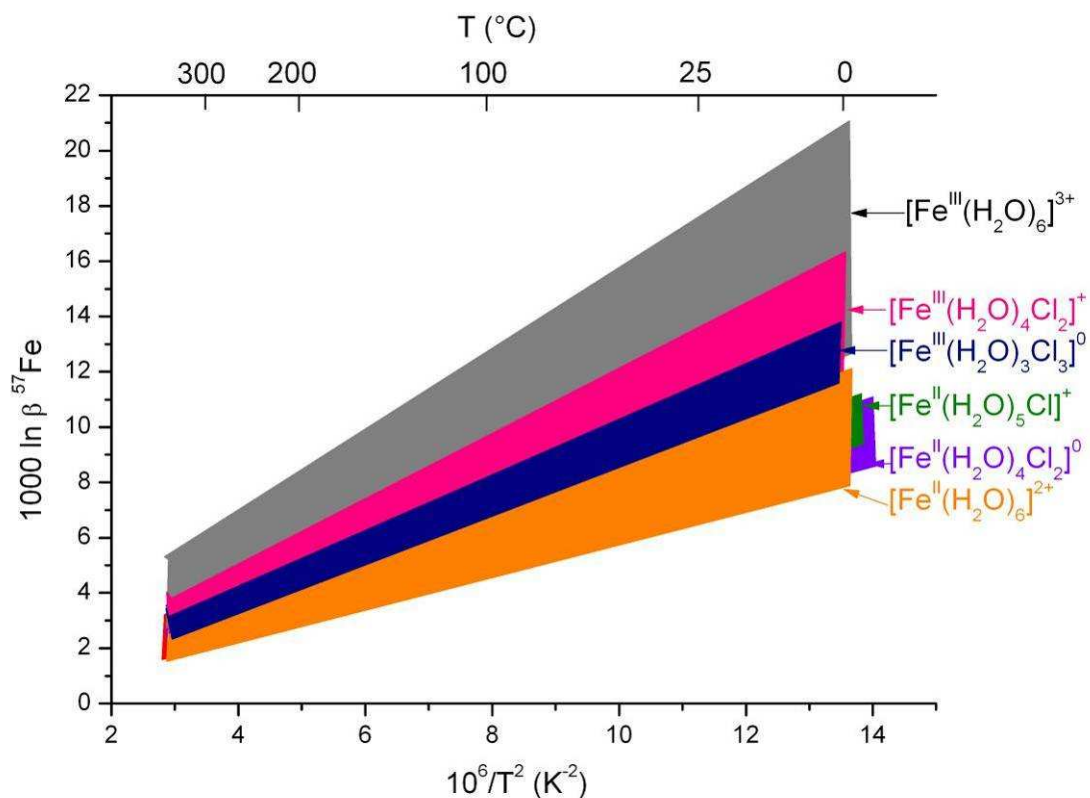


Figure 8. Reduced partition functions (β -factor) of iron aqueous complexes using values available in literature as a function of temperature. Each colored zone indicates the range of values from different studies for the indicated species (cited in Table EA-1).

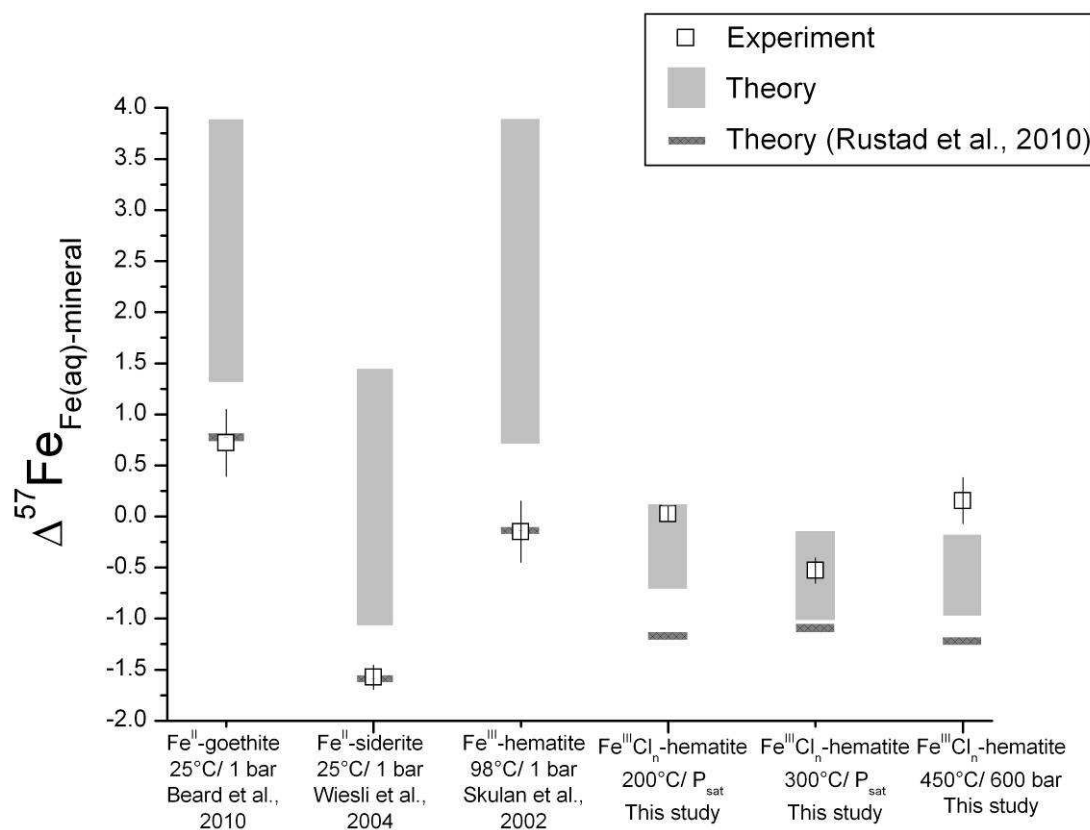


Figure 9. Iron isotope fractionation between Fe(aq) and mineral for our experiments (at 200, 300 and 450°C) and those from other authors at $T < 100^{\circ}\text{C}$. The shaded zones indicate the range of theoretical $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated for each experimental condition using β -factors reported in the literature for Fe aqueous species and minerals (see Electronic Annex for references and comparisons). The dark horizontal bars correspond to $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated using β -factors of Fe^{II} (aq) and Fe^{III} (aq) from Rustad et al. (2010).

**Electronic annex for “First experimental determination of iron isotope fractionation
between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions”**

Gaëlle Saunier, Gleb S. Pokrovski and Franck Poitrasson

Table EA-1. Values of $1000 \ln \beta^{57}\text{Fe}$ at indicated temperatures for ferrous and ferric iron aqueous species based on the function $ax+bx^2+cx^3$ with $x=10^6/T^2$ (T in K) from published theoretical work using different models and basis sets (indicated in brackets).

Species	1000 $\ln \beta^{57}\text{Fe}$				
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Temperature (°C)	25	100	200	300 450
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (DFT-PCM) Anbar et al., 2005		10.01	6.49	4.13	2.90 1.92
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (DFT) Anbar et al., 2005		9.81	6.40	4.13	2.94 2.00
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (MUBFF) Anbar et al., 2005		9.32	6.04	3.85	2.70 1.78
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (MUBFF) Schauble et al., 2001		9.26	5.95	3.75	2.59 1.67
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (UHF/6-31G) Hill and Schauble, 2008		7.85	5.08	3.23	2.26 1.49
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP/6-31G) Hill and Schauble, 2008		8.23	5.33	3.38	2.37 1.56
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (LANL2DZ) Hill and Schauble, 2008		9.71	6.30	4.03	2.83 1.89
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (in vacuo) Domagal et al., 2008		8.47	5.48	3.49	2.44 1.61
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (IEFPCM) Domagal et al., 2008		8.63	5.58	3.54	2.47 1.62
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (UB3LYP/6-311G (d)) Domagal et al., 2008		8.53	5.52	3.52	2.46 1.63
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP 6-31G(d,p)) Ottonello and Zuccolini, 2009		7.33	4.77	3.01	2.07 1.30
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP(O,H) 6-31G(d) Fe (VTZ)) Ottonello and Zuccolini, 2009		8.70	5.67	3.58	2.46 1.55
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (PCM B3LYP 6-31G(d,p)) Ottonello and Zuccolini, 2009		7.17	4.65	2.93	2.01 1.27
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (PCM UHF 6-31G(d,p) UAHF radii) Ottonello and Zuccolini, 2009		8.15	5.33	3.37	2.32 1.47
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (UHF/6-31G) Hill et al., 2010		7.85	5.08	3.23	2.26 1.49
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP/6-31G) Hill et al., 2010		8.21	5.32	3.38	2.37 1.56
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP/6-311G) Hill et al., 2010		9.26	6.00	3.82	2.68 1.77
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP/VTZ) Hill et al., 2010		9.52	6.16	3.92	2.75 1.82
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)) S6 Rustad et al., 2010		6.97	4.49	2.84	1.97 1.97
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$	Temperature (°C)	25	100	200	300 450
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ (MUBFF) Schauble et al., 2001		6.04	3.86	2.41	1.65 1.05
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	Temperature (°C)	25	100	200	300 450
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (UHF/6-31G) Hill et al., 2010		7.74	5.00	3.18	2.22 1.46
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (B3LYP/6-31G) Hill et al., 2010		7.75	5.02	3.20	2.25 1.49
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (B3LYP/6-311G) Hill et al., 2010		8.67	5.61	3.57	2.50 1.65
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (B3LYP/VTZ) Hill et al., 2010		8.78	5.69	3.62	2.54 1.68
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	Temperature (°C)	25	100	200	300 450
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (UHF/6-31G) Hill et al., 2010		7.36	4.75	3.01	2.10 1.38
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (B3LYP/6-31G) Hill et al., 2010		7.04	4.56	2.90	2.03 1.34
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (B3LYP/6-311G) Hill et al., 2010		8.57	5.55	3.53	2.47 1.63
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ (B3LYP/VTZ) Hill et al., 2010		8.35	5.41	3.44	2.41 1.59
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Temperature (°C)	25	100	200	300 450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (DFT-PCM) Anbar et al., 2005		13.65	8.88	5.69	4.02 2.69
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (DFT) Anbar et al., 2005		14.13	9.22	5.94	4.22 2.86
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (MUBFF) Anbar et al., 2005		17.28	11.19	7.13	5.01 3.32
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (MUBFF) Schauble et al., 2001		17.32	11.24	7.19	5.07 3.38
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (UHF/6-31G (d)) Hill and Schauble, 2008		14.10	9.19	5.91	4.19 2.83
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/6-31G (d)) Hill and Schauble, 2008		12.93	8.42	5.40	3.82 2.57
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/6-311G) Hill and Schauble, 2008		13.63	8.88	5.71	4.05 2.73
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/VTZ) Hill and Schauble, 2008		13.89	9.05	5.81	4.12 2.77
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/AVTZ) Hill and Schauble, 2008		14.20	9.23	5.91	4.17 2.79
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (in vacuo) Domagal et al., 2008		12.51	8.14	5.22	3.69 2.47
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (IEFPCM) Domagal et al., 2008		12.89	8.38	5.36	3.78 2.52
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (UB3LYP/6-311G (d)) Domagal et al., 2008		12.59	8.19	5.25	3.71 2.49
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP 6-31G(d,p)) Ottonello and Zuccolini, 2009		12.06	7.92	5.02	3.46 2.19
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP(O,H) 6-31G(d) Fe (VTZ)) Ottonello and Zuccolini, 2009		12.86	8.45	5.36	3.69 2.34
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (PCM B3LYP 6-31G(d,p)) Ottonello and Zuccolini, 2009		12.73	8.36	5.30	3.65 2.32
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (PCM UHF 6-31G(d,p) UAHF radii) Ottonello and Zuccolini, 2009		13.77	9.04	5.74	3.96 2.51
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)) S6 Rustad et al., 2010		11.51	7.48	4.79	3.38 2.26
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (B3LYP/6-311++G(2d,2p)) Th Rustad et al., 2010		10.88	7.07	4.53	3.19 2.13

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (MUBFF #1) Schauble et al., 2001	13.47	8.74	5.59	3.94	2.62
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (MUBFF #2) Schauble et al., 2001	12.69	8.21	5.22	3.66	2.41
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (UHF/6-31G) Hill and Schauble, 2008	12.65	8.22	5.26	3.70	2.47
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (B3LYP/6-31G) Hill and Schauble, 2008	11.02	7.15	4.57	3.21	2.14
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (B3LYP/6-311G) Hill and Schauble, 2008	10.40	6.71	4.25	2.96	1.93
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ (B3LYP/VTZ) Hill and Schauble, 2008	11.77	7.64	4.88	3.44	2.29
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (MUBFF) Schauble et al., 2001	11.53	7.47	4.77	3.35	2.22
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (UHF/6-31G) Hill and Schauble, 2008	11.21	7.27	4.64	3.26	2.16
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (B3LYP/6-31G) Hill and Schauble, 2008	10.22	6.61	4.21	2.95	1.94
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (B3LYP/6-311G) Hill and Schauble, 2008	10.33	6.69	4.25	2.98	1.96
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ (B3LYP/VTZ) Hill and Schauble, 2008	10.33	6.69	4.25	2.98	1.96
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (MUBFF) Schauble et al., 2001	10.78	6.94	4.38	3.04	1.97
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (UHF/6-31G) Hill and Schauble, 2008	11.95	7.72	4.90	3.42	2.24
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (B3LYP/6-31G) Hill and Schauble, 2008	10.81	6.98	4.42	3.08	2.01
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (B3LYP/6-311G) Hill and Schauble, 2008	10.40	6.71	4.25	2.96	1.93
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (B3LYP/VTZ) Hill and Schauble, 2008	10.34	6.67	4.22	2.94	1.92
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ (B3LYP/AVTZ) Hill and Schauble, 2008	10.39	6.69	4.23	2.93	1.91
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (B3LYP) Ottonello and Zuccolini, 2009	13.70	9.10	5.83	4.04	2.57
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}$ (PCM-UHF-UAHF) Ottonello and Zuccolini, 2009	14.22	9.45	6.05	4.19	2.67
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+]$ (B3LYP) Ottonello and Zuccolini, 2009	14.07	9.38	6.02	4.18	2.66
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2]^+$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2]^+]$ (B3LYP) Ottonello and Zuccolini, 2009	13.77	9.15	5.86	4.06	2.58
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$ (PCM-B3LYP-UAHF) Ottonello and Zuccolini, 2009	13.76	9.13	5.84	4.04	2.57
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3]^0$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_3]^0$ (PCM-B3LYP-UA0) Ottonello and Zuccolini, 2009	12.80	8.55	5.50	3.81	2.43
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ (PCM-B3LYP-UAHF) Ottonello and Zuccolini, 2009	14.90	9.87	6.31	4.36	2.77
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4]^-$					
Temperature (°C)	25	100	200	300	450
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_4]^-$ (PCM-B3LYP-UA0) Ottonello and Zuccolini, 2009	15.37	10.18	6.50	4.49	2.86

Table EA-2. Values of $1000 \ln \beta^{57}\text{Fe}$ for hematite, based on the function $ax+bx^2+cx^3$ with $x=10^6/T^2$ (T in K) from Polyakov et al. (2007) and Blanchard et al. (2009), calculated at 200, 300 and 450°C. Note the good agreement between these two independent sources with differences less than 0.2-0.3‰ at the temperatures of our experiments.

a	b x 10 ⁻³	c x 10 ⁻⁶	1000lnβ			Reference
			200°C	300°C	450°C	
1.0542	-3.1652	1.3260	4.65	3.18	2.00	Polyakov et al. (2007)
0.9940	-4.6883	37.137	4.35	2.98	1.88	Blanchard et al. (2009)

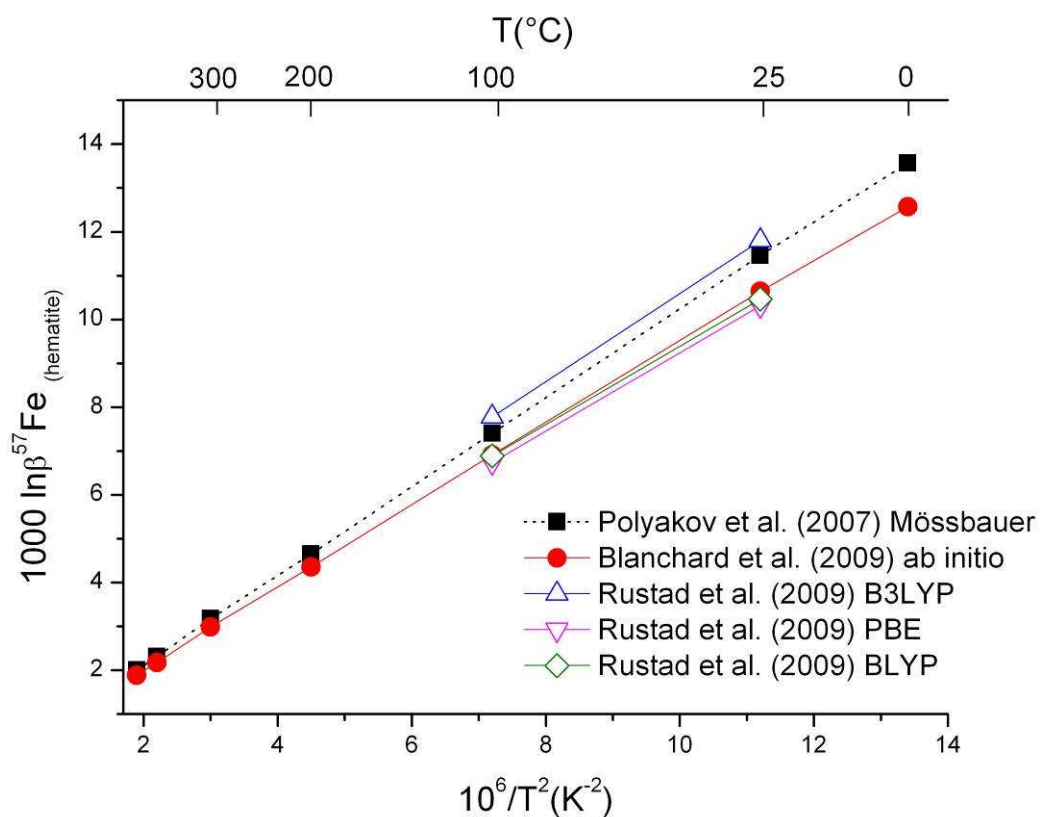


Figure EA-1. Comparison of $1000 \ln \beta^{57}\text{Fe}$ values for hematite from the literature (Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009; and Rustad et al., 2009).

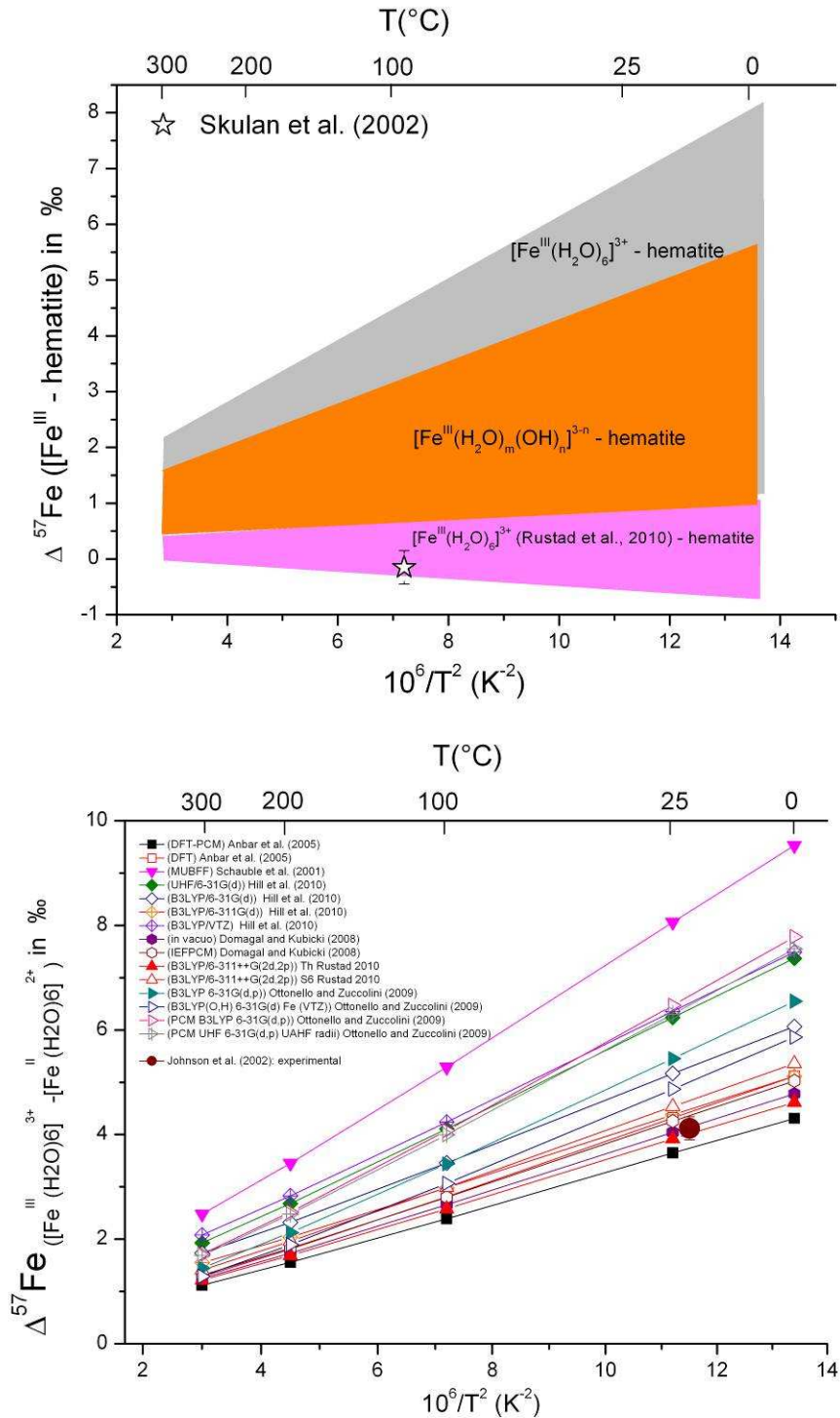


Figure EA-2. Upper panel: Iron isotope fractionation in the system Fe^{3+} -hematite and $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_n$ -hematite calculated using theoretical β -factors for Fe^{3+} and hydroxide complexes (see Table EA-1), and for hematite from Blanchard et al. (2009) and Polyakov et al. (2007). These theoretical data are compared with experiments of Skulan et al. (2002) at $98^{\circ}\text{C}/P_{\text{sat}}$ between hematite and slightly acidic Fe^{III} solution dominated by (poly)meric hydroxide Fe^{III} species. Lower panel: $\Delta^{57}\text{Fe}$ equilibrium values between the Fe^{3+} and Fe^{2+} cations in aqueous solution calculated from theoretical β -factors referenced in the figure, and their comparison with experimental data of Johnson et al. (2002) in slightly acidic solutions at $22^{\circ}\text{C}/1\text{bar}$ in which Fe^{III} hydroxide complexes are dominant.

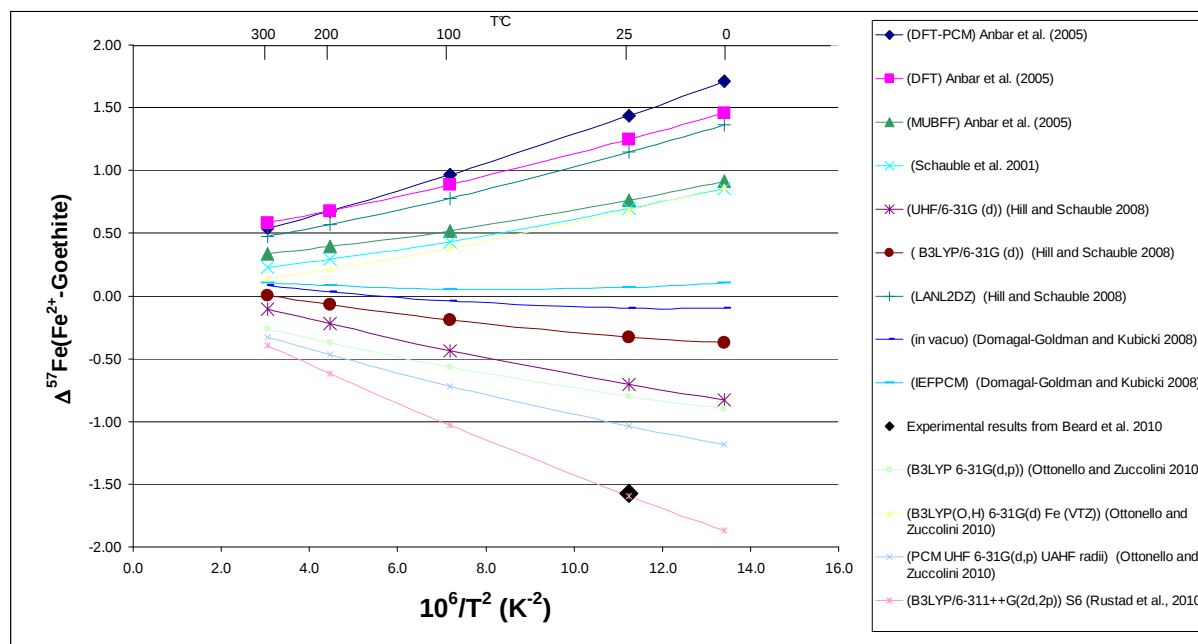


Figure EA-3. Iron isotope fractionation (expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}$) between aqueous ferrous iron (Fe^{II}) and goethite (FeOOH) calculated from available theoretical β -factors for Fe^{2+} and goethite from the references indicated, and its comparison with the experimental value of Beard et al. (2010) at 25°C/1bar (filled diamond).

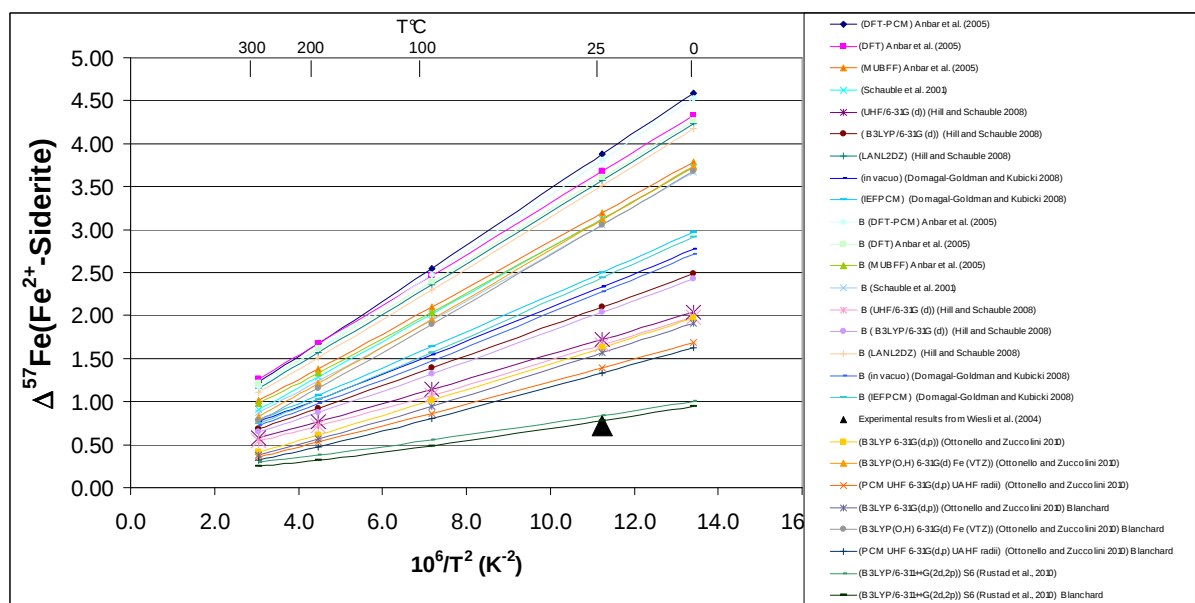


Figure EA-4. Iron isotope fractionation (as $\Delta^{57}\text{Fe}$) between aqueous ferrous iron (Fe^{II}) and siderite (FeCO_3) calculated from available theoretical β -factors for Fe^{2+} from the references and models indicated and for siderite from Polyakov et al. (2007) and Blanchard et al. (2009) (indicated by letter “B” in the legend), and their comparison with experimental data of Wiesli et al. (2004) at 22°C/1bar in carbonate-rich aqueous solution in which Fe^{II} is dominated by carbonate complexes (filled triangle).

