



HAL
open science

La Terre à l'Archéen. Apport des isotopes de métaux de transition (Zn, Fe)

Marie-Laure Pons

► **To cite this version:**

Marie-Laure Pons. La Terre à l'Archéen. Apport des isotopes de métaux de transition (Zn, Fe). Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2011. Français. NNT : 2011ENSL0703 . tel-00682665

HAL Id: tel-00682665

<https://theses.hal.science/tel-00682665v1>

Submitted on 26 Mar 2012

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 d'obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Discipline : Sciences de la Terre
Laboratoire de Géologie de Lyon – Terre, Planètes, Environnement

Ecole Doctorale : Matériaux de Lyon

LA TERRE A L'ARCHEEN – APPORT DES ISOTOPES STABLES DE METAUX DE TRANSITION (Fe, Zn)

Marie-Laure Pons

Directeurs de Thèse :
Francis ALBAREDE et Ghylaine QUITTE

Soutenance publique le 16 décembre 2011 devant le jury composé de :

Monsieur Francis ALBAREDE	Directeur de thèse
Madame Ghylaine QUITTE	Directrice adjointe
Monsieur Marc CHAUSSIDON	Rapporteur
Monsieur Mark VAN ZUILEN	Rapporteur
Monsieur Dominik WEISS	Examineur
Monsieur Bernard BOURDON	Examineur

Remerciements :

Au cours de ces travaux de recherche, j'ai eu l'occasion de côtoyer des roches d'âge respectable, parmi les plus anciennes connues sur Terre. J'ai toujours été fascinée par ces témoins de l'histoire primitive de notre planète et rêvais en me disant que j'avais peut-être en main des échantillons plus vieux que la vie sur Terre. Si ma thèse a connu des hauts et des bas, que je me suis éloignée de mon sujet initial, j'ai malgré tout réussi à me raccrocher à la thématique qui me tient à cœur : en apprendre plus sur l'émergence de la vie primitive. Pour m'avoir offert de travailler sur ce sujet passionnant, ainsi que pour ses idées et son regard aiguisé sur le problème, je remercie mon directeur de thèse Francis Albarède. Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Ghylaine Quitté, qui s'est associée au projet au cours de ma seconde année pour devenir ma directrice adjointe. Merci pour ton encadrement, ta patience, ta disponibilité même sur des thématiques aussi différentes de tes sujets de prédilection et enfin merci simplement pour ta personne !

En rapport direct avec mon sujet, je souhaite remercier Minik Rosing pour les échantillons d'Isua (je ne désespère d'ailleurs pas d'y aller moi-même un jour...), Philippe Télouk pour ses conseils et sa gestion du parc d'ICP-MS de l'ENS, Chantal pour sa disponibilité, sa gentillesse et tous ses conseils en salle de chimie. A ce propos, merci également à Manu et Florent sans qui la salle blanche serait une terre hostile !

Je remercie toutes les personnes ayant assisté à ma soutenance de thèse, et plus particulièrement l'ensemble de mon jury qui a dû faire face à des éléments déchaînés. Merci à mes deux rapporteurs, Mark Van Zuilen et Marc Chaussidon, pour le temps passé à lire et commenter ma thèse et pour leurs remarques pleines de tact et de gentillesse, pour leurs critiques et conseils. Je tiens à remercier Dominik Weiss d'avoir bien voulu évaluer mon

travail en tant qu'examineur, ainsi que Bernard Bourdon qui a accepté de présider ma soutenance.

Un énorme merci à tous les thésards passés et présents, aux amateurs de nanars (« Phiiiiiiiiiiiiiiiiiiiiippe !!!), de cinéma de genre ou bien de vampires, voire même de films de sorciers, aux fondus de Riri et Lady Gaga, aux aficionados de Singstar, d'attributs masculins, et même de café soluble ! Merci donc à Klervia, Cécile et sa tortue Sidonie, Jess et sa manucure toujours au top, Ange, aux deux Romains, à Martin le pro de l'Archéen, à Emilie aussi, à Bertrand, Lucile, Martina, Marine... J'espère ne pas en avoir oublié trop ! Une pensée aussi pour nos « thésards par adoption », Elise et Germain !

Merci au « groupe cantine » pour nos discussions de tous les jours, parfois enflammées, qui rendent le self moins morose (et la nourriture meilleure ? peut-être pas, mais le café, certainement !).

Un énorme merci à mon rouleau de printemps préféré, j'ai nommé Anne-Marie, pour tous les thés, séances de gym, repas, cafés, autres prétextes pour papoter, ... , t'es la plus belle mais ça, tu le sais ! Merci d'ailleurs à Merlin de me laisser embêter sa blonde si souvent !

Un super merci aussi à toute l'équipe d'agreg d'aujourd'hui et d'avant (et à mon caddie qui me manquera) : travailler avec vous a été une véritable bouffée d'oxygène ! Du café le matin à la veillée autour de cartes en stage de terrain, chaque minute dans « le couloir » respire la bonne humeur ! Je remercie également les élèves des promos agreg 2011 et 2012 et leur souhaite le meilleur (pour le concours ou devant leur classe).

Je ne manquerais pas de saluer mon Chef devant l'éternel, alias Tristan : nos délires divers (mention spéciale au téléphone-yaourt et aux Final Fantasy Tictacs) et le club-goûter ont considérablement égayé mes jours de thésarde !

Je remercie également mes amis de ma promo de géol', avec qui j'ai pour beaucoup gardé contact, pour les soirées et sorties rocambolesques à la recherche de la fluorine perdue ou de la faune de Murgess : Amélie, Toinou, Marion, Mu, Yannick, Audrey, Fab, Nico, Kylie, et je leur dis rendez-vous (dans 2 ans ?) en Australie !

Je remercie également les « vieux » thésards du trio infernal, Pierre, Arnaud et Fred, pour les parties de QPUC à l'ancienne et de petits pois sauteurs, merci à Fred de m'avoir « initié » à la géochimie au cours de mon stage de M1. D'ailleurs, j'ai moi-même eu l'occasion d'encadrer un super M1, alors merci Camille, c'était bien chouette !

Pour en finir avec l'ENS, je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LST et du LGLTPE, ainsi que tous les professeurs dont j'ai pu suivre les cours au cours de mon cursus à Lyon.

Je tiens à remercier bien sûr mes « amis d'ailleurs », un gros poutou à Miss Céline (tu vois, on y est arrivé, à nous la gloire, la richesse et les bières irlandaises), une spéciale dédicastor à Gaspard-le-cafard (et à Stitch), Etienne, Eric (et Olafette), pour leur soutien au quotidien : vous étiez loin, mais vous répondiez présents même au creux de la vague (devrais-je dire des vagues ?). Merci aussi à Etienne, Damien, Julien, Jérémy, Pierre : vos visites à Lyon ou nos rencontres à Bourges sont autant de bons souvenirs !

Je remercie du fond du cœur mes parents, mon frère et l'ensemble de ma famille pour leur soutien sans faille durant ces longues années. Merci ma sœur patate espagnole, aussi ! J'ai énormément apprécié également que beaucoup se déplacent pour le jour J et que ceux qui n'avaient pas l'occasion de bouger m'envoient des ondes positives. Finalement, ça aura sans doute aidé à faire apparaître mon jury ! Merci aussi à Bertrand et Véronique : c'était bien tenté !

Je remercie ma ménagerie, particulièrement la fouine alias Paupiette, qui a apporté de la douceur, du moelleux ... et surtout des poils sur le canapé... durant cette thèse, Lucien et ses belles nageoires, John Moutarde aka la preuve que la génération spontanée existe.

Et pour finir, merci à Monsieur Lebègue, qui m'a très tôt transmis la passion des Sciences de la Terre ainsi que l'envie d'enseigner : à 7 ans, à l'écouter, je voulais être Wegener !!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	7
------------------------------------	---

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA GEOLOGIE ARCHEENNE ET ENVIRONNEMENT DE L'EMERGENCE DU VIVANT

PARTIE 1 - LES PROVINCES ARCHEENNES

1. Localisation et âge des terrains	14
1.1. Les plus vieux témoins minéralogiques et rocheux.....	14
1.2. Les plus anciennes provinces rocheuses	15
1.3. Les grands cratons tardi-archéens	16
2. Nature et mise en place des terrains	17
2.1. Nature des principaux terrains archéens	17
2.1.1. Les terrains magmatiques	17
2.1.2. Les terrains sédimentaires et volcaniques	18
2.2. Mise en place des terrains archéens	19
2.2.1. Croûte océanique	19
2.2.2. Croûte continentale.....	21
2.3. La tectonique archéenne.....	23
3. La province archéenne d'Isua	25
3.1. Localisation et âge de la province d'Isua.....	25
3.2. Nature des terrains d'Isua	26

PARTIE 2 - LES PREMIERES TRACES DE VIE ET L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE PRIMITIVE

1. Les biosignatures	29
1.1. Les marqueurs minéraux du vivant	29
1.2. Les marqueurs moléculaires du vivant.....	31

1.3.	Les marqueurs isotopiques du vivant.....	32
2.	Emergence et diversification de la vie sur Terre	34
3.	Les besoins du vivant : synthèse moléculaire et nutriments.....	36
3.1.	Les éléments constitutifs d'une cellule primitive.....	36
3.1.1.	Notion de confinement	36
3.1.2.	L'information génétique.....	37
3.1.3.	La machinerie enzymatique	37
3.1.4.	Les nutriments.....	38
3.1.5.	Notion de métabolisme et type trophique	39
3.2.	Notion de « soupe prébiotique » et synthèses organiques	40
3.2.1.	Conditions environnementales	40
3.2.2.	Expérience de Miller, synthèse de Strecker et « soupe prébiotique »	40
4.	Les serpentinites océaniques, support potentiel de l'émergence de la vie.....	44
4.1.	Hydrothermalisme de la croûte océanique.....	44
4.1.1.	Les champs hydrothermaux actuels : des îlots de vie abyssale	44
4.1.2.	Rides médio-océaniques et hydrothermalisme	46
4.2.	La serpentinitisation de la croûte océanique	48
	Bibliographie.....	51

CHAPITRE 2 : PROTOCOLES DE PURIFICATION CHIMIQUE ET METHODES D'ANALYSE SPECTROMETRIQUE

PARTIE 1 - PROTOCOLES CHIMIQUES : SEPARATION ET PURIFICATION DES METAUX DE TRANSITION

1.	Principe de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions en phase liquide	62
2.	Systèmes isotopiques étudiés.....	64
3.	Préparation et dissolution des échantillons.....	65
3.1.	Préparation préliminaire	65
3.2.	Dissolution des échantillons.....	65
4.	Mesure des rendements et blancs des protocoles de séparation chimique	66

4.1.	Mesure du rendement de la séparation chimique.....	66
4.2.	Blanc d'analyse.....	67
5.	Extraction et purification chimique du zinc	67
6.	Extraction et purification chimique du fer	69
7.	Extraction et purification chimique du cuivre : <i>cas d'échantillons très riches en fer</i>	70
7.1.	Tests de précipitation du fer par la soude et par l'ammoniaque.....	72
7.2.	Extraction du fer par éther diisopropylique C ₃ H ₇ -O-C ₃ H ₇	74
7.3.	Chimie de séparation Cu, Zn, Fe sur colonne chromatographique sous pression	77

PARTIE 2 – ANALYSES SPECTROMETRIQUES : CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES

1.	Mesure des concentrations de Cu, Zn et Fe des échantillons.....	81
1.1.	Intérêt des mesures élémentaires	81
1.2.	Mesures élémentaires.....	82
1.2.1.	Mesure des concentrations en Cu et Zn sur Q-ICPMS	82
1.2.2.	Mesure des concentrations en Fe sur ICP-AES.....	83
2.	Principes de la spectrométrie de masse à multicollection	84
2.1.	Nébulisation et ionisation de l'échantillon.....	85
2.2.	Extraction, accélération et focalisation des ions.....	85
2.3.	Sélection des ions en énergie cinétique.....	86
2.4.	Sélection des ions en masse	86
2.5.	Collection des ions.....	87
3.	Conditions de mesure	88
3.1.	Mesures sur le Nu 500 HR : Cu, Zn	88
3.2.	Mesures sur le Nu 1700 : Fe	88
3.3.	Bilan des paramètres de mesure.....	89
4.	Interférences et corrections des mesures.....	89
4.1.	Correction de la dérive temporelle instrumentale.....	90
4.1.1.	Cas du cuivre et du zinc	90
4.1.2.	Cas du fer.....	90
4.2.	Correction du fractionnement de masse instrumental.....	91
4.2.1.	Cas du cuivre et du zinc :	91
4.2.2.	Cas du Fer :	93

4.3.	Correction des interférences isobariques	93
4.3.1.	Cas du zinc :	93
4.3.2.	Cas du fer.....	94
5.	Précision et reproductibilité des mesures	95
5.1.	Reproductibilité des mesures du zinc	96
5.2.	Reproductibilité des mesures du cuivre.....	97
5.3.	Reproductibilité des mesures du fer	97
6.	Bilan des protocoles chimiques et spectrométriques en fer et zinc pour un échantillon.....	99
	Bibliographie.....	100

CHAPITRE 3 – CARACTERISATION DE L’ENVIRONNEMENT DE LA TERRE PRIMITIVE : ETUDE DES SERPENTINITES D’ISUA

1.	Introduction : la serpentinitisation	102
2.	Nature et localisation des échantillons	103
2.1.	Echantillons d’Isua, Groenland.....	103
2.2.	Serpentinites modernes	104
2.2.1.	Serpentinites mises en place à l’aplomb d’une ride océanique.....	104
2.2.2.	Serpentinites mises en place au niveau d’une zone de subduction.....	105
2.2.3.	Schématisation des processus de serpentinitisation.....	107
2.3.	Dépôts hydrothermaux modernes	108
3.	Résultats.....	109
3.1.	Résultats préliminaires : fer et zinc	109
3.2.	Le zinc des serpentinites	110
4.	A NICHE FOR EARLY LIFE IN EARLY ARCHEAN SERPENTINE MUD VOLCANOES AT ISUA, GREENLAND	111
	Bibliographie.....	140

CHAPITRE 4 – APPORTS DES ISOTOPES DU ZINC DES BIFs ARCHEENS A LA COMPREHENSION DE L'EMERSION CONTINENTALE

1. Introduction.....	144
2. Echantillons	148
3. Méthode.....	150
4. Résultats.....	150
4.1. Composition isotopique en zinc des BIFs	153
4.1.1. Les BIFs de même composition isotopique en zinc que les roches ignées	153
4.1.2. Les BIFs appauvris en zinc lourd par rapport à la valeur ignée moyenne	153
4.1.3. Les BIFs enrichis en zinc lourd par rapport à la valeur ignée moyenne	153
4.2. La composition isotopique en fer des BIFs d'Isua	154
5. Le fer des BIFs : discussion.....	154
6. Le zinc des BIFs : discussion	158
6.1. Origine du zinc des BIFs éoarchéens	158
6.2. Composition isotopique du zinc et émergence des continents	159
6.2.1. Composition isotopique du zinc des sols et des litières organiques actuels.....	160
6.2.2. Le zinc lourd des BIFs : conséquence d'une pédogenèse massive.....	168
6.2.3. Délai de colonisation des continents émergés par le vivant et conséquences.....	170
6.3. Modèle d'évolution de la surface terrestre à l'Archéen	173
6.3.1. Les arguments en faveur de l'émergence des continents à la fin de l'Archéen	173
6.3.2. Les isotopes du zinc, traceurs de l'émergence et de la colonisation biologique des.....	177
7. Conséquences de l'émergence tardi-archéenne des continents sur les enveloppes terrestres .	180
7.1. Emergence des continents et great oxidation event	180
7.1.1. Les modèles d'oxygénation de l'atmosphère.....	180
7.1.2. Le cycle du dioxygène.....	183
7.1.3. Impact de l'émergence continentale sur la biomasse océanique.....	184
7.2. Altération continentale et diminution de la teneur en CO ₂ de l'atmosphère.....	184
7.3. Altération continentale et conséquences sur la chimie des océans	185
8. Conclusion	185
Bibliographie.....	187

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	197
--	-----

Liste des figures	200
-------------------------	-----

Liste des tableaux	206
--------------------------	-----

ANNEXES	209
----------------------	-----

ANNEXE 1 : THE ORIGIN OF ZN ISOTOPE FRACTIONATION IN SULFIDES - GCA	209
---	-----

ANNEXE 2 : ISOTOPIC FRACTIONATION AND TRANSPORT MECHANISMS OF ZN IN PLANTS	250
--	-----

INTRODUCTION GENERALE

La Terre, troisième planète du système solaire, est un corps tellurique actif caractérisé en surface par un régime de tectonique des plaques horizontale, une dichotomie entre des continents émergés représentant 30 % du globe et des océans couvrant les 70 % restants, et la présence ubiquiste de la vie en surface. Tel est le visage actuel de notre planète. Toutefois, la Terre est en constante évolution : les changements qui l'affectent sont mesurables à l'échelle d'une vie humaine. Par exemple, il est possible grâce aux techniques d'imagerie satellitaire d'observer et de quantifier l'expansion océanique. A l'échelle des temps géologiques, la Terre, âgée de 4,56 Ga, a subi des remaniements colossaux. Notre planète est passée d'un statut de monde aquatique caractérisé par un océan global abiotique mis en place très précocement sur une banquise lithosphérique de serpentinite (Boyet et al. 2003) à celui de monde moderne tel qu'on le connaît. Les modifications les plus significatives se sont déroulées pendant la période de l'Archéen, entre 4 Ga (âge de la plus vieille roche connue) et 2,5 Ga.

L'étude de l'Archéen n'est pas chose aisée : en effet, l'activité géologique de la Terre tend à faire disparaître les formations les plus anciennes. La tectonique des plaques actuelle recycle la lithosphère océanique et l'érosion altère les surfaces continentales. En conséquence, les échantillons témoignant de l'histoire primitive de notre planète sont rares, et ce d'autant plus que leur âge est grand. A cela vient s'ajouter l'état de conservation des roches archéennes : à l'affleurement depuis plusieurs milliards d'années, elles ont été remaniées, déformées, métamorphosées. Leur étude même est délicate et nécessite l'emploi de méthodes adaptées. Les techniques d'analyse géochimique représentent alors de puissants outils qui permettent d'obtenir de nombreuses informations concernant la composition chimique et la nature des échantillons, leur source, le mécanisme de leur formation, ... Parmi ces outils, les mesures isotopiques d'échantillons se sont souvent distinguées. C'est entre autres par analyse isotopique, plus précisément par radiochronologie, que l'âge de la Terre a été déterminé. C'est également l'analyse des compositions isotopiques du carbone dans des roches archéennes d'Isua (3,8 Ga) qui a permis d'identifier la plus ancienne trace de vie terrestre (Rosing 1999). Ce dernier résultat est toutefois fortement soumis à controverse : en effet, le carbone est un élément peu robuste vis-à-vis du métamorphisme et du métasomatisme et donc peu apte à

conserver une signature isotopique sur plusieurs milliards d'années (van Zuilen, Lepland, et Arrhenius 2002).

Nous avons sélectionné pour le présent travail des éléments plus robustes vis-à-vis du temps et des phénomènes géologiques, possédant plusieurs isotopes stables ainsi qu'une variabilité de composition isotopique dans les échantillons naturels. Nous nous sommes tournés vers les métaux de transition, et plus particulièrement vers le fer, le zinc et le cuivre.

Le but de cette thèse est de contraindre l'environnement de la Terre primitive à partir de l'analyse des isotopes stables du Zn, Fe et Cu dans des roches archéennes. Les échantillons étudiés proviennent principalement de la province d'Isua, au sud-ouest du Groenland, relique ophiolitique vieille de 3,8 Ga. Nous avons également pu analyser de nombreux échantillons de formations de fer rubané (BIFs – **B**anded **I**ron **F**ormations) de localités variées et d'âge compris entre 3,8 Ga et 2,4 Ga. Nous verrons, au cours des quatre chapitres de cette thèse, quelles informations nous avons pu en déduire au sujet de l'environnement de la vie primitive ainsi que sur l'émergence progressive des continents à l'Archéen.

Le premier chapitre est une introduction bibliographique aux grandes questions soulevées par le sujet : quelles sont les caractéristiques géologiques de la Terre à l'Archéen, quels en sont les paramètres environnementaux, mais aussi quelles sont les particularités du vivant. Nous aborderons dans une première sous-partie la géologie des provinces archéennes, notamment Isua, et détaillerons la nature des principales lithologies ainsi que leur mode de mise en place. Puis nous nous intéresserons au monde vivant et ferons le point des connaissances actuelles sur l'émergence de la vie sur Terre – identification de biosignatures, les besoins du vivant, l'environnement propice à l'apparition de la première cellule. Nous expliquerons également la réaction de serpentinisation de la croûte océanique et son rôle majeur dans la chimie prébiotique.

Le second chapitre s'intéresse aux méthodes analytiques : protocoles chimiques de séparation et purification des éléments étudiés (Zn, Fe, Cu) ainsi que paramètres de mesures spectrométriques. La séparation de Cu, Zn et Fe est réalisée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. Les échantillons étudiés étant très riches en fer, notamment les formations de fer rubané (BIFs), l'accent a été mis sur le développement de techniques permettant l'élimination sélective du fer. Les analyses isotopiques ont été conduites sur les deux spectromètres de masse à multicollecion de l'ENS de Lyon (Nu 500 HR et Nu 1700).

Le troisième chapitre s'articule autour de l'étude de la réaction de serpentinisation à l'Archéen, par l'analyse des plus vieilles serpentinites terrestres (Isua, 3,8 Ga, figure 1) et la comparaison avec des serpentinites modernes de différentes origines. Ce chapitre s'appuie sur les résultats obtenus pour le zinc. Les compositions isotopiques de cet élément dans les serpentinites apportent des contraintes sur leurs conditions environnementales de formation (pH, température, tectonique locale). L'accent est mis sur les liens entre altération hydrothermale de la croûte océanique archéenne (processus de serpentinisation) et environnement de l'émergence de la vie.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des formations de fer, sédiments exclusifs de l'Archéen et du début du Protérozoïque. Des analyses isotopiques ont été menées sur un large panel d'échantillons d'âges variables. Nous exposerons les variations de la composition isotopique en zinc de ces BIFs au cours du temps et détaillerons quelles conclusions en tirer concernant l'évolution de la surface terrestre entre 3,8 et 2,4 Ga.



figure 1 : Affleurement de serpentinite archéenne à Isua, Groenland (3,8 Ga). Photographie : M. Rosing.

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION A LA GEOLOGIE ARCHEENNE ET ENVIRONNEMENT DE L'EMERGENCE DU VIVANT



figure 2 : Vue d'artiste de la terre archéenne et de la vie primitive.