References for Electronic Annex

- Anbar A. D., Jarzecki A. A., and Spiro T. G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 825-837.
- Beard B. L., Handler R. M., Sherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Haimann A., Johnson C. M. (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 241-250.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F., and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6565-6578.
- Domagal-Goldman S. D. and Kubicki J. D. (2008) Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5201-5216.
- Hill P. S. and Schauble E. A. (2008) Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1939-1958.
- Hill P. S., Schauble E. A. and Young E. D. (2010) Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. In press, Accepted Manuscript.
- Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Nealson K. H., and Braterman P. S. (2002) Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* **195**, 141-153.
- Ottonello G. and Zuccolini M. (2009) Ab-initio structure, energy and stable Fe isotope equilibrium fractionation of some geochemically relevant H-O-Fe complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6447-6469.
- Polyakov V. B., Clayton R. N., Horita J., and Mineev S. D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3833-3846.
- Rustad J. R., Dixon D. A. (2009) Prediction of iron-isotope fractionation between hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory. *Journal of Physical Chemistry* **113**, 12249-12255.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6301-6323.
- Schauble E. A., Rossman G. R., and Taylor H. P. (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2487-2497.
- Skulan J. L., Beard B. L., and Johnson C. M. (2002) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2995-3015.
- Wielsi R. A., Beard B. L., Johnson C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems. *Chemical Geology* **211**, 343-362.

Chapitre 4

FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU FER ENTRE PYRITE ET SOLUTION HYDROTHERMALE

Chapitre 4 : Fractionnement isotopique du fer entre pyrite et solution hydrothermale (premiers résultats)

4.1 Résumé de l'article : "First experimental determination of iron isotope fractionation between aqueous fluid and pyrite under hydrothermal conditions"

Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitras F. en préparation pour *Contributions to Mineralogy and Petrology*.

Cette étude a pour but d'étudier le fractionnement isotopique du fer entre fluide hydrothermal et pyrite lors de sa précipitation à 450°C/700 bar. Une précédente étude (Butler et al., 2005) réalisée à basse température (2-40°C) a montré que la pyrite passerait par une phase intermédiaire (FeS) avant de précipiter sous la forme de pyrite. Ces auteurs ont étudié le fractionnement isotopique du fer entre Fe^{II} et pyrite et ont obtenus un facteur de fractionnement $\Delta^{57}_{\text{Fe(II)-FeS}} = 1.3 \pm 0.4\text{‰}$ correspondant à un fractionnement isotopique cinétique, alors qu'à l'équilibre le fractionnement entre Fe^{II} et la pyrite devrait être <0.5‰. Leur étude a montré que cette phase intermédiaire serait la mackinawite. Même si cette expérience a été réalisée à basse température, elle permet d'apporter des informations sur le fractionnement isotopique du fer dans les pyrites hydrothermales. Ce phénomène est-il le même à hautes températures? Nous avons précipité de la pyrite à 450°C/700bar et comparé le fractionnement obtenu expérimentalement avec le fractionnement théorique et naturel. Notre étude constitue la première calibration expérimentale à des températures élevées (450°C) du fractionnement hors équilibre entre Fe^{II} et pyrite.

Trois expériences de précipitation ont été réalisées à 450°C/700bar avec des solutions (NaCl-KCl-S-FeSO₄/FeCl₂) de compositions isotopiques connues dans des réacteurs hydrothermaux Coretest équipés d'une cellule flexible en titane. L'utilisation du soufre élémentaire comme matériel de départ permet la production in situ de fortes concentrations de H₂S à haute température, nécessaire à la formation de la pyrite, et un potentiel redox et un pH tamponné grâce à l'équilibre sulfure- sulfate, en fournissant une fugacité d'oxygène proche du tampon magnétite-hématite. Une solution aqueuse de FeCl₂ ou FeSO₄ a été injecté dans l'autoclave quelques jours après le début de l'expérience. Cela se traduit par la précipitation de la pyrite avec une quantité suffisante de Fe restant en solution.

Les concentrations en fer total aqueux des solutions prélevées périodiquement montrent qu'après l'injection d'une solution de FeSO₄ ou de FeCl₂, ces concentrations atteignent un état stationnaire traduisant un équilibre chimique. Les rapports isotopiques ($\delta^{57}\text{Fe}$) des solutions ont été

mesurés en fonction du temps lors des différents prélèvements et ceux du solide ont été calculés à chaque prélèvement en utilisant le bilan de masse et les quantités de Fe initiales et les quantités de Fe total prélevées et les rapports isotopiques du Fe mesurés en solution. Les rapports isotopiques de la solution et du solide dans chaque expérience ainsi que le fractionnement isotopique entre la solution et la pyrite atteignent un état stationnaire. Ces expériences montrent un fractionnement entre 0,2‰ et 0,84‰ en $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}}$ ce qui signifie que la pyrite est enrichie en isotope léger. Ces valeurs de fractionnement entre la solution et la pyrite peuvent être comparées au fractionnement théorique en considérant la distribution des espèces aqueuse en solution dans chaque expérience.

Grâce aux calculs thermodynamiques, la distribution des espèces aqueuses en solution du fer a été déterminée afin d'estimer le fractionnement isotopique théorique pour chaque expérience en utilisant les valeurs de facteur β pour les espèces aqueuses de Fe publiées dans la littérature. Ces calculs ont montré que l'espèce FeCl_2^0 domine largement dans nos conditions expérimentales. En utilisant les facteurs de fractionnement théoriques disponibles dans la littérature pour l'espèce FeCl_2^0 (Hill et al., 2010) et la pyrite (Polyakov et al., 2007; Blanchard et al., 2009) nous obtenons un fractionnement théorique (entre -1,63‰ et -0,72‰) en désaccord avec le fractionnement obtenu expérimentalement (entre 0,2‰ et 0,84‰). Ces deux fractionnements diffèrent de 1,5‰ à 2‰ en $\Delta^{57}\text{Fe}$. Une telle différence à 450°C ne peut s'expliquer ni par les incertitudes liées aux valeurs β théoriques de la pyrite et de $\text{FeCl}_2(\text{aq})$, ni par une spéciation du fer différente (e.g., FeCl_4^{2-} au lieu de FeCl_2^0). Elle semble donc être liée à d'autres facteurs. En effet, cet écart pourrait s'expliquer par le fait que la pyrite précipite via un précurseur ressemblant à la mackinawite (FeS , Schoonen and Barnes, 1991) et ce précurseur une fois formé en équilibre isotopique avec le fluide conserverait sa signature isotopique lors de sa recristallisation en pyrite (Butler et al., 2005). En effet, nos valeurs de $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}}$ expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques de fractionnement calculés en utilisant les facteurs β de $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ (Hill et al., 2010) et la mackinawite (Polyakov et al., 2007). Ce résultat est en accord avec les analyses naturelles de fractionnement isotopique entre Fe dissous et la pyrite dans des environnements de sources hydrothermales de dorsales océaniques ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}} \sim 1,5 \pm 0,5\text{‰}$, Beard et al., 2003 ; $0,87 \pm 0,2\text{‰}$ and $1,16 \pm 0,11\text{‰}$ entre le fluide et la pyrite/marcasite, Rouxel et al., 2008). Lors de la précipitation rapide de la pyrite, il ya un important fractionnement cinétique. Notre étude expérimentale du fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et la pyrite est la première étude à donner des facteurs de fractionnement à haute température (450°C/700 bar) afin de mieux contraindre et d'améliorer les modèles théoriques existants du fractionnement isotopique du fer et de comprendre les processus de précipitation de la pyrite à l'équilibre et hors-équilibre.

4.2 Article: “First experimental determination of iron isotope fractionation between aqueous fluid and pyrite under hydrothermal conditions” Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. en préparation pour *Contributions to Mineralogy and Petrology*.

**First experimental determination of iron isotope
fractionation between aqueous fluid and pyrite under
hydrothermal conditions**

Gaëlle Saunier^a, Gleb S. Pokrovski^{a,*} and Franck Poitrasson^a

^aLaboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, LMTG, UMR 5563 du CNRS,
Université Paul Sabatier, IRD, 14, avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

* Corresponding Author: Gleb Pokrovski
e-mail : gleb.pokrovski@lmtg.obs-mip.fr

Tel: +33 (0)5 61 33 26 18

Fax: +33 (0)5 61 33 25 60

In preparation for Contributions to Mineralogy and Petrology

ABSTRACT

Critical to the understanding of iron isotope ratios in hydrothermal sulfide minerals is the accurate knowledge of Fe isotope fractionation between mineral and fluid. Here we report, for the first time, Fe isotope fractionation between pyrite and aqueous saline fluid from pyrite precipitation experiments at 450°C/700bar in a wide range of chloride concentration (0.05-2.0 mol/kg NaCl/KCl). Our measurements show that chemical equilibrium between FeCl₂-bearing fluid and crystalline pyrite is attained within a few days. Iron isotope fractionation between fluid and mineral, expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid}} - \delta^{57}\text{Fe}_{\text{pyrite}}$ is stable over ~15 days and equal to $0.71 \pm 0.15\text{‰}$ in all experiments, but decreases to $0.20 \pm 0.15\text{‰}$ for longer run durations to at least 30 days. This last measured $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ values is too high, by about 1.5‰, with theoretical predictions using β -factors reported in the literature for pyrite and the dominant iron chloride species in solution Fe^{II}Cl₂⁰(aq), and assuming isotope equilibrium between fluid and mineral at 450°C ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{FeCl}_2(\text{aq})\text{-pyrite}} \sim -1.2 \pm 0.4\text{‰}$, depending of the literature source). In contrast, theoretical predictions of equilibrium fractionation between FeCl₂⁰(aq) and mackinawite (FeS) yield $\Delta^{57}\text{Fe}$ values identical to those measured in our runs shorter than 15 days ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{FeCl}_2(\text{aq})\text{-FeS}} \sim 0.70 \pm 0.15\text{‰}$). This discrepancy between theoretical prediction and our calculations is explained by the precipitation mechanism of pyrite via an intermediate mackinawite-like phase, FeS, which equilibrates isotopically with the fluid and keeps this isotopic composition upon re-crystallization to pyrite over short time scales at high temperature. If this interpretation is correct, our experimental isotope study would provide a direct backing of this pyrite formation model. These new results allow interpretation of the Fe isotope ratios in fluids and sulfide minerals from submarine hydrothermal vents in mid-ocean ridges, which are characterized by rapid precipitation of iron sulfides. Our results can therefore be used to estimate precipitation rates of iron sulfide minerals in hydrothermal environments.

1. Introduction

Iron isotope ratios in sulfide minerals from hydrothermal environments may provide a new powerful tool to trace hydrothermal processes (e.g., Graham et al., 2004; Rouxel et al., 2003, 2004, 2008). For example pyrites from various mid-ocean ridge hydrothermal vents from Atlantic and Pacific oceans, formed at $T \sim 200\text{--}400^\circ\text{C}$ were found to exhibit large variations in $\delta^{57}\text{Fe}$ values, from -4.5‰ to $+0.8\text{‰}$, depending of the locality (Rouxel et al., 2004, 2008). Pyrite and marcasite from low-to-medium temperature assemblages usually display isotopically lighter compositions compared to those from higher temperature assemblages (Rouxel et al., 2003). Pyrite and chalcopyrite from the Grasberg Cu–Au deposit (Indonesia) have a $\delta^{57}\text{Fe}$ range between -3.0‰ and $+1.6\text{‰}$ (e.g., Graham et al., 2004). Pyrite from banded iron formations of the Transvaal Craton has a $\delta^{57}\text{Fe}$ range of -2‰ to -3.6‰ (Johnson et al., 2008). Although only few direct data are available for dissolved iron isotope composition in modern hydrothermal fluids, they also show variations over at least 1.5‰ (e.g., Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008). Large variations are also observed in black shales and Archean and Proterozoic banded iron formations (BIF) containing Fe sulfide minerals (pyrite and marcasite) that display $\delta^{57}\text{Fe}$ values from -4.5 to $+2.3\text{‰}$ (Johnson et al., 2008; Heimann et al., 2008; references therein). These large iron isotope fractionations in hydrothermal and sedimentary environments may reflect a variety of factors related to the sources of rocks and fluids, temperature, pressure, redox conditions, fluid composition, iron speciation in the fluid phase, kinetics of mineral precipitation and growth, and geodynamic evolution and duration of hydrothermal-magmatic activity. The first step to the understanding of these complex phenomena is the knowledge of equilibrium Fe isotope fractionation factors amongst Fe sulfide minerals and between mineral and fluid.

Equilibrium isotope fractionation factors may be obtained via theoretical calculations (Polyakov et al., 2007; Schauble et al., 2001; Anbar et al., 2005; Hill and Schauble, 2008,

Blanchard et al., 2009; Rustad, 2009). Recently, β -factors for major minerals have been reported from ab-initio modeling (Blanchard et al., 2009) or computations based on Mössbauer and Nuclear X-ray Inelastic Scattering spectra (Polyakov and Mineev, 2000; Polyakov et al., 2007; Polyakov, 2009). The recent progress in ab-initio quantum-chemical modeling has recently allowed numerous theoretical reports of β -factors for most Fe^{II} - and Fe^{III} -bearing aqueous complexes, including chloride species (Schauble et al., 2001, Anbar et al., 2005; Domagal-Goldman and Kubicki, 2008, Hill and Schauble, 2008; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010). However, these theoretical data are often discrepant, exhibiting variations of several ‰ (permil) at near-ambient temperatures for the same species according to different studies and basis sets. Thus experimental calibration of mineral-mineral and mineral-fluid Fe isotope exchange reactions over a wide temperature-pressure (T - P) range of natural systems is necessary to interpret the natural data and better reconcile the various theoretical studies.

However, experimental data of iron isotope fractionation in fluid-mineral systems are absent at temperatures above 100°C. The few available studies focused on low-temperature experiments (<100°C) in Fe oxide/hydroxide/carbonate - fluid (Skulan et al., 2002; Wiesli et al., 2004; Beard et al., 2010) and Fe sulfide- fluid systems (Butler et al., 2005) where attainment of equilibrium is very slow and kinetic isotope fractionation is dominant. For example, Butler et al. (2005) investigated experimentally the Fe-isotope fractionation between Fe^{2+} aqueous solution and synthetic mackinawite (FeS), and showed a significant kinetic isotope effect. They report a $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(II)}-\text{FeS}}$ fractionation factor of 1.3‰ for zero-age FeS and 0.5‰ after ~7 days of reaction, but there is insufficient evidence to confirm that a steady state is attained in their experiments. These rare experiments do not allow interpreting Fe isotope fractionation in moderate-to-high temperature systems because of the different Fe aqueous

speciation in saline fluids, dominated by Fe^{II} -chloride complexes, and the predominance of pyrite in natural hydrothermal systems.

We conducted a series of precipitation experiments in the system pyrite-aqueous saline solution of different chloride concentration (0.05-2.0m NaCl/KCl) at 450°C and 700 bar pertinent to the conditions of hydrothermal deposit formation. Our results provide the first experimental calibration of Fe isotope fractionation between pyrite and a typical hydrothermal fluid, and allow new insights into iron isotope fractionation processes in natural hydrothermal systems and confrontations with theoretical models.

2. Materials and methods

2.1 Summary of experimental and analytical techniques

We conducted a series of hydrothermal experiments of pyrite precipitation at 450°C/700bar from NaCl-KCl-S- $\text{FeSO}_4/\text{FeCl}_2$ aqueous solutions of known Fe isotope composition. The solution compositions are reported in Table 1. These compositions were chosen for the following reasons: *a)* to allow high enough Fe concentrations in solution to be easily treated and analyzed by MC-ICP-MS, *b)* to avoid the formation of mineral phases other than pyrite, *c)* to produce comparable Fe pools between solid and solution, which allows an efficient chemical and isotope exchange and accurate derivation of $\delta^{57}\text{Fe}$ values both for pyrite and coexisting fluid.

All experimental solutions were prepared just before the experiment from analytical reagent grade chemicals and doubly deionized and degassed water to avoid oxidation of ferrous iron. The initial sulfide-rich solution was generated by dissolving native sulfur at the run temperature in a salt aqueous fluid whose pH was buffered by silicate assemblages or sulfur dissolution itself. The use of elemental sulfur as starting material allows in situ

generation of high concentrations of H_2S at elevated temperature, necessary for pyrite formation, and efficient redox and pH buffering through the sulfide-sulfate equilibrium, providing oxygen fugacity close to the magnetite-hematite buffer. An aqueous solution of FeCl_2 or FeSO_4 was injected in the autoclave after a few days at run temperature. This resulted in precipitation of pyrite with a sufficient amount of Fe remaining in solution. Solution was sampled periodically to follow the attainment of chemical and isotopic equilibrium. Two experiments (#M14 and #M18) also contained up to several hundreds of ppm of the main base metals Zn, Cu in the form of chloride salts and metallic gold to match as closely as possible the composition of high-temperature hydrothermal fluids.

Experiments were performed in a rocking hydrothermal reactor Coretest equipped with a titanium flexible cell (Pokrovski et al., 2008). Injections of FeCl_2 or FeSO_4 solutions were performed with a manual calibrated pump; then small amounts of solution (~2 g) were periodically extracted via titanium tubing and high T - P valves and trapped into a titanium ampoule tightly attached to the valve. The rapid fluid transfer into the ampoule (<1 s) under experimental pressure avoids solute losses owing to metal-sulfides precipitation and volatile sulfur species degassing during sampling of S-rich fluids at elevated temperatures (Pokrovski et al., 2008). Solutions were treated and analyzed using the protocols from Pokrovski et al. (2008). Briefly, concentrations of Fe, Na, K, Zn, Cu, Au, Si were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and selectively by flame Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). Total dissolved sulfur was analyzed in the form of sulfate by ion chromatography after total oxidation of sulfur by H_2O_2 . Total reduced sulfur (sulfite, sulfide and eventually polysulfide and thiosulfate) was quantified by iodometric titration. Hydrogen sulfide (H_2S) was separated from the other sulfur forms by precipitation as Cd sulfide directly in the sampling ampoule, followed by iodometric titration. In our experiments, all dissolved metals

were present in the fluid in their oxidation states occurring in natural hydrothermal systems i.e., Fe^{II} , Zn^{II} , Cu^{I} , Au^{I} as inferred from both chemical analyses of sampled solutions and solids recovered after experiments and thermodynamic calculations using available data for aqueous metal complexes and mineral phases (see below). Solids after experiments were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electron microprobe. They showed pyrite in all experiments (Fig. 1). Silicate minerals (#M14 and #M18) showed no detectable phase or compositional changes after the experiments.

2.2 Iron isotope measurements

Iron isotope compositions from all experiments are expressed using the delta notation (in permil, ‰) relative to the IRMM-014 iron isotope reference material:

$$\delta^{57}\text{Fe} = \left(\frac{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{{}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

where ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}$ are the measured ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ ratios in the sample and ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ is the average of the measured ${}^{57}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ of the IRMM-014 standard placed before and after the sample in the analytical sequence. ${}^{56}\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}$ ratios were also analyzed in all samples; values of $\delta^{57}\text{Fe}$ have been always ~ 1.50 times those of $\delta^{56}\text{Fe}$, demonstrating a mass-dependent relationship known for all terrestrial samples (Poitrasson and Freydier, 2005). Differences in isotope composition between solution (S) and pyrite (P) are expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}$:

$$\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{S-P}} = \delta^{57}\text{Fe}_{\text{S}} - \delta^{57}\text{Fe}_{\text{P}} \quad (2)$$

Analyses were performed using the protocols based on Saunier et al. (2010, 2011) and adapted for sulfur- and Cu/Zn-rich solutions. Briefly, 2 mL of sampled solution were evaporated to dryness at 120°C on hotplate, followed by reaction with 2-3 mL of aqua regia (9M HCl + 15M HNO₃ in 1:2 volume ratio) at 120°C during 24h, and second evaporation to

dryness. Three to five grams of 6M HCl were then added to the residue and digested at 120°C for 24h, and then again evaporated to dryness, the final precipitate was dissolved in 5-7 mL of 6M HCl depending on iron concentration; the solution was loaded in thermo-retractable Teflon columns and purified twice using the anionic resin BioRad AG1 X4 (200-400 mesh), following the procedure described in Poitrasson et al. (2004). The solution was evaporated and then diluted to 50-100 ppm Fe by addition of 0.05M HCl and eventually stored for iron isotope analyses. This solution was diluted to 2-4 ppm Fe in 0.05M HCl just before the analysis session, depending on the instrument sensitivity.

Iron isotopes ratios were measured using a Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS at LMTG, Toulouse, after the addition of Ni for internal mass bias correction. The detailed protocol may be found elsewhere (Poitrasson and Freydier, 2005). Each sample was measured six times. Based on long-term reproducibility of home-made hematite standards (Poitrasson and Freydier, 2005), the precision of iron isotope measurements for $\delta^{57}\text{Fe}$ values is $\sim 0.013\text{‰/amu}$ (2SD). Uncertainties on $\delta^{57}\text{Fe}$ and $\Delta^{57}\text{Fe}$ values reported in this study are expressed as two standard error (2SE) as calculated from the number of replicates and using the Student's correction factor (Platzner, 1997).

2.3 Calculations of Fe aqueous speciation in solution

Metal and sulfur chemical speciation and solubility in experimental solutions were modeled via equilibrium thermodynamic calculations using the HCh software package based on the minimization of the Gibbs free energy of the system (Shvarov, 2008). Activity coefficients (γ_i) of charged species in solution were calculated using the extended Debye-Hückel equation as described in Pokrovski et al. (2009); those of neutral species were considered to be equal one. The thermodynamic properties of the major fluid constituents like

H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- , NaCl^0 , HCl^0 and most aqueous sulfur species (H_2S , HS^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) were taken from the SUPCRT 2007 database based on the revised HKF equation of state (Johnson et al., 1992). Thermodynamic properties of pyrite and other Fe sulfides and oxides were adopted from the same database. Thermodynamic properties of aqueous Fe^{2+} and its hydroxide complexes were adopted from Shock et al. (1997), those of ferrous iron chloride species FeCl^+ and FeCl_2^0 were taken according to the HKF equation of state from Sverjensky et al. (1997) which is in agreement with most available solubility and UV-spectroscopy data in a wide T - P range (600°C and 1 kbar) published over more than 4 decades (see Wood and Samson, 1998; references therein). This largely adopted set of data for Fe^{II} -Cl complexes appears, however, in marked disagreement with the recent study of Testemale et al. (2009) using X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) spectroscopy who suggested the dominant formation of the higher order chloride complex FeCl_4^{2-} at the expense of FeCl^+ and FeCl_2 over wide temperature and chloride concentration ranges ($\geq 0.1\text{m Cl}$ at 400-450°C). The two sets of data for Fe(II) chloride complexes were confronted with the measured pyrite solubility below and showed that Testemale et al.'s (2009) thermodynamic properties for FeCl_4^{2-} yield FeS_2 solubilities 5 to 30 times higher than those measured in our experiments (see below), whereas Sverjensky et al.'s (1997) data for $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ are in good agreement with our measurements (see below). Consequently the latter dataset was used in this work.

3. Results

3.1 Bulk iron solubility and major element concentrations

Measured concentrations of each element (Fe, Na, K, Si, Zn, Cu, Au) and reduced and total dissolved sulfur are summarized in Table 1. In all three experiments Na, K and Cl

behave conservatively, showing similar concentrations before injection and after injection of Fe-rich solution (#M20), or slight decrease of concentrations after injection owing to the fluid dilution (#M14 and #M18). Dissolved silica concentrations are stable over the total duration of experiments in the presence of silicate-quartz assemblages (#M14 and #M18) and are in agreement with quartz solubility at these conditions. Metals like Cu, Zn and Au do not show systematic trends upon injection (#M14). Because it was not possible to identify their host mineral phases (e.g., pyrite vs Cu/Zn sulfides) in these experiments, no attempt was done in this paper to interpret their concentrations in terms of equilibrium thermodynamics. In the two other experiments (#M18 and #M20), these metals were present in trace quantities (ppm level), sometime close to the detection limit, and showed no significant trends.

Total sulfur concentrations measured in the sampled fluid before Fe-bearing solution injection are close to those initially loaded in agreement with the high sulfur solubility predicted by thermodynamic modeling at 450°C/700bar ($m_S > 1\text{mol/kg}$). These concentrations drop after the injection, reflecting pyrite formation (see below). Total reduced sulfur concentrations as analyzed by iodine titration are identical to sulfide concentrations precipitated as CdS, suggesting that reduced sulfur is largely dominated by H₂S and other forms (e.g., sulfite, thiosulfate, and polysulfide) are negligible. The non-detection of these intermediate-valence forms is in agreement with their low concentrations predicted thermodynamically under our experimental conditions. However, thermodynamic calculations yield H₂S concentrations by a factor of 2 larger than measured in our runs both before and after Fe-solution injections. This discrepancy might be due to the omission of some intermediate-valence S forms in thermodynamic databases. In fact, recent in situ Raman spectroscopy measurements (Bondarenko and Gorbaty, 1997; Pokrovski et al., 2009) revealed the formation of new sulfur species in the S-H₂O system at $T > 300^\circ\text{C}$ (likely polymeric) which may not be detectable by classical chemical analyses used in this study. Other works

using hydrothermal reactors (Sorokin and Dadze, 1994; Pokrovski et al., 2008) also indicated the presence of such S forms in S-rich solutions. More in situ experiments on sulfur are necessary to resolve this issue. Thus we used our measured H_2S concentrations in the interpretation of Fe dissolved concentrations and pyrite solubility that follows.

It can be seen in Fig. 2 that in all experiments, following the injection of FeCl_2 or FeSO_4 solution, aqueous iron concentrations drop by a factor of 2 (#M14 and #M18) or 6 (#M20) due to pyrite precipitation and attain a steady state within a few days (shown by dotted lines in the figure). The constancy of total dissolved Fe over few days in #M14 and #M18 indicates that chemical equilibrium is likely to be attained in these experiments (Fig. 2A, B). For #M20, the attainment is slower (Fig. 2C). Thermodynamic calculations predict the formation of pyrite as the only Fe-bearing phase in all experiments. This is consistent with our SEM observations that confirm the absence of Fe mineral other than pyrite in solid products after experiment. Measured pyrite solubility at steady state in #M14 and #M18 where pH was buffered by silicate assemblages ($\text{pH} \sim 4.3-4.7$) is in good agreement with thermodynamic predictions (shown by shaded zones in Fig. 2) using Sverjensky et al.'s (1997) data set for $\text{FeCl}_2^0(\text{aq})$ and H_2S concentrations measured in our experiments. Note that Testemale et al.'s thermodynamic data set for Fe-Cl species, indicating a large predominance of FeCl_4^{2-} , predict solubilities 10 to 20 (!) times higher than those measured in these experiments, suggesting a revision of the thermodynamic properties of FeCl_4^{2-} .