Le visage actuel de la Terre, planète du système solaire présentant une tectonique des plaques, des océans, une atmosphère riche en dioxygène ainsi qu'une biosphère développée, est celui d'une planète tellurique atypique, berceau de la vie. A un instant t , ce visage terrestre est figé. Cependant, à l'échelle humaine, notre planète évolue : en quelques jours à peine l'ensemble des masses d'air de l'atmosphère se sont mélangées, la circulation océanique thermohaline est observable, et l'accrétion de matériel au niveau des dorsales océaniques est également mesurable. A l'échelle d'une vie, donc, la planète change. La Terre étant âgée de $4568,5 \pm 0,5$ Ma (datation Pb-Pb des inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium des météorites d'Allende et Efremovka, par Bouvier et al. 2007), il est légitime de s'interroger sur son évolution à des échelles de temps supérieures.

La Terre s'est formée conjointement au système solaire par accrétion de poussières et grains indifférenciés du disque circumstellaire solaire (Natta 2008) en planétésimaux, puis par l'accrétion de ces embryons de planètes en corps tellurique (Chambers 2004), en quelques dizaines de millions d'années. Toutefois, nous ne disposons d'aucun témoin rocheux de cette période tourmentée. En effet, les plus vieilles roches terrestres découvertes à ce jour n'ont pas plus de 4 Ga. La période comprise entre la naissance de la Terre (4,5 Ga) et l'âge du plus vieil échantillon rocheux (4 Ga) constitue l'Hadéen, premier éon géologique de notre planète (figure 3). Vient ensuite l'éon de l'Archéen, entre 4 Ga et 2,5 Ga, offrant à la communauté scientifique des échantillons géologiques allant de la simple roche à l'affleurement de provinces sur plusieurs centaines de kilomètres carrés.

L'étude de l'archéen permet de comprendre l'évolution de notre planète au cours des temps géologiques ainsi que l'environnement de la Terre primitive, environnement de l'apparition de la vie.

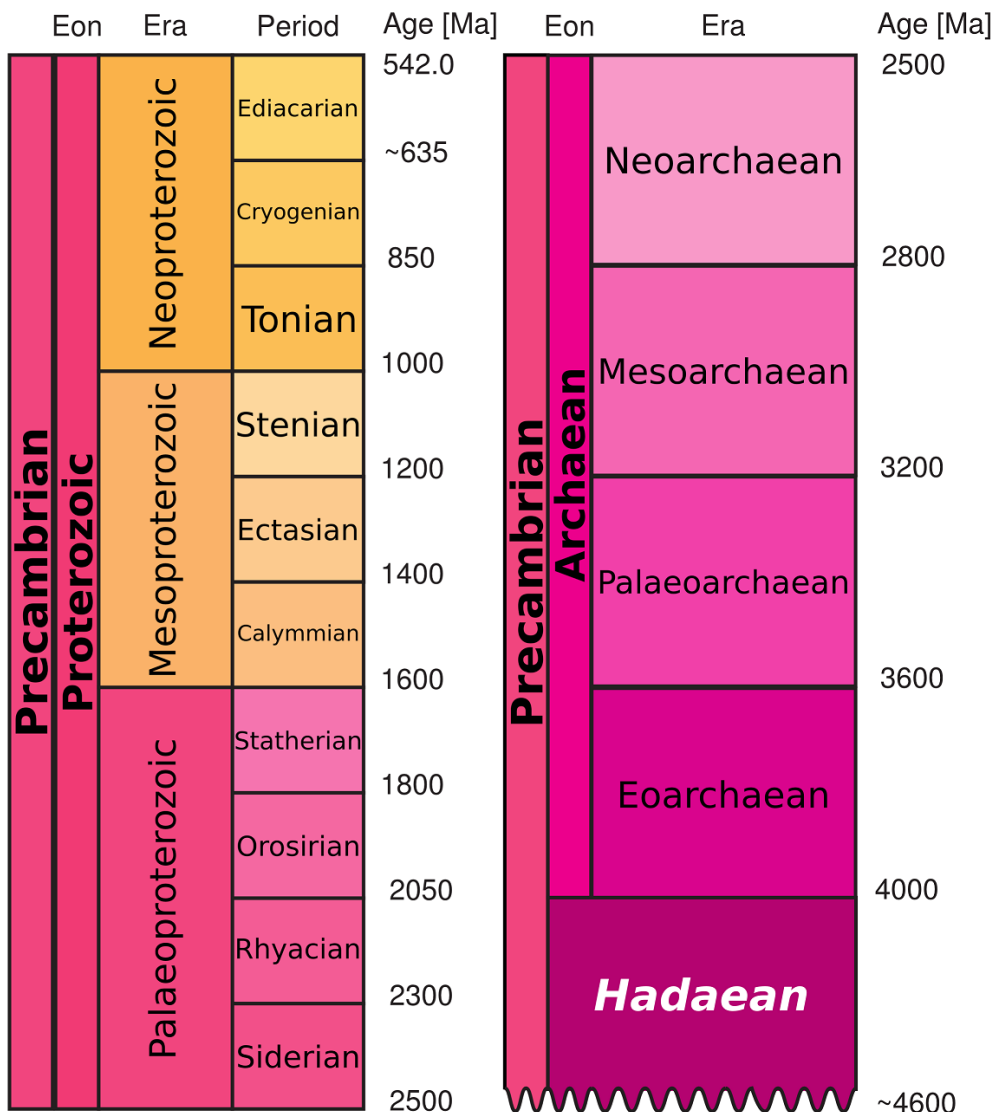
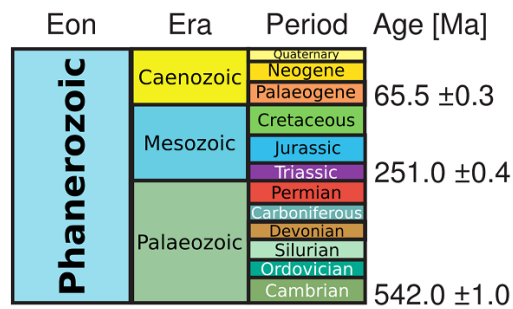


figure 3 : Echelle des temps géologiques (modifiée d'après N. Flament et <http://www.stratigraphy.org/>)

PARTIE 1 - LES PROVINCES ARCHEENNES

Etudier l'Archéen nécessite de trouver des provinces où des roches d'âge compris entre 2,5 et 4 Ga affleurent. Or, avec les remaniements des terrains (altération, érosion, métamorphisme) et la tectonique des plaques, la conservation en l'état de telles provinces n'est pas courante : plus on remonte loin dans le temps, moins on dispose d'échantillons accessibles. Quel est l'âge de la plus vieille relique de roche ? Où sont situées les plus anciennes provinces archéennes ?

1. Localisation et âge des terrains

1.1. Les plus vieux témoins minéralogiques et rocheux

Au-delà de 4 Ga, les seuls indices dont disposent les scientifiques pour étudier le visage de la Terre primitive sont des reliques de minéraux, plus précisément des zircons, de formule $ZrSiO_4$. Ces minéraux, robustes et résistants vis-à-vis de l'altération, sont des éléments constitutifs de roches magmatiques de type granitoïde, c'est-à-dire les roches moyennes de la croûte continentale. Lorsque la croûte contenant des zircons est altérée, les zircons sont mobilisés et peuvent être intégrés dans de nouveaux édifices sédimentaires : ils deviennent des zircons détritiques. Des zircons trouvés dans la province de Jack Hills en Australie ont été datés à plus de 4,4 Ga par la méthode Pb-Pb (Wilde et al. 2001). Ces minéraux seraient donc les plus vieux témoins minéralogiques terrestres (figure 4).

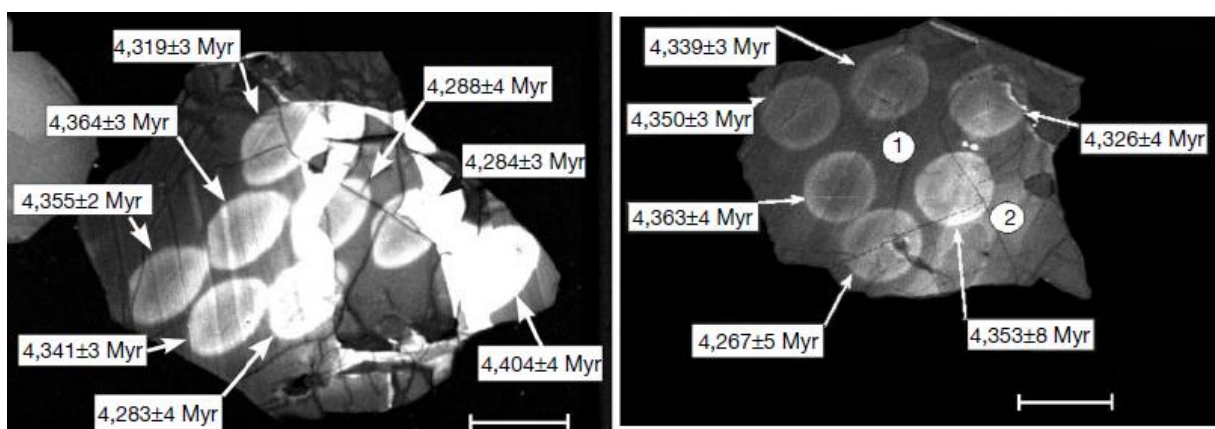


figure 4 : âges Pb-Pb obtenus par sonde ionique sur des Zircons de Jack Hills par Wilde et ses collaborateurs (2001). Les barres d'échelle font 50 μm.

De plus, les zircons sont porteurs d'un second message : certains contiennent des inclusions dont l'analyse géochimique (notamment l'étude des isotopes de l'oxygène) a permis de démontrer qu'il y avait de l'eau liquide sur Terre dès 4,4 Ga (Stephen J. Mojzsis, Harrison, et Pidgeon 2001).

Toutefois, les âges de ces zircons sont discutés : d'après Blichert-toft et Albarède (2007), qui ont réalisé des analyses par MC-ICPMS de zircons de Jack Hills, la population de ces zircons aurait un âge de 4,1 Ga. Si un zircon a été daté à 4,4 Ga au cours des analyses, il n'est statistiquement pas fiable. Pour des zircons de 4,1 Ga, l'âge du protolithe (roche dont ils étaient un élément constitutif avant de devenir détritiques) est lui estimé à 4,3 Ga (Albarède et Blichert-Toft 2009; Blichert-Toft et Albarède 2008).

Les plus vieilles roches connues actuellement sont situées au nord du Canada : il s'agit des gneiss d'Acasta, de 4,031 Ga (Bowring et Williams 1999; Bowring et al. 1989; O'Neil et al. 2008). Ces roches affleurent localement sur une vingtaine de kilomètres carrés. Ces gneiss ont une origine magmatique et une composition de type TTG (Tonalite – Trondhémite – Granodiorite), association lithologique typique de la croûte continentale archéenne. L'âge de la plus ancienne roche complète terrestre retrouvée définit par ailleurs le début de l'Archéen (4 – 2,5 Ga). Les zircons de Jack Hills, qui sont des vestiges de roches plus anciennes, appartiennent eux à l'Hadéen (4,55 – 4 Ga).

1.2. Les plus anciennes provinces rocheuses

A plus grande échelle, certains terrains affleurent sur des surfaces supérieures à la centaine de kilomètres carrés : ces terrains présentent un double avantage. De par leur taille, différentes lithologies sont généralement rencontrées, et de plus, l'affleurement permet généralement de comprendre les relations structurales entre ces différentes unités lithologiques. Ceci offre une meilleure compréhension du visage de la Terre archéenne. Ces provinces éo-archéennes sont plus récentes que les gneiss d'Acasta (figure 5). La province la plus vieille actuellement connue est située au Groenland : il s'agit de la région d'Isua, âgée de 3,872 Ga (Friend et Nutman 2011; Rosing et al. 1996; Nutman et Friend 2009). Isua présente les plus vieilles roches volcano-sédimentaires terrestres, ainsi que les plus anciennes serpentinites conservées. Isua s'insère dans une unité de gneiss d'âge similaire, nommée unité gneissique d'Amîtsoq. La province du Nuvvuagittuq, à l'est du Québec (Canada) et celle d'Uivak sont datées respectivement à 3,825 et 3,863 Ga (Wendt et Collerson 1999; Cates et Mojzsis 2007). La province du Nuvvuagittuq contient des amphibolites dont l'âge a été longuement débattu : en effet, des chercheurs ont déterminé un âge ^{146}Sm - ^{142}Nd pour ces

formations appelées « False-amphibolite » de 4,2 Ga (O'Neil et al. 2007). Toutefois, la validité des isochrones obtenues a été remise en cause et des études plus récentes classent la « false amphibolite » parmi les roches de 3,825 Ga (Cates et Mojzsis 2009).

Les cratons de Pilbara (Australie) et de Barberton (Afrique du Sud), tous deux d'âge compris entre 3,6 et 3,1 Ga, sont les plus vieux morceaux complets de continents, avec une surface allant jusqu'au million de km² pour le craton de Barberton-Kaapvaal (figure 5). Ces cratons présentent un assemblage de lithologies comprenant des TTGs, des komatiites (roches volcaniques éruptives) ainsi que des roches d'origine sédimentaire (notamment des formations de fer rubané, les BIFs).

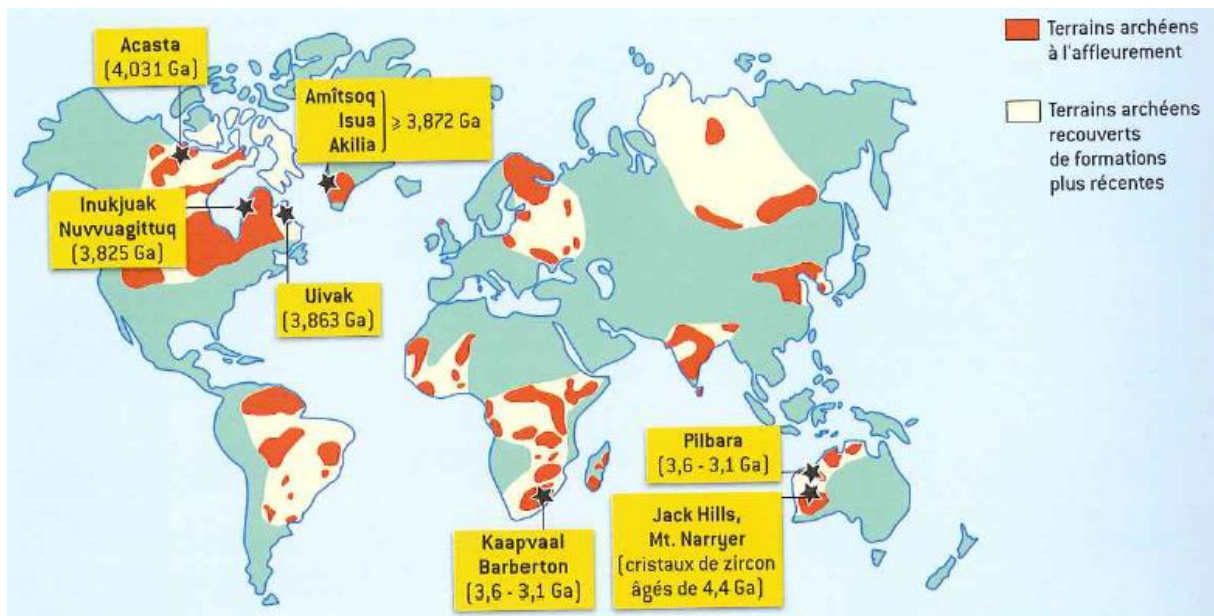


figure 5 : localisation des terrains archéens et vestiges minéraux de la Terre primitive. Image : « le Soleil, la Terre... la vie », éditions Belin.

1.3. Les grands cratons tardi-archéens

Une surface importante de terrains archéens mis en place plus tardivement, à la limite Archéen/Protérozoïque, il y a environ 2,5 Ga, constituent le cœur des continents actuels. Ces cratons archéens sont parfois recouverts de formations plus récentes en surface, toutefois ils affleurent sur des millions de km², notamment au Canada, en Australie et en Afrique (figure 5). Ces cratons se sont développés de façon concentrique, par ajout latéral de croûte continentale à la fin de l'Archéen,

période à laquelle pourrait s'être produit un pic de croissance crustale (Taylor et McLennan 1985) et une modification du régime tectonique terrestre. Le pourcentage actuel de terrains archéens à la surface du globe a été estimé à 5,9 %, soit 17,1 % des terres émergées, dont 11 % environ d'âge supérieur à 3 Ga (Artemieva 2006).

2. Nature et mise en place des terrains

2.1. Nature des principaux terrains archéens

2.1.1. Les terrains magmatiques

Les TTGs (tonalite, trondhjémites, granodiorites) sont des roches magmatiques constitutives de la croûte continentale archéenne (Martin et Moyen 2002). Les TTGs sont de composition chimique acide, riches en silice, proches des granitoïdes actuels mais elles en diffèrent par leur riche teneur en sodium. Les gneiss archéens, comme les gneiss d'Amîtsoq au Groenland, sont de composition de type TTG.

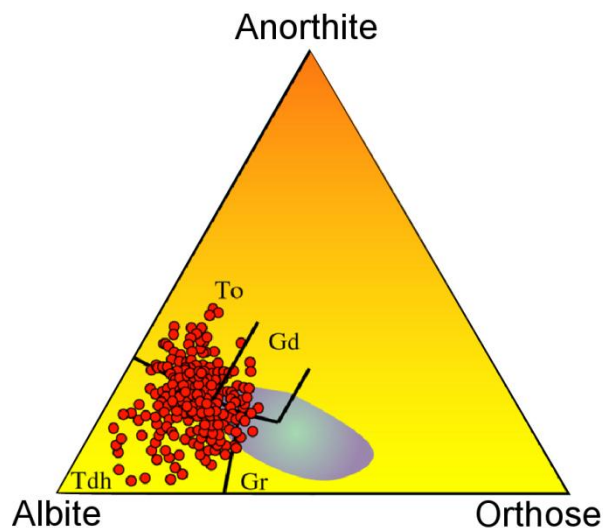


figure 6 : Composition des TTGs (points rouges) et des granites modernes (zone grisée). L'orthose est un feldspath potassique, l'albite un plagioclase sodique et l'anorthite un plagioclase calcique. Tdh = trondhjémite ; To = tonalite ; Gd = Granodiorite ; Gr = Granite. D'après Martin et Moyen, 2002.

Par opposition aux TTGs, certaines roches archéennes d'origine magmatique sont très pauvres en silice : elles sont basiques à ultrabasiques. Il s'agit de roches constitutives de la croûte océanique archéenne : des basaltes, gabbros et serpentinites, assemblage que l'on retrouve notamment à Isua (Nutman et Friend 2009; Boyet et al. 2003). De par leur densité supérieure aux TTGs, les roches basiques à ultrabasiques sont moins bien conservées que les TTGs des anciens cratons. Les roches de la croûte océanique ont tendance à disparaître tandis que les roches continentales sont mieux préservées, c'est le cas actuellement et, malgré les modalités différentes en terme de tectonique, c'était déjà le cas à l'Archéen.

2.1.2. Les terrains sédimentaires et volcaniques

Le volcanisme archéen est caractérisé par la formation de komatiites, roches volcaniques très denses décrites dans le lit de la rivière Komati en Afrique du Sud. Ces roches sont exploitées car elles contiennent des diamants.

D'autres terrains ont une origine superficielle, contrairement aux roches magmatiques précédemment étudiées. L'amphibolite de Faux de la ceinture du Nuvvuagittuq est l'une des plus anciennes roches volcano-sédimentaires connues (O'Neil et al. 2007). Par ailleurs, des dépôts sédimentaires de type séquence de Bouma, appelés turbidites, sont décrits à Isua. Des carbonates ainsi que des talcschists archéens ont également été décrits dans la localité d'Isua (Dimroth 1982; Nutman et al. 1984).

L'Archéen est aussi marqué par le dépôt d'argiles noires, les « black shales », comme dans la province de Pilbara en Australie, ainsi que de vastes dépôts chimiques de boue siliceuse qui forme les « cherts », également très communs en Australie. Enfin, une roche sédimentaire très particulière, et propre à l'Archéen et au Protérozoïque inférieur, est retrouvée dans la plupart des formations archéennes (Mel'Nik 1982, vol. 5) : il s'agit de formations de fer rubané, appelées BIFs (banded iron formation).

Les BIFs sont de vastes dépôts lités (en « ruban », figure 7) très riches en fer. Le fer est sous forme d'oxydes, notamment la magnétite Fe_3O_4 (constitué de deux atomes de fer oxydés et un réduit) et l'hématite Fe_2O_3 (contenant uniquement du fer oxydé). Les BIFs peuvent également contenir des lits plus riches en carbonates, en silice, et leur composition chimique et minéralogique permet de les classer en différents groupes (Mel'Nik 1982, vol. 5). Ces formations sont actuellement exploitées

pour leur richesse en fer : ainsi, le domaine de Hamersley en Australie fournit du fer pour tout le pays.

L'origine ainsi que la signification de ces dépôts de BIFs sera débattue dans le chapitre 5. Notons toutefois que, mis à part un dépôt exceptionnel associé aux glaciations néoprotérozoïques (snowball-earth), il n'y a plus formation de BIFs sur Terre au-delà de 1,8 Ga : ces dépôts ont été majoritairement mis en place à l'Archéen.



figure 7 : Formation de fer rubané (BIF), Pilbara, Australie. Photographie : Simon Poulton.

2.2. Mise en place des terrains archéens

2.2.1. Croûte océanique

Lors de l'accrétion terrestre, la chaleur d'accrétion, la radioactivité de courte période (dite « éteinte ») d'éléments tels l'aluminium 26 et le fer 60, ainsi que la chaleur libérée par la cristallisation de la graine sont telles qu'il y a fusion du sommet (voire de la totalité) du manteau et formation d'un océan magmatique terrestre global (Boyett et al. 2003; Albarède et Blichert-Toft 2007). Lors de l'apport des éléments volatiles terrestres, dont l'eau, par des corps riches en glace

(événement dit du « vernis tardif ») environ 100 Ma après le début de l'accrétion des planètes telluriques (Albarede 2009), l'interaction entre la glace et la surface de l'océan magmatique hydrate la périphérie du manteau terrestre et la solidifie. Cette hydratation de la péridotite du manteau, et plus particulièrement de l'olivine, forme un minéral peu dense : la serpentine (Albarède et Blichert-Toft 2007). Cette serpentine, moins dense que le reste du manteau, « flotte » à la surface de la Terre et crée une banquise de serpentinite (Boyet et al. 2003), isolant la surface terrestre de l'océan magmatique (figure 8). L'évolution de cette banquise aboutit à la formation d'une lithosphère océanique et à la mise en place d'une tectonique des plaques.

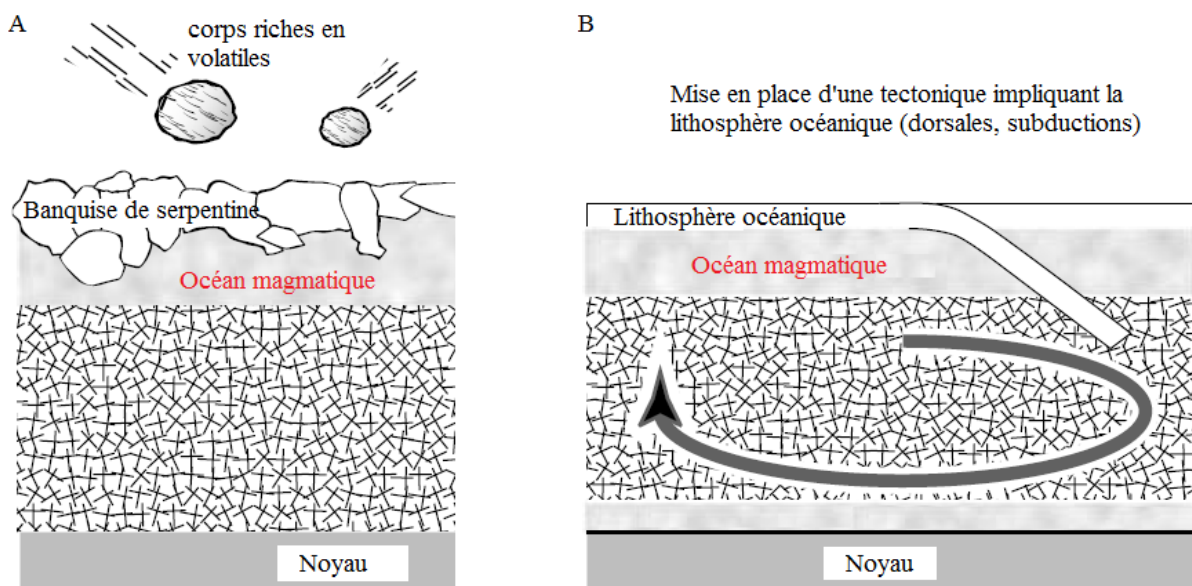


figure 8 : A- Formation d'une banquise de serpentinite en couvercle de l'océan magmatique – cette isolation permet la précipitation des océans. B- En conséquence, une tectonique des plaques se met en place, affectant la lithosphère océanique. Figure modifiée d'après Boyet et al., 2003.

A l'Archéen, la croûte océanique se met en place à l'aplomb des dorsales océaniques, lieu privilégié de l'évacuation de la chaleur terrestre. Comme nous l'avons vu, la croûte océanique n'est que peu conservée aux cours des temps géologiques, car son devenir est la subduction (l'âge maximal de la lithosphère océanique actuelle est de 200 Ma). Toutefois, l'accrétion de la croûte océanique au niveau des dorsales archéennes devait être similaire à celles des dorsales rapides modernes, avec mise en place de basaltes en coussin, gabbros et éventuellement complexe filonien.

2.2.2. Croûte continentale

La croûte continentale archéenne est composée à 90 % de TTGs. Il existe des roches modernes chimiquement analogues aux TTGs : il s'agit des adakites. Les adakites sont des roches magmatiques rares, retrouvées au niveau de la ceinture de feu du Pacifique au niveau de zones où des fragments de dorsales océaniques sont en subduction (Hervé Martin 1999). Par exemple, au niveau de la zone de subduction sud-américaine, en Patagonie, il y a genèse d'adakites (figure 9).

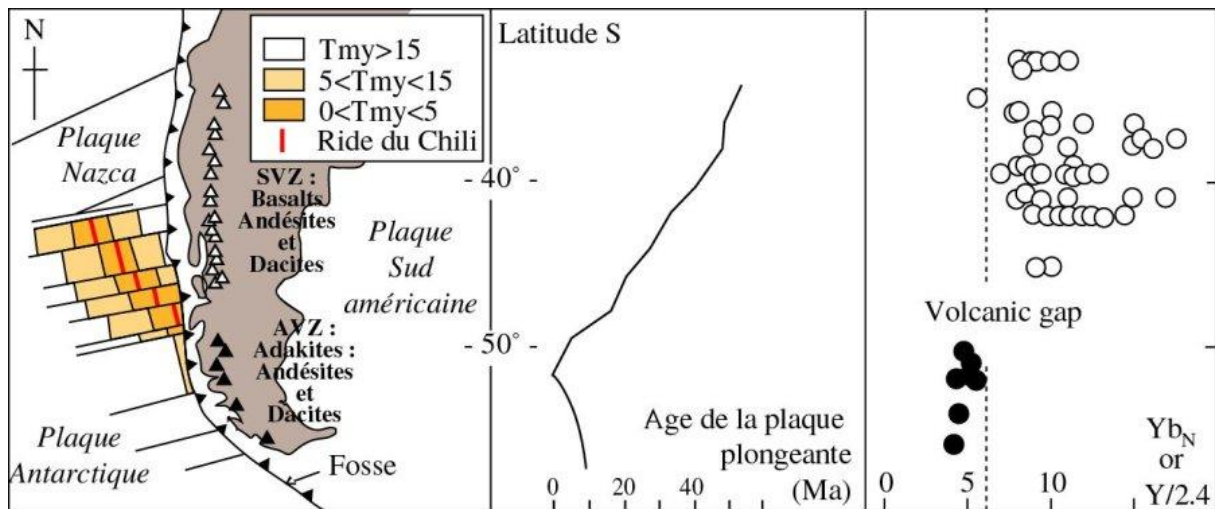


figure 9 : Formation d'adakites (laves riches en Ytterbium Yb) à l'aplomb de la subduction en Patagonie. La formation des adakites (triangles noirs, points noirs) a lieu lorsque la lithosphère océanique plongeante est jeune : inférieure à 10 Ma. D'après Martin et al., 1999.

Afin d'identifier la source des adakites, des modélisations de fusion partielle ont été réalisées. Seule la fusion partielle d'une amphibolite à grenat permet d'obtenir un liquide compatible avec la chimie des adakites, notamment sur le plan de la composition en terres rares (Martin 1999). La fusion partielle d'une péridotite, quelque soit son degré, ne permet pas de former des laves adakitiques. Cela exclut une fusion du coin de manteau hydraté sus-jacent à la zone de subduction, mécanisme du volcanisme de subduction classique et calco-alcalin (figure 10, (3)). La source des adakites est donc une portion de croûte océanique entrée en subduction, de nature amphibolitique et contenant des grenats. Ces conditions permettent de définir un champ de stabilité en pression et température précis.

Lors de la subduction de croûte océanique jeune (a fortiori d'une dorsale), chaude et hydratée, les conditions de pression et température sont favorables à la fusion directe de cette croûte. Actuellement, cette fusion a lieu à une profondeur d'environ 80 à 100 km (figure 10, (2)) : le magma généré peut être contaminé par interaction avec le coin de manteau. Les TTGs et les adakites étant semblables, la formation des TTGs devait être analogue à celles des adakites. A l'Archéen, le

géotherme était plus élevé et la fusion de la croûte continentale jeune avait lieu à moindre profondeur (environ 50 à 60 km), limitant la contamination des magmas par le manteau sus-jacent (figure 10, (1)). Ces notions de profondeur de fusion et de contamination expliquent les quelques différences chimiques relevées entre TTGs et adakites (ces dernières sont notamment plus riches en Cr, Ni et Mg que les TTGs).

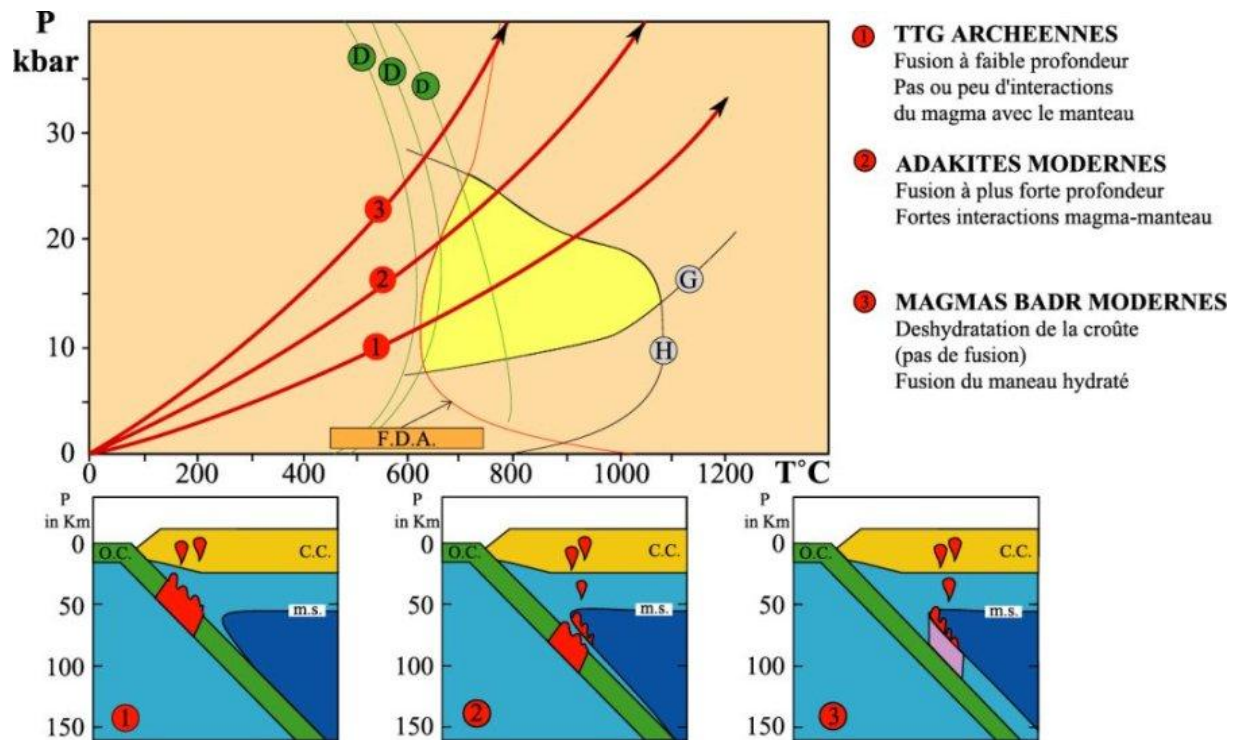


figure 10 : Diagramme P-T des conditions de formation et modèles de mise en place des TTGs (1), des adakites (2) et du volcanisme calco-alcalin moderne (3). FDA : fusion-déshydratation de l'amphibole ; D : déshydratation des minéraux hydratés composant le basalte. La courbe G correspond à la limite inférieure de stabilité du grenat, H correspond à la disparition de l'amphibole (hornblende). La zone jaune limite la fenêtre adakitique. D'après Martin et Moyen, 2002 et <http://planet-terre.ens-lyon.fr/>.

Les komatiites (Arndt 1982) sont des laves ultrabasiques issues d'une forte fusion partielle mantellique (50 %). Ces roches sont à l'origine des structures archéennes appelées ceintures de roches vertes.

Quant à la chronologie de la mise en place de croûte continentale à l'Archéen, plusieurs modèles s'affrontent (figure 11). De façon simplifiée, l'interrogation porte sur une mise en place précoce des continents (modèles de Fyfe, Armstrong, Reymer & Schubert) ou sur une croissance plus tardive avec un pic de production autour de 2,5 Ga (modèles de Taylor & McLennan et de Veizer & Jansen).

Les travaux réalisés au cours de cette thèse n'apportent pas d'élément de réponse sur ce point, toutefois nous serons amenés, dans le dernier chapitre, à discuter de modèles d'émergence des continents.

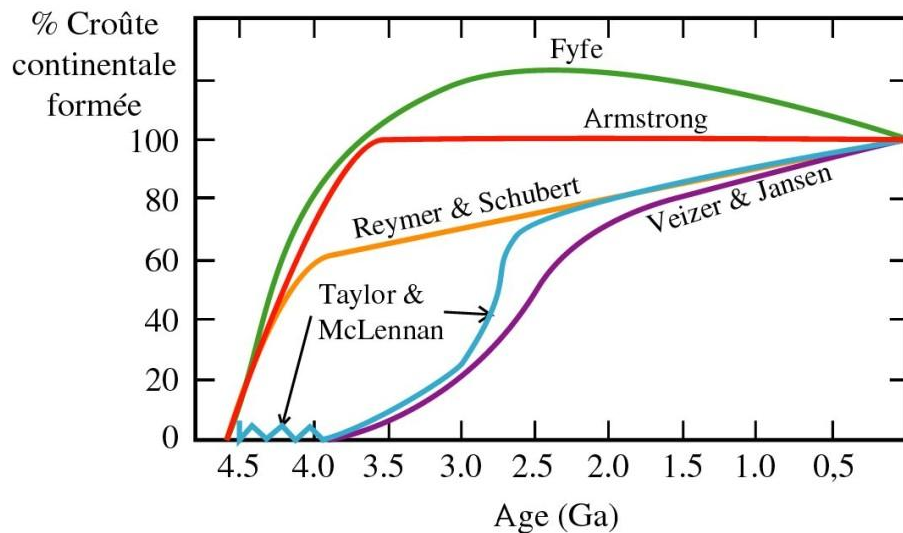


figure 11 : Modèles de formation de la croûte continentale au cours du temps.

2.3. La tectonique archéenne

La tectonique actuelle est une tectonique des plaques à composante presque exclusivement horizontale. Cependant, la tectonique archéenne était plus complexe. En effet, s'il existe des indices d'une tectonique horizontale (chevauchements majeurs à Abitibi au Canada, ou à Kuhmo en Finlande, indices de subduction qui seront développés dans le chapitre 4 consacré aux serpentinites d'Isua), un autre phénomène avait lieu. En effet, les structures particulières des ceintures de roches vertes, entourées de komatiites et présentant en leur cœur un bassin de sédimentation, ne peuvent s'expliquer que par des mouvements verticaux. Les komatiites, roches très denses, se mettent en place par éruption volcanique par-dessus des TTGs, moins denses. Les komatiites induisent une flexion des TTGs, un enfoncement des laves, créant un bassin propice au dépôt de sédiments. Cette tectonique verticale est appelée sagduction (Arndt 1982; Barbey et Martin 1987). Cette composante verticale de la tectonique archéenne est illustrée en FIG. Ce phénomène, intimement lié à la genèse de komatiites, se limite à l'Archéen. En effet, la formation de komatiites nécessitant une fusion partielle mantellique de 50 %, cela n'est envisageable qu'avec un géotherme élevé, soit à l'Archéen.

La terre archéenne était sans doute composée de multiples petites plaques océaniques (la faible taille permet de multiplier la longueur cumulée des dorsales et donc une évacuation de chaleur efficace) animées par une composante horizontale de la tectonique, et de fragments de lithosphère continentale lieu de la sagduction (figure 12).

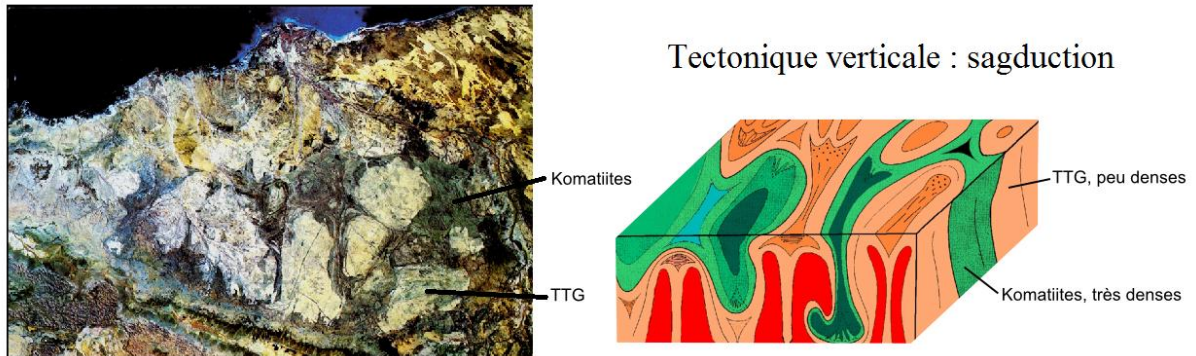


figure 12 : Photographique d'une région de bassins et ceintures de roches vertes (Pilbara, Australie) résultant d'une tectonique verticale de sagduction. Bloc diagramme interprétatif. Photographie : H. Martin.

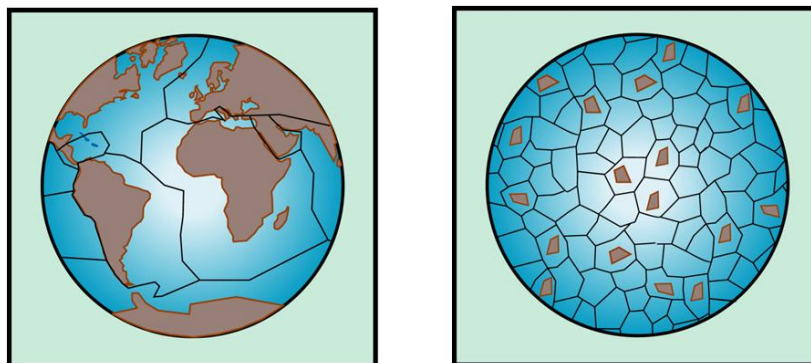


figure 13 : A gauche, tectonique des plaques moderne. A droite : visage de la Terre à l'Archéen. D'après H. Martin.

3. La province archéenne d'Isua

3.1. Localisation et âge de la province d'Isua

Au sud-ouest du Groenland, à quelque 150 km au nord de la capitale Nuuk (figure 14), se situe la chaîne supracrustale d'Isua (Isua supracrustal belt, ISB), dont proviennent la majorité des échantillons étudiés dans cette thèse. Les roches archéennes de la chaîne d'Isua sont incluses dans l'unité gneissique d'Amîtsoq, roche encaissante. Les premiers âges obtenus par datation U-Pb en 1986, par Moorbath et ses collaborateurs, sont compris entre 3,65 et 3,75 Ga (Moorbath et al. 1986). Des datations plus récentes, réalisées sur des zircons de roches volcano-clastiques d'Isua par sonde ionique SHRIMP ont permis d'établir un âge de la séquence compris entre 3,7 et 3,81 Ga (Furnes et al. 2009; Nutman et Friend 2009; Nutman et al. 1997).

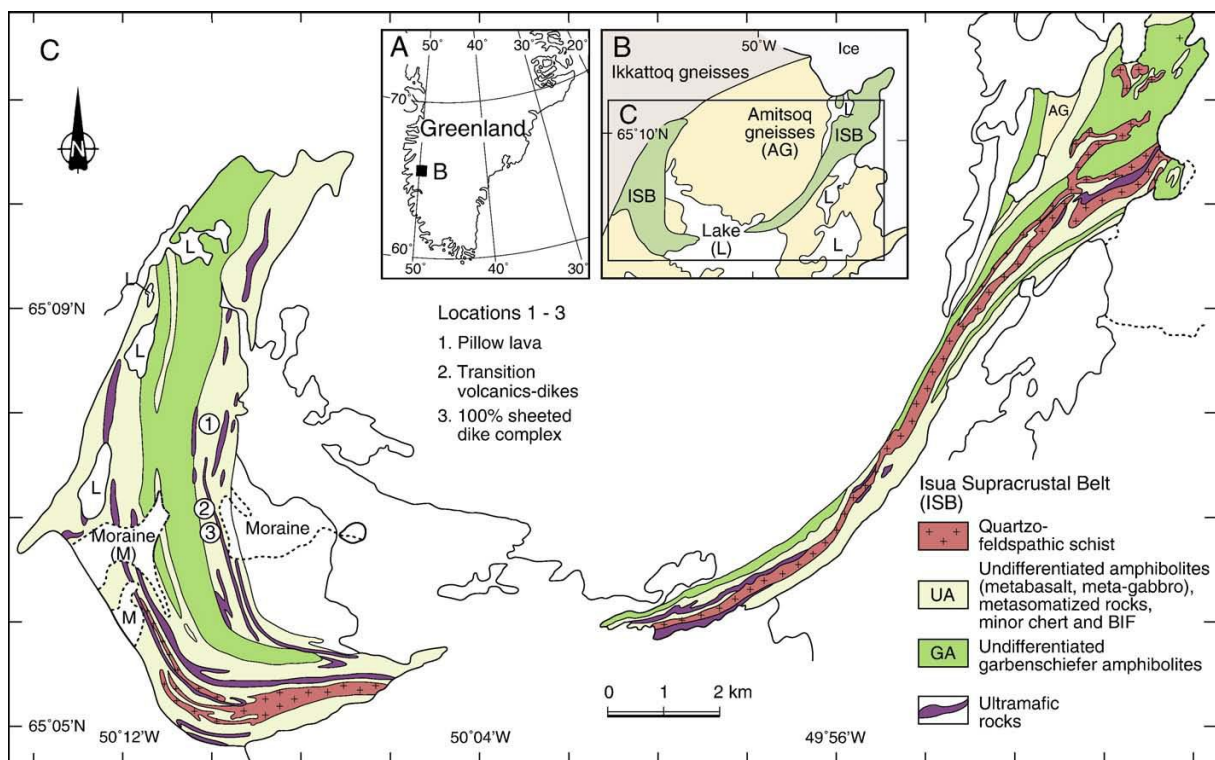


figure 14 : localisation et nature des terrains de la chaîne supracrustale d'Isua, Groenland. D'après Furnes et al., 2009.

3.2. Nature des terrains d'Isua

La chaîne supracrustale d'Isua est constituée de deux unités principales ayant subi un métamorphisme amphibolitique extensif et intense il y a 3,75 Ga environ, métamorphisme qui a conduit à la formation de métasédiments d'une part et de metabasaltes et roches basiques d'autre part (Nutman et al. 1997). Les roches metabasiques peuvent être divisées en deux sous-unités : une unité discontinue de type MORB et de chimie tholéitique, dont le protolithe correspond à des gabbros et des pillow-lavas (Boyet et al. 2003), entrecoupée de terrains ultrabasiques riches en serpentinites, ainsi qu'une unité appelée Garbenschiefer. Le Garbenschiefer est un large ensemble continu, de faciès amphibolitique et de chimie riche en magnésium et aluminium : sa nature serait proche des boninites actuelles, roches d'arc volcaniques (Polat et al. 2002).

Les métasédiments regroupent des unités de type séquence de Bouma, également appelées turbidites, des formations de fer rubané (BIFs), ainsi que des carbonates et cherts (Nutman et Friend 2009).

L'étude des lithologies archéennes est fondamentale pour comprendre l'évolution géologique de la Terre, mais l'est tout autant pour comprendre le milieu qui a vu naître la vie. En effet la composition chimique et minéralogique des roches contribue lourdement aux paramètres environnementaux et permet d'identifier des conditions propices au développement du vivant. Dans quel milieu, sur quelles lithologies la vie a-t-elle pu émerger, quelles sont les propriétés du vivant, comment identifier les premières traces de vie, sont autant de questions auxquelles nous apporterons des éléments de réponse.