For #M20, the measured FeS_2 solubility at steady state ($\sim 50 \pm 20$ ppm Fe) is somewhat lower than the predicted one (~ 150 ppm Fe) using both Sverjensky et al.'s and Testemale et al.'s datasets (the latter yields only 10% of total Fe to be in the form of FeCl_4^{2-} in this dilute chloride solution, 0.05m NaCl). However, these calculations are subject to significant uncertainties concerning the pH value in this experiment in the absence of efficient buffering, in contrast with #M14 and #M18. Thus, given the large uncertainties of sulfur aqueous

speciation discussed above, the estimation of pH, which is controlled by equilibria amongst different sulfur species in this experiment, is highly uncertain. Nevertheless, the constancy of Fe concentrations at steady state and the observation of pyrite at the end of this experiment are the main proofs that chemical equilibrium between fluid and FeS₂ was attained in this run. Thus, all experiments seem to have attained chemical and redox equilibrium between pyrite and aqueous fluid. These results allow interpretation of the Fe isotope data described below.

3.2 Iron isotope fractionation

For each experiment, Fe isotope compositions was analyzed in sampled aqueous solutions, and those of pyrite were estimated in each sampling session from the composition of the sampled solution and from mass balance using the initial and sampled total quantities of Fe (Table 1) and Fe isotope ratios (Table 2). The isotope composition of pyrite after the experiment is in good agreement with those calculated values (Table 2). Using the $\delta^{57}\text{Fe}$ values measured in the solution and calculated for the solid, Fe isotope fractionation ($\Delta^{57}\text{Fe}$) between fluid and pyrite can be obtained using equation (2).

It can be seen in Fig. 3A, B and 4 that for #M14 and #M18, stable and identical within errors $\Delta^{57}\text{Fe}$ values (0.66 ± 0.20 and $0.78\pm0.15\%$, respectively) are reached within less than 2 days following the injection and until the end of experiment (1-2 weeks). This is also in agreement with the rapid attainment of chemical equilibrium with pyrite in these runs. For #M20, a short steady state in $\delta^{57}\text{Fe}$ values of both solid and solution (Fig. 3C) is observed between 5 and 15 days after the injection. The corresponding $\Delta^{57}\text{Fe}$ value ($0.58\pm0.15\%$) is the same within errors as those obtained in the two NaCl-concentrated experiments above. However, a significant decrease of $\Delta^{57}\text{Fe}$ is observed in this experiment after ~20 days of reaction and until the end of experiment (35 days) reaching a value of $0.20\pm0.10\%$ (Fig. 3C,

4). Interestingly, total Fe concentrations seem to exhibit the same pattern as a function of time, decreasing after 20 days of experiment (Fig. 2C).

4. Discussion

4.1 Comparison with available theoretical data

These first experimental measurements of Fe isotope fractionation between pyrite and aqueous solution at hydrothermal temperatures, combined with the knowledge of Fe aqueous speciation, allow confrontations with theoretical predictions of Fe isotope fractionation. Theoretical equilibrium isotope fractionation factors for minerals and aqueous species are expressed as reduced partition functions ($1000\ln\beta$) so that for the equilibrium between pyrite and aqueous fluid may be written as:

$$\Delta^{57}\text{Fe} \approx 1000\ln\alpha_{(\text{Fe}(\text{aq})-\text{pyrite})} = 1000\ln\beta_{\text{Fe}(\text{aq})} - 1000\ln\beta_{\text{pyrite}} \quad (3)$$

Theoretical β -factors for pyrite were derived from Mössbauer and Nuclear X-ray Inelastic Scattering spectra (Polyakov et al., 2007) and from ab-initio quantum-chemical models (Blanchard et al., 2009). They differ from one to another by about 0.6‰ at 450°C. Values of β -factors for Fe^{II} aqueous species calculated using quantum-chemical models have been published in the literature in the last 5 years. They exhibit even larger variations for a given species depending on the approach and electronic basis set chosen, species symmetry and coordination, and the way to consider hydration contributions (Saunier et al., 2011; and see Hill and Schauble, 2008 for a detailed discussion). Unfortunately, only a single report is available (Hill et al., 2010) for the ferrous iron $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$ which is the major species in natural hydrothermal fluids and our experiments. Values of $1000\ln\beta^{57}\text{Fe}$ at 450°C for this complex calculated by Hill et al. (2010) using different basis sets varies over ~0.2‰ at 450°C. Note also that because of the different computational approaches used for β -factors of solid and

aqueous species, the errors do not cancel when calculating $\Delta^{57}\text{Fe}$ using equation (3). In the following analysis, we adopted the available β -factors for $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$ and pyrite discussed above.

Figure 4 compares the values of $\Delta^{57}\text{Fe}$ derived from our experiments with those calculated using these theoretical data sources that fall in the hatched zone in this figure. The range given, between -1.6 and -0.7‰, reflects the uncertainties of β -factors for pyrite and $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$ discussed above. It can be seen that our experimental values of $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ are at least 1.5‰ higher than the computed values. Such a difference at 450°C can neither be explained by the uncertainties of theoretical β values of pyrite and $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$, nor by a different iron species like FeCl_4^{2-} instead of FeCl_2^0 . This is because the available theoretical β -factors for these two species differ on average by less than 0.3‰ at this temperature (Schauble et al., 2001; Hill et al., 2010). Consequently, this large difference between theoretical equilibrium $\Delta^{57}\text{Fe}$ values and those measured in this study seems to be related to other factors. In fact, it is likely that we did not reach isotopic equilibriums in our experiments.

A number of experimental studies have shown that pyrite forms in high-temperature aqueous solution via a FeS precursor resembling mackinawite, Fe_{1+x}S (Schoonen and Barnes, 1991; Butler et al., 2005). This mechanism, operating at least to 300°C, is dictated by the pyrite stoichiometry containing dimeric S-S units. The formation of such units from an H_2S - and Fe^{II} -rich solution requires in the first step the formation of Fe-S clusters. This is quite rapid and involves the ligand exchange S^{2-} vs $\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ in the first coordination shell of Fe. The second slower step consists of re-crystallization of mackinawite to hexagonal pyrrhotite, greigite (Schoonen and Barnes, 1991) likely via assimilation of a second sulfur atom in the solid before forming pyrite. Although at higher temperature, direct formation of pyrite via

nucleation and growth has been proposed (Murowchick and Barnes, 1987), but the in situ data are lacking to prove this hypothesis.

Consequently, we tested the mechanism of pyrite formation via an FeS precursor by comparing our measured $\Delta^{57}\text{Fe}$ values between solid and solution with those predicted between FeS and aqueous Fe^{II} using the theoretical β -factors from Polyakov et al. (2007) for troilite and Hill et al. (2010) for $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$. Although theoretical β -factors for mackinawite are lacking, it is expected that they are very close to those of troilite because of the very similar stoichiometry and Fe-S bond distances in both solids (Polyakov et al., 2007). The calculated $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-FeS}}$ value, $0.7 \pm 0.2\text{‰}$, appears to be identical to that measured in all three experiments at steady state shorter than 15 days (shaded zone in Fig. 4). It seems thus very likely that pyrite in our experiments forms via a FeS phase and that this precursor once formed retains its initial equilibrium isotope signature with the fluid when re-crystallizing to pyrite at least over short time scales (days to weeks at 450°C). In longer runs (like in #M20 after ~ 20 days), this isotopically non-equilibrium pyrite tends to reach isotopic equilibrium with the fluid as indicated by significantly lower $\Delta^{57}\text{Fe}$ values, that become closer to the theoretical equilibrium value between pyrite and aqueous Fe (Fig. 4). Much longer runs are necessary, however, to definitely prove this hypothesis. Thus, isotope experiments are likely to provide an independent tool for tracking the kinetics and mechanisms of mineral formation in high-temperature solution.

4.2 Geological implications

Our first experimental data reveal a non-equilibrium mechanism of Fe isotope fractionation between aqueous saline fluid and pyrite at high temperatures through the formation of an intermediate FeS phase similar to that suggested by available low-temperature

studies. Our data allow quantitative interpretation of Fe isotope fractionation in natural hydrothermal systems.

Recent measurements of Fe isotope ratios, between a Fe-bearing fluid and pyrite precipitating wherefrom at temperatures around 400°C in modern Mid Ocean Ridge (MOR) hydrothermal systems over the world show systematically significant pyrite enrichment in the lighter isotope compared to the coexisting fluid ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim 0.9$ to 1.5‰, Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008; Bennett et al., 2009). Our experimental data are in agreement with these values, thereby strongly suggesting non-equilibrium isotope fractionation between pyrite and fluid owing to the formation of the FeS precursor in these natural systems. Because of the extremely rapid pyrite precipitation rates from an iron- and sulfur-rich fluid undergoing rapid temperature drop at the seafloor (Rouxel et al., 2008; references therein), it is very likely that this FeS precursor once formed retains its equilibrium isotope signature with the fluid when re-crystallizing into pyrite. Indeed, the pyrite precipitation rates in our experiments are of a scale of hours and thus comparable to those at the seafloor (Rouxel et al., 2008; Bennett et al., 2009).

In contrast, pyrites from ancient Au-Cu-Mo magmatic-hydrothermal deposits, characterized by chloride-rich fluids of similar composition as those from MOR, show distinctly heavier Fe isotope signatures ($\delta^{57}\text{Fe}$ -0.4 to +1.5‰, Graham et al., 2004) which would correspond to $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim -1.5$ ‰, assuming that the magmatic-hydrothermal fluid has similar Fe isotope signature as those operating in MOR. This assumption previously made by Johnson et al. (2008) is in line with the constant Fe isotope composition of crustal rocks ($\delta^{57}\text{Fe}=0.1\pm0.03$ ‰, Poitrasson et al., 2004, 2006) implying that a high-*T* aqueous fluid in contact with magmatic rocks in different geological contexts would acquire a similar Fe isotope composition. The negative $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}}$ values from magmatic-hydrothermal deposits are more consistent with an equilibrium $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{aq})$ -pyrite fractionation (see above). In the case

of putative isotopically light deuteriic fluids ensolved from evolving granitic magma (Poitrasson and Freydier, 2005; Heiman et al., 2008; Saunier et al., 2011) the values found by Graham et al. (2004) would be even easier to reach. Such deposits, usually associated with hydrothermal activity in the proximity of intruded granitic/andesitic rocks in volcanic arc environments, exhibit longer life durations (typically 10-100 kyr), lower T gradients and close-system evolution, which are all favorable for attainment of chemical and isotope equilibrium between fluid and minerals (Barnes, 1997; Graham et al., 2004). More experiments in Fe sulfides-fluid system as a function of T , time and fluid composition will allow quantitative estimation of Fe sulfide precipitation rates and deciphering the fluid evolution using Fe isotope tracers, thus providing a far better understanding of metal ore-forming processes.

5. Conclusions and perspectives

This study reports the first experimental determination of iron isotope fractionation between aqueous solution and pyrite at hydrothermal temperatures (450°C/700bar). These experiments demonstrate the attainment of chemical equilibrium between the fluid and pyrite and the dominant formation of FeCl_2 aqueous species which is the main carrier of Fe in hydrothermal fluids.

The measured $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-solid}}$ values ($0.7 \pm 0.2\text{‰}$) are independent within errors of the fluid salinity in a wide Cl range (from 0.05 to 2.0 mol/kg) and for run durations of less than 15 days. This result is in agreement with $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-solid}}$ calculated using theoretical β -factors of $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$ and FeS (troilite or mackinawite). Our results show that Fe isotope fractionation is controlled by the mechanism of pyrite formation from Fe-S-rich solution via a mackinawite-

like FeS precursor that retains its equilibrium isotope fractionation between the dominant FeCl₂ aqueous species and FeS when it re-crystallizes to pyrite on short time scales. This experimental isotopic study therefore gives more insight into the mechanisms of hydrothermal pyrite formation in nature.

Our experimental data are in agreement with $\Delta^{57}\text{Fe}$ between pyrite/marcasite and aqueous Fe-bearing fluid in MOR hydrothermal fields that are characterized by rapid pyrite precipitation rates, similar to those of our experiments. In contrast, pyrites from magmatic-hydrothermal deposits characterized by similar saline fluids, but much slower formation show isotope signatures more consistent with equilibrium fluid-pyrite values ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluid-pyrite}} \sim -1.5\text{‰}$).

One of the major limitations when interpreting Fe isotope fractionation in hydrothermal ore deposits is the lack of direct data on Fe isotope composition of the fluid phase. Analyses of fluid inclusions trapped by minerals during their growth will allow significant progress in this domain, particularly through the development of laser-ablation techniques (Horn et al., 2006; Košler, 2008) and a rapid increase in the sensitivity of ICPMS machines (Lacan et al., 2008; Dauphas et al., 2009). These data, combined with accurate experimental calibrations and theoretical models for isotope fractionation factors of Fe and other elements (e.g., Cu, Zn, Mo, Se) in fluid-mineral systems, are expected to provide unprecedented advances in the isotope geochemistry of non-traditional elements and our understanding of geological fluids.

Acknowledgements

This research was funded by the French Ministère de l'éducation Nationale et de la Recherche and by Paul Sabatier University (PhD fellowship and Action Scientifique du Conseil Scientifique de l'Université Paul Sabatier, grant ISOFER to F. P.). We thank Jérôme Chmieleff for his furious energy in repairing all failures of the MC-ICP-MS machine. We thank all people who have contributed to this work: Thierry Aigouy for MEB analyses, Michel Thibaut for DRX analyses, Carole Causserand for AAS analyses assistance, Jonathan Prunier, Carole Boucayrand, Manuel Henry in charge of the clean room, and Veniamin Polyakov, Etienne Balan and Marc Blanchard for discussions on iron isotope fractionation.

References

- Anbar A. D., Jarzecki A. A. and Spiro T. G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 825-837.
- Barnes H. L. (1997) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York, Wiley.
- Beard B. L., Johnson C. M., Skulan J. L., Nealson K. H., Cox L. and Sun H. (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology* **195**, 87-117.
- Beard B. L., Handler R. M., Scherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Heimann A. and Johnson C. M. (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 241-250.
- Bennett S. A., Rouxel O., Schmidt K., Garbe-Schönberg D., Statham P. J. and German C. R. (2009) Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5619-5634.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzeri M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3): A first-principles density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6565-6578.
- Bondarenko G. V. and Gorbaty Y. E. (1997) In situ Raman spectroscopic study of sulphur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1413-1420.
- Butler I. B., Archer C., Vance D., Oldroyd A. and Rickard D. (2005) Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 430-442.
- Dauphas N., Pourmand A. and Teng F.-Z. (2009) Routine isotopic analysis of iron by HR-MC-ICPMS: How precise and how accurate?. *Chemical Geology* **267**, 175-184.
- Domagal-Goldman S. D. and Kubicki J. D. (2008) Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5201-5216.
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W. and O'reilly S. Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology* **207**, 147-169.
- Heimann A., Beard B. and Johnson C. (2008) The role volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 4379-4396.
- Horn I., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhöfel G. and Markl G. (2006) In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3677-3688.
- Hill P. S. and Schauble E. A. (2008) Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1939-1958.
- Hill P. S., Schauble E. A. and Young E. D. (2010) Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* In press.
- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences* **18**, 899-947, <http://geopig.asu.edu/index.html#>.
- Košler J. (2008) *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada. Series Editor Robert Raeside, Vancouver.
- Lacan F., Radic A., Jeandel C., Poitrasson F., Sarthou G., Pradoux C. and Freydier R. (2008) Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* **35**, L24610.
- Murowchick J. B. and Barnes H. L. (1986) Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2615-2629.
- Platzner I.T. (1997) *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*. JohnWiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson F. (2006) On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* **235**, 195-200.
- Poitrasson F. and Freydier R. (2005) Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **222**, 132-147.
- Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D.-C., Lèvasseur S. and Teutsch N. (2004) Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 253-266.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Y. and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 345-362.

- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) A new view on gold speciation in sulphur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5406-5427.
- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Bazarkina E. F., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **259**, 17-29.
- Polyakov V. B. (2009) Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science* **323**, 912-914.
- Polyakov V. B. and Mineev S. D. (2000) The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 849-865.
- Polyakov V. B., Clayton R. N., Horita J. and Mineev S.D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3833-3846.
- Rouxel O., Dobbek N., Ludden J. and Fouquet Y. (2003) Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* **202**, 155-182.
- Rouxel O., Fouquet Y. and Ludden J. N. (2004) Subsurface processes at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2295-2311.
- Rouxel O., Shanks W. C., Bach W. and Edwards K. J. (2008) Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology* **252**, 214-227.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q.-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6301-6323.
- Saunier G., Poitrasson F., Moine B., Gregoire M. and Seddiki A. (2010) Effect of hot desert weathering on the bulk-rock iron isotope composition of L6 and H5 ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* **45**, 195-209.
- Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. (2011) First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions. *Submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Schauble E. A., Rossman G. R. and Taylor H. P. (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2487-2497.
- Schoonen M. A. and Barnes H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3491-3504.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M. and Sverjensky D. A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 907-950.
- Shvarov Y. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochemistry International*, Vol. **46**, No. 8, pp. 834-839.
- Skulan J. L., Beard B. L. and Johnson C. M. (2002) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2995-3015.
- Sorokin V. I. and Dadze T. P. (1994) Solubility and complex formation in the systems $\text{Hg-H}_2\text{O}$, $\text{S-H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{SnO}_2\text{-H}_2\text{O}$. In *Fluids in the Crust: Equilibrium and Transport Properties* (eds. K. I. Shmulovich, B. W. D. Yardley and G. G. Gonchar). Chapman & Hall, London, pp. 57-93.
- Sverjensky D. A., Shock E. L. and Helgeson H. C. (1997) Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1359-1412.
- Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B. and Hazemann J.-L. (2009) In-situ X-ray absorption study of Iron(II) speciation in brines up to supercritical conditions. *Chemical Geology* **264**, 295-310.
- Wiesli R. A., Beard B. L. and Johnson C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems. *Chemical Geology* **211**, 343-362.
- Wood, S.A., Samson, I.M. (1998). Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. *Rev. Econ. Geol.* **10**, 33-77.

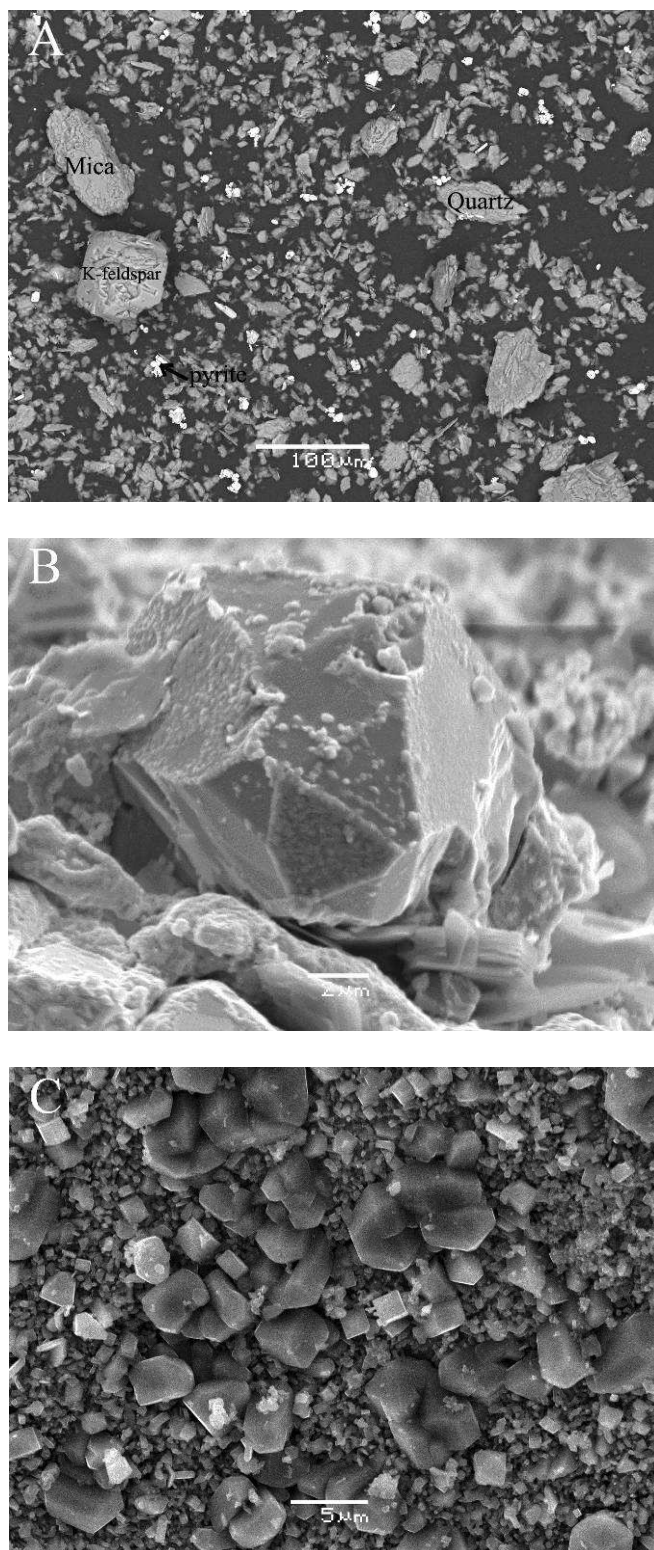


Figure 1. Scanning Electron Microscopy microphotographs of solid phases after precipitation experiments at 450°C/700 bar. (A) experiment #M14: pyrite (bright small crystals) in the silicate matrix; (B) experiment #M18: large pyrite crystal covered by gold particles ; (C) experiment #M20: pyrite crystals composing the whole solid.

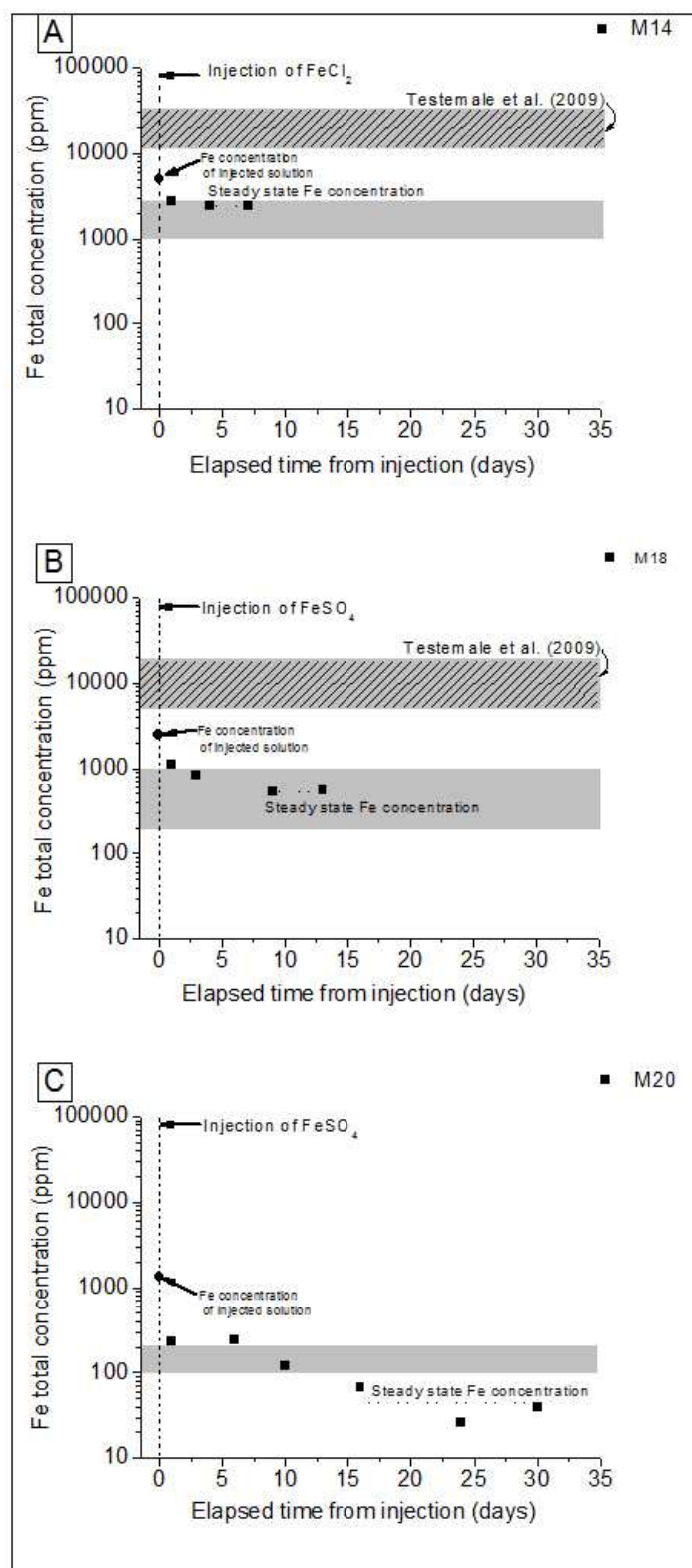


Figure 2. Total dissolved iron concentrations (symbols) as a function of time in the three indicated precipitation experiments at 450°C and 700 bar. The vertical dashed line indicates the injection of a FeCl₂ or FeSO₄ solution into a H₂S-rich fluid, which results in a drop of Fe^{II} aqueous concentrations due to FeS₂ precipitation. Shaded zone denotes the range of Fe concentrations calculated in equilibrium with pyrite using the thermodynamic data of aqueous Fe-Cl species from Sverjensky et al. (1997), whereas the hatched zone denotes the calculated solubilities using Testemale et al.'s (2009) thermodynamic properties of FeCl₄²⁻.