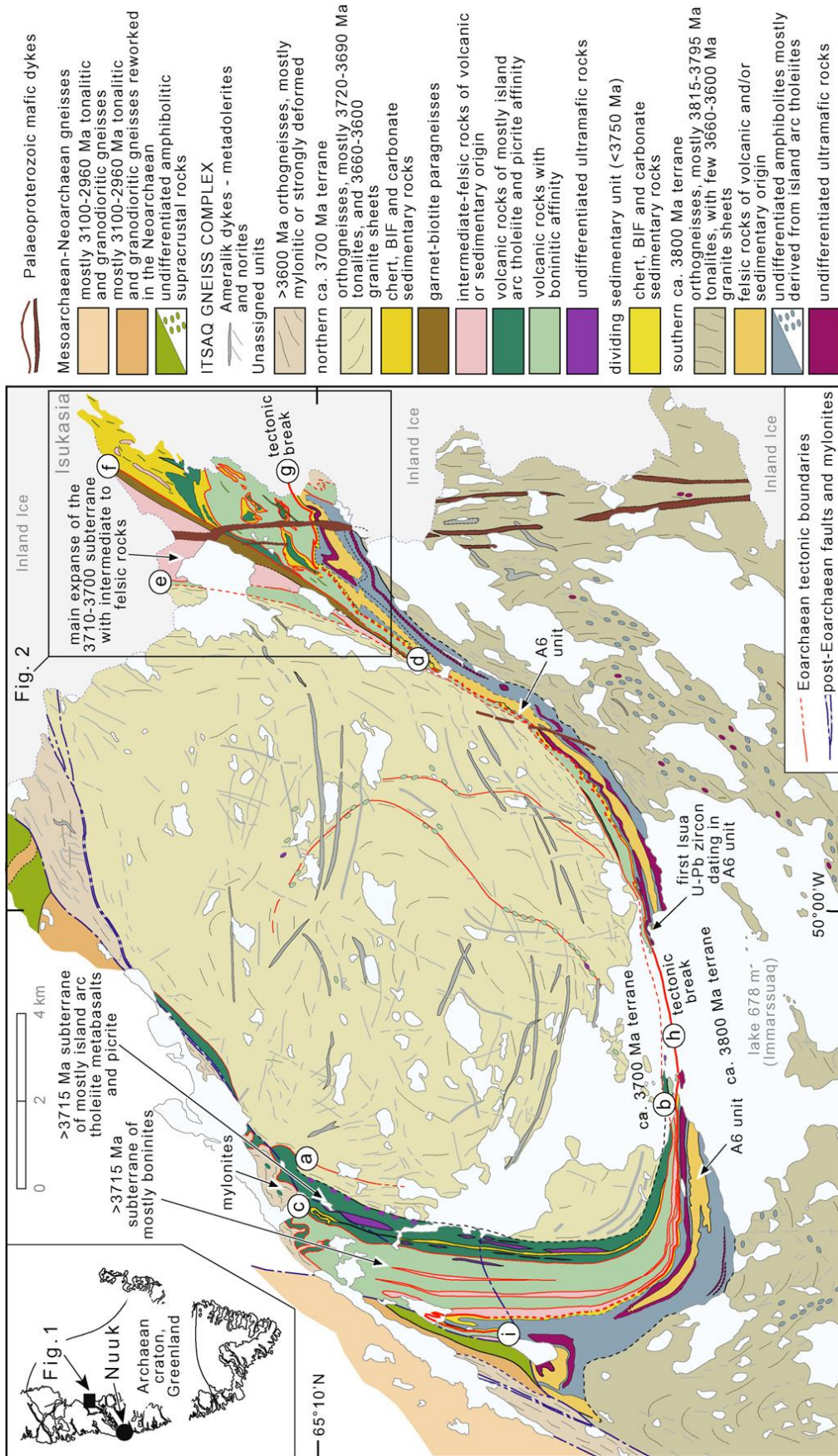


figure 15 : Carte géologique simplifiée de la ceinture supracrustale d'Isua, au Groenland (3,8 Ga).
 Figure : Nutman et Friend, 2009.

PARTIE 2 - LES PREMIERES TRACES DE VIE ET L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE PRIMITIVE

L'étude de la vie passée nécessite l'enregistrement de traces de cette vie révolue. Au sens strict, un fossile désigne un reste (os, coquille, ...) ou un moulage d'un animal ou d'un végétal conservé dans une roche sédimentaire par un processus de fossilisation. Les fossiles sont généralement calcifiés (tout ou partie du reste est transformé en carbonate de calcium) et parfois silicifiés (tout ou partie du reste est transformé en silice, ex. arbres silicifiés). Ces macrofossiles sont des traces irréfutables de la vie passée et leur étude permet d'appréhender la notion d'évolution. Deux faunes fossiles, l'une du début du Cambrien (505 Ma), la faune de Burgess, et la seconde, tardi-précambrien (575 Ma), la faune d'Ediacara (Balavoine et Adoutte 1998), sont particulièrement bien connues car marquant les premières traces d'Arthropodes pour la première et les premiers organismes multicellulaires avérés pour la seconde (figure 16).

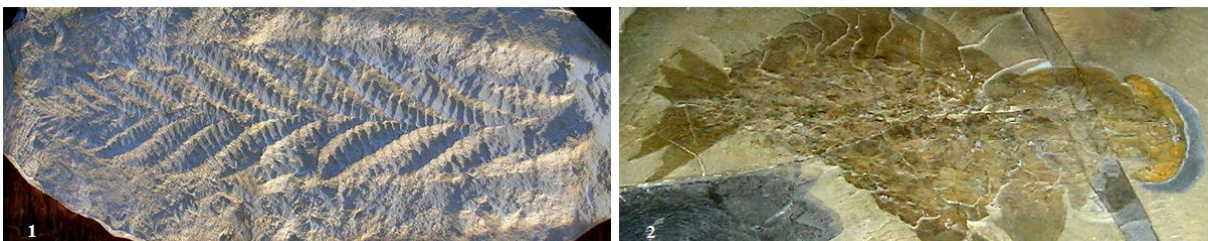


figure 16 : 1. Fossile de Charnia, Ediacarien (575 Ma). 2. Fossile d'Anomalocaris, faune de Burgess, Cambrien (505 Ma).

De récentes études de terrain réalisées au Gabon, près de Franceville, au niveau de black shales datées du début du Protérozoïque (2.10 Ga), ont révélé l'existence de structures pyritisées à géométrie plane, ondulée, interprétées comme étant des fossiles d'organismes pluricellulaires (figure 17). Cette découverte repousserait l'acquisition de l'état pluricellulaire bien au-delà de ce qui était estimé auparavant (Albani et al. 2010).



figure 17 : 1. Macrofossiles d'organismes supposés pluricellulaires dans une dalle de black shale datée de 2.10 Ga, Gabon. 2. Reconstitution virtuelle tridimensionnelle de l'organisme. Les barres d'échelles représentent 1 cm. D'après Albani et al., 2010 (Nature).

Ainsi, les macrofossiles sont des traces de vie relativement faciles à appréhender, de par leur nature et leur taille. Toutefois, la vie n'est pas apparue à l'état pluricellulaire, mais à l'état unicellulaire de Bactérie ou d'Archée. Comment conserver les traces de cette vie primitive, comment les observer ? Fossilise-t-on des Bactéries ? A des échelles inférieures au micromètre, quelles sont les signatures de la vie ? Déterminer quelles sont les marques du vivant est primordial dans le cadre de l'étude de la vie primitive pour laquelle il n'est pas possible de se référer à l'étude de fossiles « classiques ».

1. Les biosignatures

Appréhender la vie primitive nécessite de pouvoir trouver des indices de cette vie. La difficulté est double : les micro-organismes dépourvus de test minéral ne sont pas propices à la fossilisation et le matériel rocheux susceptible de contenir les traces des balbutiements de la vie est rare. La recherche de la vie se fait alors de façon indirecte : plutôt que de chercher des fossiles d'organisme, l'accent est mis sur la recherche de traces liées à la présence de vie. Ces traces, appelées biosignatures, sont de natures variées. Nous aborderons les traces minérales, les marqueurs moléculaires du vivant ainsi que les fossiles isotopiques.

1.1. Les marqueurs minéraux du vivant

Certains organismes produisent de la matière minérale qui va être organisée de façon caractéristique : par exemple, le test calcaire des Foraminifères est un marqueur minéral du vivant. Il est utile de s'intéresser aux organismes actuels producteurs de biominéraux pour étudier la vie

passée : la matière minérale est en effet plus aisément conservée au cours des temps géologiques que la matière organique.

Les formations les plus représentatives des marqueurs minéralogiques du vivant sont les formations de stromatolithes. Il s'agit de roches carbonatées biogéniques organisées en lamines. Les stromatolithes sont produits par des colonies bactériennes photosynthétiques : des cyanobactéries. Des films de ces bactéries s'encroûtent de CaCO_3 , générant ainsi la structure laminée du stromatolithe. Ces formations ont été décrites (Hoffman 1976) et sont observées actuellement en Australie, notamment dans la Baie de Shark (figure 18).

Des structures fossiles très similaires aux stromatolithes actuels ont été découvertes dans des formations archéennes sédimentaires, notamment dans le craton australien, dans les provinces de Dresser, Pilbara et Strelley (figure 19). Les similitudes sont telles que, par actualisme, les structures archéennes sont considérées comme étant des stromatolithes fossiles. Ainsi, la vie serait antérieure à 3,5 Ga, époque à laquelle existaient déjà des Cyanobactéries.



figure 18 : Stromatolithes actuels dans la baie de Shark, Australie.

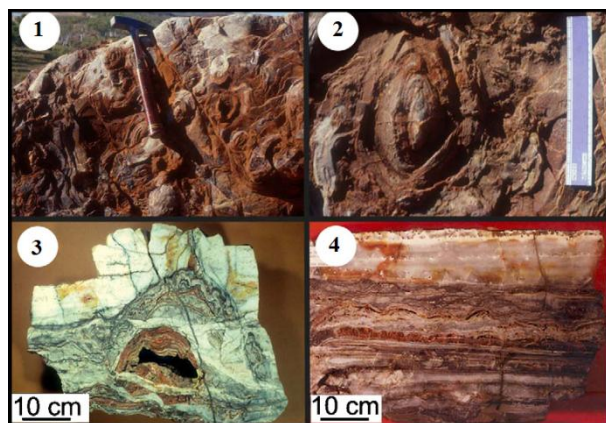


figure 19 : Stromatolithes fossiles. 1-2. Stromatolites coniques de Strelley Pool Chert, Australie, 3388Ma. 3-4. Stromatolithes en dôme (3) et en strates (4) de la formation australienne de Dresser, 3496 Ma. D'après Schopf et al., 2007.

Toutefois, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que l'usage de critères purement morphologiques pour reconnaître l'intervention de la vie dans la construction de ces « stromatolithes » est insuffisant : en effet, de telles formes peuvent également être le produit d'un processus abiotique, possibilité qui rend les interprétations biogéniques ambiguës (Grotzinger et Knoll 1999; Brasier et al. 2002).

1.2. Les marqueurs moléculaires du vivant

Si les critères morphologiques ne sont pas suffisants pour déterminer de façon certaine l'intervention de la vie dans la formation de structures ressemblant à des stromatolithes ou encore à des microfossiles (Schopf 1993; Brasier et al. 2002), il est nécessaire de s'interroger sur les autres propriétés du vivant aptes à en signer la présence.

Au niveau moléculaire, les cellules du vivant, Bactéries ? Archées ou Eucaryotes, partagent un point commun : une structure carbonée. Ainsi, les membranes cellulaires sont constituées d'une bicouche lipidique contenant notamment des phospholipides à chaîne carbonée insaturée. Le support de l'information génétique, l'ADN (acide désoxyribonucléique), est un polymère de nucléotides composés d'une base azotée associée à un désoxyribose (cette association est un nucléoside) et de phosphates. Les nucléosides sont constitués d'un squelette carboné. De même, les protéines sont des macromolécules constituées de motifs d'acides aminés dont la structure est un squelette carboné (figure 20). Par ailleurs, dans la matière organique, le carbone se trouve sous forme réduite (ex. carbones dans le glucose $C_6H_{12}O_6$ par opposition au carbone dans le dioxyde de carbone CO_2).

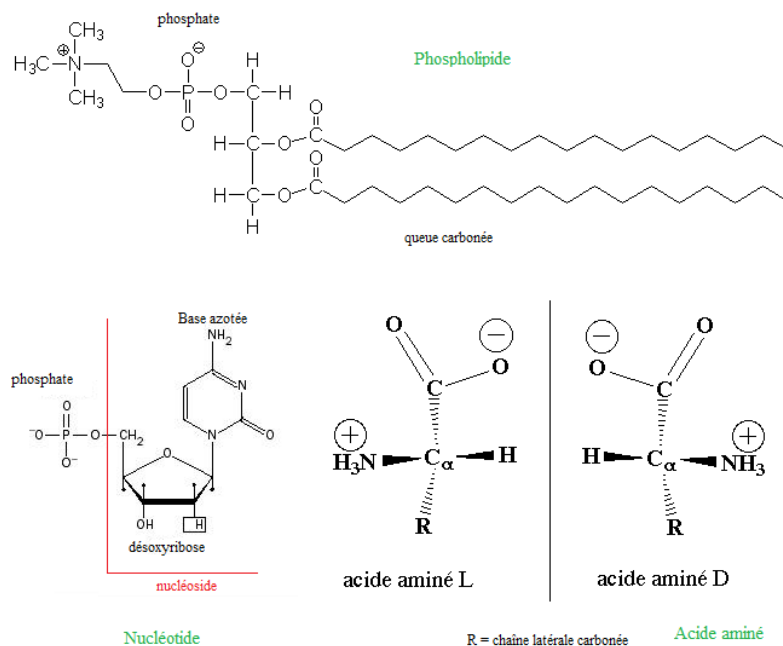


figure 20 : Exemples de molécules carbonées du vivant. Phospholipide, nucléotide et acide aminé présentant un carbone asymétrique (molécule chirale).

Les molécules du vivant sont, dans la majorité des cas, détruites lors de la mort de l'organisme : elles sont dégradées et oxydées et ne sont donc pas conservées dans les archives géologiques. A titre

d'exemple, les molécules d'ADN ne sont plus identifiables au-delà de 100 000 ans même dans des conditions optimales comme dans les pergélisols (Hofreiter et al. 2001; Willerslev et al. 2007; Willerslev et Cooper 2005). La conservation de la matière organique nécessite un enfouissement rapide de l'organisme mort dans un milieu anoxique. Cette matière est alors transformée, maturée en kérogène. Certaines roches archéennes et protérozoïques présentent des inclusions fluides remplies de kérogène (Dutkiewicz et al. 2006). Cependant, le caractère organique de la matière n'est pas l'apanage du vivant : des molécules organiques peuvent être synthétisées de façon abiotique (Miller et Urey 1959a; Miller et Urey 1959b). Comment distinguer alors matière organique issue du vivant de matière organique abiotique ? Plusieurs critères peuvent être utilisés : certains composés ne sont observés que dans le règne du vivant, comme les lipides hopanes et stéranes (Fischer et Pearson 2007; Eigenbrode 2007). De même, les molécules du vivant présentant un carbone asymétrique ont une chiralité exclusivement de type L, tandis que les processus naturels abiotiques de synthèse organique créent des mélanges racémiques (50 % de molécules L et 50 % de R, voir figure 20). La chiralité semble donc être une biosignature de qualité (Bada 1995).

1.3. Les marqueurs isotopiques du vivant

Les organismes vivants peuvent créer des fractionnements isotopiques lorsqu'ils incorporent des éléments chimiques. Par exemple, l'enzyme la plus répandue actuellement sur Terre, la Rubisco (**R**ibulose **1,5-Bis**phosphate **C**arboxylase/**O**xygénase), qui intervient dans la photosynthèse en permettant notamment la fixation du CO₂ environnemental sur la matière organique dans le cycle de Calvin, utilise préférentiellement les isotopes légers du carbone. Ainsi, elle génère un fractionnement des isotopes du carbone entre le CO₂ inorganique du réservoir atmosphérique et la matière organique de l'organisme photosynthétique : ce dernier est alors appauvri en isotopes lourds du carbone et son $\delta^{13}\text{C}$ est très inférieur au réservoir d'origine du CO₂. Cet appauvrissement est tel (le $\delta^{13}\text{C}$ (cf. équation *) des végétaux terrestres actuels est compris entre -32 et -23 ‰, tandis que le CO₂ atmosphérique se situe autour de -5 à 0 ‰) que les organismes photosynthétiques présentent une composition isotopique en carbone unique : elle est alors une signature isotopique du métabolisme photosynthétique (Trumbore et Druffel 1995). De plus, ces compositions isotopiques particulières peuvent être conservées après la mort de l'organisme au cours du processus de diagenèse : les roches issues de la dégradation de végétaux photosynthétiques (pétrole, houille) présentent donc également un $\delta^{13}\text{C}$ très négatif (figure 21).

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (*)$$

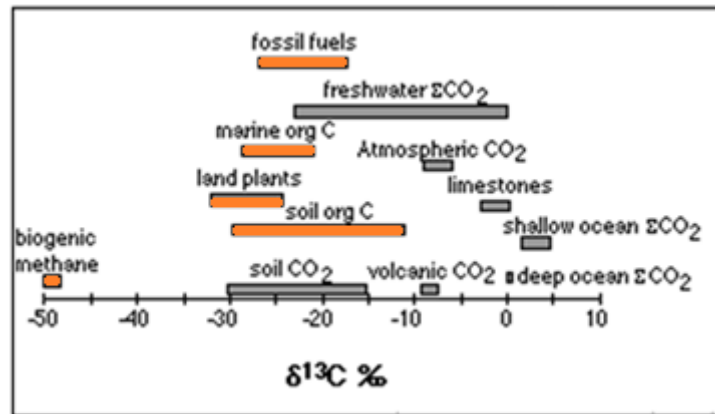


figure 21 : signature isotopique du carbone des réservoirs et notion de fossile isotopique, d'après Trumbore et Druffel, 1995. Les réservoirs dont le carbone est organique sont surlignés en orange.

Certaines roches sédimentaires (turbidites et sédiments pélagiques) archéennes de la ceinture d'Isua au Groenland, âgées de 3.7 Ga contiennent des traces de carbone réduit, sous la forme de petits grains micrométriques de graphite. La composition isotopique du carbone de ces globules a été analysée : leur $\delta_{13}\text{C}$ est de -19 ‰ (Rosing 1999). Cette valeur très négative serait due à une activité biologique de type photosynthèse et impliquerait l'existence d'organismes proches des cyanobactéries et réalisant la photosynthèse il y a 3.7 Ga. Cette composition isotopique du carbone serait donc le plus ancien fossile terrestre (Schidlowski 2001). Toutefois, cette hypothèse est controversée. En effet, le carbone est un élément qui est facilement mobilisé lors de réactions de métasomatisme et Isua a subi un métamorphisme dans le faciès amphibolitique (Boak et Dymek 1982; Nutman et Friend 2009). Au cours de ces processus, les isotopes du carbone ont pu être lessivés préférentiellement selon leur masse, c'est pourquoi il n'est que peu probable que la composition isotopique du C mesurée actuellement corresponde à celle de la roche il y a 3.7 Ga. Par ailleurs, il a été montré que de telles valeurs peuvent être également obtenues par des processus abiotiques. Enfin, en près de 4 milliards d'années, les échantillons ont pu être contaminés, notamment par réaction avec des fluides (van Zuilen et al. 2002).

Ces derniers arguments soulèvent donc le problème de l'utilisation de l'outil isotopique comme marqueur de la vie. Lors de l'élaboration du sujet de cette thèse, un premier objectif était d'apporter des alternatives isotopiques plus fiables que l'étude du $\delta^{13}\text{C}$. Le point faible du carbone pour l'étude de roches archéennes étant sa forte mobilité lors des réactions de métasomatisme, il faut alors

s'intéresser à des éléments chimiques plus robustes vis-à-vis du métamorphisme. Les métaux de transition se révèlent être de bons candidats : en effet, ils sont moins facilement mobilisés lors de réactions avec un fluide métasomatique. Les éléments candidats au titre de fossile isotopique doivent par ailleurs répondre aux contraintes suivantes :

- Posséder plusieurs isotopes stables
- Être incorporés dans la matière vivante
- Présenter des fractionnements mesurables et significatifs.

Au sein des métaux de transition, le fer, le cuivre et le zinc répondent à ces critères (Maréchal et al. 1999; Anbar 2004). Le zinc intervient par exemple en tant que co-facteur d'enzyme (ion du site actif de l'anhydrase carbonique, une des enzymes les plus abondantes) et en tant qu'élément constitutif des doigts de zinc, structures associées à l'ADN. Un être humain comporte environ 3 g de zinc. De plus, des études réalisées sur des plantes (figure 22) ont montré que les isotopes du zinc peuvent être fractionnés par le vivant de façon significative (Moynier et al. 2009; Weiss et al. 2004).

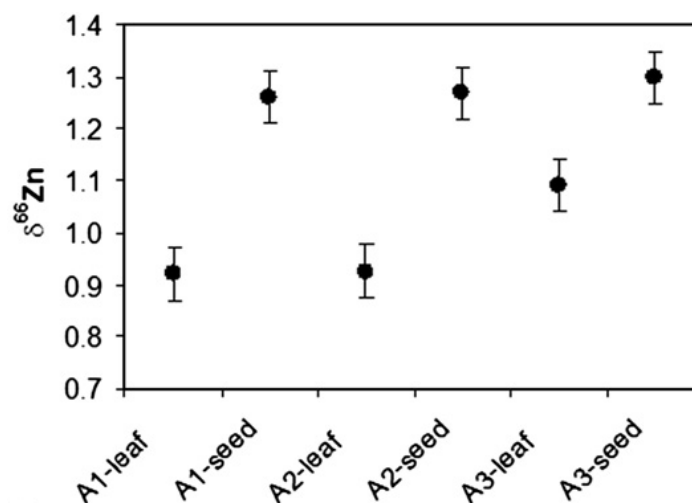


figure 22 : Fractionnement isotopique du zinc dans des lentilles, données pour des graines et les feuilles correspondantes. D'après Moynier et al., 2009.

2. Emergence et diversification de la vie sur Terre

La figure 23 résume les données actuelles concernant l'apparition et l'évolution de la vie primitive sur Terre depuis 4,5 Ga.

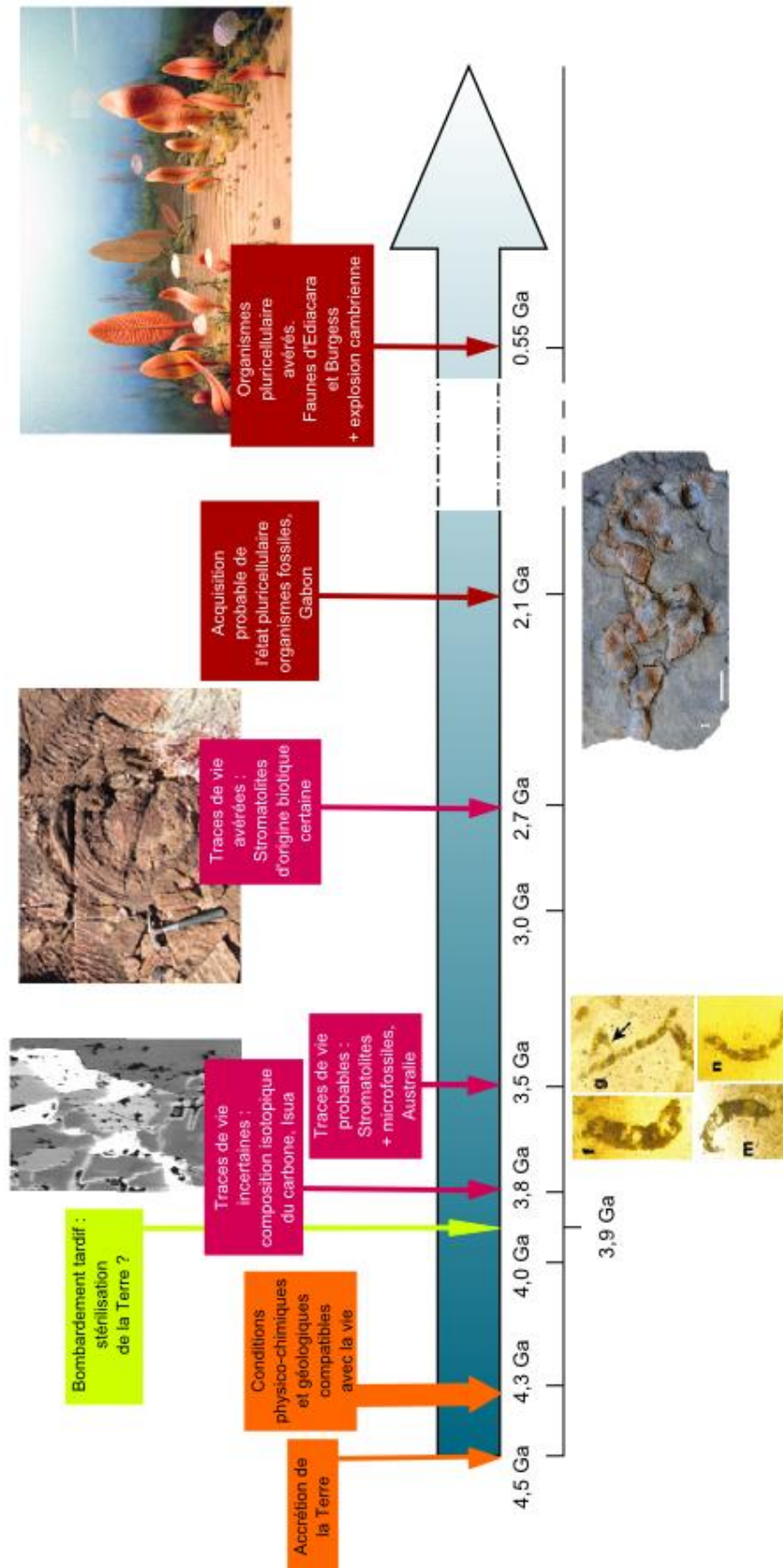


figure 23 : Chronologie de l'apparition de la vie sur Terre (Albani et al. 2010; Grotzinger et Knoll 1999; van Zuilen et al. 2002; Brasier et al. 2002)

3. Les besoins du vivant : synthèse moléculaire et nutriments

Bien que ni la structure ni le métabolisme de la première entité vivante ne soient connus, il est probable qu'elle partageait les bases communes aux cellules actuelles, que ce soit au niveau de ses éléments constitutifs ou de la nécessité de synthétiser des molécules complexes.

3.1. Les éléments constitutifs d'une cellule primitive

La vie peut être schématiquement définie comme une entité réunissant un métabolisme, un contenu informationnel répliquable et un dispositif permettant le confinement de ses constituants. Cette entité est soumise à une dynamique évolutive fondée sur la sélection naturelle des variants qui composent la descendance : la capacité d'évolution est une des caractéristique du monde vivant.

3.1.1. Notion de confinement

Spontanément, des molécules hydrophobes s'associent pour former des micelles, sortes de petits globules lipidiques. Lorsque les molécules sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles possèdent une partie hydrophobe et une partie hydrophile, l'association spontanée de ces molécules produit des bicouches lipidiques délimitant un compartiment aqueux (figure 24). Cette association constitue la base de la membrane des premières proto-cellules : elle assure le confinement d'un milieu aqueux par rapport à l'environnement extérieur.

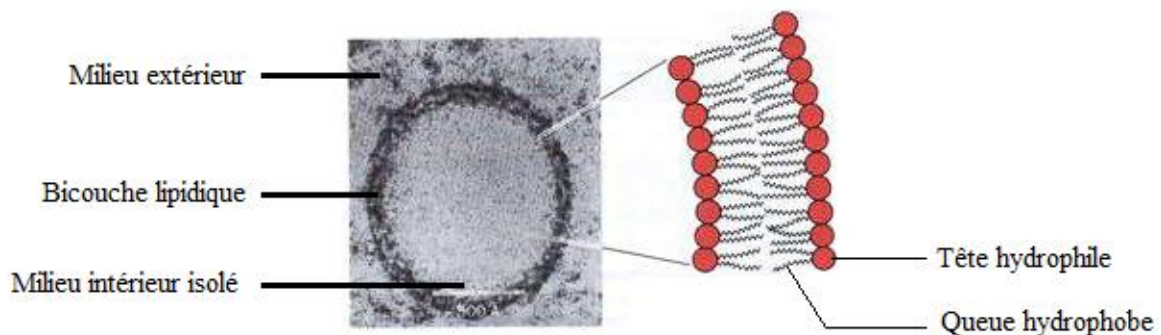


figure 24 : Auto-organisation d'acides gras en une bicouche lipidique – formation d'une vésicule isolant un compartiment aqueux du milieu extérieur (liposome). Micrographie électronique (Voet et Voet 2010).

3.1.2. L'information génétique

L'information génétique est codée par des molécules d'acides nucléiques : de l'ADN ou de l'ARN. Ces deux molécules sont des polymères de nucléotides. L'ADN code pour la synthèse de protéines et il faut des protéines pour faire de l'ADN (histones pour la structure, polymérases pour la synthèse et la réplication, ...) : c'est le dilemme de l' « œuf ou la poule », qui est apparu en premier ?

Dans les années 1980, les regards se tournent vers l'ARN, molécule moins stable que l'ADN mais pour laquelle de nouvelles propriétés sont découvertes indépendamment par T.R. Cech et S. Altman (récompensés pour ces travaux par un Prix Nobel de Chimie en 1989). L'ARN, capable de s'agencer naturellement en structures repliées appelées ribosomes, présente une activité catalytique semblable aux enzymes : cette activité lui vaudra le nom de « ribozyme » (Cech 1988; Altman et al. 1989). De plus, l'ARN est capable de s'auto-réplicuer en l'absence de protéine. Ces deux propriétés fondamentales ont amené les chercheurs à proposer un « monde ARN » primitif, où le l'ARN jouait à la fois le rôle de support de l'information génétique et celui d'enzyme (Gilbert 1986), à l'opposée du « monde ADN » actuel (figure 25).

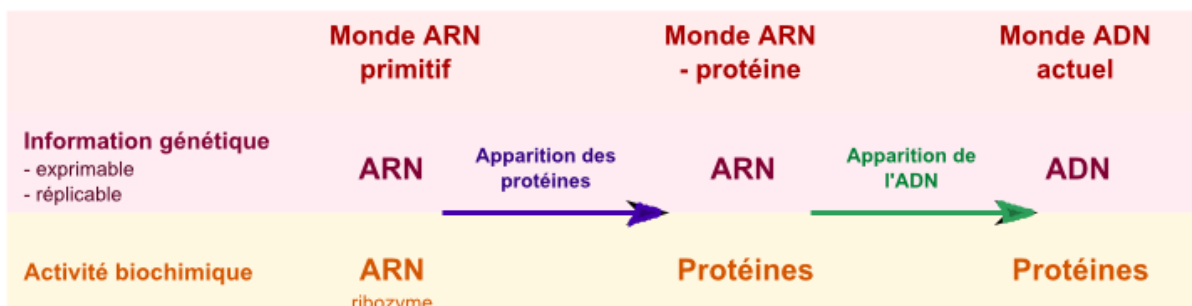


figure 25 : D'un monde ARN au monde ADN – les supports de l'information génétique et de l'activité biochimique.

3.1.3. La machinerie enzymatique

Les enzymes sont des protéines agents catalyseurs des réactions biologiques (ex. phosphofructokinase 1, catalyse et régule la dégradation du glucose lors de la glycolyse). Leur synthèse nécessite des acides aminés. La liaison entre les acides aminés est réalisée par des ARN ribosomiaux, un argument en faveur de la théorie du « monde ARN » (Gilbert 1986).

3.1.4. Les nutriments

Un nutriment est un composé organique ou minéral nécessaire, pour un organisme donné, à l'entretien de son existence. Un nutriment ne peut pas être synthétisé par l'organisme et doit donc être assimilé à partir du milieu extérieur. Pour l'Homme par exemple, le glucose est un nutriment : un apport journalier est impératif pour conserver un état de santé optimal. Toutefois, à plus petite échelle, un nutriment peut être tout élément chimique ou molécule nécessaire à la survie mais aussi à la construction d'un organisme. Ainsi, les enzymes de la catégorie des anhydrases carboniques possèdent comme cofacteur et élément actif un atome de zinc, indispensable à leur fonctionnement (Goodsell et Dutta 2004; Lindskog 1997). Pour tout organisme possédant une enzyme de ce type, le zinc est donc un nutriment (figure 26).

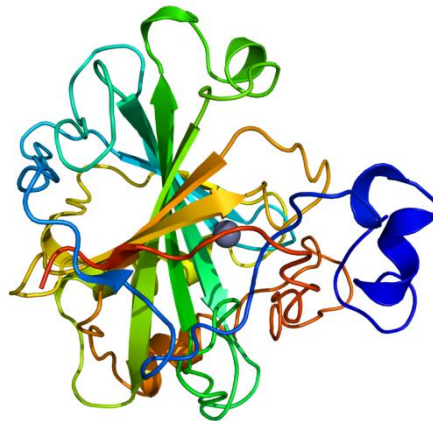


figure 26 : Structure de l'anhydrase carbonique II humaine. La boule grise symbolise l'atome de zinc central. Figure : Protein Data Bank 1CA2.

Plus généralement, de nombreux métaux de transition sont nécessaires à la survie d'une cellule, et sans doute au développement de la vie : Ni, Zn, Cu, Fe, Co, ...

Enfin, pour que la vie se multiplie, il faut un stock des molécules organiques constitutives des biomolécules : des acides aminés en nombre, mais aussi des nucléotides, constitués d'un assemblage d'oses, de bases azotées et de phosphates. Le phosphate joue également un rôle majeur dans le métabolisme : il permet, via la formation de molécules type ATP, ADP (Adénosine Tri Phosphate, ~Di Phosphate), de stocker de l'énergie nécessaire à la synthèse de molécules par l'organisme.

Si certains nutriments sont communs au vivant (phosphate, bases azotées, acides aminés, ...), d'autres sont caractéristiques de certains organismes et de leur métabolisme.

3.1.5. Notion de métabolisme et type trophique

Le métabolisme est l'ensemble des réactions chimiques qui se déroulent en permanence dans un organisme, regroupant des réaction de catabolisme (dégradation de matière organique) et d'anabolisme (synthèse de matière organique). Un type trophique spécifie la nature des réactions d'anabolisme d'un organisme et dépend d'une combinaison de trois paramètres (tableau 1) :

- La nature de la source d'énergie des réactions : chimique ou lumineuse (organisme chimiotrophe ou phototrophe).
- La nature du donneur d'électrons : organique (organotrophe) ou inorganique (lithotrophe).
- La nature de la source de carbone : organique (hétérotrophe) ou inorganique (autotrophe).

Le premier organisme vivant a émergé dans un monde intégralement minéral : sa source de carbone était nécessairement inorganique et son donneur d'électron également. Il faut donc envisager un métabolisme primitif soit photolithoautotrophe soit chimiolithoautotrophe.

Source d'énergie	Source de pouvoir réducteur	Source de carbone	Type trophique	Exemples
Lumière Photo-	Composé organique -organo-	Organique -hétérotrophe	Photoorganohétérotrophe	Certaines bactéries (Cyanobactéries...)
		Minérale (dioxyde de carbone) -autotrophe	Photoorganoautotrophe	Certaines bactéries (Athiorhodacées...)
	Inorganique -litho-	Organique -hétérotrophe	Photolithohétérotrophe	Certaines bactéries (<i>Thiobaca</i> ...)
		Minérale (dioxyde de carbone) -autotrophe	Photolithoautotrophe	Végétaux chlorophylliens, certaines bactéries (la plupart des Cyanobactéries, Thiobactéries, Chlorobactéries...)
Composé chimique organique ou non Chimio-	Composé organique -organo-	Organique -hétérotrophe	Chimioorganohétérotrophe	Animaux, Mycètes (<i>champignons</i>), végétaux non chlorophylliens (parasites comme l'orobranche), certaines bactéries.
		Minérale (dioxyde de carbone) -autotrophe	Chimioorganoautotrophe	
	Inorganique -litho-	Organique -hétérotrophe	Chimiolithohétérotrophe	Certaines bactéries (<i>Bosea</i> , <i>Albibacter</i> ...)
		Minérale (dioxyde de carbone) -autotrophe	Chimiolithoautotrophe	Certaines bactéries dites <i>chimiosynthétiques</i> , terrestres (nitrifiantes, dénitrifiantes, méthanogènes...), ou marines (écosystèmes hydrothermaux). La source d'énergie est inorganique.

tableau 1 : Les différents métabolismes et types trophiques des organismes (source : wikipedia).

3.2. Notion de « soupe prébiotique » et synthèses organiques

L'émergence de la vie nécessite l'organisation de molécules organiques. Les lipides s'organisent spontanément en bicouches lipidiques. Les molécules demandant une organisation et une structure plus complexes sont notamment les protéines et les acides nucléiques. Il faut s'interroger sur l'origine et la synthèse des éléments constitutifs de ces macromolécules du vivant (acides aminés pour les protéines et nucléotides pour l'ARN et l'ADN) ainsi que sur l'origine des premiers nutriments (ex. sucres simples).

3.2.1. Conditions environnementales

La Terre primitive présentait des enveloppes externes (atmosphère et océans) très différentes des conditions actuelles. En effet, les conditions primitives étaient plutôt réductrices (et non oxydantes). L'atmosphère était dépourvue de dioxygène qui constitue actuellement 20 % de l'air. Elle était constituée majoritairement de N_2 , H_2O , CO_2 (molécules que l'on retrouve dans l'atmosphère actuelle) ainsi que, probablement, de petites quantités de SO_2 , NH_3 , CO , CH_4 et éventuellement H_2 . Ces dernières molécules sont en effet décelées par spectroscopie dans l'espace interstellaire : il est donc tout à fait possible voire probable que l'atmosphère de la Terre primitive ait pu en contenir. L'océan de la Terre primitive devait également être plus chaud et plus acide qu'actuellement.

3.2.2. Expérience de Miller, synthèse de Strecker et « soupe prébiotique »

Dès les années 1920, deux scientifiques travaillant indépendamment (Aleksandr Oparin et John Haldane) suggèrent que les radiations UV du Soleil, actuellement arrêtées par la couche d'ozone O_3 dont la Terre primitive était dépourvue, ou des éclairs d'orages pourraient faire réagir les molécules inorganiques de l'atmosphère réductrice pour former des molécules organiques simples : acides aminés, nucléotides, sucres simples (glucose, fructose, ...).

Ces hypothèses sont confirmées expérimentalement en 1953 par Stanley Miller et Harold Urey. Un ballon contenant un mélange de gaz (H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2) est soumis pendant une semaine à des décharges électriques (faisant office d'éclairs) générées par des électrodes à tungstène. Le dispositif

est relié par un condenseur à un ballon de liquide dans lequel sont piégées les molécules synthétisées (figure 27).

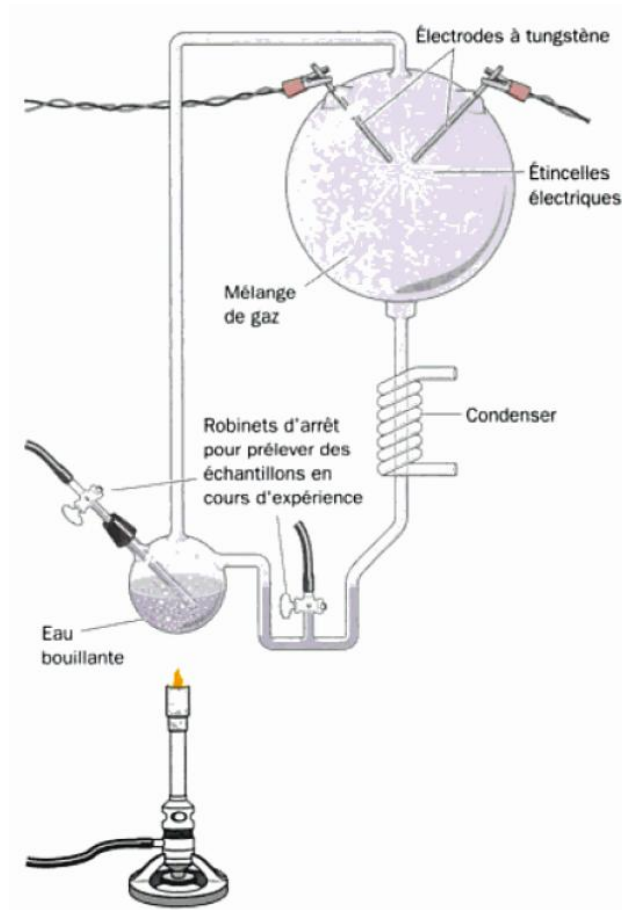


figure 27 : Expérience de Miller et synthèse de molécules organiques à partir d'une atmosphère primitive réductrice (Miller et Urey 1959b; Miller et Urey 1959a; Voet et Voet 2010).

Après une semaine, Miller et Urey détectent la présence d'une quantité significative de molécules organiques simples et solubles dans l'eau : acides aminés, acide lactique, urée, ..., ainsi que des macromolécules insolubles (tableau 2).

Composé	Rendement (%)
<u>Glycine</u> ^a	2,1
Acide glycolique	1,9
Sarcosine	0,25
<u>Alanine</u> ^a	1,7
Acide lactique	1,6
N-Méthylalanine	0,07
Acide α -amino-n-butyrique	0,34
Acide α -aminoisobutyrique	0,007
Acide α -hydroxybutyrique	0,34
β -Alanine	0,76
Acide succinique	0,27
<u>Acide aspartique</u> ^a	0,024
<u>Acide glutamique</u> ^a	0,051
Acide iminodiacétique	0,37
Acide iminoacéticpropionique	0,13
Acide formique	4,0
Acide acétique	0,51
Acide propionique	0,66
Urée	0,034
N-Méthylurea	0,051

^a Acide aminé présent dans les protéines.

Source : Miller, S.J. and Orgel, L.E., *The Origins of Life on Earth*, p. 85, Prentice-Hall (1974).

tableau 2 : Composés obtenus lors de l'expérience de chimie prébiotique de Miller-Urey. Les acides aminés utilisés dans la synthèse protéiques sont soulignés en vert (Miller et Urey 1959b).

Le cyanure d'hydrogène HCN a été utilisé expérimentalement afin de synthétiser des bases azotés, éléments constitutifs des nucléotides. Dès 1961, Oro et Kimbell réalisent la synthèse d'une base azotée purique, l'adénine, ainsi que celle de plusieurs acides aminés : glycine, alanine et acide aspartique, à partir d'une solution de HCN de 1 à 11M. Cette même solution permet de synthétiser au moins quatre autres acides aminés (Oró et Kimball 1961).

A une concentration de 0,1 M de HCN, et à pH = 9,2, Ferris et al. observent la formation d'oligomères azotés. La concentration en HCN choisie est plus raisonnable qu'une concentration de 1 à 11 M : la Terre primitive ne pouvait pas être autant concentrée en cyanure d'hydrogène (Ferris et al. 1978). Les oligomères formés sont ensuite hydrolysés à pH = 8,5 et température élevée (110°C, température permettant d'accélérer le processus d'hydrolyse). Cette hydrolyse a lieu à pH = 8,5 et température plus faible, mais plus lentement. L'hydrolyse des oligomères azotés produit de nouvelles molécules utiles au vivant : outre la base azotée adénine, de la guanine (base azotée purique) ainsi que les premières bases azotés pyrimidiques (thymine, cytosine) sont détectées. Cette synthèse permet

également la formation d'acides aminés. Il s'agit de la réaction de Strecker (figure 28). Cette réaction est inhibée aux pH acides.

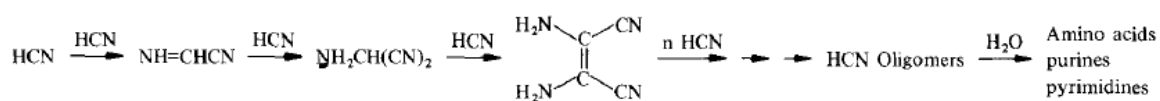


figure 28 : synthèse d'acides aminés et de bases azotés à partir de HCN. Réaction de Strecker (Ferris et al. 1978).

Enfin, des expériences plus récentes impliquant uniquement du N_2 et du CO_2 , une atmosphère moins réductrice et plus probable pour la Terre primitive que celle servant de référence à Miller et Urey, ont permis la synthèse de nombreux acides aminés (dont l'asparagine, la sérine, le glutamate, ...). En soumettant un gaz neutre composé de N_2 et du CO_2 à des décharges, comme dans l'expérience de Miller, Cleaves et ses collaborateurs obtiennent une synthèse organique de ces acides aminés (Cleaves et al. 2008). De plus, si le mélange gazeux est tamponné par du carbonate de calcium CaCO_3 à un pH neutre à légèrement basique, le rendement de la réaction augmente de façon spectaculaire (figure 29).

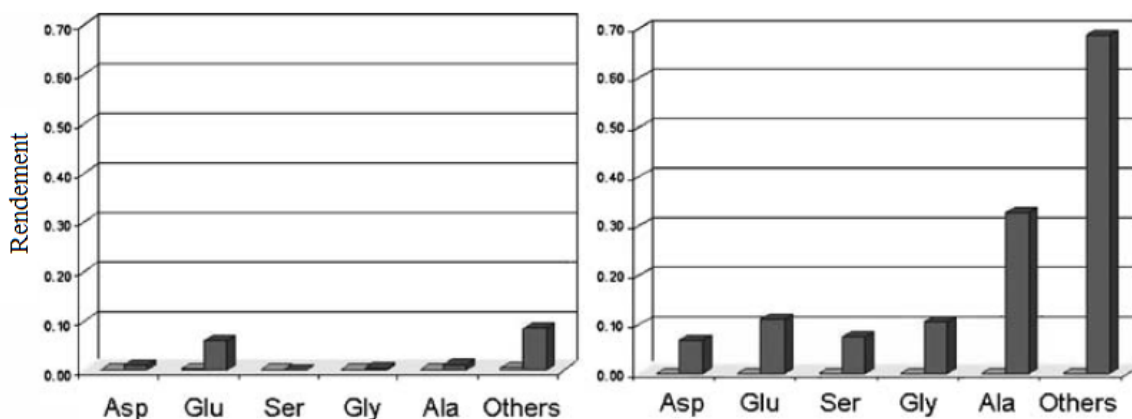


figure 29 : synthèse organique à partir d'un mélange de gaz N_2 et CO_2 soumis à des étincelles pendant 48h. A gauche : expérience témoin. A droite : expérience dont le pH est tamponné à 7,2 par l'ajout de CaCO_3 (Cleaves et al. 2008).