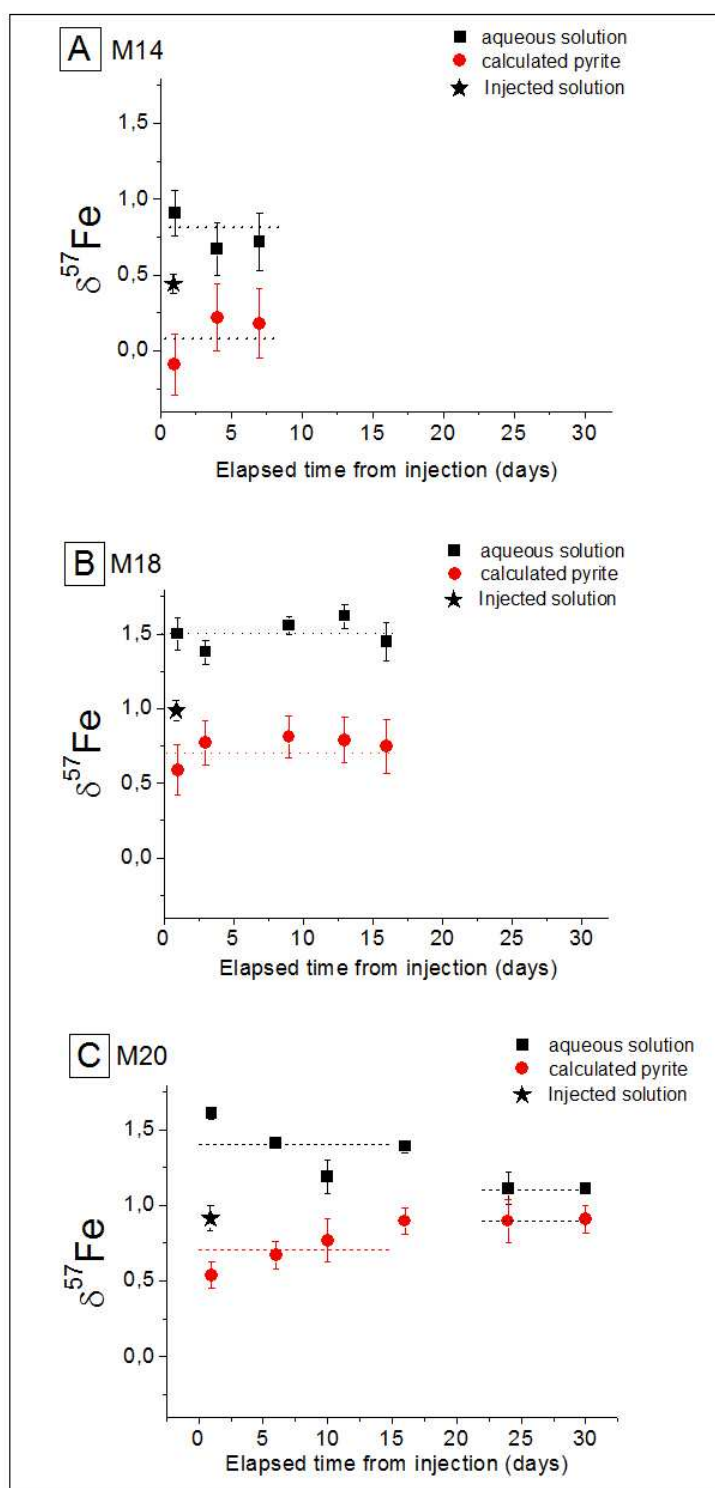


Figure 3. Iron isotope composition in ‰ relative to IRMM-14 of the aqueous solution and solid phase in the precipitation experiments at 450°C/700 bar. The values of $\delta^{57}\text{Fe}$ of the solution after pyrite precipitation (squares) were measured in each corresponding aqueous sample; those of the pyrite during the experiment (circles) were calculated via mass balance between the initial and sampled amounts of solution and iron isotope composition measured in the solution at each sampling step. Horizontal dashed lines indicate steady state for $\delta^{57}\text{Fe}$ of the solid and solution.

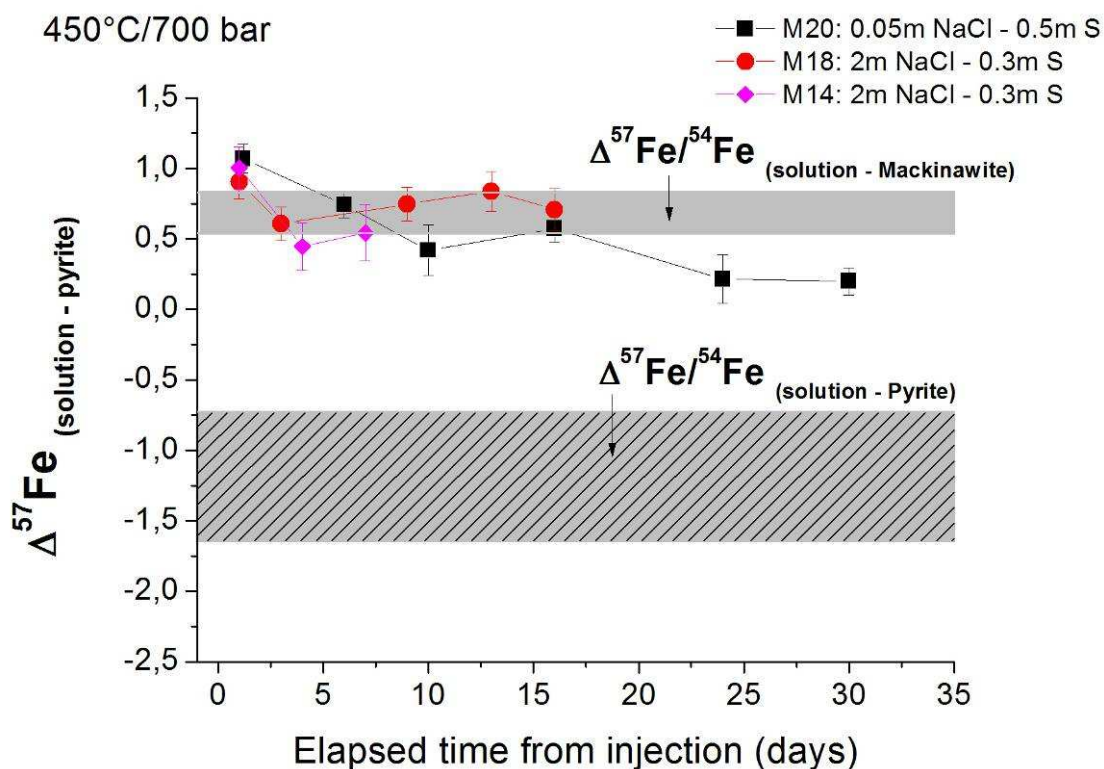


Figure 4: Iron isotope fractionation, expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(aq)-pyrite}}$, between solution and pyrite for precipitation experiments. Symbols stand for the capital delta values derived in this study from those of $\delta^{57}\text{Fe}$ of solution and pyrite in each sample (see Fig. 3). The hatched zone in the lower part of the figure outlines the range of $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated using the theoretical β -factors for pyrite from Polyakov et al. (2007) and Blanchard et al. (2009), and that for FeCl_2^0 (aq) from Hill et al. (2010). The grayed zone in the upper part corresponds to the $\Delta^{57}\text{Fe}$ derived from the theoretical β -factor for troilite (similar to mackinawite, Polyakov et al., 2007), and that for FeCl_2^0 (aq) from Hill et al. (2010).

Table 1. Composition of experimental and injected solutions, run duration, concentrations of dissolved elements in solution at each sampling session, and masses of sampled and remaining solution.

Experiment	P(bar)	Duration (days)	Concentrations										Total mass sampled (g)	Mass of solution remaining in autoclave (g)
			Fe(ppm)	Na(m)	K(m)	Zn(ppm)	Cu(ppm)	Au(ppm)	Si(ppm)	Cl (m)	S(m)	H ₂ S(m)		
Initial component in the bulk system: 1.50m NaCl, 0.51m KCl, 0.10m NaOH, 0.50m S, 0.09m ZnS, 0.01m CuS, 0.09m Ag ₂ S, Quartz, Muscovite, Andalousite														
M14-1	631	4	n.d.	1.52	0.54	462	51	17.5	n.d.	n.d.	n.d	0.23	7.51	74.85
M14-2	624	7	n.d.	1.51	0.53	526	54	20.6	n.d.	n.d.	n.d	0.24	8.06	59.28
M14-3	616	18	85	1.37	0.47	720	185	51.5	419.7	1.78	0.340	0.25	8.76	50.52
Injected solution: 8.4g of 0.7m FeCl ₂ , 0.0025m HCl and 6g of 0.002m HCl (concentration in autoclave: 0.091m FeCl ₂ , 0.0006m HCl)														
M14-4	626	19	2800	1.10	0.37	1160	1050	59	n.d.	n.d.	n.d	0.139	8.17	64.92
M14-5	611	22	2457	1.10	0.37	664	488	7.7	n.d.	n.d.	n.d	0.093	7.74	57.55
M14-6	604	25	2454	1.06	0.35	750	966	12.97	n.d.	1.19	0.179	0.080	7.74	50.31
Initial component in the bulk system: 0.96m NaCl, 1.00m KCl, 0.057m NaOH, 0.55m S, Quartz, Muscovite, K-Feldpath														
M18-1	770	3	94	1.02	1.04	37.1	134	54	1099	n.d.	0.695	0.189	5.69	95.49
M18-2	721	6	54	1.01	0.97	6.6	11	50.1	1025	n.d.	0.626	0.210	10.03	89.90
Injected solution: 8.4g of 0.5m FeSO ₄ , 1.00m NaCl-KCl, 0.0001 mol HCl and 2.4g of 1.00m NaCl-KCl, 0.0001 mol HCl (concentration in autoclave: 0.045m FeSO ₄ , 0.48m S)														
M18-3	725	7	1105	0.906	0.87	7.8	20	32.6	979	n.d.	0.511	0.110	6.92	90.57
M18-4	730	10	841	0.929	0.90	5.4	4.9	19.3	1041	n.d.	0.461	0.085	8.48	83.65
M18-5	736	16	535	0.857	0.83	2.4	1.2	9.4	998	n.d.	0.401	0.091	10.13	75.17
M18-6	731	20	558	0.812	0.79	2.3	0.8	10.1	923	n.d.	0.413	0.093	10,02	65.04
Initial component in the bulk system: 0.05m NaCl, 0.54m S														
M20-1	778	1	9	0.051	n.d.	47	5.1	2.3	n.d.	0.069	0.612	0.052	5.34	73.98
M20-2	761	6	6	0.041	n.d.	16.1	2.5	1.6	n.d.	0.042	0.429	0.085	6.15	68.65
M20-3	746	9	11	0.046	n.d.	26.3	6.2	1.7	n.d.	0.048	0.306	0.074	7.43	62.50
M20-4	728	16	5	0.054	n.d.	3.1	0.6	0.5	n.d.	0.103	0.281	0.081	7.16	55.08
Injected solution: 3.3g of 0.05m NaCl, 0.01 HCl, 0.378m FeSO ₄ (concentration in autoclave: 0.024m FeSO ₄ and 0.0006m HCl)														
M20-5	705	22	233	0.059	n.d.	13.0	0.5	0.2	n.d.	0.060	0.109	0.051	5.55	47.91
M20-6	745	27	243	0.054	n.d.	18.6	3.5	0.7	n.d.	0.055	0.100	0.034	5.32	48.67
M20-7	731	31	122	0.055	n.d.	19.7	4.1	0.8	n.d.	0.057	0.241	0.045	5.56	43.34
M20-8	716	37	68	0.067	n.d.	14.8	3.0	0.6	n.d.	0.066	0.276	0.062	3.93	37.78
M20-9	747	45	27	0.104	n.d.	7.3	0.6	0.1	n.d.	0.101	0.179	n.d	2.90	33.85
M20-10	732	51	40	0.062	n.d.	9.2	1.4	0.4	n.d.	0.061	0.169	0.085	3.58	30.95
													20.37	

n.d. = not determined

m=mol/kg of fluid

Table 2. Iron isotope ratios (in ‰ relative to IRMM-14) in aqueous solution and pyrite derived in this study in each sampling session.

Experiment	Time after injection	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution}}$ (measured)	2SE ^a	$\delta^{57}\text{Fe}_{\text{solid}}$ (calculated)	2SE ^a	$\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{solution-pyrite}}$	2SE ^a
Composition of injected solution	0	0.44	0.06	n.a	n.a	n.a	n.a
M14-4	1	0.91	0.15	-0.09	0.20	1.00	0.15
M14-5	4	0.67	0.17	0.22	0.22	0.44	0.17
M14-6	7	0.72	0.19	0.18	0.23	0.54	0.20
Final solid ^b	7	n.a.	n.a.	0.26	0.11	n.a.	n.a.
Average at steady state						0.66	0.20
Composition of injected solution	0	0.987	0.07	n.a	n.a	n.a	n.a
M18-3	1	1.50	0.11	0.59	0.17	0.90	0.12
M18-4	3	1.38	0.08	0.77	0.15	0.61	0.12
M18-5	9	1.56	0.06	0.81	0.14	0.75	0.12
M18-6	13	1.62	0.08	0.79	0.15	0.84	0.14
Final solid ^b	13	n.a.	n.a.	n.m.	n.m.	n.a.	n.a.
Average at steady state						0.78	0.15
Composition of injected solution	0	0.915	0.08	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
M20-5	1	1.61	0.04	0.54	0.09	1.07	0.10
M20-6	6	1.41	0.03	0.67	0.09	0.74	0.09
M20-7	10	1.19	0.11	0.77	0.14	0.42	0.18
M20-8	16	1.39	0.04	0.82	0.09	0.57	0.10
Average at steady state 1						0.58	0.15
M20-9	24	1.11	0.11	0.90	0.14	0.21	0.17
M20-10	30	1.11	0.03	0.91	0.09	0.20	0.10
Final solid ^b	30	n.a.	n.a.	0.77	0.08	n.a.	n.a.
Average at steady state 2						0.20	0.10

^a The iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses (n=6) and using the Student's t-correction factors (Platzner, 1997).

^b Measured $\delta^{57}\text{Fe}$ of pyrite after #M14 and #M20 and are in good agreement with the calculated value.

n.a. = not applicable

n.m.= not measured

Chapitre 5

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Chapitre 5 : Conclusions générales et perspectives

Ce travail avait pour objectif d'étudier expérimentalement le fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et minéraux porteur de fer, hématite et pyrite aux conditions hydrothermales. Notre étude constitue la première calibration expérimentale à hautes températures (de 200 à 450°C) du fractionnement isotopique du Fe dans le système $\text{Fe}^{\text{III}}_{(\text{aq})}$ et $\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{aq})}$ -hématite et dans le système $\text{Fe}^{\text{II}}_{(\text{aq})}$ -pyrite. Ces données ont été confrontées aux fractionnements isotopiques théoriques calculés à partir des valeurs des espèces aqueuses et minérales disponibles dans la littérature et aux données naturelles en milieu hydrothermal.

Nos résultats montrent, que la précipitation de l'hématite à 200°C ne présente pas de fractionnement ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-hématite}} = 0,02 \pm 0,08\text{‰}$, 2SE) lorsque la solution est dominée par $\text{FeCl}_3^0_{(\text{aq})}$; alors que la précipitation et la dissolution à 300°C montre un fractionnement $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-hématite}} = -0,54 \pm 0,13\text{‰}$ et $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-hématite}} = -0,53 \pm 0,12\text{‰}$ (2SE), respectivement, lorsque la solution est dominée par l'espèce chlorurée ferreuse ($\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$). Les expériences de dissolution à 450°C/600bar, dont la solution est dominée elle aussi par FeCl_2^0 , montrent un fractionnement de $0,15 \pm 0,23\text{‰}$ (2SE). Les concentrations en fer total dissous mesurées restent stables au cours du temps démontrant que l'équilibre chimique est atteint. L'équilibre isotopique est lui aussi atteint car les valeurs de fractionnement isotopique obtenues pour la dissolution et la précipitation à 300°C sont identiques. Nous avons comparé ces valeurs de fractionnement obtenu expérimentalement avec les valeurs de fractionnement théorique calculées à partir de la spéciation aqueuse obtenue par les calculs thermodynamiques pour chaque expérience. Les valeurs de fractionnement expérimentales lors de la précipitation et de la dissolution permettent de sélectionner les valeurs théoriques et ainsi guider les géochimistes souhaitant utiliser les fractionnements isotopiques du fer pour l'étude des processus hydrothermaux dans la nature.

Le seconde partie de ce travail concernait l'étude du fractionnement isotopique du fer entre solution aqueuse et la pyrite lors de sa précipitation à 450°C/700bar. Les trois expériences de précipitation de FeS_2 réalisées montrent un fractionnement $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}}$ entre 0,2 et 0,8‰, avec $\text{FeCl}_2^0_{(\text{aq})}$ qui domine en solution aqueuse. Le calcul de fractionnement théorique prédit un fractionnement à l'équilibre variant de -1,6 et -0,7‰ à 450°C (selon les différents auteurs), ce qui est très différent du fractionnement expérimental. Cet écart pourrait s'expliquer par le fait que la pyrite précipite via un précurseur ressemblant à la mackinawite. Une fois formé en équilibre isotopique avec le fluide, cette phase solide conserverait sa signature isotopique lors de sa recristallisation en pyrite. En effet, nos valeurs de $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}}$ expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques

de fractionnement entre $\text{FeCl}_2(\text{aq})$ et la mackinawite. Ce résultat concorde aussi avec les analyses naturelles de fractionnement isotopique entre Fe dissous et la pyrite dans des environnements de sources hydrothermales de dorsales océaniques ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fluide-pyrite}} \sim 0,9-1,5\text{‰}$). Lors de la précipitation rapide de la pyrite, il y a donc un important fractionnement cinétique.

En conclusion, ce travail de thèse constitue la première étude expérimentale du fractionnement isotopique du fer entre hématite ou pyrite et la solution aqueuse à des températures hydrothermales. Notre étude montre un bon accord entre le fractionnement expérimental et théorique lors de la précipitation ou la dissolution de l'hématite à hautes températures (200 à 450°C). Enfin notre étude a confirmé que la pyrite précipite via la mackinawite et conserverait la signature isotopique de ce minéral hors équilibre lors de sa recristallisation en pyrite. Cette recherche montre l'importance des calibrations expérimentales afin de valider les calculs théoriques qui restent très variables d'un auteur à l'autre. Ces travaux permettent de mieux comprendre la formation de ces minéraux de gisements hydrothermaux. Ce travail montre aussi les lacunes importantes de notre connaissance sur la spéciation aqueuse du fer qui, une fois mieux connue, améliorera les calculs théoriques pour les espèces aqueuses.

PERSPECTIVES

Afin de compléter cette étude, plusieurs challenges scientifiques sont à relever dans le futur:

- Il faut améliorer nos connaissances sur la structure des espèces aqueuses ainsi que le nombre de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation. Ceci améliorera les calculs théoriques qui ont montré des difficultés à modéliser les propriétés dynamiques des solutions. Il faudrait d'avantages de données traitant le minéral et la solution avec le même modèle théorique. De plus, d'avantage de valeurs de β pour des espèces chlorurées ferreuses comme FeCl^+ et FeCl_2 sont indispensables car se sont les espèces dominantes en solution hydrothermale naturelle.
- D'avantage de calibrations expérimentales à des températures hydrothermales du fractionnement isotopique dans le système minéral-solide en fonction de la température et de la spéciation du fer sont indispensables afin d'interpréter les données isotopiques naturelles du fer.
- Enfin, les progrès futurs dans le développement du LA-MC-ICP-MS (Laser Ablation- Multi Collector-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) permettront de réaliser des microanalyses isotopiques in-situ dans des minéraux afin d'étudier les variations isotopique précises au sein du minéral lors de sa croissance et de son évolution postérieure. Ceci

permettra de mieux déterminer si l'équilibre isotopique a été atteint et quels sont les mécanismes d'échange en jeu. De plus, l'ablation d'inclusions fluides permettra d'avoir des données sur la composition isotopique en fer des fluides hydrothermaux piégés dans des inclusions fluides. Ces analyses associées aux valeurs de composition isotopique des minéraux de fer naturels nous fourniront des données directes sur le fractionnement isotopique du fer lors des processus hydrothermaux. De telles données, combinées avec des calibrations expérimentales et des prédictions théoriques du fractionnement à l'équilibre, permettront d'identifier et quantifier la part des différentes contributions au fractionnement naturel (spéciation chimique, redox, cinétique, sources de fluides, interaction fluides-roches) et d'utiliser les isotopes du Fe comme nouveaux traceurs des processus hydrothermaux.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Akinfiyev, N.N., Baranova, N.N., Zotov, A.V. and Tagirov, B.R., 2008. Thermodynamic description of aqueous components in the system Cu-Ag-Au-S-Se-O-H in the range of temperatures 0-600°C and pressures 1-3000 bars. In: Ryabchikov, I. D., Shapovalov, Yu. B., Osadchii, E. G. (Eds.), *Experimental Studies of Endogenic Processes*. Publishing Office of the Institute of the Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Russia, pp. 184-203 (in Russian).
- Anbar A. D. (2004) Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth Planet Sci Letter* **217**:223-236.
- Anbar A. D. and Rouxel O. (2007) Metal Stable Isotopes in Paleoceanography. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **35**, 717–746.
- Anbar A. D., Jarzecki A. A. and Spiro T. G. (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 825-837.
- Anderko A. and Pitzer K. S. (1993) Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1657-1680.
- Anderson A.J. and Mayanovic R.A. (2003) Electron, nuclear and X-ray probe microanalysis of fluid inclusions. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series* **32**, 323–351.
- Apted M. J., Waychunas G. A., and Brown G. E. (1985) Structure and specification of iron complexes in aqueous solutions determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **49**, 2081-2089.
- Arnold G. L., Anbar A.D. Barling J. and Lyons T. W. (2004) Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* **304**, 87-90.
- Archer C. and Vance D. (2006) Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulphate reduction, *Geology* **34**, 153-156.
- Baes C. F. and Mesmer R. E. (1976) *The hydrolysis of cations*. New York: John Wiley & Sons.
- Bakker R. J. (2003) Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology* **194**, 3-23.
- Balan E., Cartigny P., Blanchar M., Cabaret D., Lazzeri M. and Mauri F. (2009) Theoretical investigation of the anomalous equilibrium fractionation of multiple sulfur isotopes during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters* **284**, 88-93.
- Barling J., Arnold G. L. and Anbar A. D. (2001) Natural mass-dependant variation in the isotopic composition of molybdenum. *Earth Planet Sci Letter* **193**, 447-457.
- Barnes H. L. (1997) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York, Wiley.
- Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Zotov A. V. and Hazemann J.-L. (2010) Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **276**, 1-17.
- Beard B. L. and Johnson C. M. (1999) High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar material. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 1653-1660.

- Beard B. L. and Johnson C. M. (2004) Inter-mineral Fe isotope variations in mantle-derived rocks and implications for the Fe geochemical cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 4727-4743
- Beard B. L., Johnson C. M., Cox L., Sun H., Neals K. H., Aguilier C. (1999) Iron isotope biosignatures. *Science* **285**:1889-1892.
- Beard B.L., Johnson C.M., Skulan J.L., Neals K.H., Cox L., Sun H. (2003a). Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chemical Geology*. **195**, 87–117.
- Beard B. L., Johnson C. M., Skulan J. L., Neals K. H., Cox L., Sun H. (2003b) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem Geol* **195**:87-117.
- Beard B. L., Handler R. M., Scherer M. M., Wu L., Czaja A. D., Heimann A. and Johnson C. M. (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 241-250.
- Belshaw N. S., Zhu X. K., Guo Y. and O'Nions R. K. (2000) High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* **197**, 191-195.
- Bénézech P., Dandurand J. L. and Harrichoury J. C. (2009) Solubility product of siderite (FeCO₃) as a function of temperature (25-250 °C). *Chemical Geology* **265**, 3-12.
- Bennett S. A., Rouxel O., Schmidt K., Garbe-Schönberg D., Statham P. J. and German C. R. (2009) Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5619-5634.
- Bigeisen J. and Mayer M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J Chem Phys* **15**, 261-267.
- Bjerrum J. and Lukes I. (1986) The Iron(III)-Chloride System. A study of the stability constants and of the distribution of the tetrachloro species between organic solvents and aqueous chloride solutions. *Acta Chem. Scand. Series A—Phys. Inorg. Chem.* **15**, 31-40.
- Blanchard M., Poitrasson F., Méheut M., Lazzari M., Mauri F. and Balan E. (2009) Iron isotope fractionation between pyrite (FeS₂), hematite (Fe₂O₃) and siderite (FeCO₃): A first-principles density functional theory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6565-6578.
- Boctor N. Z., Popp R. K. and Frantz J. D. (1980) Mineral-solution equilibria—IV. Solubilities and the thermodynamic properties of FeCl₂⁰ in the system Fe₂O₃-H₂-H₂O-HCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1509-1518.
- Bondarenko G. V. and Gorbaty Y. E. (1997) In situ Raman spectroscopic study of sulphur-saturated water at 1000 bar between 200 and 500°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1413-1420.
- Bottrell, S.H. and Yardley B.W.D. (1988) The composition of a primary granite-derived ore fluid from S.W. England, determined by fluid inclusion analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 585–588.
- Brantley S. L., Liermann L., Bullen T. D. (2001) Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids. *Geology* **29**:535-538.
- Bullen T. D., White A. F., Childs C; W., Vivet D. V., Schultz M. S. (2001) Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* **29**:699-702.

- Bullen T. D., White A. F. and Childs C. W. (2003) Comment on “Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions” by Clark Johnson et al., [Earth Planet. Sci. Lett. 195 (2002) 141–153]. *Earth and Planetary Science Letters* **206**, 229-232.
- Butler I. B., Archer C., Vance D., Oldroyd A. and Rickard D. (2005) Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 430-442.
- Charlot G. (1966) *Les Méthodes de la Chimie Analytique: Analyse Quantitative Minerale*. Masson.
- Crerar D. A., Wood S. and Brantley S. L. (1985) Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Canadian Mineralogy* **23**, 333-352.
- Croal L. R., Johnson C. M., Beard B. L. and Newman D. K. (2004) Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1227-1242.
- Dauphas N. and Rouxel O. (2005) Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Review* **25**, 515-550.
- Dauphas N., Craddock P. R., Bennett V. and Ohnenstetter D. (2009) The iron isotopic composition of the silicate Earth: clues from chondrites, peridotites, and Eoarchean magmas. Abstract, 40th *Lunar and Planetary Science Conference*, 1769.
- Diakonov I. I., Schott J., Martin F., Harrichourry J-C. and Escalier J. (1999) Iron(III) solubility and speciation in aqueous solutions. experimental study and modelling: part 1. hematite solubility from 60 to 300°C in NaOH–NaCl solutions and thermodynamic properties of Fe(OH)₄⁻(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 2247-2261.
- Ding K. and Seyfried W. E. (1992) Determination of Fe-Cl complexing in the low pressure supercritical region (NaCl fluid): Iron solubility constraints on pH of subseafloor hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3681-3692.
- Domagal-Goldman S. D. and Kubicki J. D. (2008) Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 5201-5216.
- Ellis A. S., Johnson T.M. and Bullen T. D. (2002) Cr isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science* **295**, 2060-2062.
- Fein J. B., Hemley J. J., D'Angelo W. M., Komninou A. and Sverjensky D. A. (1992) Experimental study of iron-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3179-3190.
- Friedman I., O'Neil J. R. (1977) *Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest*. US Geol Surv Prof Paper 440-KK.
- Fuji T., Moynier F., Telouk P. and Albarède F. (2006) Isotope fractionation of iron(III) in chemical exchange reactions using solvent extraction with crown ether. *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 11108-11112.
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W. and O'reilly S. Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chemical Geology* **207**, 147-169.
- Handler R. M., Beard B., Johnson C., and Scherer M. (2009) Atom Exchange between Aqueous Fe(II) and Goethite: An Fe Isotope Tracer Study. *Environ. Sci. Technol* **43**, 1102-1107.

- Harrison, W.J. and Thyne, G.D., 1992. Predictions of diagenetic reactions in the presence of organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, pp. 565–586.
- Hayes J. M. (2001) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes. *Rev Mineral Geochem* **43**, 225-277.
- Heimann A., Beard B. and Johnson C. (2008) The role volatile exsolution and sub-solidus fluid/rock interactions in producing high $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratios in siliceous igneous rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 4379-4396.
- Heimann A., Johnson C. M., Beard B. L., Valley J. W., Roden E. E., Spicuzza M. J. and Beukes N. J. (2010) Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments. *Earth and Planetary Science Letters* **294**, 8-18.
- Heinrich C. A. (2005) The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study. *Mineralium Deposita* **39**, 864-889.
- Heinrich C. A. and Seward T.M. (1990) A spectrophotometric study of aqueous iron (II) chloride complexing from 25 to 200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 2207-2221.
- Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernach T.P., and Eadington P.J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis: *Economic Geology* **87**, 1566–1583.
- Heinrich C.A., Pettke T., Halter W.E., Aigner-Torres M., Audetat A., Gunther D., Hattendorf B., Bleiner D., Guillong M. and Horn I. (2003) Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3473–3497
- Helgeson, H. C., Kirkham, D. H., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of the thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. *Amer. J. Sci.* **274**, 1089-1198.
- Hezel D., Needham A., and Russel S. (2008) Fe-isotopic composition of chondrules, CAI, matrix and bulk meteorite in Mokoia and Grosnaja CV-chondrites (abstract #1603). *39th Lunar and Planetary Science Conference*.
- Hill P. S. and Schauble E. A. (2008) Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* In press.
- Hill P. S., Schauble E. A. and Young E. D. (2010) Effects of changing solution chemistry on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ isotope fractionation in aqueous Fe-Cl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* In press, Accepted Manuscript.
- Hoef J. (1973) *Stable isotope geochemistry*. 5th Edition. Springer Berlin
- Horn I., von Blanckenburg F., Schoenberg R., Steinhoefel G. and Markl G. (2006) In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3677-3688.
- Jarzecki A.A., Anbar A.D. and Spiro T.G., DFT analysis of $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ structure and vibrations: implications for isotope fractionation, *J. of Physical Chemistry A* **108** (2004), pp. 2726–2732.

- Johnson J. W., Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences* **18**, 899-947, <http://geopig.asu.edu/index.html#>.
- Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Nealson K. H. and Braterman P. S. (2002) Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* **195**, 141-153.
- Johnson C. M., Beard B. L., Beukes N. J., Klein C., O'Leary J. M. (2003a) Ancient geochemical cycling in the Earth as inferred from Fe isotope studies of banded iron formations from the Transvaal Craton. *Contrib Mineral Petrol* **144**:523-547.
- Johnson C. M., Beard B. L., Roden E. E., Newman D. K., Nealson K. H. (2004) Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. *Rev Mineral Geochem* **55**, 59-408.
- Johnson C. M., Roden E. E., Welch S. A. and Beard B. L. (2005) Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 963-993.
- Johnson C., Beard B., Klein C., Beukes N. and Roden E. (2008a) Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 151-169.
- Johnson C.M., Beard B.L., Roden E.E. (2008b) The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annual Review on Earth Planetary Science* **36**, 57-493
- Kehm K., Hauri E. H., Alexander C. M. O. D., and Carlson R. W. (2003) High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**:2879-2891.
- Košler J. (2008) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada. Series Editor Robert Raeside, Vancouver.
- Lacan F, Radic A., Jeandel C., Poitrasson F., Sarthou G., Pradoux C. and Freyrier R. (2008) Measurement of the isotopic composition of dissolved iron in the open ocean. *Geophysical Research Letters* **35**, L24610.
- Levasseur S, Frank M, Hein JR and Halliday A.N. (2004) The global variation in the iron isotope composition of marine hydrogenetic ferromanganese deposits: implications for seawater chemistry? *Earth Planetary Science Letter* **224**, 91-105
- Lind M.D. (1967) Crystal Structure of Ferric Chloride Hexahydrate. *Journal Chemical Physics* **47**, 990-993.
- Liu W., Etschmann B., Brugger J., Spiccia L., Foran G., and McInnes B. (2006) UV-Vis spectrophotometric and XAFS studies of ferric chloride. *Chemical Geology* **231**, 326-349.
- Maréchal C. N., Télouk P., and Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251-273.
- Maréchal C. N., Télouk P. and Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* **156**, 251-273.

- Magini M. and Radnai T. (1979) X-ray diffraction study of ferric chloride solutions and hydrated melt. Analysis of the iron (III)—chloride complexes formation. *J. Chem. Phys.* **71**, 4255- 4262.
- McManus J. B., Zahniser M. S., Nelson D. D., Williams L. R. and Kolb C. E. (2002) Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **58**, 2465-2479.
- Mullane E., Russell S. S., and Gounelle M. (2005) Nebular and asteroidal modification of the iron isotope composition of chondritic components. *Earth and Planetary Science Letters* **239**:203–218
- Murowchick J. B. and Barnes H. L. (1986) Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2615-2629.
- Oelkers, E.H., Helgeson, H.C, 1990. Triple-ion anions and polynuclear complexing in supercritical electrolyte solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 727-738.
- Ohmoto H., Hayashi K-I. and Kajisa Y. (1994) Experimental study of the solubilities of pyrite in NaCl-bearing aqueous solutions at 250–350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2169-2185.
- Ottone G. and Zuccolini M. (2009) Ab-initio structure, energy and stable Fe isotope equilibrium fractionation of some geochemically relevant H–O–Fe complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 6447-6469.
- Palmer D. A. and Hyde K. E. (1993) An experimental determination of ferrous chloride and acetate complexation in aqueous solutions to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1393-1408.
- Phillipot P., Menez B., Chevallier P., Gibert F., Legrand F. and Populus P. (1998) Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Chemical Geology* **173**,151–158.
- Platzner, I.T. (1997) Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry. John Wiley & Sons, Chichester. 514 pp.
- Poitrasson F. (2004) A la recherche d'une théorie correcte de prévision du fractionnement des isotopes du fer dans les minéraux. *Réunion de prospective de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, Paris. Journal of Abstracts (in French).
- Poitrasson F. (2006) On the iron isotope homogeneity level of the continental crust. *Chemical Geology* **235**, 195-200.
- Poitrasson F. and Freydier R. (2005) Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* **222**, 132-147.
- Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D.-C., Levasseur S. and Teutsch N. (2004) Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 253-266.
- Poitrasson F., Roskosz M. and Corgne A. (2009) No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. *Earth and Planetary Science Letters* **278**, 376-385.

- Pokrovski G. S. and Schott J. (1998) Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: Implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 1631-1642.
- Pokrovski G. S., Kara S., and Roux J. (2002a) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2361-2378.
- Pokrovski G. S., Borisova A. Y., and Harrichoury J.-C. (2008) The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* **266**, 345-362.
- Pokrovski G. S., Zakirov I. V., Roux J., Testemale D., Hazemann J.-L., Bychkov A. Y. U., and Golikova G. V. (2002b) Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500°C: implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3453-3480.
- Pokrovski G. S., Schott J., Farges F. and Hazemann J.-L. (2003) Iron (III)-silica interactions in aqueous solution: insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3559-3573.
- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) A new view on gold speciation in sulphur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum chemical modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5406-5427.
- Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J., Bazarkina E. F., Hazemann J.-L. and Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **259**, 17-29.
- Polyakov V. B. (2009) Equilibrium iron isotope fractionation at core-mantle boundary conditions. *Science* **323**, 912-914.
- Polyakov V. B. and Mineev S. D. (2000) The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 849-865.
- Polyakov V. B., Clayton R. N., Horita J. and Mineev S.D. (2007) Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3833-3846.
- Rehkämper M., Frank M., Hein J. R., Porcelli D., Halliday A., Ingri J. and Liebetrau V. (2002) Thallium isotope variations in seawater and hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal ferromanganese deposits. *Earth Planet Sci Lett* **197**, 65-81.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., 1995. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at high temperatures. U. S. Geol. Surv. Bull. 2131, 461.
- Rouxel O., Dobbek N., Ludden J. and Fouquet Y. (2003) Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration. *Chemical Geology* **202**, 155-182.
- Rouxel O., Fouquet Y. and Ludden J. N. (2004) Subsurface processes at the lucky strike hydrothermal field, Mid-Atlantic ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 2295-2311.
- Rouxel O., Bekker A. and Edwards K. (2005) Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science* **307**, 1088-1091.

- Rouxel O., Shanks W. C., Bach W. and Edwards K. J. (2008) Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9–10°N. *Chemical Geology* **252**, 214-227.
- Rustad J. R. and Dixon D. A. (2009) Prediction of iron-isotope fractionation between hematite (α -Fe₂O₃) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory. *Journal of Physical Chemistry* **113**, 12249-12255.
- Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E. and Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of Mg²⁺(aq), Ca²⁺(aq), and Fe²⁺(aq) with carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 6301-6323.
- Saunier G., Poitrasson F., Moine B., Gregoire M. and Seddiki A. (2010) Effect of hot desert weathering on the bulk-rock iron isotope composition of L6 and H5 ordinary chondrites. *Meteoritics and Planetary Science* **45**, 195-209.
- Saunier G., Pokrovski G. S. and Poitrasson F. (2011) First experimental determination of iron isotope fractionation between hematite and aqueous solution at hydrothermal conditions. *Submitted to Geochimica et Cosmochimica Acta* .
- Schauble E. (2004) *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America. Mineralogy society of America geochemical society.
- Schauble E. A., Rossman G. R. and Taylor H. P. (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2487-2497.
- Schoenberg R. and von Blanckenburg F. (2006) Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* **252**, 342-359.
- Schoonen M. A. and Barnes H. L. (1991) Mechanisms of pyrite and marcasite formation from solution: III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 3491-3504.
- Schwieters J.B., M. Hamester, G. Jung, R. Pesch, L. Rottmann, D. Tuttas, J. Wills, 2000. Neptune: a new high precision multicollector ICP mass spectrometer, Goldschmidt Meeting, J. Conf. Abstr. 5 (2000) 899.
- Schwieters J.B., M. Hamester, G. Jung, R. Pesch, L. Rottmann, S. Weyer, 2001. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS EUG, J. Conf. Abstr.
- Schidlowski M., Hayes J. M. and Kaplan, I. R. (1983) *Isotopic inferences of ancient biochemistries: Carbon, sulfur, hydrogen and nitrogen*. In: Schopf, J. W. (Ed.) *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*, Princeton University Press, Princeton NJ, pp. 149-86.
- Schuessler J., Schoenberg R., Behrens H. and von Blanckenburg F. (2007) The experimental calibration of the iron isotope fractionation factor between pyrrhotite and peralkaline rhyolitic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 417-433.
- Schuessler J., Schoenberg R. and Sigmarsson O. (2009) Iron and lithium isotope systematics of the Hekla volcano, Iceland - Evidence for Fe isotope fractionation during magma differentiation. *Chemical Geology* **258**, 78-91.
- Seward, T.M. and Barnes, H.L. (1997) Metal transport by hydrothermal ore fluids, in Barnes, H.L. ed. 3rd. ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits: New York, Wiley Interscience*, 435-486.

- Shahar A., Young E. D., and Manning C. E., 2008. Equilibrium high-temperature Fe isotope fractionation between fayalite and magnetite: An experimental calibration. *Earth and Planetary Science Letters* **268**, 330-338.
- Sharma M., Polizzotto M., Anbar A. D. (2001). Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. *Earth Planet Sci Letter* **194**:39-51.
- Shock E. L., Sassani D. C., Willis M., and Sverjensky D. A. (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 907-950.
- Shvarov Y. (2008) HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochemistry International*, Vol. **46**, No. 8, pp. 834-839.
- Siebert C., Nägler T. F. and Kramers J.D. (2001) Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochm Geophys Geosyst* 2:2000GC000124.
- Skinner B. J. (1997) *Geoschemistry of hydrothermal ore deposits*. Third edition. John Wiley & sons Canada.
- Skulan J. L., Beard B. L., and Johnson C. M., 2002. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 2995-3015.
- Sorokin V. I. and Dadze T. P. (1994) Solubility and complex formation in the systems Hg-H₂O, S-H₂O, SiO₂-H₂O and SnO₂-H₂O. In *Fluids in the Crust: Equilibrium and Transport Properties* (eds. K. I. Shmulovich, B. W. D. Yardley and G. G. Gonchar). Chapman & Hall, London, pp. 57-93.
- Stefánsson A. and Seward T. M. (2008) A spectrophotometric study of iron(III) hydrolysis in aqueous solutions to 200 °C. *Chemical Geology* **249**, 227-235.
- Stookey L., 1970. Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron. *Analytical chemistry* **42**, 779-781.
- Strelow F. W. E., 1980. Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid. *Talanta* **27**, 727-732.
- Sverjensky D. A., Shock E. L., and Helgeson H. C., 1997. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1359-1412.
- Tagirov B. R., Zotov A. V., and Akinfiev N. N., 1997. Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4267-4280.
- Tagirov B. R., Diakonov I. I., Devina O. A., and Zotov A. V., 2000. Standard ferric-ferrous potential and stability of FeCl²⁺ to 90°C. Thermodynamic properties of Fe(aq)³⁺ and ferric-chloride species. *Chemical Geology* **162**, 193-219.
- Taylor P.D.P., Maeck R., De Bièvre P. (1992) Determination of the absolute isotopic composition and atomic weight of a reference sample of natural iron. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **121**, 111– 125.

- Theis K. J., Burgess R., Lyon I. C., and Sears D. W. (2008) The origin and history of ordinary chondrites: A study by iron isotope measurements of metal grains from ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**:4440–4456.
- Testemale D., Brugger J., Liu W., Etschmann B., and Hazemann J.-L., 2009. In-situ X-ray absorption study of Iron(II) speciation in brines up to supercritical conditions. *Chemical Geology* **264**, 295-310.
- Thiébaud J. and Weppe M., 1961. Description, âge et métallogénie du gisement de fer de Milhas (Haute-Garonne). *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des Sciences, Paris* **252**, 1813-1814.
- Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (London)*. 562–581.
- Viollier E., Inglett P. W., Hunter K., Roychoudhury A. N., and Van Cappellen P., 2000. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* **15**, 785-790.
- Walczyk T., von Blanckenburg F. (2002) Natural iron isotope variations in human blood. *Science* **295**:2065-2066.
- Welch S. A., Beard B. L., Johnson C. M., and Braterman P. S. (2003) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4231-4250.
- Weyer S. and Schwieters J. B., 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry* **226**, 355-368.
- White D. E. (1974) Diverse origins of hydrothermal ore fluids. *Geology* **69**, 954-973.
- Wiesli R. A., Beard B. L. and Johnson C. M. (2004) Experimental determination of Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II), siderite and "green rust" in abiotic systems. *Chemical Geology* **211**, 343-362.
- Wombacher F., Rehkämper M., Mezger K. and Münker C. (2003) Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4639-4654.
- Wood, S.A., Samson, I.M. (1998). Solubility of ore minerals and complexation of ore metals in hydrothermal solutions. *Reviews in Economic Geology* **10**, 33-77.
- Yamaguchi K. E., Johnson C. M., Beard B. L. and Ohmoto H. (2005) Biogeochemical cycling of iron in the Archean–Paleoproterozoic Earth: Constraints from iron isotope variations in sedimentary rocks from the Kaapvaal and Pilbara Cratons. *Chemical Geology* **218**, 135-169.
- Yardley (2005) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology* **100**, 613-632.
- Zhu X. K., O’Nions R. K., Guo Y., Reynolds B. C. (2000) Secular variation of iron isotopes in North Atlantic Deep Water. *Science* **287**:2000-2002.
- Zhu X. K., Guo Y., O’Nions R. K., Young E. D. and Ash R. D. (2001) Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature* **412**:311–313.

Liste des figures présentes dans les chapitres 1 et 2

Chapitre 1 :

- Figure 1-1.** Variations des rapports isotopiques des éléments de masse moyenne dans les environnements naturels. Les compositions isotopiques sont reportées sous la notation δ en pour mille (‰) (voir le Chapitre 2 et l'équation 2-4 pour les détails et définition de δ). Les variations isotopiques pour Li sont plus grandes que l'échelle utilisée dans ce diagramme, avec des valeurs de $\delta^7\text{Li}$ qui varient de -21 à +54‰. Dans la plupart des cas, les plus grands fractionnements isotopiques ont lieu durant les réactions redox, ainsi les états d'oxydation des éléments sont listés à gauche (tiré de Johnson et al., 2004). 11
- Figure 1-3.** Variations isotopiques du fer dans différents matériaux naturels. Les barres noires représentent la gamme de composition isotopique en $\delta^{56/54}\text{Fe}$ (‰). Les valeurs sont normalisées au standard IRMM-014 (tiré de Anbar, 2004). 15
- Figure 1-4.** Histogramme illustrant la composition isotopique du fer ($\delta^{56}\text{Fe}$ en ‰, par rapport aux roches ignées (IgR)) de minéraux de BIF d'environ 2,5 Ga (magnétite et sidérite) et de schistes noirs et de pyrite de 3,25 à 1,8 Ga (schéma tiré de Heimann et al., 2010). Les données proviennent de Johnson et al. (2003), Yamaguchi et al. (2005), Rouxel et al. (2005), Archer et Vance (2006) et Johnson et al. (2008a). La moyenne en $\delta^{56}\text{Fe}$ des roches ignées de Beard et al. (2003a) est indiquée pour comparaison. L'histogramme comprend également des données pour la sidérite et les ankérites de la formation Kuruman (Transvaal, Afrique du Sud) d'environ 2,5 Ga. 15
- Figure 1-5.** Variations isotopiques du fer dans les systèmes hydrothermaux de fonds marins et de la croûte océanique altérée. Les compositions isotopiques de gisements de minerais de Fe et de formations de Fe du Précambrien sont également indiquées (tiré de Dauphas et Rouxel, 2005 ; références incluses). 16
- Figure 1-6.** Rapports de fonctions de partition réduits ($1000\ln\beta^{57/54}$) des principaux minéraux de Fe en fonction de la température d'après les différentes valeurs disponibles dans la littérature (Polyakov et al., 2007 ; Blanchard et al., 2009). 20
- Figure 1-7.** Fonctions de partition théorique ($1000 \times \ln\beta^{57/54}\text{Fe}$) en fonction de la température des complexes aqueux du fer en utilisant les valeurs disponibles dans la littérature (Schauble et al., 2001; Anbar et al., 2005; Domagal-Goldman et Kubicki, 2008; Hill et Schauble, 2008; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010). 20
- Figure 1-8.** a) Distribution des espèces hydrolysées de Fe^{II} à $I=1\text{m}$ et 25°C dans une solution à 10^{-3}m de Fe^{II} dissous et la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ en fonction du pH. Les courbes en pointillées montrent les régions sursaturées par rapport à $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, et la courbe en traits pleins représente la concentration totale de Fe^{II} en équilibre avec le solide. b) Distribution des espèces hydrolysées du Fe^{III} à $I=1\text{m}$ et 25°C dans une solution à 10^{-1}m et 10^{-5}m de Fe^{III} total dissous et la solubilité de la goethite $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ en fonction du pH. Les courbes en pointillées montrent les régions sursaturées en ce qui concerne $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, et la courbe en traits pleins représente la concentration totale de Fe^{III} dissous (d'après Baes et Mesmer, 1976). 21
- Figure 1-9.** Distribution des espèces Fe^{III} en fonction de la concentration en chlore (de 0 à 14m) calculées à partir des constantes de formation déterminées des analyses spectrométriques UV-visible à 25, 60 et 90°C (d'après Liu et al., 2006). 22
- Figure 1-10.** Distribution des complexes chlorurés du Fe^{2+} en solution aqueuse en fonction de m_{Cl} à 25°C et 200°C et pression de vapeur saturante (tiré de Seward et Barnes, 1997; données issues de Heinrich et Seward, 1990)). 23

Figure 1-11. Distribution des espèces de Fe^{III} d'après Testemale et al. (2009) en fonction de la concentration en chlore de 25 à 450°C, 500 bar.....	24
Figure 1-12. Exemple de géométrie des complexes Fe-Cl. En blanc : H, marron : Fe, vert : Cl, rouge : O (tiré de Hill et Schauble, 2008).	25
Chapitre 2 :	
Figure 2-1. Conditions <i>T-P</i> de nos expériences dans un diagramme de phase de l'eau. Les lettres A, B, C et D correspondent aux températures et pressions des différentes expériences réalisées dans ce travail (A : précipitation de l'hématite à 200°C/15±2bar, B : précipitation et dissolution de l'hématite à 300°C/86±3bar, C : dissolution de l'hématite à 450°C/600±50bar, D : précipitation de la pyrite à 450°C/700±50bar).	29
Figure 2-2. Schéma du réacteur utilisé lors des expériences de précipitation à 200°C et 300°C et de dissolution à 300°C ainsi que du système de prélèvement.....	30
Figure 2-3. Autoclave relié à l'ampoule de prélèvement pour la précipitation à 200°C. Voir la Figure 2-2 pour les détails.....	31
Figure 2-4. Schéma de l'autoclave utilisé pour la dissolution de l'hématite à 450°C/600 bar.	32
Figure 2-5. Schéma de l'autoclave à cellule flexible (Coretest®) utilisée pour la précipitation de la pyrite à 450°C et 600bar.....	36
Figure 2-6. Courbes d'absorbance en fonction de la longueur d'onde pour les solutions standards de 1, 2, 3 et 4 ppm (X=longueur d'onde en nm, Y= absorbance).....	39
Figure 2-7. Courbe de calibration de la concentration en fer en colorimétrie par spectrophotométrie.	40
Figure 2-8. (a) Courbe de calibration obtenue en absorption atomique à la flamme pour le fer, (b) courbe de calibration obtenue pour le sodium en émission.....	41
Figure 2-9. Représentation schématisée du MC-ICP-MS Neptune (tiré de Weyer et Schwieters, 2003).	44
Figure 2-10. Balayage de masse réalisé avec le Neptune montrant le signal pour tous les isotopes du fer ainsi que les interférences (tiré de Weyer et Schwieters, 2003). Le signal est normalisé au signal du $^{56}\text{Fe}^+$. A gauche se trouve le signal des différents isotopes du fer, au milieu se trouvent les isotopes ainsi que les interférences et enfin à droites seulement les interférences polyatomiques. Les rapports isotopiques sont mesurés sur le plateau à gauche où il n'y a pas d'interférences. Le scan est réalisé avec une solution à 1 ppm de fer, grâce au système SIS-cônes X en réalisant plusieurs balayages.....	46
Figure 2-11. Zoom du premier plateau de la Figure 2-10. La résolution de masse est d'environ 11000 et un plateau de 211 ppm ($m/\Delta m$).	46
Figure 2-12. $\ln(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})$ en fonction de $\ln(^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})$ pour l'IRMM014 à 3 ppm mesuré pendant 3 jours d'analyse avec le système SIS-cônes X. Les mesures suivent une régression linéaire avec une pente d'environ 1.5 dans la limite des incertitudes correspondant à la pente théorique qui est la différence de masse entre les deux rapports, ce qui montre que les variations sont seulement dues au biais de masse et non aux interférences (dans le petit diagramme : MDFL= mass dependent fractionation line= droite de fractionnement dépendante de la masse, ts=pente théorique).	48

Liste des figures de l'article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, chapitre 3

Figure 1. Scanning Electron Microscopy (SEM) images of hematite after experiments: (A) fine-grained crystals obtained in the precipitation run at 200°C (HmC); (B) large tabular hematite crystals formed in the precipitation run at 300°C (HmB); (C) regular dissolution pattern at the hematite surface in the dissolution run at 300°C (HmD).

Figure 2. Evolution of the total dissolved iron concentration during hematite precipitation and dissolution experiments conducted in reactors with sampling. (A) and (B) hematite precipitation experiments at 200°C/ P_{sat} and 300°C/ P_{sat} , respectively. After the injection of an oxidizing H_2O_2 or NaClO_4 solution into a ferrous iron chloride solution, Fe aqueous concentrations in both experiments decrease by a factor of 3 due to hematite precipitation, and remained stable for at least 30 days, suggesting the attainment of equilibrium. (C) Hematite dissolution experiment at 300°C in a NaCl-HCl solution of a similar composition as that used in the precipitation run. A steady state of Fe concentration is attained after ~2 months of reaction. (D) Hematite dissolution experiments at 450°C/600 bars in acidic NaCl solutions of contrasting salinity (0.05 and 2.0m NaCl).

Figure 3. Distribution of Fe^{II} and Fe^{III} aqueous complexes (in mol % of total dissolved Fe) in five experiments at 200, 300°C and 450°C with the compositions indicated in this figure as measured by colorimetry and calculated in equilibrium with hematite using the HCh software package (Shvarov, 2008) and modified thermodynamic properties of aqueous species discussed in the text (sections 2.2.3 and 3.1).

Figure 4. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase in precipitation experiment HmC-200°C. The values of $\delta^{57}\text{Fe}$ in the initial aqueous solution (empty star) and the solution after hematite precipitation (filled squares) were measured in each corresponding sample; those of the final solid (filled star) were measured on the hematite recovered after the experiment; those of the hematite during the experiment (filled circles) were calculated using mass balance between the initial and sampled amount of solution and iron isotope composition measured in the solution in each sample.

Figure 5. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase from precipitation experiment HmB-300°C. See Fig. 4 for explanation of the data points.

Figure 6. Iron isotope composition ($\delta^{57}\text{Fe}$) of the aqueous solution and solid phase from dissolution experiment HmD-300°C. See Fig. 4 for explanation of the different data points.

Figure 7. Iron isotope fractionation, expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}_{(\text{Fe(aq)}-\text{hematite})}$, between solution and hematite for the experiments indicated in the figure. Squares stand for the values derived in this study from measurements of $\delta^{57}\text{Fe}$ of solution and hematite as a function of time (see Figs 4-6), with the average capital delta value at steady state shown by the horizontal dashed line. The shaded zones indicate the range of theoretical $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated for each experimental condition using β -factors reported in the literature (see Electronic Annex for references and comparisons). The horizontal solid line represents the best correspondence with each experiment of theoretical values for hematite from Blanchard et al. (2009) and those for Fe aqueous species from Hill et al. (2010) and/or Schauble et al. (2001). Note the large difference of our measured and most theoretical values with those calculated using the recently published β -factors of Fe^{2+} and Fe^{3+} by Rustad et al. (2010).

Figure 8. Reduced partition functions (β -factor) of iron aqueous complexes using values available in literature as a function of temperature. Each colored zone indicates the range of values from different studies for the indicated species (cited in Table EA-1).

Figure 9. Iron isotope fractionation between Fe(aq) and mineral for our experiments (at 200, 300 and 450°C) and those from other authors at $T < 100^\circ\text{C}$. The shaded zones indicate the range of theoretical $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated for each experimental condition using β -factors reported in the literature for Fe aqueous species and minerals (see Electronic Annex for references and comparisons). The dark horizontal bars correspond to $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated using β -factors of Fe^{II} (aq) and Fe^{III} (aq) from Rustad et al. (2010).

Liste des figures de l'article en préparation pour Contributions to Mineralogy and Petrology, chapitre 4

Figure 1. Scanning Electron Microscopy microphotographs of solid phases after precipitation experiments at 450°C/700 bar. (A) experiment #M14: pyrite (bright small crystals) in the silicate matrix; (B) experiment #M18: large pyrite crystal covered by gold particles ; (C) experiment #M20: pyrite crystals composing the whole solid.

Figure 2. Total dissolved iron concentrations (symbols) as a function of time in the three indicated precipitation experiments at 450°C and 700 bar. The vertical dashed line indicates the injection of a FeCl_2 or FeSO_4 solution into a H_2S -rich fluid, which results in a drop of Fe^{II} aqueous concentrations due to FeS_2 precipitation. Shaded zone denotes the range of Fe concentrations calculated in equilibrium with pyrite using the thermodynamic data of aqueous Fe-Cl species from Sverjensky et al. (1997), whereas the hatched zone denotes the calculated solubilities using Testemale et al.'s (2009) thermodynamic properties of FeCl_4^{2-} .