La synthèse abiotique de molécules organiques fondamentales pour l'organisation de la vie (sous-unités des acides nucléiques, sous-unités des protéines) a donc lieu dans certaines conditions de pH, température et composition chimique qui ont pu exister dans l'environnement de la Terre primitive. Miller donnait pour décrire les océans de cette Terre jeune l'image d'une « soupe prébiotique » dans laquelle étaient dispersées les futures molécules du vivant. Ceci est à nuancer : compte-tenu des

conditions nécessaires aux différentes synthèses que nous avons étudiées, il n'est pas réaliste d'envisager que la composition des océans ait été homogène. Quel(s) environnement(s) étai(en)t alors propice(s) à l'établissement des réactions sus-citées, et donc de bons candidats au lieu de naissance de la vie ? C'est une des interrogations à laquelle tente de répondre mon travail de thèse.

4. Les serpentinites océaniques, support potentiel de l'émergence de la vie

L'émergence de la vie est toujours associée à la présence d'eau liquide à la surface de la Terre. Dès que les océans se sont condensés et refroidis il y a environ 4,4 Ga, il est raisonnable d'envisager la formation de la soupe prébiotique puis l'apparition de la vie (Wilde et al. 2001; Russell et Hall 1997). Quel a alors pu être le lieu de transition d'un monde abiotique à un monde vivant ?

4.1. Hydrothermalisme de la croûte océanique

4.1.1. Les champs hydrothermaux actuels : des îlots de vie abyssale

En 1977, au niveau de la dorsale médio-océanique pacifique est, près des Galápagos, Corliss et son équipe font une découverte majeure : ils observent pour la première fois, à l'aide d'un submersible baptisé ALVIN des structures qui seront nommées fumeurs noirs (figure 30, gauche) et qui crachent des fluides d'origine hydrothermale (Lonsdale 1977). Les fumeurs noirs se révèlent être des cheminées constituées de sulfures (de fer, de cuivre, de nickel, de zinc, ...). Le fluide émis est chaud (300 à 400°C), acide (pH ~3) et réducteur (ex. système hydrothermal de Rainbow, propriétés physico-chimiques et composition des fluides données dans le tableau 3).

Malgré ces conditions qui semblent extrêmes pour la vie (la température élevée, le pH acide sont des agents dénaturants des molécules du vivant ; l'absence totale de lumière n'autorise pas la photosynthèse), les champs de fumeurs noirs abritent tout un écosystème. Ainsi, il s'y trouve une faune locale principalement composée de mollusques (bivalves), arthropodes (crevettes, crabes) et d'annélides (notamment le ver tubicole colonial nommé *Riftia pachyptila*, figure 30). Cependant, les animaux cités sont tous hétérotrophes et se nourrissent de matière organique. Aux profondeurs

abyssales, la lumière est totalement absente : il n'y a pas de place pour un métabolisme autotrophe photosynthétique. En réalité, des archaebactéries sulfo-réductrices chimiotrophes assurent le premier maillon de la chaîne alimentaire : elles tirent leur énergie du soufre et de l'hydrogène et sont une source de carbone organique qu'elles incorporent à partir de CO_2 . Elles sont chimiolithoautotrophes. Ces bactéries peuvent être associées en symbiose à d'autres organismes : c'est le cas de *Riftia pachyptila*.

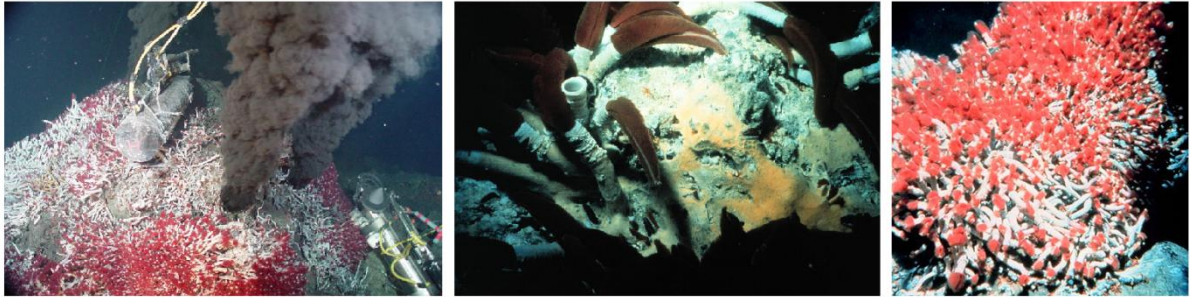
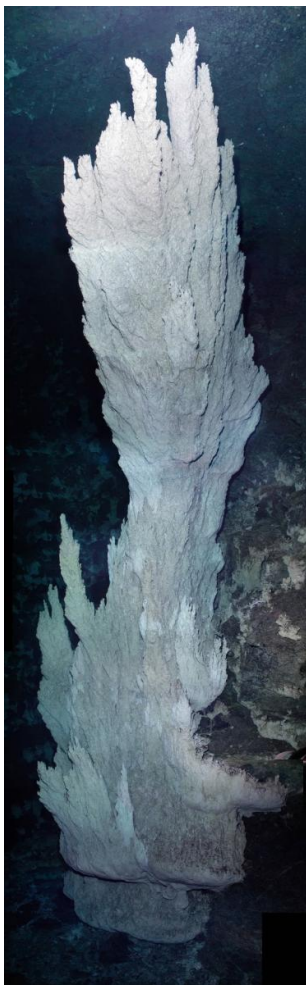


figure 30 : Fumeurs noirs (gauche) et vers tubicoles coloniaux. Les fumeurs noirs, proches des dorsales océaniques, abritent des écosystèmes développés. Photographies : wikipedia.



Plus récemment, en 2001, Kelley et ses collaborateurs ont découvert un nouveau type d'hydrothermalisme, toujours situé à proximité d'une dorsale océanique (la ride Atlantique), caractérisé par la présence de cheminées blanches atteignant parfois plusieurs dizaines de mètres (Kelley et al. 2001). Ce lieu, nommé Lost City, est un champ hydrothermal composé donc de « fumeurs blancs » (figure 31). L'étude minéralogique des cheminées a révélé qu'elles sont constituées de carbonates de calcium (CaCO_3) et de brucite (Mg(OH)_2), et non de sulfures comme les fumeurs noirs. Autre différence majeure : les caractéristiques physico-chimiques des fluides émis (données dans le tableau 3). En effet, les fluides des fumeurs blancs sont de température modérée (40 à 75°C), de pH basique (entre 9 et 10), pauvres en sulfure d'hydrogène et riches en sulfates. Ces conditions semblent plus clémentes envers la vie : température compatible avec la machinerie enzymatique de nombreux organismes thermophiles (qui se développent à des températures comprises entre 60 et 90°C), et pH basique à neutre. Lost City est d'ailleurs l'hôte d'un écosystème riche

figure 31 : cheminée carbonatée, Lost City. (photographie : Kelley).

comportant entre autre des arthropodes, des mollusques, de nombreuses bactéries.

Parameter	J da Fuca	Rainbow	Lost City	Eyjafjordur
T°C	224°	365°	40°–75°	71.4°
pH	3.2	2.8	≤9.8	10.03 (24°C)
duration yr	>1000	>1000	>30 000	11 000
H ₂ mmol	na	13	0.43	na
H ₂ S	3.5	1.0	0.064	0.01
SO ₄	0	(0)	5.9–12.9	0.2
Fe	18.74	24	na	0.00014
Mn	3.58	2.25	na	0.0000018
Mg	0	0	9–19	0.01
Ca	96.4	67	22	0.061
Na	796	553	482	3.4
K	51.6	20	na	4.2
SiO ₂	23.3	6.9	na	1.6
CO ₂	≤4.46	na	na	0.57
Cl	1087	380	548	1.26
Co	na	0.013	na	na
Ni	na	0.003	na	na
Zn	0.9	0.16	na	na
Mo	na	0.000002	na	na

tableau 3 : Composition de fluides hydrothermaux de fumeurs noirs (Juan da Fuca, Rainbow) et de fumeurs blancs (Lost City). D’après Russel et Hall (2006).

4.1.2. Rides médio-océaniques et hydrothermalisme

Dans le cadre de la tectonique des plaques actuelle, l’accrétion océanique se déroule au niveau des dorsales médio-océaniques. Selon que la dorsale est lente (ex. ride Atlantique, taux d’expansion de 1 à 3 cm par an) ou rapide (ex. ride Pacifique, taux d’expansion jusqu’à 10 cm par an) sa structure diffère. Les dorsales rapides ont une morphologie en dôme et possèdent une chambre magmatique surmontée d’une lentille de magma tholéiitique dont la température est d’environ 1200°C (Detrick et al. 1987; Kent et al. 2000). L’accrétion d’une croûte océanique « complète » (basaltes en coussin + complexe filonien + gabbro) est continue dans le temps et l’espace. Les dorsales lentes quant à elles présentent une morphologie sommitale en effondrement et une chambre magmatique intermittente : il n’y a pas continuité temporelle ni spatiale de l’accrétion crustale. Le manteau péridotitique peut être directement mis à nu.

Dans les deux cas, le flux thermique au niveau des dorsales est très supérieur à celui des plaines abyssales (cf. carte des flux de chaleur, figure 32). L'eau océanique froide (4°C), légèrement alcaline (pH ~ 8), oxydante et riche en sulfates s'engouffre dans les réseaux de failles proches des dorsales (failles listriques du rift et failles transformantes). Elle circule vers la dorsale, en profondeur, et se réchauffe au contact de la chambre magmatique (dorsales rapides) ou simplement grâce au gradient géothermique élevé. Réchauffée, moins dense, l'eau (ou la vapeur d'eau) se concentre et remonte par un point de sortie unique (par opposition au système d'entrée diffus) : le champ hydrothermal (fumeurs noirs ou fumeurs blancs).

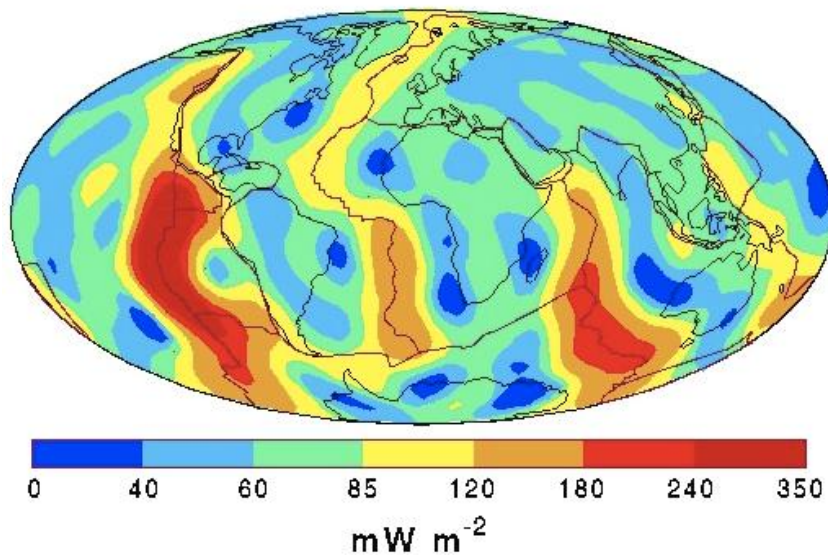


figure 32 : Carte des flux de chaleur en surface du globe, établie d'après la base de donnée de l'International Heat Flow Commission.

Selon le type de fumeur à la sortie, l'eau présente les conditions physico-chimiques présentées dans la partie précédente (tableau 3). La figure 33 schématise le cas d'un système type fumeur noir.

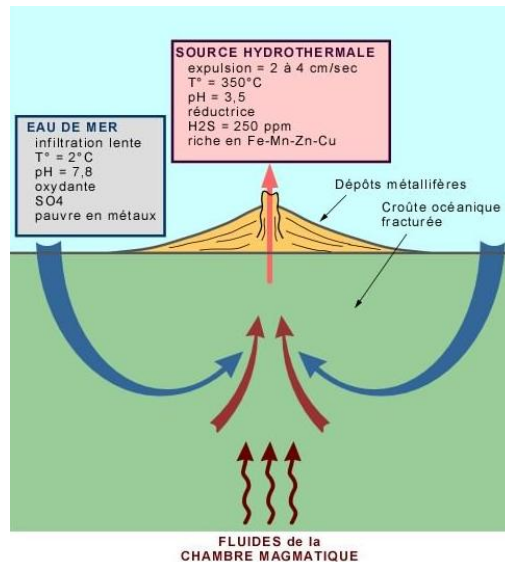
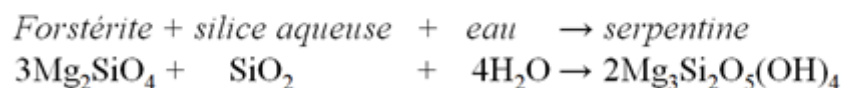
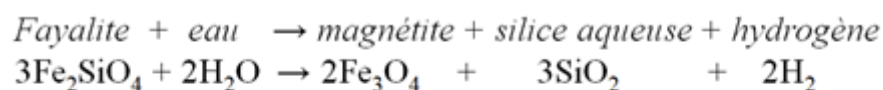


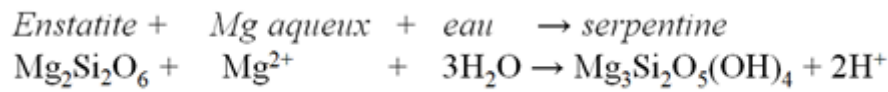
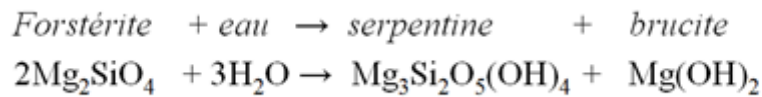
figure 33 : Modifications physico-chimiques de l'eau de mer dans un système hydrothermal type fumeur noir.

4.2. La serpentinisation de la croûte océanique

Lors de l'infiltration d'eau dans la croûte océanique, au cours du trajet des fluides hydrothermaux, l'eau réagit avec la roche encaissante. Les minéraux constitutifs de la croûte, de chimie basique à ultrabasique, principalement des silicates ferromagnésiens (olivine, clinopyroxène et orthopyroxène), subissent une altération hydrothermale impliquant des phénomènes d'oxydation et d'hydratation. Ce processus est la serpentinisation de la croûte océanique. Serpentine est le nom donné au minéral issu de l'hydratation d'une olivine ; une serpentinite est une roche majoritairement constituée de serpentine. L'altération hydrothermale d'une péridotite, roche constitutive du manteau, aboutit à la formation d'une serpentinite. Toutefois, le terme de réaction de serpentinisation est utilisé pour désigner l'altération hydrothermale de tous les constituants potentiels d'une croûte océanique : basaltes, gabbros en plus de la péridotite.

Les réactions modèles de serpentinisation sont décrites par les équations suivantes :





La fayalite est le pôle pur ferreux de l'olivine (qui est une solution solide entre une composition riche en fer et une composition riche en magnésium), son pôle magnésien est la forstérite. L'enstatite est le pôle pur magnésien des orthopyroxènes.

La réaction de serpentinisation est source d'hydrogène, de brucite et de magnétite (Sleep et al. 2004; Russel et Hall 2006; Allen et Seyfried 2004; Von Damm 1990). La production d'hydrogène est un phénomène primordial dans l'étude de l'émergence de la vie. En effet, les expériences de synthèse organique abiotiques de Miller et Urey (Miller et Urey 1959b) mettent en jeu un mélange de gaz comportant de l'hydrogène. De plus, l'hydrogène est à la base de certains métabolismes (ex. bactéries chimiolithotrophes anaérobies) potentiellement primitifs : H₂ est un « fuel » pour la vie. Enfin, la réaction entre du CO₂ dégazé par exemple par le volcanisme de ride, au niveau de la dorsale, et de l'hydrogène H₂ permet la formation de méthane CH₄ (Sleep et al. 2004), un composé organique, selon la réaction suivante :



Cette réaction est d'ailleurs catalysée par la magnétite, sous-produit de la réaction de serpentinisation. Elle a été mise en évidence in situ dans des zones de serpentinisation (Holm et Charlou 2001). Le méthane est également à la base de certains métabolismes pouvant être apparus primitivement (Frausto da Silva et Williams 2001).

Le processus de serpentinisation de la croûte océanique archéenne a sans doute joué un rôle clé dans la mise en place de conditions environnementales adéquates pour la vie. L'étude de cette réaction, par l'analyse de serpentinites précambriennes, notamment des plus vieilles d'entre elles (serpentinites d'Isua, Groenland), est importante pour contraindre les paramètres environnementaux de l'émergence du vivant. Nous avons abordé cette thématique à l'aide d'outils de la géochimie et les résultats font l'objet du quatrième chapitre de cette thèse.

Bibliographie

- Albani, Abderrazak El, Stefan Bengtson, Donald E. Canfield, Andrey Bekker, Roberto Macchiarelli, Arnaud Mazurier, Emma U. Hammarlund, et al. 2010. Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1[thinsp]Gyr ago. *Nature* 466, n°. 7302 (Juillet 1): 100-104. doi:10.1038/nature09166.
- Albarède, F., et J. Blichert-Toft. 2009. The terrestrial cradle of life. Dans *Origins of Life: Self-Organization and/or Biological Evolution?*, 1-12. EDP Sciences. by M. Gérin and M.-C. Maurel.
- Albarede, Francis. 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, n°. 7268 (Octobre 29): 1227-1233. doi:10.1038/nature08477.
- Albarède, Francis, et Janne Blichert-Toft. 2007. The split fate of the early Earth, Mars, Venus, and Moon. *Comptes Rendus Geoscience* 339, n°. 14 (Novembre): 917-927. doi:10.1016/j.crte.2007.09.006.
- Allen, Douglas E., et W.E. Seyfried Jr. 2004. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, n°. 6 (Mars 15): 1347-1354. doi: 10.1016/j.gca.2003.09.003.
- Altman, S, M Baer, M Bartkiewicz, H Gold, C Guerriertakada, L Kirsebom, N Lumelsky, et K Peck. 1989. Catalysis by the RNA subunit of RNase P — a minireview☆. *Gene* 82, n°. 1 (10): 63-64. doi:10.1016/0378-1119(89)90030-9.
- Anbar, A.D. 2004. Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth and Planetary Science Letters* 217, n°. 3 (Janvier 15): 223-236. doi:doi: 10.1016/S0012-821X(03)00572-7.

Arndt, N. 1982. *Komatiites*. London ;;Boston: Allen & Unwin.

Artemieva, Irina M. 2006. Global 1° x 1° thermal model TC1 for the continental lithosphere: Implications for lithosphere secular evolution. *Tectonophysics* 416, n°. 1 (Avril 5): 245-277. doi: 10.1016/j.tecto.2005.11.022.

Bada, J L. 1995. Origins of homochirality. *Nature* 374, n°. 6523 (Avril 13): 594-595. doi:10.1038/374594a0.

Balavoine, Guillaume, et André Adoutte. 1998. One or Three Cambrian Radiations? *Science* 280, n°. 5362 (Avril 17): 397 -398. doi:10.1126/science.280.5362.397.

Barbey, P., et H. Martin. 1987. The role of komatiites in plate tectonics. evidence from the archaean and early proterozoic crust in the eastern baltic shield. *Precambrian Research* 35, n°. 0 (Avril): 1-14. doi: 10.1016/0301-9268(87)90043-X.

Blichert-Toft, Janne, et Francis Albarède. 2008. Hafnium isotopes in Jack Hills zircons and the formation of the Hadean crust. *Earth and Planetary Science Letters* 265, n°. 3 (Janvier 30): 686-702. doi: 10.1016/j.epsl.2007.10.054.

Boak, Jeremy L., et Robert F. Dymek. 1982. Metamorphism of the ca. 3800 Ma supracrustal rocks at Isua, West Greenland: implications for early Archaean crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 59, n°. 1 (Juin): 155-176. doi: 10.1016/0012-821X(82)90123-6.

Bowring, S. A., I. S. Williams, et W. Compston. 1989. 3.96 Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada. *Geology* 17, n°. 11 (Novembre 1): 971-975. doi:10.1130/0091-7613(1989)017<0971:GGFTSP>2.3.CO;2.

Bowring, Samuel A., et Ian S. Williams. 1999. Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134, n°. 1 (1): 3-16. doi:10.1007/s004100050465.

- Boyet, Maud, Janne Blichert-Toft, Minik Rosing, Michael Storey, Philippe Télouk, et Francis Albarède. 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 214, n°. 3 (Septembre 30): 427-442. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00423-0.
- Brasier, Martin D., Owen R. Green, Andrew P. Jephcoat, Annette K. Kleppe, Martin J. Van Kranendonk, John F. Lindsay, Andrew Steele, et Nathalie V. Grassineau. 2002. Questioning the evidence for Earth's oldest fossils. *Nature* 416, n°. 6876 (Mars 7): 76.
- Cates, N.L., et S.J. Mojzsis. 2007. Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec. *Earth and Planetary Science Letters* 255, n°. 1 (Mars 15): 9-21. doi: 10.1016/j.epsl.2006.11.034.
- . 2009. Metamorphic zircon, trace elements and Neoproterozoic metamorphism in the ca. 3.75 Ga Nuvvuagittuq supracrustal belt, Québec (Canada). *Chemical Geology* 261, n°. 1 (4): 99-114. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.023.
- Cech, Thomas R. 1988. Conserved sequences and structures of group I introns: building an active site for RNA catalysis -- a review. *Gene* 73, n°. 2 (Décembre 20): 259-271. doi: 10.1016/0378-1119(88)90492-1.
- Cleaves, H., John Chalmers, Antonio Lazcano, Stanley Miller, et Jeffrey Bada. 2008. A Reassessment of Prebiotic Organic Synthesis in Neutral Planetary Atmospheres. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* 38, n°. 2 (Avril 1): 105-115.
- Detrick, R. S., P. Buhl, E. Vera, J. Mutter, J. Orcutt, J. Madsen, et T. Brocher. 1987. Multi-channel seismic imaging of a crustal magma chamber along the East Pacific Rise. *Nature* 326, n°. 6108 (Mars 5): 35-41. doi:10.1038/326035a0.
- Dimroth, E. 1982. The oldest rocks on Earth: stratigraphy and sedimentology of the 3.8 billion years old previous term/suanext term supracrustal sequence. Dans *Sedimentary Geology of the Highly Metamorphosed Precambrian Complexes*, 16-27. A.V. Sidorenko.

- Dutkiewicz, Adriana, Herbert Volk, Simon C. George, John Ridley, et Roger Buick. 2006. Biomarkers from Huronian oil-bearing fluid inclusions: An uncontaminated record of life before the Great Oxidation Event. *Geology* 34, n°. 6: 437. doi:10.1130/G22360.1.
- Eigenbrode, Jennifer L. 2007. Fossil Lipids for Life-Detection: A Case Study from the Early Earth Record. *Space Science Reviews* 135, n°. 1 (9): 161-185. doi:10.1007/s11214-007-9252-9.
- Ferris, J. P., P. C. Joshi, E. H. Edelson, et J. G. Lawless. 1978. HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *Journal of Molecular Evolution* 11, n°. 4 (Décembre 1): 293-311.
- Fischer, W. W., et A. Pearson. 2007. Hypotheses for the origin and early evolution of triterpenoid cyclases. *Geobiology*. doi:10.1111/j.1472-4669.2007.00096.x.
- Frausto da Silva, J.J.R., et R.J.W. Williams. 2001. *The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*. Oxford University Press.
- Friend, C. R. L., et A. P. Nutman. 2011. Dunites from Isua, Greenland: A ca. 3720 Ma window into subcrustal metasomatism of depleted mantle. *Geology* 39, n°. 7 (5): 663-666. doi:10.1130/G31904.1.
- Furnes, Harald, Minik Rosing, Yildirim Dilek, et Maarten de Wit. 2009. Isua supracrustal belt (Greenland)--A vestige of a 3.8 Ga suprasubduction zone ophiolite, and the implications for Archean geology. *Lithos* 113, n°. 1 (Novembre): 115-132. DOI: 10.1016/j.lithos.2009.03.043.
- Gilbert, Walter. 1986. Origin of life: The RNA world. *Nature* 319, n°. 6055 (2): 618-618. doi:10.1038/319618a0.
- Goodsell, D.S., et S. Dutta. 2004. Carbonic Anhydrase. *RCSB Protein Data Bank* (1). doi:10.2210/rcsb_pdb/mom_2004_1.

- Grotzinger, J P, et A H Knoll. 1999. Stromatolites in Precambrian carbonates: evolutionary mileposts or environmental dipsticks? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 27: 313-358. doi:10.1146/annurev.earth.27.1.313.
- Hoffman, Paul. 1976. Chapter 6.1 Stromatolite Morphogenesis in Shark Bay, Western Australia. Dans *Stromatolites*, Volume 20:261-271. Elsevier.
- Hofreiter, Michael, David Serre, Hendrik N. Poinar, Melanie Kuch, et Svante Paabo. 2001. Ancient DNA. *Nat Rev Genet* 2, n°. 5 (Mai): 353-359. doi:10.1038/35072071.
- Holm, Nils G., et Jean Luc Charlou. 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 191, n°. 1 (Août 30): 1-8. DOI: 10.1016/S0012-821X(01)00397-1.
- Kelley, Deborah S., Jeffrey A. Karson, Donna K. Blackman, Gretchen L. Fruh-Green, David A. Butterfield, Marvin D. Lilley, Eric J. Olson, et al. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30[deg] N. *Nature* 412, n°. 6843 (Juillet 12): 145-149. doi:10.1038/35084000.
- Kent, G. M., S. C. Singh, A. J. Harding, M. C. Sinha, J. A. Orcutt, P. J. Barton, R. S. White, et al. 2000. Evidence from three-dimensional seismic reflectivity images for enhanced melt supply beneath mid-ocean -ridge discontinuities. *Nature* 406, n°. 6796 (print): 614-618. doi:10.1038/35020543.
- Lindskog, S. 1997. Structure and mechanism of carbonic anhydrase. *Pharmacology & Therapeutics* 74, n°. 1: 1-20.
- Lonsdale, P. 1977. Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers☆. *Deep Sea Research* 24, n°. 9 (9): 857-863. doi:10.1016/0146-6291(77)90478-7.

- Maréchal, Chloé Nadia, Philippe Télouk, et Francis Albarède. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156, n° 1 (Avril): 251-273. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00191-0.
- Martin, Hervé. 1999. Adakitic magmas: modern analogues of Archaean granitoids. *Lithos* 46, n° 3 (3): 411-429. doi:10.1016/S0024-4937(98)00076-0.
- Martin, Hervé, et Jean-François Moyen. 2002. Secular changes in tonalite-trondhjemite-granodiorite composition as markers of the progressive cooling of Earth. *Geology* 30, n° 4 (Avril): 319 -322. doi:10.1130/0091-7613(2002)030<0319:SCITTG>2.0.CO;2.
- Mel'Nik, Y.P. 1982. *Precambrian Banded Iron Formations - Physicochemical conditions of formation*. Vol. 5. Developments in Precambrian Geology. B.F. Windley.
- Miller, S. L., et H. C. Urey. 1959a. Organic Compound Synthes on the Primitive Eart: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. *Science* 130, n° 3370 (7): 245-251. doi:10.1126/science.130.3370.245.
- . 1959b. Origin of Life. *Science* 130, n° 3389 (12): 1622-1624. doi:10.1126/science.130.3389.1622-a.
- Mojzsis, Stephen J., T. Mark Harrison, et Robert T. Pidgeon. 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300[thinsp]Myr ago. *Nature* 409, n° 6817 (Janvier 11): 178-181. doi:10.1038/35051557.
- Moorbath, S., P. N. Taylor, et N. W. Jones. 1986. Dating the oldest terrestrial rocks -- fact and fiction. *Chemical Geology* 57, n° 1 (Décembre 15): 63-86. doi: 10.1016/0009-2541(86)90094-X.
- Moynier, Frederic, Sylvain Pichat, Marie-Laure Pons, David Fike, Vincent Balter, et Francis Albarède. 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* 267, n° 3 (9): 125-130. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.09.017.

- Nutman, Allen P., Jan H. Allaart, David Bridgwater, Erich Dimroth, et Minik Rosing. 1984. Stratigraphic and geochemical evidence for the depositional environment of the early archaean isua supracrustal belt, southern west greenland. *Precambrian Research* 25, n° 4 (Septembre): 365-396. doi: 10.1016/0301-9268(84)90010-X.
- Nutman, Allen P., Vickie C. Bennett, Clark R. L. Friend, et Minik T. Rosing. 1997. ~ 3710 and [equal-or-greater, slanted] 3790 Ma volcanic sequences in the Isua (Greenland) supracrustal belt; structural and Nd isotope implications. *Chemical Geology* 141, n° 3 (Septembre 25): 271-287doi: 10.1016/S0009-2541(97)00084-3.
- Nutman, Allen P., et Clark R.L. Friend. 2009. New 1:20,000 scale geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: A glimpse of Eoarchaean crust formation and orogeny. *Precambrian Research* 172, n° 3 (Août): 189-211. DOI: 10.1016/j.precamres.2009.03.017.
- O'Neil, Jonathan, Richard W Carlson, Don Francis, et Ross K Stevenson. 2008. Neodymium-142 evidence for Hadean mafic crust. *Science (New York, N.Y.)* 321, n° 5897 (Septembre 26): 1828-1831. doi:10.1126/science.1161925.
- O'Neil, Jonathan, Charles Maurice, Ross K. Stevenson, Jeff Larocque, Christophe Cloquet, Jean David, et Don Francis. 2007. Chapter 3.4 The Geology of the 3.8 Ga Nuvvuagittuq (Porpoise Cove) Greenstone Belt, Northeastern Superior Province, Canada. Dans *Earth's Oldest Rocks*, Volume 15:219-250. Elsevier.
- Oró, J., et A.P. Kimball. 1961. Synthesis of purines under possible primitive earth conditions. I. Adenine from hydrogen cyanide. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 94, n° 2 (Août): 217-227 doi: 10.1016/0003-9861(61)90033-9.
- Polat, A., A. W. Hofmann, et M. T. Rosing. 2002. Boninite-like volcanic rocks in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chemical Geology* 184, n° 3 (Avril 1): 231-254. DOI: 10.1016/S0009-2541(01)00363-1.

- Rosing, Minik T. 1999. ^{13}C -Depleted Carbon Microparticles in $>3700\text{-Ma}$ Sea-Floor Sedimentary Rocks from West Greenland. *Science* 283, n°. 5402 (Janvier 29): 674 - 676. doi:10.1126/science.283.5402.674.
- Rosing, Minik T., Nicholas M. Rose, David Bridgwater, et Heidi S. Thomsen. 1996. Earliest part of Earth's stratigraphic record: A reappraisal of the >3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence. *Geology* 24, n°. 1: 43-46. doi:10.1130/0091-7613.
- Russel, Micheal J., et Allan J. Hall. 2006. The onset and early evolution of life. Dans *Geological Society of America*. Stephen E. Kesler and Hiroshi Ohmoto. Vol. 198. Memoir. Stephen E. Kesler and Hiroshi Ohmoto.
- Russell, M J, et A J Hall. 1997. The emergence of life from iron monosulphide bubbles at a submarine hydrothermal redox and pH front. *Journal of the Geological Society* 154, n°. 3 (Mai): 377-402.
- Schidlowski, Manfred. 2001. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 Ga of Earth history: evolution of a concept. *Precambrian Research* 106, n°. 1 (Février 1): 117-134. doi: 10.1016/S0301-9268(00)00128-5.
- Schopf, J. W. 1993. Microfossils of the Early Archean Apex Chert: New Evidence of the Antiquity of Life. *Science* 260, n°. 5108 (4): 640-646. doi:10.1126/science.260.5108.640.
- Sleep, N. H., A. Meibom, Th. Fridriksson, R. G. Coleman, et D. K. Bird. 2004. H_2 -rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101, n°. 35: 12818 - 12823. doi:10.1073/pnas.0405289101.
- Taylor, SR, et SM McLennan. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications.
- Trumbore, S.E., et E.R.M. Druffel. 1995. Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of non-living organic matter. Dans *John Wiley and Sons*, 7-22.

Voet, D., et J.G. Voet. 2010. *Biochimie*. 2 éd. De Boeck.

Von Damm, K L. 1990. Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 18, n°. 1 (5): 173-204. doi:10.1146/annurev.ea.18.050190.001133.

Weiss, D. J., T. F. D. Mason, F. J. Zhao, G. J. D. Kirk, B. J. Coles, et M. S. A. Horstwood. 2004. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* 165, n°. 3 (12): 703-710. doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x.

Wendt, J.I, et K.D Collerson. 1999. Early Archæan U/Pb fractionation and timing of late Archæan high-grade metamorphism in the Saglek–Hebron segment of the North Atlantic Craton. *Precambrian Research* 93, n°. 4 (Février): 281-297. doi: 10.1016/S0301-9268(98)00093-X.

Wilde, Simon A., John W. Valley, William H. Peck, et Colin M. Graham. 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4[thinsp]Gyr ago. *Nature* 409, n°. 6817 (Janvier 11): 175-178. doi:10.1038/35051550.

Willerslev, E., E. Cappellini, W. Boomsma, R. Nielsen, M. B. Hebsgaard, T. B. Brand, M. Hofreiter, et al. 2007. Ancient Biomolecules from Deep Ice Cores Reveal a Forested Southern Greenland. *Science* 317, n°. 5834 (7): 111-114. doi:10.1126/science.1141758.

Willerslev, E., et A. Cooper. 2005. Review Paper. Ancient DNA. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 272, n°. 1558 (1): 3-16. doi:10.1098/rspb.2004.2813.

van Zuilen, Mark A., Aivo Lepland, et Gustaf Arrhenius. 2002. Reassessing the evidence for the earliest traces of life. *Nature* 418, n°. 6898 (print): 627-630. doi:10.1038/nature00934.

CHAPITRE 2 : PROTOCOLES DE PURIFICATION CHIMIQUE ET METHODES D'ANALYSE SPECTROMETRIQUE



figure 34 : Spectromètre de masse à multicollecion Nu 1700 de l'ENS de Lyon. Photographie : P. Télouk.

PARTIE 1 - PROTOCOLES CHIMIQUES : SEPARATION ET PURIFICATION DES METAUX DE TRANSITION

Le but de cette thèse est de mesurer les rapports isotopiques de métaux de transition dans des échantillons rocheux, principalement silicatés, afin d'obtenir des informations sur l'environnement de la Terre primitive. Avant de réaliser les mesures isotopiques au spectromètre de masse multi-collection à source plasma (MC-ICPMS), il faut :

- séparer et purifier chimiquement l'élément considéré (Cu, Zn ou Fe) de la matrice rocheuse pour limiter les interférences lors de la mesure spectrométrique ;
- conditionner l'échantillon considéré sous forme liquide pour permettre la mesure sur le MC-ICPMS.

L'obtention d'un rapport isotopique pour un élément donné nécessite donc une étape de préparation chimique (réalisée en salle blanche) suivie d'une étape de mesure spectrométrique. La purification des éléments étudiés (fer, cuivre et zinc) est réalisée sous atmosphère filtrée en salle blanche, en légère surpression. Ces propriétés limitent la contamination des échantillons par le milieu extérieur. De plus, les protocoles de séparation des éléments ainsi que les étapes nécessitant une évaporation sont réalisés respectivement sous hotte à flux laminaire et sous hotte à reflux, afin d'éviter également la contamination croisée entre échantillons.

1. Principe de la chromatographie sur résine échangeuse d'ions en phase liquide

La chromatographie a pour objectif de séparer des molécules ou des ions en fonction de leur nature (charge, rayon ionique, ...). Il existe plusieurs types de chromatographies (exemple : sur couche mince, en phase gazeuse, en phase liquide), dont la chromatographie sur colonne à résine échangeuse d'ions (*cf.* figure 35). Ce processus de séparation chimique fait intervenir une phase mobile liquide contenant l'échantillon et une phase stationnaire (la résine échangeuse d'ions). La résine est constituée de petites billes de diamètre fixe (et dépendant du type de résine) de polymères organiques de styrènes et divinylbenzènes liés en surface à des groupements fonctionnels chargés, par exemple $-\text{NH}_3^+$ pour des résines dites anioniques ou encore $-\text{SO}_3^-$ pour des résines

cationiques. La neutralité de la résine est assurée par un contre-ion portant une charge opposée à celle des billes, généralement Cl^- pour une résine anionique et H^+ pour une résine cationique. Ce contre-ion peut être échangé de façon réversible avec un ion de même charge contenu dans la phase liquide mobile.

Par exemple, nous utilisons la résine Biorad AG1 X8 100-200 Mesh pour la séparation chimique du cuivre. C'est une résine anionique fortement basique possédant des groupements fonctionnels $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3, \text{Cl}^-$ fixés sur des billes de diamètre déterminé par le nombre de « mesh » (ici : 100-200 Mesh, correspond à une taille de bille de 75 à 150 μm), conditionnée en HNO_3 dilué (HNO_3 à 0,05 N) et pouvant échanger son contre-ion Cl^- avec un ion de même charge contenu dans l'échantillon liquide mobile (exemple : CuCl_3^-).

Lors de la séparation chimique d'un élément par chromatographie sur résine échangeuse d'ions, l'échantillon est chargé sur la colonne sous forme liquide (l'échantillon est conditionné dans un acide particulier dépendant du type de protocole chimique, par exemple dans une solution d'acide bromhydrique HBr pour la chimie du zinc, voir tableau 4). Par gravité, l'échantillon s'écoule dans la colonne et des échanges entre les ions qu'il contient et les contre-ions de la résine se produisent. De part leurs différentes affinités pour la résine, les ions de l'échantillon sont séparés les uns des autres au cours de leur progression sur la colonne. L'affinité d'un ion pour la résine dépend de la nature de l'ion, du milieu, de la nature de la résine. La nature de la phase aqueuse de chargement de l'échantillon (type d'acide, concentration, degré d'oxydation) et d'élution de l'échantillon est la clé de la chimie de séparation. Pour un composé i , l'affinité de i pour la résine est définie par son coefficient de partage résine-solution D_i :

$$D_i = \frac{\text{Concentration de } i \text{ sur la résine}}{\text{Concentration de } i \text{ en solution}}$$

Plus le coefficient de partage d'un élément est élevé, plus il est retenu sur la résine et plus le volume d'éluant nécessaire pour l'en décrocher est grand.

Afin de séparer le composé i de la matrice de l'échantillon, il faut trouver la bonne combinaison volume de charge/nature de la phase aqueuse de charge versus volume d'élution/nature de l'éluant.

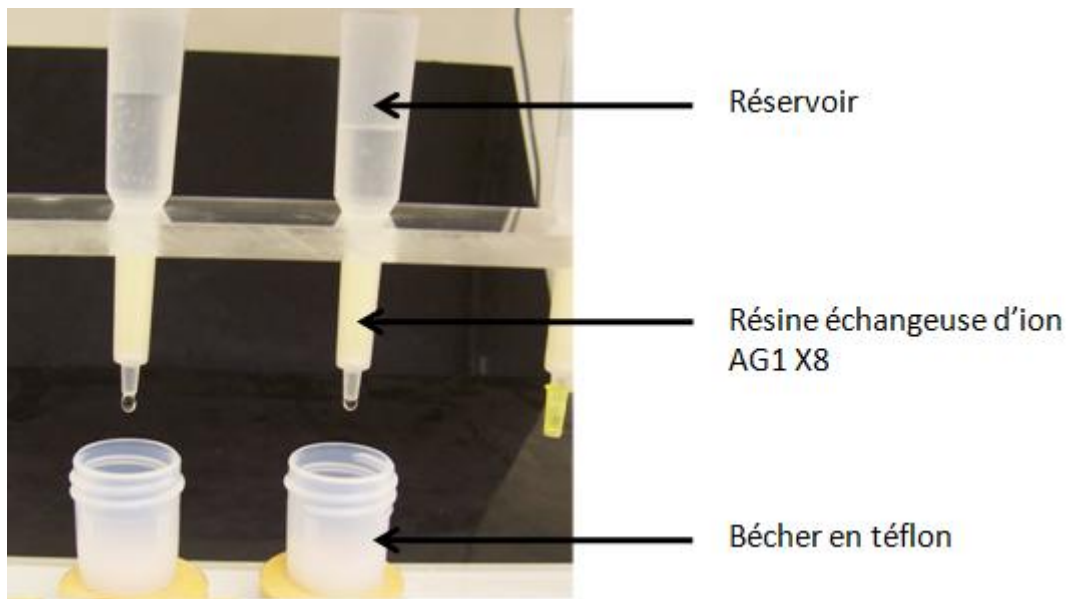


figure 35 : Colonnes chromatographiques à résine échangeuse d'ions.

2. Systèmes isotopiques étudiés

Ce travail s'appuie sur l'analyse isotopique des métaux de transition suivants : le fer, le zinc et le cuivre.

Le fer, élément de numéro atomique 26, possède quatre isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{56}Fe (91,72 %), ^{54}Fe (5,84 %), ^{57}Fe (2,20 %) et ^{58}Fe (0,28 %).

Le zinc, élément de numéro atomique 30, possède cinq isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{64}Zn (48,27 %), ^{66}Zn (27,90 %), ^{68}Zn (18,80 %) et ^{67}Zn (4,10 %) et ^{70}Zn (0,63 %).

Le cuivre, élément de numéro atomique 29, possède deux isotopes stables dont les masses et les abondances naturelles sont : ^{63}Cu (69,17 %) et ^{65}Cu (30,83 %).

3. Préparation et dissolution des échantillons

3.1. Préparation préliminaire

Les échantillons rocheux sont broyés en grains à l'aide d'un mortier à percussion puis réduits à l'état de poudre avec un mortier en agate. L'agate, constituée uniquement de silice (SiO_2), ne pollue pas les échantillons en métaux de transition, contrairement à l'usage d'un broyeur mécanique métallique. La quantité de poudre d'échantillon qui va être dissoute est alors pesée à l'aide d'une micro balance. Selon la nature de l'échantillon, la concentration des éléments étudiés (Cu, Zn, Fe) varie, nécessitant une plus ou moins grande quantité de poudre initiale. Les échantillon les moins concentrés (comme les BIFs vis-à-vis du cuivre et du zinc) nécessitent 500 mg de leur poudre afin d'avoir assez de matière pour réaliser des mesures isotopiques au MC-ICPMS. Pour les échantillons plus concentrés en zinc et cuivre, nous attaquons entre 150 et 300 mg de poudre. Enfin, 50 mg des échantillons riches en Cu et Zn (notamment les sédiments métallifères hydrothermaux) sont prélevés pour les protocoles chimiques.

3.2. Dissolution des échantillons

Les échantillons sont attaqués en solution acide. Leur nature majoritairement silicatée implique l'utilisation d'acide fluorhydrique HF pour rompre les ponts Si-O.

La poudre à attaquer est introduite dans un bécher en téflon Savillex® de 15 mL dans lequel sont ajoutés 3 mL de HNO_3 concentré à 14 N (permettant l'attaque de la matière organique) et 7 mL de HF concentré à 27 N (dissout la maille silicatée). Les béchers, fermés hermétiquement, sont alors chauffés sur plaque à 130°C pendant 72 h. La solution acide d'attaque est ensuite évaporée sur plaque chauffante à 130°C , sous hotte à reflux.

Le résidu est repris dans 5 mL de HCl concentré et quelques gouttes de HClO_4 , le bécher est mis à chauffer une journée puis la solution est évaporée à 180°C sur plaque et sous hotte à reflux : cette étape permet de supprimer les fluorures formés lors de l'attaque initiale ainsi que d'éliminer les éventuelles traces de matière organique résiduelle.

Enfin, avant la séparation sur colonne, l'échantillon est dissout dans 1 mL d'acide nitrique à 0,5 N et une aliquote de 50 μL de la solution est prélevée pour mesurer la concentration initiale de l'élément à analyser. Cette mesure se déroule sur Q-ICPMS pour Cu et Zn et sur ICP-AES pour Fe (voir partie

« analyses spectrométriques »). L'échantillon est alors évaporé à sec, afin de pouvoir être mis en solution dans l'acide de chargement sur colonne du protocole considéré. La mesure de la concentration initiale de l'échantillon présente un double intérêt : elle permet de connaître la quantité d'échantillon à déposer sur la colonne pour réaliser des mesures de composition isotopique et ainsi limiter la charge de la résine. Il est en effet primordial d'éviter la saturation des sites échangeurs d'ions de la résine sous peine de perdre une quantité de l'élément souhaité lors de la charge de l'échantillon. D'autre part, ces mesures permettent également de vérifier que les étapes chimiques d'extraction et de purification de l'élément donné sont quantitatives et ne génèrent pas de fractionnement de masse des isotopes considérés (Maréchal et al. 1999). Cela est notamment crucial lors du développement de nouveaux protocoles chimiques, mais s'avère intéressant aussi pour vérifier un protocole de routine lorsqu'il est appliqué à des échantillons particuliers (ex. très riches en fer et pauvre en cuivre, comme les BIFs).

4. Mesure des rendements et blancs des protocoles de séparation chimique

4.1. Mesure du rendement de la séparation chimique

Soit η le rendement de la chimie de séparation. On définit η par le rapport entre la masse M de l'élément X présente dans la fraction après purification et la masse du même élément dans la fraction attaquée.

$$\eta = \frac{M_{X_{\text{après-chimie}}}}{M_{X_{\text{attaquée}}}}$$

$M_{X_{\text{attaquée}}}$ est déduite des mesures de concentration effectuées sur ICP-MS quadripôle juste après l'attaque acide, tandis que $M_{X_{\text{après-chimie}}}$ est mesurée sur ICP-MS quadripôle à la fin du processus de purification chimique.