Figure 3. Iron isotope composition in ‰ relative to IRMM-14 of the aqueous solution and solid phase in the precipitation experiments at 450°C/700 bar. The values of $\delta^{57}\text{Fe}$ of the solution after pyrite precipitation (squares) were measured in each corresponding aqueous sample; those of the pyrite during the experiment (circles) were calculated via mass balance between the initial and sampled amounts of solution and iron isotope composition measured in the solution at each sampling step. Horizontal dashed lines indicate steady state for $\delta^{57}\text{Fe}$ of the solid and solution.

Figure 4: Iron isotope fractionation, expressed as $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{Fe(aq)}-\text{pyrite}}$, between solution and pyrite for precipitation experiments. Symbols stand for the capital delta values derived in this study from those of $\delta^{57}\text{Fe}$ of solution and pyrite in each sample (see Fig. 3). The hatched zone in the lower part of the figure outlines the range of $\Delta^{57}\text{Fe}$ values calculated using the theoretical β -factors for pyrite from Polyakov et al. (2007) and Blanchard et al. (2009), and that for FeCl_2^0 (aq) from Hill et al. (2010). The grayed zone in the upper part corresponds to the $\Delta^{57}\text{Fe}$ derived from the theoretical β -factor for troilite (similar to mackinawite, Polyakov et al., 2007), and that for FeCl_2^0 (aq) from Hill et al. (2010).

Liste des tableaux présents dans les chapitres 1 et 2

Chapitre 1 :

Tableau 1-1. Compositions typiques des fluides issus de sources modernes hydrothermales et des inclusions fluides (tiré de Skinner, 1997).	13
Tableau 1-2. Résumé des fractionnements isotopiques du fer obtenus expérimentalement dans des systèmes modèles fluide-minéral ou fluide-fluide en laboratoire.	17

Chapitre 2 :

Tableau 2-1. Compositions initiales des solutions expérimentales ainsi que celles des solutions d'injection et du pH calculé.	33
Tableau 2-2. Compositions initiales des solutions expérimentales pour les expériences de précipitation HmD, HmE et HmF à 300 et 450°C.	34
Tableau 2-3. Résumé du protocole pour les traitements des solutions riches en soufre.	38
Tableau 2-4. Configuration des cages utilisées pour les mesures en haute résolution, les abondances naturelles relatives des isotopes pour chaque élément sont données entre parenthèses.	44
Tableau 2-5. Caractéristiques du système d'introduction utilisé pour les mesures du fer.	45

Liste des tableaux présents dans l'article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, chapitre 3

Table 1. Compositions of initial experimental and injected solutions used in this study, run duration, and calculated pH at experimental <i>T-P</i> at steady state in the experiments performed in this study.
Table 2. Concentrations of total dissolved iron and sodium (in mol/kg of fluid, m), Fe (II) fraction (in ‰), mass sampled, and mass of solution remaining in autoclave after each sampling session for each experiment.
Table 3. Iron isotope ratios (in ‰) in the aqueous solution and hematite derived in each sampling session in precipitation and dissolution experiments at 200° and 300°C, P_{sat} .
Table 4. Iron isotope ratios (in ‰) in aqueous solution and hematite derived from quench experiments at 450°C and 600 bar ^a .

Liste des tableaux présents dans l'article en préparation pour *Contributions to Mineralogy and Petrology*, chapitre 4

Table 1. Composition of experimental and injected solutions, run duration, concentrations of dissolved elements in solution at each sampling session, and masses of sampled and remaining solution.
Table 2. Iron isotope ratios (in ‰ relative to IRMM-14) in aqueous solution and pyrite derived in this study in each sampling session.



Meteoritics & Planetary Science 45, Nr 2, 195–209 (2010)
doi: 10.1111/j.1945-5100.2010.01017.x

Effect of hot desert weathering on the bulk-rock iron isotope composition of L6 and H5 ordinary chondrites

Gaëlle SAUNIER¹, Franck POITRASSON^{1*}, Bertrand MOINE², Michel GREGOIRE³, and Abdelmadjid SEDDIKI⁴

¹Laboratoire d'Étude des Mécanismes de Transfert en Géologie, Université de Toulouse, Centre National de la Recherche Scientifique, IRD, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

²Département de Géologie, Faculté des Sciences, Université Jean Monnet, 23 Avenue du Docteur P. Michelon, 42023 St-Etienne, France

³Laboratoire Dynamique Terrestre et Planétaire, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Toulouse, CNES, 14, avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

⁴Laboratoire de Magmatisme et Synthèse Géodynamique des Bassins Algériens, Université d'Oran Es-senia, BP. 1524, Oran 3 1000, Algérie

*Corresponding author. E-mail: Franck.Poitrasson@lmtg.obs-mip.fr

(Received 22 September 2008; revision accepted 06 October 2009)

Abstract—Although iron isotopes are increasingly used for meteorites studies, no attempt has been made to evaluate the effect of terrestrial weathering on this isotopic tracer. We have thus conducted a petrographic, chemical, and iron isotopic study of equilibrated ordinary chondrites (OC) recovered from hot Moroccan and Algerian Saharan deserts environment. As previously noticed, we observe that terrestrial desertic weathering is characterized by the oxidation of Fe-Ni metal (Fe⁰), sulfide and Fe²⁺ occurring in olivine and pyroxene. It produces Fe-oxides and oxyhydroxides that partially replace metal, sulfide grains and also fill fractures. The bulk chemical compositions of the ordinary chondrites studied show a strong Sr and Ba enrichment and a S depletion during weathering. Bulk meteoritic iron isotope compositions are well correlated with the degree of weathering and S, Sr, and Ba contents. Most weathered chondrites display the heaviest isotopic composition, by up to 0.1‰, which is of similar magnitude to the isotopic variations resulting from meteorite parent bodies' formation and evolution. This is probably due to the release of isotopically light Fe²⁺ to waters on the Earth's surface. Hence, when subtle Fe isotopic effects have to be studied in chondrites, meteorites with weathering grade above W2 should be avoided.

INTRODUCTION

Meteorites are amongst the few remaining witnesses of the early solar system history and they thus represent a valuable record of planet formation processes (e.g., Taylor 2001). The number of studies on the stable iron isotope composition of meteorites (carbonaceous chondrites, ordinary chondrites, enstatite chondrites, achondrites, pallasites, and iron meteorites) is growing rapidly given the high level of precision now achievable. These works addressed parent bodies processing, planetary formation, accretion, and differentiation (Zhu et al. 2001; Kehm et al. 2003; Poitrasson et al. 2004, 2005; Mullane et al. 2005;

Schoenberg and von Blanckenburg 2006; Hezel et al. 2008; Theis et al. 2008).

Many of the meteorites collected today come from hot (e.g., Sahara) and cold (e.g., Antarctica) deserts. These meteorites may have resided on the Earth's surface for thousands of years, where they have been affected by different weathering agents such as rain water, atmospheric oxygen, salts from aerosols, wind, and temperature variations. All these factors influence the mechanisms and rates of weathering. Weathering is therefore dependent on the residence time of meteorites at the Earth's surface, and the local climate of the place where these meteorites fell. Meteorite permeability also influences the mechanism and rate of weathering. In a

Table 1. Meteorite samples studied and their weathering grade and shock stage.

	Class	Weathering grade	Shock stage	Fayalite (% mol)	Ferrosilite (% mole)	Place	Year of find
Increasing weathering							
W0-1							
Mocs (fall) ^a	L5-6	W0-1	S3-5	25	21.0	Transylvania	1882
W2							
NWA ^b 4260	L6	W2	S3	25.8	21.7	Algeria	2003
NWA 4278	L6	W2	S2	25.2	21.1	Morocco	?
NWA 2258	L6	W2	S3	25.5	21.1	Algeria	2001
W3							
NWA 4279	L6	W3	S2	26.7	20.9	Morocco	?
W4							
NWA 2261	L6	W4	S3	25.9	21.9	Algeria	2002
NWA 5482	H5	W3-4	S2-3	18.5	16.9	Morocco	2002
NWA 5583	H5	W5	S2-3	19.1	15.9	Morocco	?

^aChemical data for the Mocs meteorite are from Miura et al. (1995).

^bNWA = Northwest Africa.

previous study, Bland et al. (1998, 2006) showed that the rate of weathering of meteorites under hot desert conditions is characterized by a rapid initial increase and then remains nearly constant. The initial stage (first 20 kyr) is dominated by the alteration of Fe-Ni metal, and the second stage by the alteration of more resistant troilite to form hydrous Fe-rich minerals, referred to in this paper as Fe-oxide/oxyhydroxide. This latter weathering process is accompanied by the release of S and its partial combination with Ba and Sr to form sulfate minerals (Bland et al. 1998). Recently, meteorite weathering experiments have confirmed the abundance of iron oxyhydroxides and sulfates in alteration products (Lee et al. 2006; Gronstal et al. 2009). Iron oxides and Fe-oxyhydroxides occluding primary pores and forming coalesced veins are considered as the result of oxidation of Fe⁰ from Fe-Ni alloy and Fe²⁺ from sulfides. Divalent iron in olivine and pyroxene may also be affected and oxidized by atmospheric oxygen to give Fe³⁺. Hence, trivalent iron is essentially a terrestrial weathering product that is used to determine the meteorite weathering grade (Bland et al. 1996, 1998; Crozaz and Wadhwa 2001; Gillet et al. 2002; Lee and Bland 2004; Al-Kathiri et al. 2005; Bland 2006).

Building on these previous studies, we have investigated the effects of hot desert-related meteorite weathering, with particular emphasis on the isotopic composition of Fe. We have first evaluated the weathering grade of ordinary chondrites (L and H type) using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) for texture and mineralogy and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) for trace element contents. We have then evaluated for the first time the effect of hot desert weathering on the Fe-isotope signatures measured by high-precision multi

collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS).

SAMPLES

Five L6 and two H5 ordinary chondrites collected in deserts of Morocco and Algeria (northwest Africa) have been studied. The meteorite Mocs, an observed fall from Romania (in 1882), is used as a “least weathered” reference in this study. Ordinary chondrites are the most abundant types of meteorites and they account for ~80% of observed falls (Grady 2000). The five L6 and the two H5 investigated have been observed by optical microscopy in order to verify their weathering grade and shock classification (Table 1), following the scheme of Wlotzka (1993) that is based on the mineralogical changes observed in polished sections and that of Stöffler et al. (1991) for the shock stage.

EXPERIMENTAL

Mineralogy and Petrography

Polished thick sections were studied using reflected light microscopy (Nikon Eclipse E600 POL), and electron microscopy (JEOL-JSM6360LV). To ascertain meteorite classification, chemical compositions of olivines, pyroxenes, and plagioclases were determined at the Université de Toulouse, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG) using a CAMECA SX50 microprobe with SAMx automation. The operating conditions were an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 20 nA. The analyzed surface was approximately of $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. Natural and synthetic minerals were used as standards.

Trace Elements Analysis

Each meteorite was sawn to remove fusion crusts in order to avoid Fe isotope fractionation (see Poitrasson et al. 2004). To have a representative aliquot of whole-rock, approximately 1 g was powdered using an agate pestle and mortar.

For ICP-MS (and MC-ICP-MS) analysis, approximately 50 mg of powdered sample was weighed and placed in a Teflon vessel with 0.05 mL HNO₃ (~15N). This solution was taken to dryness at 100 °C. In order to eliminate organic matter, ~5 mL of H₂O₂ was progressively added to samples and slowly evaporated. Subsequently, 1 mL of HNO₃ (~15N) was added and taken to dryness and this was repeated with 1 mL of HNO₃ (2M). The residues were placed into high-pressure beakers with 0.2 mL double-distilled HNO₃, 0.2 mL double-distilled HCl, and 2 mL of Merck Suprapure HF, and then placed in an oven at 135 °C for 3 days. After cooling, the samples were taken to dryness (120 °C). Finally, 2 mL HCl (6M) was added and the high pressure beakers were put in the oven for one night at 135 °C. One-fifth of each sample was used for trace element determinations whereas the remaining was kept for Fe isotope analysis. Bulk rocks trace elements were analyzed using an ELAN 6000 ICP-MS at LMTG into a 2 wt% HNO₃ solution yielding a total dilution factor of 3000. Indium and Rhenium were added as internal standards. Uncertainties obtained with this technique are usually better than 5% (2SD) (see Pili et al. 2002 for more details).

Sulfur Analyses by Pyrohydrolysis

Due to imprecise and inaccurate value obtained by the ICP-MS technique, elemental sulfur was analyzed using pyrohydrolysis at the University of Saint-Etienne (Dreibus et al. 1989; Michel and Villemant 2003). Extractions were performed on 50 mg of bulk-rock powder mixed with 500 mg of vanadium oxide (V₂O₅) in a platinum crucible at 1000 °C in a stream of H₂O vapor. The vapor was condensed and collected in a diluted NaOH solution (25 mM). Sulfur was trapped as SO₄²⁻ in solution and analyzed by ion chromatography on anionic columns (Dionex ICS90 with AS14A column and AMMS III suppressor). Blanks and international rock standards (BE-N, SY-2, BCR-2) were analyzed with our samples. Accuracy and precision are estimated to be within 7% (see Table 2) and detection limit is less than 20 ppm. The sulfur content in the BCR-2 international reference material proposed by Michel and Villemant (2003) differs from our results. However, these authors performed only two analyses of this

Table 2. Sulfur content in three geological reference materials.

Samples	Sulfur		Measured value	
	Measured value		(Michel and	
	(this work)		Villemant 2003)	
	ppm	SD (%)	ppm	SD (%)
BCR-2	285	3.5	158–165	–
SY-2	114	6.1	115	22
BE-N	312	2.2	308	10

SD: standard deviation in %.

standard whereas we did eight analyses. Our higher value was as precisely determined as the other geostandards and we have no reason to consider it as less accurate than the others. For SY-2 and BE-N our values are indeed in excellent agreement with previously published values (Table 2; Michel and Villemant 2003; Govindaraju 1994).

Iron Isotopes Chromatography and Analysis by MC-ICP-MS

Fractions of meteorite dissolutions were taken through anion exchange chromatography in an HCl medium in order to separate iron from other elements, following the procedure described in Poitrasson et al. (2004). Isotope measurements were performed with a Thermo Electron Neptune MC-ICP-MS at LMTG in HCl 0.05 M solutions, after the addition of Ni for mass-bias correction (Poitrasson and Freydier 2005). Iron concentrations were determined prior to isotopic measurements. The iron isotope results are quantified in ‰, relative to the IRMM-014 isotopic reference material. The ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe and ⁵⁶Fe/⁵⁴Fe ratios are expressed in the conventional delta notation, e.g.,

$$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = \left(\frac{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{sample}}}{^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

⁵⁷Fe/⁵⁴Fe_{sample} is the measured sample ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe ratio and ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe_{IRMM-14} is the average of the measured ⁵⁷Fe/⁵⁴Fe ratios of the IRMM-014 standards placed before and after the sample in the analytical sequence. The long-term reproducibility is estimated to be ~0.013‰/amu (Poitrasson and Freydier 2005). Instrumental mass bias was corrected by considering that fractionation factors of iron and nickel are different (Maréchal et al. 1999), which was found to correspond to the best reproducibility. Each sample was measured six times in order to optimize measurement uncertainties.

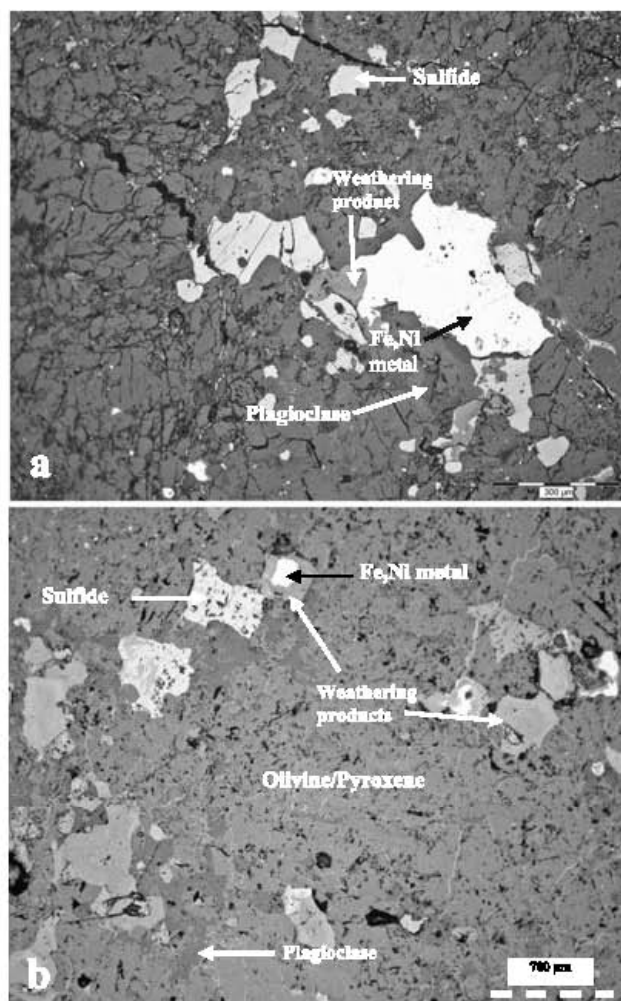


Fig. 1. a) Reflected light microscopic view of weakly weathered meteorite Northwest Africa (NWA) 4278 (W2 L6 type): Fe-Ni alloy and minor amounts of sulfide are the brightest areas. The matrix consists of olivine, pyroxene, and Fe-oxide/oxyhydroxide. Iron metal with incipient weathering can be seen. b) Reflected light microscopic view of a strongly weathered meteorite NWA 2261 (W4-L6): only a few Fe-metal inclusions remain and the majority of sulfides are altered. Cracks filled by iron oxyhydroxides are common.

RESULTS

Microscopic Observations

Reflected light micrographs of meteorites polished sections are shown in Fig. 1. Major minerals are olivine, pyroxene, plagioclase, sulfide, and Fe-Ni metal. The weathering products are represented by Fe-oxides/oxyhydroxides.

Weakly weathered samples (W2) display relatively well preserved and individualized chondrules (notably barred, with iron and sulfide inclusions). Accessory

minerals such as spinel, phosphate, maskelynite (plagioclase transformed into glass by shock-related high pressures) are present in small quantity. A minor amount of iron metal is replaced by Fe-oxides/oxyhydroxides (Fig. 1a). Sulfides are more abundant than Fe-Ni metal. Veinlets are rare in these meteorites. On the other hand, samples with intermediate weathering level (W3) do show veinlets filled with Fe-oxides/oxyhydroxides cross-cutting the primary mineralogy. Chondrules progressively disappear and remain as relics. In the most extreme cases of weathering studied, i.e., samples characterized by weathering grade W4/5 (samples NWA 2261 [Fig. 1b] and NWA 5483 not shown here) Fe-Ni alloys and sulfides are largely replaced by Fe-oxides/oxyhydroxides. As illustrated in Fig. 1b, sulfides seem to be more resistant to alteration than Fe-Ni alloys, in agreement with previous studies (Lee and Bland 2004; Al-Kathiri et al. 2005). Opaque mineral alteration aureoles and fractures filled by Fe oxyhydroxides are best studied using the scanning electron microscope (see Fig. 2).

Mineral Compositions

Compositions of olivines and pyroxenes determined by electron microprobe are reported in Table 1. Figure 3 displays a classification plot for ordinary chondrites. Our measured fayalite and ferrosilite components of olivine and pyroxene, respectively, fall in the range of L and H chondrites.

Trace Elements

The ICP-MS results obtained on the five L6 and the two H5 chondrites (Table 3) have a precision of 3–10% relative standard deviation (RSD) for most elements. The majority of the trace element concentration measured in this study are similar to literature data reported by Wasson and Kallemeyn (1988) for L meteorites. For H chondrites, concentrations are similar to average H from Wasson and Kallemeyn (1988) except for Cl, Cr, Zn, Th, Ba, and Sr. Barium, Sr, Cl, and Th display positive anomalies, while S, Co, and Ge display negative anomalies (Fig. 4). Interestingly, the most unweathered sample (Mocs) does not show high Sr and Ba enrichment (at 10.7 and 7 ppm, respectively). Weakly weathered meteorites have slightly higher Ba and Sr concentrations (corresponding to 2 to 6 times the L-type mean chondrite) and the most weathered samples contain the higher Ba and Sr contents (corresponding to 20 to 30 times to L- and H-type chondritic values) (see Table 3 and Fig. 4). For rare earth elements (REE) we do not see effect of terrestrial weathering. Only the most weathered H5 (NWA 5483)

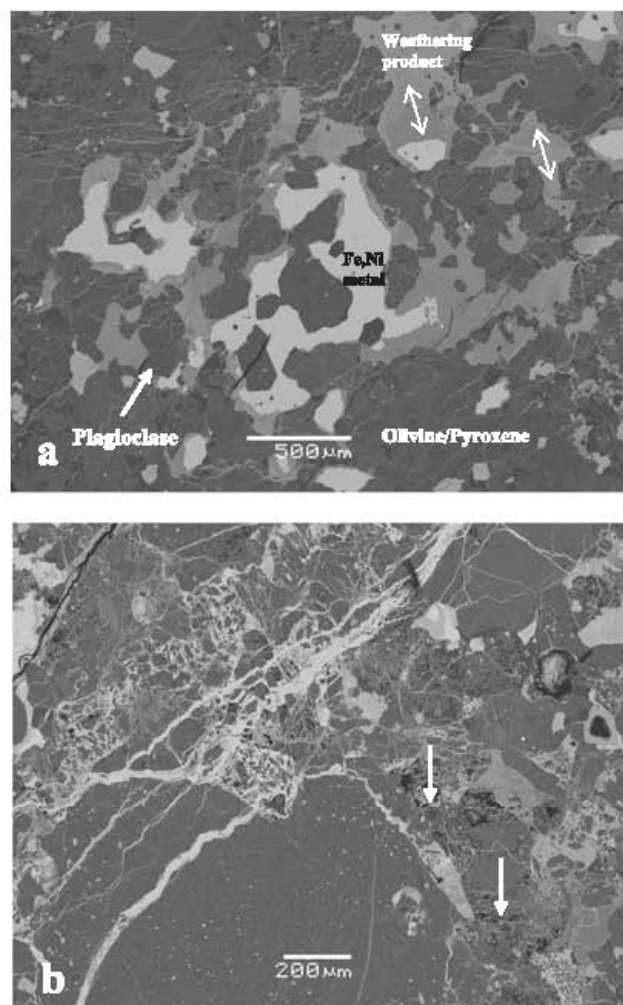


Fig. 2. a) Backscattered electron (BSE) image of NWA 4279 (W3-L6): alteration products are visible and form a thick rim to the Fe-Ni metal grains. In the upper left, cracks filled with alteration products are apparent. Some grains of Fe-Ni metal have a concentrically laminated rim of weathering products (see double arrows). b) BSE image of NWA 5483 (W5-H5): feldspar, olivine, and pyroxene occur as breccias cemented by iron silicates that are cross cut by Fe-oxide/oxyhydroxide veins (NE-SW direction). To the bottom right, dissolved silicates which leave a network of holes (see arrows) can be seen. Olivine and pyroxene appear in gray and are difficult to differentiate due to their close mean atomic number. Plagioclases appear in dark gray.

and L6 (NWA 2261) samples are LREE enriched, but our “least weathered” reference, Mocs, has higher LREE-normalized values as well (Fig. 5).

When normalized to average H- and L-type bulk chondrite compositions, it is apparent that the S content of our studied meteorites decrease with increasing weathering grade (such as NWA 5483, NWA 2261, or NWA 4278 in Fig. 4). The sulfur content decreases

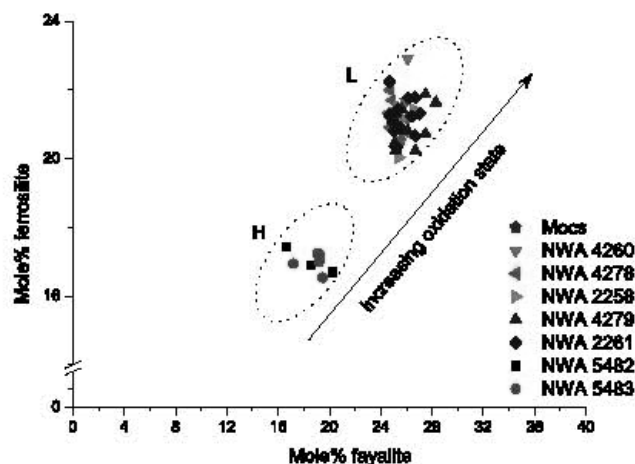


Fig. 3. Plot of the fayalite content of olivine against the ferrosilite content of orthopyroxene in the studied ordinary chondrites. The two oxidation groups (dashed circles) fit with the relative proportion of ferrosilite given in the literature for H- and L-type chondrites.

when alteration increases, from 21900 ppm in Mocs (L5 6/W0 1) to 3 600 ppm in NWA 2261 (L6/W4) and 2000 ppm in NWA 5483 (H5/W5). In order to further characterize weathering, sample NWA 4260 was cut into three fragments from border to center, providing a transition from the most to the least weathered (NWA 4260-1, NWA 4260-2, and NWA 4260-3) (Fig. 6a). The decrease in weathering from slice 1 to 3 is also visible in the thick section (see Fig. 6a), where the dark slice represents the most weathered part. Concentrations of Sr and Ba decrease from the weathered rim to the less weathered core (Fig. 6b). In contrast, the more weathered rim is S-depleted whereas the less weathered core is somewhat S-enriched (Fig. 6c and Table 3).

Iron Isotopes

Our results show that iron isotope compositions are heavier with increasing degrees of weathering (W4 5). A slight tendency is observed, with the less weathered meteorites that tend to have lower isotopic ratios ($\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$: $-0.017 \pm 0.027\text{‰}$ to $0.064 \pm 0.075\text{‰}$) whereas very weathered ones tend to show higher values ($\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$: $0.098 \pm 0.069\text{‰}$ for NWA 5483 (H5/W5), $0.116 \pm 0.046\text{‰}$ for NWA 2261 (L5/W4)) (Table 4). The least weathered meteorites (e.g., Mocs W0-1) have $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ values indistinguishable from those previously published for chondrites corresponding to “falls” or “finds” from Antarctica (e.g., Zhu et al. 2001; Kehm et al. 2003; Poitrasson et al. 2005; Dauphas et al. 2009), whereas values from the very weathered ones are distinctly heavier. Furthermore, there are geochemical correlations

Table 3. Trace elements results for L and H chondrites (< d.l., under detection limit; n.a., not analyzed).