Les valeurs de composition isotopiques données dans cette thèse le sont pour des rendements η tels que $\eta > 0,97$.

4.2. Blanc d'analyse

Afin de s'assurer que les étapes d'extraction et de purification n'introduisent pas une pollution significative en l'élément X donné, un blanc d'analyse a été réalisé pour chaque type de colonne. Cela consiste à remplacer l'échantillon lors de son chargement sur la colonne chromatographique par l'acide pur dans lequel les échantillons sont dissous. Les étapes de chimie précédentes et suivantes demeurent inchangées. Lorsque l'on mesure ce blanc sur ICP-MS quadrupôle, la valeur trouvée, qui correspond donc à la quantité de l'élément X ne provenant pas de l'échantillon, mais des réactifs, du matériel ou des manipulations, doit être infiniment petite en regard de celles des échantillons de roches.

Dans le cas du cuivre et du zinc, le blanc de chimie représente moins de 12 ng, ce qui est négligeable devant la quantité de Cu et Zn présente dans la poudre d'échantillon attaquée (> 15 µg).

Le blanc en fer est lui inférieur à 20 ng, pour des poudres d'échantillon analysées contenant toutes plus de 1 mg de fer : le fer « extérieur » est donc négligeable.

Le contrôle des blancs se fait à plusieurs étapes du processus permettant de passer de l'état de roche à celui d'échantillon prêt pour une mesure de composition isotopique : broyage dans un mortier en agate, utilisation d'acides distillés en salle blanche, séparation chimique sous hotte à flux laminaire et enfin le matériel (béchers, colonnes, résines, ...) est méticuleusement lavé (à l'eau distillée et dans des bains d'acides HNO₃ technique et/ou HCl distillé à 30 %).

5. Extraction et purification chimique du zinc

L'échantillon attaqué puis évaporé à sec est ensuite repris dans 1 mL d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique HBr à 1,5 N (Moynier et al. 2006). Le zinc est alors sous forme ZnBr₄²⁻.

La solution est chargée sur une micro-colonne en téflon contenant 500 µL de résine anionique AG1 X8 100-200 Mesh préalablement nettoyée par un lavage alternant eau distillée et acide nitrique à 0,5 N puis conditionnée en HBr 1,5 N.

Le zinc sous forme ZnBr₄²⁻ a une très grande affinité pour la résine AG1 X8 ($D_{(ZnBr_4)_2} \gg 1$) est reste fortement attaché à la résine (Moynier et al. 2006), tandis que les autres éléments, notamment les éléments pouvant interférer en masse lors de la mesure isotopique (Cu, Ni, voir partie « analyses spectrométriques ») ne sont pas retenus (figure 36). Le fer, également étudié dans ce travail, est élué immédiatement et se retrouve dans la charge. La matrice est éluée par 3 mL de HBr 1,5 N.

L'éluion du zinc se fait à l'aide d'acide nitrique dilué (HNO_3 0,5 N) : le zinc n'a plus aucune affinité pour la résine dans cette phase aqueuse et va être décroché de la résine (figure 36) et être séparé de la matrice. Cette fraction contenant le zinc est évaporée à sec puis le protocole est répété afin de purifier l'élément de toute trace de cuivre ou nickel résiduel. Cette purification effectuée, l'échantillon est à nouveau évaporé à sec, puis repris dans 1 mL de HNO_3 0,5 N. Une aliquote de 50 μL est prélevée afin de mesurer la concentration en Zn et de vérifier que le rendement η de la chimie est total (dans cette thèse, les mesures présentées le sont pour $\eta > 98 \%$). L'échantillon est stocké à sec jusqu'aux mesures sur MC-ICPMS.

Le protocole de séparation et de purification est résumé dans le

tableau 4.

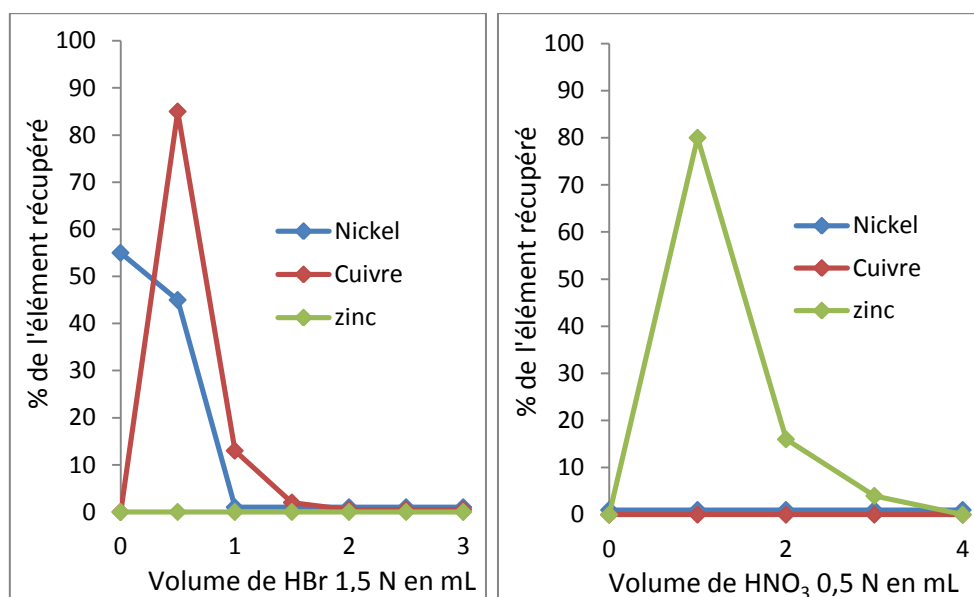


figure 36 : courbes d'éluion de Cu, Zn et Ni dans le cas du protocole de séparation du zinc en HBr, puis éluion du Zn en HNO_3 .

	Eluant :	Volume (mL) :	
Nettoyage de la résine :	HNO ₃ 0,5 N	2	
	eau distillée	1.5	
	HNO ₃ 0,5 N	2	
	eau distillée	1.5	
	HNO ₃ 0,5 N	2	
	eau distillée	1.5	
	Eluant :	Volume (mL) :	
Séparation / Purification :	HBr 1,5 N	3	Conditionnement de la colonne
	HBr 1,5 N	1	Charge de l'échantillon
	HBr 1,5 N	3	Elution de la matrice
	HNO ₃ 0,5 N	4	Elution du zinc

tableau 4 : chimie de séparation et de purification du zinc sur colonne en téflon contenant 500 µL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 100-200 Mesh (le protocole est répété une fois pour la purification).

6. Extraction et purification chimique du fer

La solution d'attaque est évaporée à sec puis reprise dans 1 mL d'un mélange acide chlorhydrique concentré – peroxyde d'hydrogène (HCl 8 N + 0,001 % H₂O₂) enrichi afin que le fer soit sous forme oxydée avant le passage sur colonne chromatographique.

La solution est alors chargée sur une colonne Biorad® contenant 1,8 mL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 200-400 Mesh préalablement lavée en alternant eau distillée et acide nitrique à 0,5 N puis conditionnée en HCl 8 N + 0,001 % H₂O₂. Le coefficient de partage des ions ferriques pour la résine à cette molarité est très élevé (~600) et le fer est donc retenu sur la colonne. La matrice est éluée en HCl 8N puis le fer est détaché de la colonne par une solution peu concentrée en HCl (0,5 N). L'échantillon est alors évaporé à sec et ce protocole d'extraction, résumé dans le tableau 5 est répété afin de purifier la fraction de fer (protocole adapté de Maréchal et al., 1999 et Moynier et al., 2006).

	Eluant :	Volume (mL) :	
Nettoyage de la résine :	HNO ₃ 0,5 N	5	
	eau distillée	3	
	HNO ₃ 0,5 N	5	
	eau distillée	3	
	HNO ₃ 0,5 N	5	
	eau distillée	3	
	Eluant :	Volume (mL) :	
Séparation / Purification :	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	10	Conditionnement de la colonne
	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	1	Chargement de l'échantillon
	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	10	Elution de la matrice
	HCl 0,05 N	10	Elution du fer

tableau 5 : chimie de séparation et de purification du fer sur colonne Biorad® contenant 1,8 mL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 200-400 Mesh (le protocole est répété une fois pour la purification).

7. Extraction et purification chimique du cuivre : *cas d'échantillons très riches en fer*

Des premiers tests de chimie de séparation du cuivre ont été réalisés suivant le protocole développé par Maréchal et al. (1999), au détail près que la procédure a été tronquée : en effet, le zinc et le fer ne sont pas récupérés à ce stade. Ce protocole est résumé dans le tableau 6 (Maréchal et al. 1999).

	Eluant :	Volume (mL) :	
Chimie du cuivre (Maréchal et al., 1999)	HNO ₃ 0,5 N puis H ₂ O	5 puis 3	Nettoyage de la colonne
	HCl 7 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	10	Conditionnement de la colonne
	HCl 7 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	1	Charge de l'échantillon
	HCl 7 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	10	Elution de la matrice
	HCl 7 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	20	Elution du cuivre

tableau 6 : chimie de séparation et de purification du cuivre sur colonne en quartz contenant 2 mL de résine anionique AG MP1 100-200 Mesh (le protocole est répété une seconde fois pour la purification).

Cependant, cette procédure est adaptée à des échantillons à faible teneur en fer mais pas aux échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse qui peuvent avoir un rapport Fe/Cu allant jusqu'à 300 000 ou 400 000. Ceci nous a conduits (m'a conduite) à mettre au point une nouvelle méthode de séparation du Cu.

Les échantillons rocheux de l'Archéen étudiés dans cette thèse, notamment ceux d'Isua, sont très riches en fer, en particulier les échantillons de formation de fer rubané (ou BIF : Banded Iron Formation). La chimie « classique » du cuivre présentée ci-dessus met en jeu la séparation des métaux de transition suivants : Cu, Zn et Fe. En acide chlorhydrique, à forte molarité (7 N dans le cadre de la chimie du cuivre), les trois éléments considérés sont fortement retenus sur une résine anionique de type AG MP1 (figure 37). Le coefficient de partage de cuivre est néanmoins inférieur à ceux du fer et du zinc, ce qui permet, lorsque la colonne chromatographique n'est pas saturée, de les séparer.

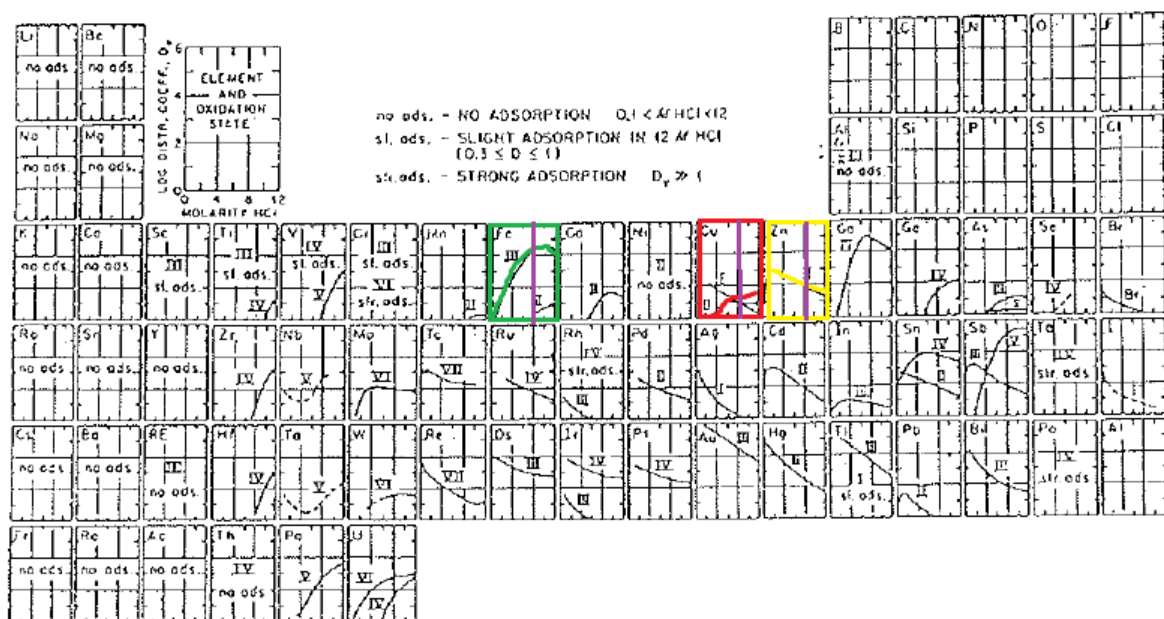


figure 37 : Coefficients de partage sur résine anionique échangeuse d’ions (base forte) pour des solutions d’acide chlorhydrique (HCl). D’après Kraus & Nelson (1955).

Si le rapport Fe/Cu d’un échantillon est élevé (ce rapport peut aller jusqu’à une valeur de 300 000 dans les BIFs), il devient difficile de réaliser la chimie de séparation du cuivre sans saturer les sites de fixation de la résine échangeuse d’ions. En effet, afin de récupérer assez de cuivre pour réaliser une

mesure isotopique par spectrométrie de masse (soit 500 ng de cuivre), il faut charger sur la colonne une quantité de matrice contenant trop de fer (jusqu'à 150 mg de fer) vis-à-vis de la capacité d'échange de la résine. En conséquence, le cuivre n'est pas totalement retenu sur la colonne lorsque l'échantillon est chargé et la matrice éluée. Une partie du Cu se retrouve avec la matrice. Le rendement de la chimie n'est pas total (< 60 %) et il y a fractionnement des isotopes du cuivre lors du processus, rendant les mesures isotopiques inexploitable.

Mesurer la composition isotopique du cuivre par MC-ICPMS dans de tels échantillons nécessite donc de réussir à éliminer un maximum de fer sans perdre – c'est une condition nécessaire – de cuivre.

7.1. Tests de précipitation du fer par la soude et par l'ammoniaque

Une première idée a été de faire précipiter sélectivement le fer sous forme d'hydroxyde, par l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH suprapur.

Les tests de précipitation ont été réalisés sur une solution standard S préparée à partir de solutions commerciales mono-élémentaires. La solution S contient 10 000 µg de fer, 40 µg de cuivre et 40 µg de zinc. Les hydroxydes de fer précipitent à un pH proche de 4 tandis que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ précipite à partir de pH = 5. Afin de précipiter le fer de façon sélective, il faut donc maintenir le pH proche de 4. Le protocole testé est le suivant :

1. évaporation de la solution S.
2. reprise du standard S dans 3 mL d'HCl à 0.5 N.
3. ajout de NaOH suprapur dilué (à 0.01 mol.L^{-1}) jusqu'à $3.5 < \text{pH} < 4$.
4. solution laissée au repos pendant 48h afin de laisser précipiter les hydroxydes de fer.
5. centrifugation et récupération du surnageant.

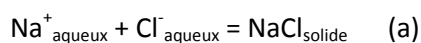
Le surnageant est alors évaporé puis analysé en concentration au spectromètre de masse quadripolaire Q-ICPMS (Agilent 7500 CX). La quantité de fer mesurée dans le surnageant est négligeable en regard de la quantité initialement introduite dans S. Le rendement de la précipitation pour le fer est supérieur à 98 % : ce protocole répond à l'objectif d'élimination du fer. Cependant, les rendements de récupération du cuivre et du zinc sont moins bons : 80 % pour le cuivre et 93 % pour le zinc (tableau 7). Ceci peut être dû à une récupération partielle du surnageant dans lequel se trouvent Cu et Zn : il est techniquement difficile de séparer le précipité du surnageant sans remobiliser une part du solide. Si le surnageant est homogène, et qu'il n'y a pas eu co-précipitation

de Cu ou Zn, alors cette récupération partielle n'a pas d'influence sur la composition isotopique du cuivre et du zinc de l'échantillon. En faisant cette hypothèse, nous avons poursuivi le test jusqu'à l'étape de purification et le passage sur le MC-ICPMS Nu 500 HR. L'extraction et la purification chimique du cuivre se font sur colonne sous pression (protocole décrit dans les paragraphes suivants). Le rendement pour le cuivre est supérieur à 98 %, ce qui correspond à un rendement global de 80 % pour l'ensemble du protocole (précipitation du fer et purification du cuivre sur colonne). Les mesures de composition isotopique sur le MC-ICPMS Nu 500 HR effectuées sur le standard de cuivre élémentaire pur et sur le cuivre extrait de la solution S sont identiques à $\pm 0,05 \%$.

	μg dans le surnageant	quantité initiale en μg	rendement récupération	μg après chimie pression	rendement chimie pression	rendement global
Cu	32,07	40	80,18	31,54	98,34	78,85
Zn	37,30	40	93,26	35,37	94,81	88,42

tableau 7 : rendement de récupération du cuivre et du zinc du protocole chimique de précipitation du fer par de la soude suprapure. L'étape limitante est la récupération du surnageant.

Cependant, les tests ont été effectués pour un rapport Fe/Cu de 250, ce qui est faible devant les rapports rencontrés dans les BIFs (jusqu'à 300 000). Pour précipiter plus de 90 % du fer d'un échantillon naturel de BIF, la quantité de soude à ajouter est plus de cent fois supérieure à celle de notre test. Ceci introduit deux Na^+ pour chaque Fe^{2+} précipité. Le sodium reste dans le surnageant. Lorsque ce dernier est évaporé, Na^+ se combine à Cl^- et forme des cristaux de sel. Les protocoles de séparation du cuivre nécessitent de reprendre l'échantillon en HCl lors du passage sur colonne : il est alors très difficile de solubiliser les cristaux de sel.



En effet, les ions chlorures de HCl déplacent l'équilibre de la réaction (a) vers la formation du précipité de chlorure de sodium. Le passage sur colonne est alors compromis.

Nous avons effectué d'autres tests de précipitation du fer, par de l'ammoniaque suprapur, mais les résultats en condition d'échantillon réel de type BIF sont les mêmes : le chlorure d'ammonium NH_4Cl ne permet pas le passage de l'échantillon sur la résine échangeuse d'ions.

Le constat est le suivant : il faut soit trouver le moyen d'enlever le fer sans ajouter une quantité équivalente de cations dans la phase qui contient le cuivre et le zinc, soit réussir à séparer les cations ajoutés du cuivre et du zinc. Nous avons opté pour la première solution et nous sommes tournés vers l'extraction liquide-liquide avec une phase organique pouvant extraire le fer et une phase inorganique conservant le cuivre.

7.2. Extraction du fer par éther diisopropylique $C_3H_7-O-C_3H_7$

Les éther-oxydes (ou éthers), sont des substances chimiques organiques, de la forme R-O-R', où R et R' sont des chaînes carbonées. Les éthers ne sont pas miscibles dans l'eau. De plus, les éthers couronne (crown ether) peuvent complexer des métaux de transition, notamment le fer, en phase organique. Les propriétés de ces éthers couronne sont régulièrement utilisées en chimie lors d'extraction liquide-liquide d'ions métalliques (Moynier et al. 2009; Nishizawa et al. 1993). Les cations entretiennent des liaisons électrostatiques avec les O des ponts oxygène des éthers (figure 38).

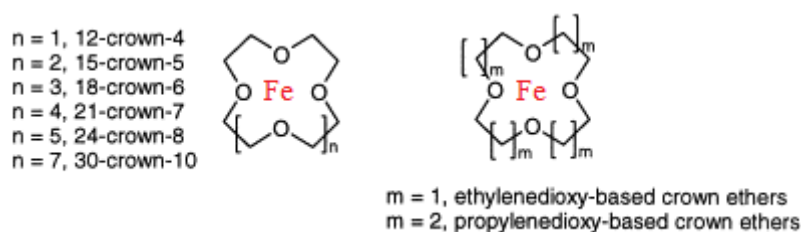


figure 38 : Schéma simplifié d'un complexe fer-éther couronne. L'éther entoure l'ion métallique.

L'objectif est d'appliquer cette méthode d'extraction liquide-liquide au fer : extraire le maximum de fer dans la phase organique (éther) tout en laissant l'intégralité du cuivre dans la phase aqueuse (acide chlorhydrique).

Pour ce faire, nous avons réalisé des tests avec l'éther diisopropylique $C_3H_7-O-C_3H_7$. C'est un éther linéaire qui possède néanmoins des propriétés de complexation similaires aux éthers couronne (figure 39).

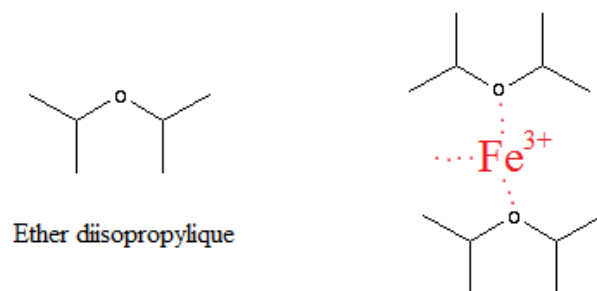


figure 39 : Schéma simplifié de l'interaction électrostatique entre un ion ferrique et des molécules d'éther diisopropylique.

L'extraction du fer par l'éther diisopropylique à partir d'une solution d'acide chlorhydrique est optimale lorsque la concentration de l'HCl est de 8 N (Dodson et al. 1936). Nous avons réalisé une solution S' de 20 mL d'HCl 8 N contenant 30 000 µg de Fe, 50 µg de Cu et 50 µg de Zn de standards élémentaires commerciaux. La solution S' est oxydée par ajout de peroxyde d'hydrogène puis évaporée à sec. Le protocole testé est le suivant :

1. Il s'agit tout d'abord de diminuer le blanc de réactif de l'éther utilisé car celui-ci contient de l'ordre de 100 ppb pour le zinc et 30 ppb pour le cuivre. Le zinc et le cuivre présents dans l'éther commercial sont extraits de l'éther par ajout d'une quantité égale d'HCl à 0,5 N et agitation de ce mélange (agitateur mécanique, 10 min). A cette molarité d'acide, le zinc et le cuivre passent en phase aqueuse. L'éther purifié est récupéré puis cette étape de nettoyage est répétée une seconde fois.
2. 20 mL d'éther purifié sont ajoutés à la solution S'. Le mélange est agité mécaniquement pendant 30 min. Lors de cette étape, le fer passe de la solution aqueuse d'HCl 8 N vers l'éther.
3. Après mélange, la phase aqueuse contenant le zinc et le cuivre de S' est séparée de l'éther. Les étapes 2 et 3 sont alors répétées pour éliminer le fer résiduel de la phase aqueuse.
4. La phase aqueuse est évaporée et le résidu est repris dans de l'acide nitrique à 0,5 N et mesuré sur le Q-ICPMS Agilent 7500 CX.
5. La phase organique est évaporée, dans le cadre du test, afin de vérifier qu'elle ne contient pas de cuivre ni de zinc. Le résidu est repris dans de l'acide nitrique à 0,5 N et mesuré sur le Q-ICPMS Agilent 7