		Mocs*	NWA		NWA		NWA		NWA		NWA	
		L5-6/ W0-1	4260-1 L6/W2	2σ	4260-2 L6/W2	2σ	4260-3 L6/W2	2σ	4278 L6/W2	2σ	2258 L6/W2	2σ
	Unit			(%)		(%)		(%)		(%)		(%)
S	wt%	2.19	1.43	5.0%	1.41	5.0%	1.69	5.0%	0.95	5.0%	2.00	5.0%
Cl	ppm	n.a	633	—	959	—	203	—	343	—	138	—
Sc	ppm	n.a	10.0	3.3	14.8	3.0	8.4	3.3	14.8	2.6	10.0	3.1
V	ppm	n.a	120	4.1	93	4.0	82	4.2	121	3.6	113	3.4
Cr	ppm	n.a	5840	3.9	4600	3.9	4070	4.1	5940	3.3	5530	3.6
Co	ppm	460	320	4.2	368	4.5	378	4.6	131	3.4	327	3.5
Ni	ppm	13200	13000	3.2	10900	3.5	9690	3.5	19200	3.4	13060	3.8
Cu	ppm	n.a	89.9	3.4	67.7	3.4	58.3	3.5	123.8	3.3	98.7	3.7
Zn	ppm	n.a	88.0	3.8	66.1	4.0	53.6	4.3	86.8	3.5	82.9	3.5
Ga	ppm	n.a	7.10	3.7	5.70	3.7	4.70	3.8	8.70	4.0	7.70	3.9
Ge	ppm	n.a	3.30	6.3	2.20	4.9	2.60	4.1	3.50	4.8	2.00	5.3
As	ppm	n.a	4.50	4.0	4.20	5.5	2.80	7.0	4.80	5.0	4.40	5.3
Se	ppm	n.a	19.8	8.5	14.1	14	10.9	15	12.4	10	21.1	11
Rb	ppm	3.20	3.00	3.5	2.50	4.0	2.10	3.5	3.00	3.6	3.30	4.1
Sr	ppm	10.7	21.1	3.8	15.5	4.0	12.6	4.4	28.0	3.6	111	3.7
Y	ppm	1.90	2.00	2.9	1.80	3.6	1.20	3.3	2.30	3.4	2.00	3.5
Zr	ppm	9.80	6.40	3.4	5.50	4.4	4.60	3.8	7.50	3.2	7.20	3.2
Nb	ppm	0.64	0.55	5.2	0.35	6.8	0.31	4.8	0.59	4.5	0.51	5.2
Sn	ppm	n.a	0.55	5.3	0.56	6.3	0.36	6.7	0.69	4.7	0.56	6.8
Sb	ppm	n.a	0.06	15	0.05	15	0.05	20	0.09	8.6	0.07	17
Cs	ppm	0.03	< d.l	—	< d.l	—	< d.l	—	< d.l	—	< d.l	—
Ba	ppm	7.00	10.3	3.4	6.20	3.9	4.30	4.4	21.4	3.5	36.8	3.6
La	ppm	0.58	0.44	5.1	0.35	4.4	0.20	4.3	0.40	4.1	0.40	4.1
Ce	ppm	1.34	0.89	3.1	0.77	3.8	0.48	4.2	0.96	3.6	1.00	3.6
Pr	ppm	0.17	0.13	4.2	0.11	4.9	0.07	9.4	0.15	4.4	0.14	6.5
Nd	ppm	0.78	0.66	6.8	0.57	9.3	0.38	8.1	0.71	5.6	0.74	4.9
Sm	ppm	0.21	0.21	12	0.20	10	0.11	11	0.22	9.3	0.23	11
Eu	ppm	0.08	0.09	7.4	0.08	9.1	0.08	9.7	0.13	6.7	0.09	7.8
Gd	ppm	0.30	0.25	8.1	0.24	9.1	0.16	11	0.29	7.6	0.28	6.7
Tb	ppm	0.05	0.05	8.2	0.05	9.6	0.03	7.9	0.06	3.8	0.05	9.0
Dy	ppm	0.34	0.35	5.7	0.31	7.6	0.21	6.1	0.38	5.8	0.36	6.4
Ho	ppm	0.07	0.08	4.7	0.07	6.6	0.05	7.4	0.08	7.4	0.08	6.5
Er	ppm	0.21	0.23	6.1	0.21	8.9	0.15	9.4	0.26	6.1	0.25	5.9
Tm	ppm	0.03	0.03	7.9	0.03	6.6	0.02	8.9	0.04	7.1	0.04	7.5
Yb	ppm	0.21	0.25	6.7	0.21	7.3	0.16	8.2	0.28	7.1	0.25	7.7
Lu	ppm	0.03	0.04	9.3	0.03	5.0	0.02	8.0	0.04	7.4	0.04	12
Hf	ppm	0.18	0.17	11	0.16	11	0.12	8.8	0.30	9.9	0.22	8.4
Ta	ppm	0.02	0.02	20	< d.l	—	< d.l	—	0.04	11	0.03	11
Pb	ppm	0.51	0.16	8.9	0.12	12	0.09	15	0.16	12	0.15	11
Th	ppm	0.17	0.06	6.9	0.04	7.6	0.02	15	0.69	5.0	0.06	7.0
U	ppm	0.04	0.03	11	0.01	9.1	0.004	62	0.05	9.1	0.04	7.0

*Ni and Co data are from Miura et al. (1995)

linking $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ varies with an increasing degree of weathering class (Fig. 7) and S, Ba, Sr contents with $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (Figs. 8 and 9). A positive correlation between Ba-Sr and the Fe-isotopic composition of the bulk chondrites, as well as a negative correlation between Fe-isotopic composition and S are observed (see the Discussion section).

DISCUSSION

Effect of Weathering on Chondrite Textures and Chemistry

Alteration is texturally characterized by the progressive replacement of pre-existing Fe^0 - and Fe^{2+} -

Iron isotopes in weathered chondrites

201

NWA 4279 L6/W3	2σ (%)	NWA 2261 L6/W4	2σ (%)	NWA 5482 H5/W3-4	2σ (%)	NWA 5483 H5/W5	2σ (%)	Quantification Limit (ppm)	Wasson and Kallemeyn (1988) Average		Al-Kathiri et al. (2005) 15–30 kyr: Average	Al-Kathiri et al. (2005) >30 kyr: Average
									L	H	L6 W2-3	L6 W4
1.75	5.0%	0.36	5.0%	1.53	5.0%	0.20	5.0%	—	2.2	2.0	0.81	0.47
655	—	291	—	342	—	165	—	—	76	80	—	—
10.5	3.4	10.6	3.3	10.9	3.3	12.3	3.2	3.941	8.6	7.9	8.72	9.36
103	3.2	101	4.3	95	3.9	121	3.3	0.449	77	74	59.2	59.9
4930	3.4	5003	4.1	4530	4.1	5620	3.3	2.430	3880	3660	3675	4193
409	3.5	497	4.5	838	4.7	514	3.8	0.079	590	810	495	517
14650	3.4	7890	3.5	16220	3.2	16040	3.6	2.510	12000	16000	10215	9828
109.5	3.6	89.6	3.6	104.1	3.3	133.2	3.6	0.342	90	82	77	80.1
78.9	3.9	74.6	4.1	78.1	4.2	76.2	4.2	2.052	50	47	75.2	110
7.30	3.4	6.70	4.1	6.80	3.2	9.60	4.0	0.213	5.7	6.0	4.86	5.13
3.30	3.8	3.80	4.9	4.60	4.2	12.1	4.0	0.497	10	13	—	—
4.70	4.7	4.60	5.8	5.70	4.8	8.10	5.2	0.287	1.55	2.05	—	—
23.3	12	12.8	9.2	12.4	7.4	18.6	9.7	1.947	9.0	7.7	7.32	7.05
3.00	3.4	3.10	3.6	2.40	3.2	2.80	3.7	0.100	3.1	2.9	2.1	2.54
31.2	3.7	24.9	3.7	27.7	3.0	44.8	3.6	0.191	11.1	10.0	64.9	343
2.80	4.0	2.40	3.2	1.80	2.8	2.90	4.0	0.017	2.1	2.2	—	—
7.30	4.1	6.20	3.8	6.20	3.6	7.90	4.0	0.075	5.9	6.3	5.99	6.23
0.58	4.1	0.52	35	0.45	5.6	0.62	4.3	0.016	0.39	0.36	0.47	0.44
0.65	6.1	0.46	14	0.53	13	0.94	4.4	0.015	0.71	0.86	—	—
0.12	13	0.06	25	0.07	10	0.13	13	0.027	0.068	0.070	—	—
<d.l	—	<d.l	—	0.02	13	0.03	11	0.016	0.28	0.12	—	—
9.3	3.8	55	3.5	6.9	3.3	188	3.5	0.073	3.7	4.2	13.7	53.2
0.51	4.2	0.52	3.4	0.29	4.3	0.72	4.3	0.004	0.310	0.295	0.38	0.46
1.23	3.4	1.15	3.7	0.74	2.7	1.77	3.4	0.004	0.90	0.83	0.91	1.04
0.18	5.4	0.16	4.0	0.11	5.1	0.25	5.2	0.004	0.132	0.123	0.14	0.15
0.88	7.3	0.86	6.5	0.59	6.2	1.16	5.2	0.012	0.682	0.628	0.67	0.72
0.30	9.0	0.27	8.7	0.19	8.0	0.34	6.5	0.008	0.195	0.185	0.22	0.23
0.12	7.2	0.11	7.7	0.09	9.0	0.12	6.9	0.008	0.078	0.073	0.08	0.08
0.44	8.1	0.35	6.6	0.24	9.1	0.41	7.9	0.024	0.310	0.299	0.31	0.31
0.07	6.5	0.06	6.3	0.04	5.8	0.08	6.1	0.004	0.057	0.053	—	—
0.49	6.7	0.42	6.0	0.32	6.0	0.52	4.6	0.004	0.366	0.343	—	—
0.10	5.4	0.09	4.9	0.07	6.1	0.11	4.7	0.005	0.081	0.073	—	—
0.31	7.8	0.28	7.3	0.21	6.5	0.33	9.7	0.007	0.248	0.226	—	—
0.04	7.4	0.04	8.1	0.03	8.6	0.05	8.6	0.004	0.039	0.039	—	—
0.31	6.4	0.27	5.2	0.22	7.4	0.33	6.7	0.006	0.220	0.205	—	—
0.05	9.0	0.04	4.9	0.03	7.9	0.05	6.0	0.003	0.033	0.031	—	—
0.22	9.1	0.25	11	0.33	9.7	0.23	8.9	0.003	0.170	0.180	0.15	0.16
0.04	10	0.06	120	0.01	22	0.03	8.7	0.010	0.023	0.022	—	—
0.16	11	2.53	3.2	0.25	9.7	0.26	7.8	0.007	0.370	0.240	—	—
0.06	7.1	0.14	6.1	1.25	5.3	0.08	6.4	0.001	0.043	0.042	—	—
0.09	4.9	0.02	11	0.01	12	0.04	6.9	0.001	0.013	0.012	—	—

minerals by Fe-oxides/oxyhydroxides and the appearance of Fe-oxides/oxyhydroxides veins cross-cutting primary minerals (Figs. 1 and 2). Compared to Fe-Ni alloys, sulfides are more resistant to weathering (Fig. 1b), possibly because their Fe^{2+} is less remote to atmospheric redox equilibrium conditions than Fe metal. In H-type chondrites, most Fe-Ni metal is

replaced by Fe-oxides/oxyhydroxides during weathering and veins filled Fe-oxides/oxyhydroxides are abundant.

The concentrations of Ba and Sr in Mocs (7.0 and 10.7 ppm), the only investigated fall, are roughly similar to that of average L chondrites (Wasson and Kallemeyn 1988; 3.7 and 11.1 ppm respectively, see Fig. 4 and Table 3). This indicates that high values of Ba and Sr

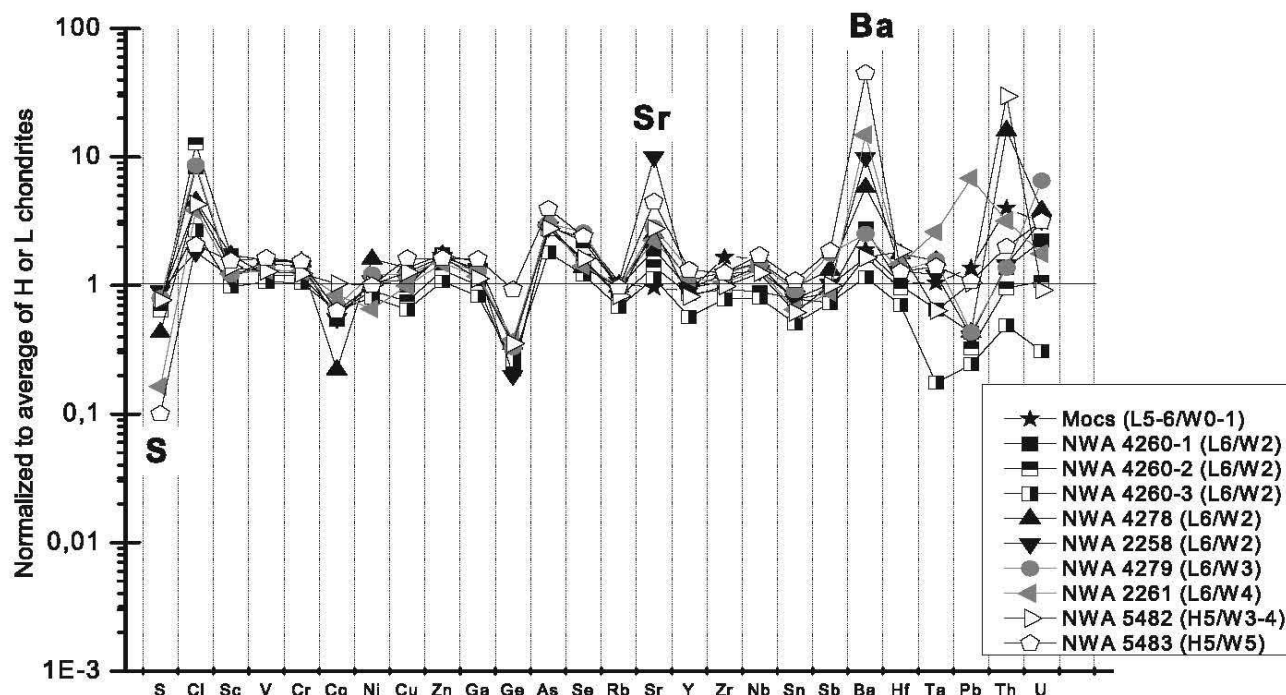


Fig. 4. Logarithmic plots of the bulk chemical composition of the different weathered L and H chondrites normalized to average L and H chondrites from Wasson and Kallemeyn (1988). The three class of weathering <15 kyr (W2), 15–30 kyr (W3), and >30 kyr (W4) are represented with ages estimate following Wlotzka (1993). Unfilled symbols represent H chondrites.

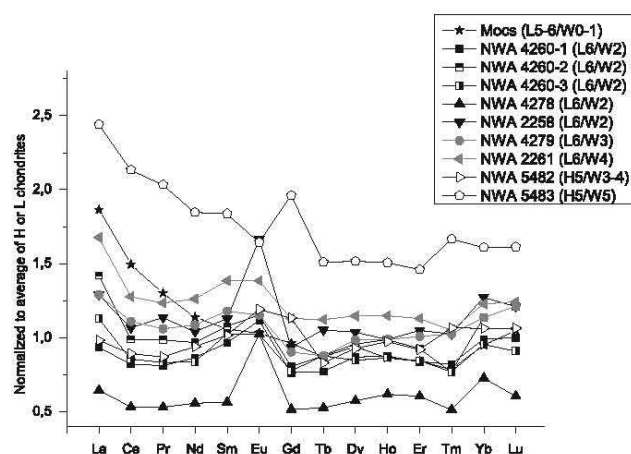


Fig. 5. REE values for the studied L and H chondrites normalized to average L and H values in Wasson and Kallemeyn (1988).

observed in more weathered chondrites are related to chemical alteration processes at the Earth's surface. Significant levels of Sr, Ba (and U) due to hot desert weathering were previously reported for a shergottite by Barrat et al. (2001). The decrease in S is mainly related to the weathering of troilite and subsequent leaching from the meteorite (Fig. 1b) (Al-Kathiri et al. 2005). A relationship exists between Sr-Ba enrichment and

decrease in S and the increasing degrees of weathering for L chondrites (except for NWA 2258 with very high value of Sr and Ba and NWA 4279 with very low Ba concentration for its degree of weathering) and H chondrites (Fig. 8). For S, an increase in concentration with increase in weathering is clear, although NWA 4279 seems to be an outlier (Fig. 9). One meteorite (NWA 2258) also does not follow the trend highlighted for Ba, Sr, and $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ versus weathering grade evolution. The relationship between Ba content and increasing weathering grade for L chondrites is not so clear, from W2 to W3 weathering grade due to samples NWA 2258 and NWA 4279. But between two extreme groups of weathering grade, the Ba enrichment is observed for L type compared to average Ba concentration from Wasson and Kallemeyn (1988) (see Figs. 8a and 8b). This is confirmed by the analysis of three fragments sampled progressively from the rim to the less weathered core of a single meteorite (Fig. 6a) that shows similar relationship. Stelzner et al. (1999) observed the same tendency for Ba and Sr concentrations to decrease with sampling depth in H5 meteorites. Scandium, Ti, V, Cr, and Co are concentrated in spinels which are not sensitive to alteration. Therefore these elements display only little concentration variation with increasing weathering grade (Fig. 4). In a study of L6 (W4–5) meteorites from

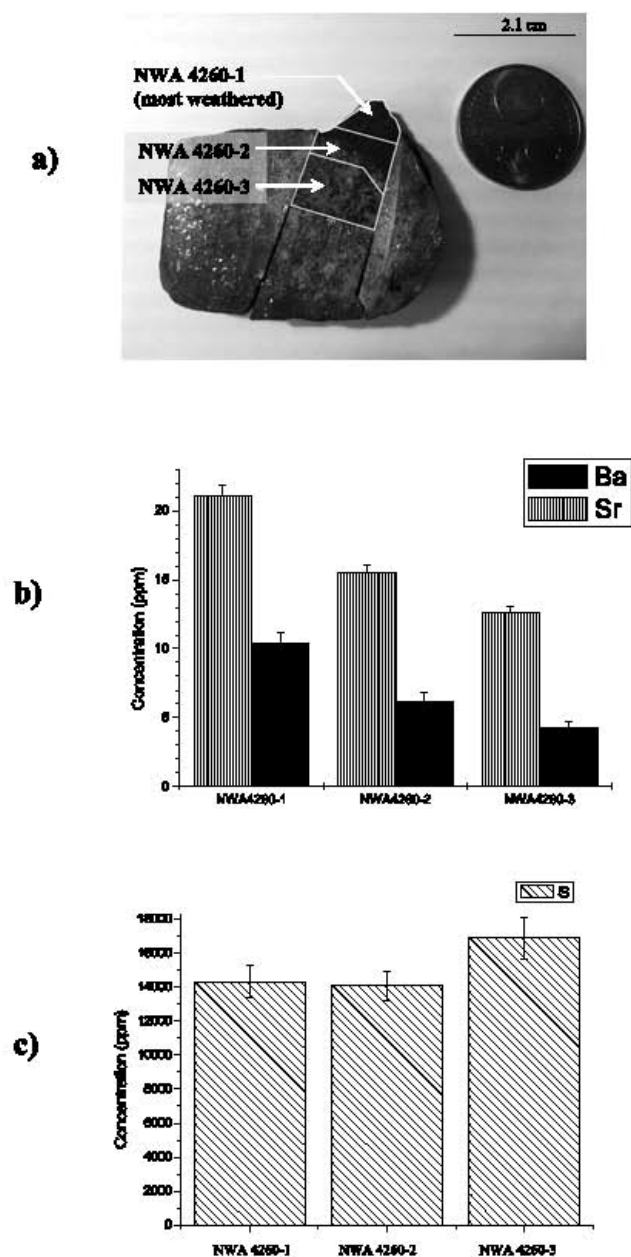


Fig. 6. a) Three fragments of NWA 4260 (NWA 4260-1, NWA 4260-2, and NWA 4260-3), by decreasing order of alteration; b) concentrations of Ba, Sr, and c) S. Enrichment of Ba and Sr from center to border can be seen. On the other hand, sulfur shows only a slight depletion in the more external, and more weathered part.

hot desert, Lee and Bland (2004) found other weathering product such as gypsum, barite, jarosite, sulfates, Ca-carbonate's and silica. Specifically, barite is found in association with veins and has been partially occluded by Fe-oxide/oxyhydroxides. However, in our

study those minerals were not observed during our electron microscopic observations.

Al-Kathiri et al. (2005) also observed similar chemical evolutions from less (W2-3) to more weathered (W4) L chondrites (Table 3) except for Sr concentration in very weathered meteorites. However, a large scatter in concentrations for meteorites from a given weathering grade appears in the Al-Kathiri et al. (2005) dataset, a scatter that is not so strong in our own dataset. This could be related to the fact that Al-Kathiri et al. (2005) have investigated more samples. Analytical problems with these authors' inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) data might be another issue, as suggested by our initial attempt to obtain S concentration with similar technique (see the Experimental section). Moreover, Al-Kathiri et al. (2005) provide neither uncertainties nor concentrations obtained on geostandards to assess the analytical techniques they used.

As reported in a previous study focusing on achondrites (non-cumulate eucrites) by Barrat et al. (2003), REE do not seem strongly affected by terrestrial weathering. Only the most weathered H5 (NWA 5483) and L6 (NWA 2261) samples are LREE enriched (Fig. 5). More data on H5 with various weathering grade are nevertheless required to confirm this result, however, since the investigated fall (Mocs) also shows a LREE enrichment.

Iron Isotopes

The higher value of $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ in very weathered meteorites is possibly related to the partial leaching and subsequent oxidation under terrestrial oxidizing atmospheric conditions of the mobile Fe^0 and Fe^{2+} occurring in primary minerals such as metal, troilite, olivine, and pyroxene. Subsequently, less soluble Fe^{3+} precipitates to form Fe-oxide/oxyhydroxide. It has been shown theoretically and experimentally that the partial oxidation of iron leads to isotopic fractionation, the more oxidized species being isotopically heavier (e.g., Polyakov and Mineev 2000; Johnson et al. 2002; Welch et al. 2003; Anbar et al. 2005; Polyakov et al. 2007). In the specific case of chondrites, our mineralogical observations (Figs. 1 and 2) indicate that the more weathered meteorites (W4-5) have a higher content of ferric iron-bearing phases relative to the fresher samples, and would therefore display heavier Fe isotopic compositions.

A correlation is observed between $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and increasing degree of weathering grade from W0-1 to W5. However, there is some scatter and in a given meteorite class (H or L) it is not always possible to classify a specific sample isotopically in terms of

Table 4. Iron isotopic ratio and iron concentration for studied meteorites. In italics H meteorites type.

Type/weathering grade	Sample	Fe (wt%) ^b	Sample mass (mg)	$\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (‰)	Uncertainty (2SE) ^a	$\delta^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ (‰)	Uncertainty (2SE) ^a
L5-6/W0-1	Mocs	23.0*	3.38	-0.017	0.027	-0.019	0.018
L6/W2	NWA 2258	18.1	48.58	-0.055	0.035	-0.040	0.031
L6/W2	NWA 4260-1	16.8	53.02	-0.026	0.050	-0.027	0.031
L6/W2	NWA 4260-2	17.0	48.17	0.030	0.093	0.018	0.065
L6/W2	NWA 4260-3	18.0	52.65	0.008	0.054	0.010	0.039
L6/W2	NWA 4278	16.2	53.89	0.064	0.075	0.052	0.053
L6/W3	NWA 4279	19.3	49.39	-0.021	0.039	-0.020	0.026
L6/W4	NWA 2261	18.3	51.51	0.116	0.046	0.071	0.035
H5/W3-4	NWA 5482	21.3	33.1	0.028	0.067	0.009	0.036
H5/W5	NWA 5483	22.4	47.62	0.098	0.069	0.055	0.060

^aThe iron isotope composition and two standard error uncertainties quoted are calculated from the number of analyses and using the Student's *t*-correcting factors (Platzner 1997).

^bUncertainties on iron concentration determination are <5%.

*Fe concentration from Miura et al. (1995).

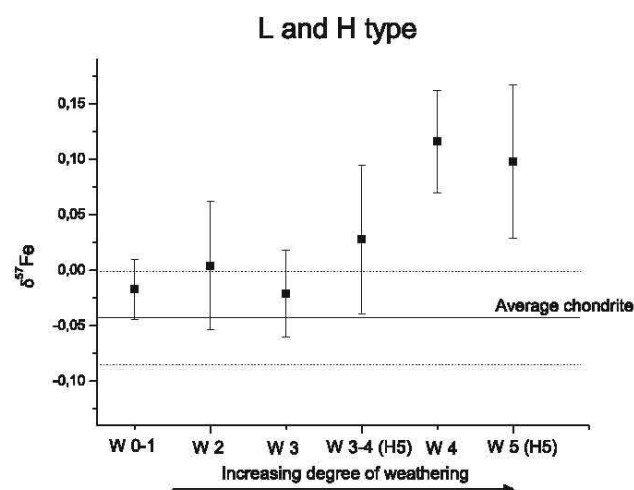


Fig. 7. Variation of $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ with weathering grade for L and H chondrites, with a class differentiation. Average chondrite is $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = -0.043 \pm 0.042\text{‰}$ (Poitrasson 2007).

increasing weathering grade. Therefore, the use of the average of a given weathering grade in the two investigated meteorite classes is more pertinent to illustrate the increasing $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ with increasing weathering grade (Fig. 7). From W0 1 to W3, no $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ increase is observed, but from W3 $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ is heavier due to the effect of weathering.

The relationships between $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and S, Ba, and Sr contents confirm this interpretation (Fig. 10). A negative tendency between $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and S is observed, whereas positive relationships link $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and Sr or Ba contents. This is consistent with a general picture of a leaching of S coupled to Sr and Ba enrichment in increasingly weathered meteorites. These two processes are linked to an increase in $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$

related to the preferential leaching of the isotopically light Fe (Fe^{2+} enriched in ^{54}Fe ; see above). During the weathering process, primary minerals will be progressively dissolved and will release Fe^{2+} in aqueous agents. Part of this iron will be subsequently oxidized, and therefore ^{57}Fe -enriched following the reaction: $4\text{Fe}^{2+} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. This is an insoluble form that will preferentially remain within meteorites (Fig. 11). This theory can be assessed in comparing concentration measured in our investigated meteorites with total iron content (both oxidized iron and metal) of H and L chondrites given in the literature. A literature survey reveals that H-type generally have 25–30 wt% and L-type 20–23 wt% of total iron, in good agreement with unweathered H- and L-type meteorites data of Wasson and Kallemeyn (1988), with 27.8 wt% and 21.5 wt%, respectively. Whereas our L- and H-type weathered meteorite show systematic lower total iron concentration (average W2 of 17.2 wt%, W3 of 19.3 wt% and W4 of 18.3 wt% for L-type and W3–4 of 21.3 wt% and W5 of 22.4 wt% for H-type) Mocs has a concentration of 23 wt%, i.e., within the range of L-type chondrite because it is fresh. This produces a loss of iron from the meteorites with weathering and confirms our interpretation of leaching of light iron isotope during terrestrial weathering. Accordingly, Fe^{2+} oxidation followed by a quantitative precipitation of Fe-oxide/oxyhydroxide without Fe loss from the meteorite cannot produce isotopic fractionation at the bulk sample scale. This may explain why some meteorites display some mineralogical and geochemical evidence of weathering without any isotopic fractionation (e.g., NWA 4279); in this case, Fe-loss did not occur. This $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ versus weathering grade correlation (Fig. 10) is observed among different investigated meteorites but not within variably weathered portions of sample NWA 4260

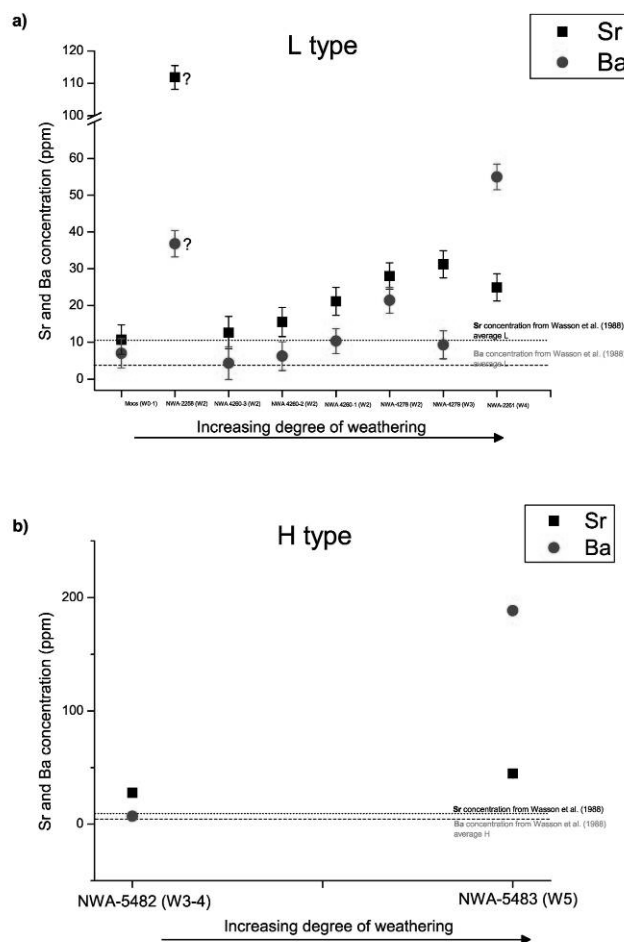


Fig. 8. a) Strontium and Ba concentration versus weathering grade for the six L chondrites. Dashed lines represent Sr and Ba concentration for average L chondrites from Wasson and Kallemeyn (1988). b) Increasing Sr and Ba concentration versus weathering grade for the two H chondrites (NWA 5482 [W3-4/H5] and NWA 5483 [W5/H5]). Dashed lines represent Sr and Ba concentration for average H chondrites from Wasson and Kallemeyn (1988).

(Fig. 6). This is probably because the weathering gradient observed within this meteorite is too weak to notably affect Fe isotope signatures, or no differential Fe-loss occurred between the three sampled zones (Table 3).

One meteorite (NWA 2258) seems to be an outlier in the above trends (question mark in Fig. 10). In particular, it displays anomalously high Sr and Ba contents given its Fe isotope composition. The reason for this remains unclear. Perhaps this meteorite shows an alteration process that occurred on its parent body highlighted here by high Sr and Ba concentrations for its weathering class, and negative $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$, as suggested by Dauphas et al. (2009). Those authors also observed a very negative $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = -0.21 \pm 0.045\text{‰}$

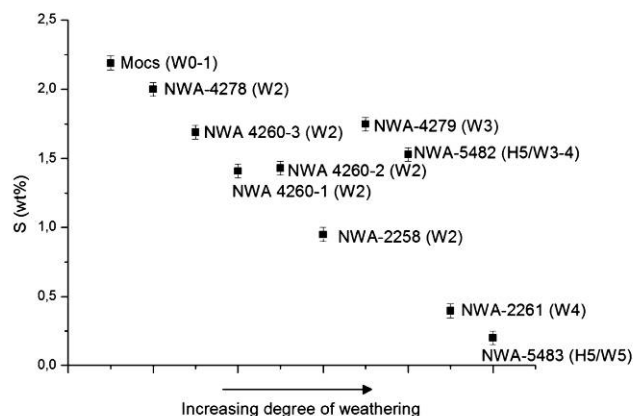


Fig. 9. Sulfur concentration variation with increasing degree of weathering for all type of studied meteorites (H and L).

for a EL6 meteorite (Blithfield) and proposed an extensive redistribution process of Fe between sulfide, metal, and silicate to explain this value.

Although the effect of weathering leads to a small Fe isotope variation at the bulk sample scale, this is nevertheless significant as a 0.1‰ variation in $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ is the level of difference observed between different planetary reservoirs, or even between different planets (e.g., Zhu et al. 2001; Poitrasson et al. 2004, 2005; Schoenberg and von Blanckenburg 2006). Relatively few bulk iron isotope data for ordinary chondrites are available in the literature. With the currently growing database, if high $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ would be observed in the future for meteorite finds, especially in hot desert, they could be related to weathering.

A more comprehensive iron isotope study of all types of chondrites coming from deserts is necessary to see if the tendency highlighted above is characteristic of all types of weathered meteorites. Nevertheless, from the present study, it is recommended to avoid meteorites from hot deserts for future Fe isotope studies, or at least avoid significantly weathered samples, i.e., above grade W2.

Bulk chondrite iron isotope compositions, with an average of $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = -0.043 \pm 0.042\text{‰}$ (Poitrasson 2007), seem to be homogeneous. The more comprehensive recent database of Dauphas et al. (2009) confirms this. On the other hand, their inclusions (metal, CAI or chondrules) give highly variable iron isotope compositions, to more than the ‰ level (up to 0.6‰ in $\delta^{57}/^{54}\text{Fe}$ for matrix and down to -0.65‰ for chondrules in Chainpur [LL3]) (Zhu et al. 2001; Kehm et al. 2003; Mullane et al. 2005; Theis et al. 2008; Hezel et al. 2008). These variations are significant and provide important constraints on chondrule formation as well as on mechanisms affecting their parent body (Kehm et al. 2003; Mullane

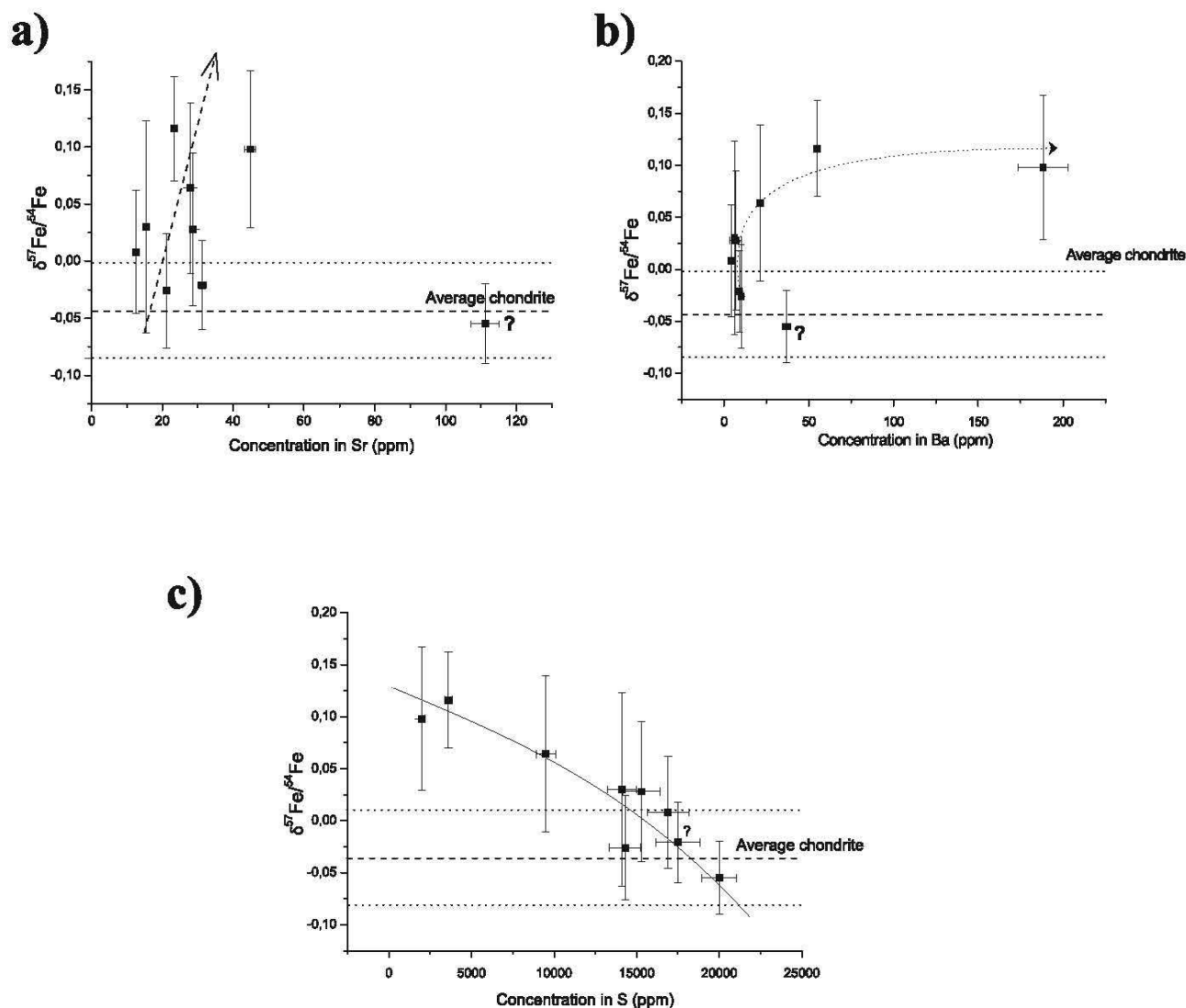


Fig. 10. Relationship between $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ with a) Sr, b) Ba, and c) S concentrations. Average chondrite is $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe} = -0.043 \pm 0.042\text{‰}$ (Poitrasson 2007). Dashed arrows show the effect of increasing weathering. The trend in (a) and (b) were just by eye whereas in (c) it is a data fit with a second order polynomial. Question marks represent data for NWA 2258 which displays anomalously high Sr and Ba given its Fe isotope composition, for unknown reasons, whereas its S concentration fits well with other samples.

et al. 2006). However, the isotopic variations are in that case an order of magnitude higher than those resulting from terrestrial weathering. The weathering grade of those meteorites is therefore less of an issue for studies of inclusions in chondrites. Nevertheless, it remains feasible that weathering may generate larger isotopic variations at the inclusion-scale. This will have to be investigated in the future.

Meteorites from Cold Desert

Studies of the effect of terrestrial weathering on meteorites from Antarctica have been published

(Crozaz and Wadhwa 2001). Like hot desert-derived meteorites, those meteorites can also be affected by terrestrial weathering, though producing different effects on the meteorite mineralogy and geochemistry. This is because these objects spend most of their long terrestrial residence time encased in ice so their compositions remain essentially unchanged. Antarctic meteorites generally experienced lesser chemical alteration than hot desert-derived meteorites despite longer residence time at the surface of the Earth (~ 2 Ma) compared to hot desert meteorites ($> 10^4$ yr) (Crozaz et al. 2003). Therefore, even if hot desert meteorites have spent less time on Earth than cold

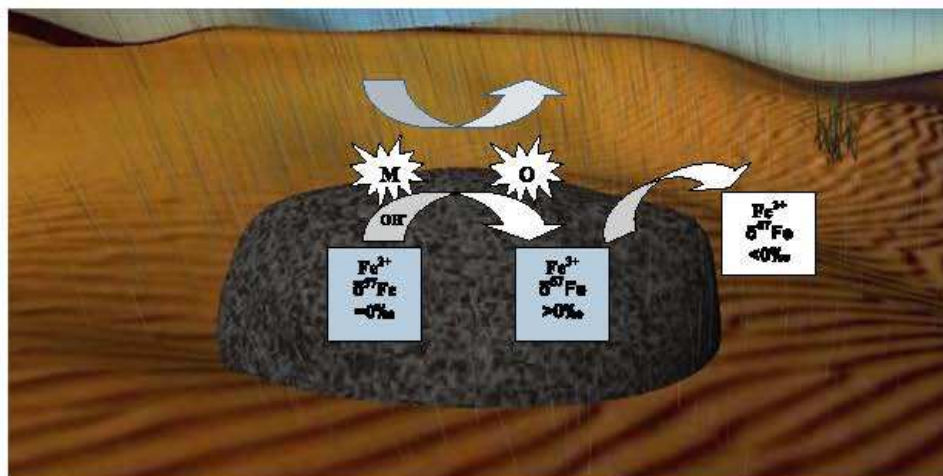


Fig. 11. Our model for iron mobilization during weathering and oxidation of Fe^0 and Fe^{2+} contained in metal and primary minerals like olivine and pyroxene to Fe^{3+} . The high $\delta^{57}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ ratio of the remaining, oxidized Fe may be due to the possible leaching of the isotopically lightest and reduced Fe. (M – mobilization and O – oxidation).

desert meteorites, they are more rapidly weathered (Croaz and Wadhwa 2001). Cold desert meteorites show a lower FeO concentration (~ 15.4 %wt for L6 chondrites; Jarosewich 1984) than hot desert meteorites (17.22 %wt for W2 and 18.30 %wt for W4 in our investigated L6 chondrite). Another study on Antarctic meteorites has been published by Lee and Bland (2004) who evidence some similarities, but especially differences between hot deserts and Antarctica environments. For example, troilite is weathered more slowly than Fe-Ni metal in hot desert environments (Figs. 1 and 2) whereas there is very little evidence of troilite weathering is observed in Antarctic meteorites. Under Antarctic weathering conditions, sulfates, carbonate and silica precipitate, in addition to Fe-oxide/oxyhydroxide. Antarctic meteorites are characterized by chlorine-bearing and silicate weathering products, indicating that olivine and pyroxene are also affected. Their alteration products are essentially Fe-rich (Lee and Bland 2004).

Previous iron isotope studies did not reveal any obvious effects at the bulk sample scale on “finds” from Antarctica (Poitrasson et al. 2004) but more work is needed as there are still only few data available for Antarctica ordinary chondrites “finds” from the L and LL groups (ALHA77216 [L3.7/L3.9] and ALHA77278 [LL3.7] no weathered; Kehm et al. 2003).

Hence, Antarctic meteorites seem to be better candidates than hot desert meteorites to study their parent body formation and subsequent evolution using Fe isotopes, because of their low rate of weathering. Obviously, “falls” remain the best choice.

CONCLUSION

This study shows that weathering not only affects the iron mineralogy in meteorites recovered from hot deserts. Iron isotope signatures can also be affected by more than 0.1‰ in the most extreme cases. This is obviously of importance given the similar magnitude of isotopic effects studied in bulk meteorite finds (Zhu et al. 2002; Poitrasson et al. 2004, 2005; Schoenberg and von Blanckenburg 2006). An increase in the meteorite weathering grade is accompanied by higher Sr, Ba contents and a decrease in S concentrations, with concomitant increase in Fe isotope compositions at the bulk meteorite scale. This is interpreted as reflecting the release of S and isotopically light Fe^{2+} , with a relative enrichment in Sr and Ba in the weathered meteorites.

Hence, if subtle Fe isotopic effects have to be studied, meteorites from hot deserts should be considered with caution. Those above weathering grade W2 should be avoided. It is better to work on meteorite “falls” and Antarctic “finds” (e.g., Poitrasson et al. 2004) because their Fe mineralogy and geochemistry have been least affected by weathering than meteorites from hot deserts (Croaz et al. 2003).

Acknowledgments Bernard Mougnot is acknowledged for providing some of the meteorites studied whereas others were collected within the framework of CNRS-PICS project led by Jean-Yves Cottin. Thanks to people who have contributed directly or indirectly to this project: chemistry team (Carole Boucayrand for fusion method, Maité Carayon for standards preparation),

Philippe De Parseval for microprobe analyses, Thierry Aigouy for MEB observations, Frédéric Candaudap for ICP-MS analyses, and Rémi Freyrier for maintaining the MC-ICP-MS in good working conditions. Martin Lee, Dominik Hezel, Karl Khem, and Associate Editor Nancy Chabot are acknowledged for their thorough help and patience in assisting us to improve this manuscript. This research was funded by the PNP CNRS/INSU program.

Editorial Handling Dr. Nancy Chabot

REFERENCES

- Al-Kathiri A., Al Hofmann B. A., Jull A. J. T., and Gnoss E. 2005. Weathering of meteorites from Oman: Correlation of chemical and mineralogical weathering proxies with ^{14}C terrestrial ages and the influence of soil chemistry. *Meteoritics & Planetary Science* 40:1215–1239.
- Anbar A. D., Jarzecki A. A., and Spiro T. G. 2005. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69:825–837.
- Barrat J. A., Blichert-Toft J., Nesbitt R. W., and Keller F. 2001. Bulk chemistry of Saharan shergottite Dar al Gani 476. *Meteoritics & Planetary Science* 36:23–29.
- Barrat J. A., Jambon A., Bohn M., Blichert-Toft J., Sautter V., Göpel C., Gillet P., Boudama O., and Keller F. 2003. Petrology and chemistry of the unbrecciated achondrite Northwest Africa 1240 (NWA 1240): An HED parent body impact melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:3959–3970.
- Bland P. A. 2006. Terrestrial weathering rates defined by extraterrestrial materials. *Journal of Geochemical Exploration* 88:257–261.
- Bland P. A., Berry F. J., Smith T. B., Skinner S. J., and Pillinger C. T. 1996. The flux of meteorites to the Earth and weathering in hot desert ordinary chondrite finds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60:2053–2059.
- Bland P. A., Sexton A. S., Jull A. J. T., Bevan A. W. R., Berry F. J., Thornley D. M., Astin T. R., Britt D. T., and Pillinger C. T. 1998. Climate and rock weathering: A study of terrestrial age dated ordinary chondritic meteorites from hot desert regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62:3169–3184.
- Crozaz G. and Wadhwa M. 2001. The terrestrial alteration of Saharan shergottites Dar al Gani 476 and 489: A case study of weathering in a hot desert environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65:971–977.
- Crozaz G., Floss C., and Wadhwa M. 2003. Chemical alteration and REE mobilization in meteorites from hot and cold deserts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:4727–4771.
- Dauphas N., Craddock P. R., Bennet V., and Ohnenstetter D. 2009. The iron isotopic composition of the silicate Earth: Clues from chondrites, peridotites, and Eoarchean magmas (abstract #1769). 40th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Dreibus G., Friedrich J. M., Haubold R., Huisl W., and Spettel B. 1989. Halogens, carbon and sulphur in the tagish lake meteorite: Implications for classification and terrestrial alteration (abstract). 35th Lunar and Planetary Science Conference. p. 1268.
- Gillet P., Barrat J. A., Deloule E., Wadhwa M., Jambon A., Sautter V., Devouard B., Neuville D., Benzerara K., and Lesourd M. 2002. Aqueous alteration in the Northwest Africa 817 (NWA 817) Martian meteorite. *Earth and Planetary Science Letters* 203:431–444.
- Govindaraju K. 1994. Report on three GIT-IWG rock reference samples: Anorthosite from Greenland, AN-G; Basalte d'Essey-la-Côte, BE-N; Granite de Beauvoir, MA-N. *Geostandards Newsletter* (special issue of *Geostandards Newsletter*) 18:49–138.
- Grady M. M. 2000. *Catalogue of meteorites*, 5th ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Gronstal A., Pearson V., Kappler A., Dooris C., Anand M., Poitrasson F., KEE T. P., and Cockell C. S. 2009. Laboratory experiments on the weathering of iron meteorites and carbonaceous chondrites by iron-oxidizing bacteria. *Meteoritics & Planetary Science* 44:233–247.
- Hezel D., Needham A., and Russel S. 2008. Fe-isotopic composition of chondrules, CAI, matrix and bulk meteorite in Mokoia and Grosnaja CV-chondrites (abstract #1603). 39th Lunar and Planetary Science Conference. CD-ROM.
- Jarosewich E. 1984. Bulk chemical analyses of Antarctic meteorites, with notes on weathering effects on FeO, Fe-metal, FeS, H_2O , and C. *Smithsonian Contributions in Earth Sciences* 26:111–114.
- Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Neilson K. H., and Brateman P. S. 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. *Earth and Planetary Science Letters* 195:141–153.
- Kehm K., Hauri E. H., Alexander C. M. O. D., and Carlson R. W. 2003. High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:2879–2891.
- Lee M. R. and Bland P. 2004. Mechanisms of weathering of meteorites recovered from hot and cold deserts and the formation of phyllosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68:893–916.
- Lee M. R., Smith C. L., Gordon S. H., and Hodson M. E. 2006. Laboratory simulation of terrestrial meteorite weathering using the Bensour (LL6) ordinary chondrite. *Meteoritics & Planetary Science* 41:1123–1138.
- Maréchal C. N., Télouk P., and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156:251–273.
- Michel A. and Villemant B. 2003. Determination of halogens (F, Cl, Br, I), sulfur and water in seventeen geological reference materials. *Geostandards Newsletter. The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 27:163–171.
- Miura Y., Iancu O. G., Iancu G., Yanai K., and Haramura H. 1995. Reexamination of Mocs and Tauti chondritic meteorites: Classification with shock degree. *Proceedings of the NIPR Symposium on Antarctic Meteorites* 8:153–166.
- Mullane E., Russell S. S., and Gounelle M. 2005. Nebular and asteroidal modification of the iron isotope composition of chondritic components. *Earth and Planetary Science Letters* 239:203–218.
- Pili E., Poitrasson F., and Gratier J. P. 2002. Carbon-oxygen isotope and trace element constraints on how fluids percolate faulted limestones from the San Andreas Fault

- System: Partitioning of fluid sources and pathways. *Chemical Geology* 190:231–250.
- Platzner I. T. 1997. *Modern isotope ratio mass spectrometry*. Chichester: John Wiley & Sons. 514 p.
- Poitrasson F. 2007. Does planetary differentiation really fractionate iron isotope? *Earth and Planetary Science Letters* 256:484–492.
- Poitrasson F. and Freyrier R. 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 222:132–147.
- Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D. C., Levasseur S., and Teutsch N. 2004. Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. *Earth and Planetary Science Letters* 223:253–266.
- Poitrasson F., Levasseur S., and Teutsch N. 2005. Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core-mantle differentiation of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 234:151–164.
- Polyakov V. B. and Mineev S. D. 2000. The use of Mössbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64:849–865.
- Polyakov V. B., Clayton R. N., Horita J., and Mineev S. D. 2007. Equilibrium iron isotope fractionation factors of minerals: Reevaluation from the data of nuclear inelastic resonant X-ray scattering and Mössbauer spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71:3833–3846.
- Schoenberg R. and von Blanckenburg F. 2006. Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* 252:342–359.
- Stelzner T., Heide A., Bischoff A., Weber D., Scherer P., Schultz L., Happel M., Schrön W., Neupert U., Michel R., Clayton R. N., Mayeda T. K., Bonani G., Haidas I., Ivy-Ochs S., and Suter M. 1999. An interdisciplinary study of weathering effects in ordinary chondrites from the Acfer region, Algeria. *Meteoritics & Planetary Science* 34:787–794.
- Stöffler D., Keil K., and Scott E. R. D. 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55:3845–3867.
- Taylor S. R. 2001. *Solar system evolution: A new perspective*. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 460 p.
- Theis K. J., Burgess R., Lyon I. C., and Sears D. W. 2008. The origin and history of ordinary chondrites: A study by iron isotope measurements of metal grains from ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72:4440–4456.
- Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. 1988. Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 325:535–544.
- Welch S. A., Beard B. L., Johnson C. M., and Braterman P. S. 2003. Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:4231–4250.
- Wlotzka F. 1993. A weathering scale for the ordinary chondrites (abstract). *Meteoritics* 28:460.
- Zhu X. K., Guo Y., O’Nions R. K., Young E. D., and Ash R. D. 2001. Isotopic homogeneity of iron in the early solar nebula. *Nature* 412:311–313.

Experimental study of iron isotope fractionation at hydrothermal conditions.

We have studied experimentally the iron isotope fractionation between hydrothermal fluids and the main Fe-bearing minerals, pyrite and hematite. The experiments consisted of precipitating, from solutions of known chemical composition, pyrite or hematite in a hydrothermal reactor under controlled pressure, temperature, redox and acidity conditions. The results, combined with thermodynamic calculations of Fe chemical speciation and theoretical predictions of Fe isotope fractionation show that the isotope fractionation factors obtained in hematite dissolution and precipitation experiments are in good agreement with theoretical predictions indicating near-zero fractionation between hematite and a fluid dominated by ferric chloride complexes, and slightly negative fractionations between hematite and a ferrous iron dominated fluid (e.g., $\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fl-hm}} = -0.5 \pm 0.1 \text{ ‰}$ at 300°C/80bar). In pyrite precipitation experiments at 450°C and 600bar, the measured fractionation factors ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fl-pyr}} \sim 0.5 \text{ to } 0.8 \text{ ‰} \pm 0.2 \text{ ‰}$) are by 1.5‰ higher than theoretical predictions. This difference is due to disequilibrium between pyrite and fluid caused by a specific mechanism of pyrite formation via an intermediate phase (mackinawite), which rapidly equilibrates with the fluid and keeps its isotopic composition upon transformation into pyrite. This work reports the first experimental calibration of equilibrium and kinetic Fe isotope fractionation in the systems $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ (aqueous)-hematite and Fe^{II} (aqueous)-pyrite at elevated temperatures, and provides evidence for the importance of redox control and mineral precipitation mechanisms on Fe isotope fractionation at hydrothermal conditions.

AUTEUR : Gaëlle Saunier

TITRE : Etude expérimentale du fractionnement isotopique du fer aux conditions hydrothermales.

DIRECTEUR DE THESE : Gleb POKROVSKI

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Le 04 Janvier 2011 à Toulouse (LMTG)

RESUME : Le but de cette thèse est de générer les premières données expérimentales de fractionnement des isotopes de Fe entre minéraux et fluides en conditions hydrothermales et de les confronter aux prédictions théoriques et aux données naturelles. Dans ce travail, nous avons étudié le fractionnement isotopique du fer entre hématite, pyrite, et fluides aqueux de différente composition, entre 200 et 450°C et jusqu'à 600 bar. Les expériences ont consisté à précipiter ou à dissoudre, dans des solutions de compositions connues, de la pyrite ou de l'hématite dans des réacteurs hydrothermaux. Les résultats montrent un fractionnement à l'équilibre quasi-nul entre l'hématite et un fluide dominé par les complexes chlorurés du fer ferrique, alors qu'une solution où les espèces chlorurées du fer ferreux dominant s'enrichit en isotope léger en équilibre avec l'hématite ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fl-hm}} = -0,5 \pm 0,1 \text{ ‰}$, 300°C/80bar). Ces résultats sont en bon accord avec les prédictions théoriques. Par contre, nos expériences de précipitation de la pyrite à 450°C et 600 bar à partir de fluides salins contenant du fer et du soufre montrent systématiquement des facteurs de fractionnement de $\sim 1,5\text{‰}$ plus grands ($\Delta^{57}\text{Fe}_{\text{fl-pyr}} \sim 0,5 \text{ à } 0,8\text{‰} \pm 0,2\text{‰}$) que ceux prédits par les calculs en équilibre avec une pyrite. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme de précipitation de la pyrite via la mackinawite qui, lors de sa formation, s'équilibrerait avec le fluide mais garderait sa composition isotopique lors de sa transformation rapide en pyrite. Cette étude constitue la première calibration expérimentale du fractionnement isotopique dans les systèmes $\text{Fe}^{\text{II/III}}$ (aqueux)-hématite, et Fe^{II} (aqueux)-pyrite aux températures hydrothermales.

MOTS-CLES : fer, isotope, fractionnement, expérimentation, hydrothermal, hématite, pyrite, spéciation

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Géochimie

LABORATOIRE : LMTG, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse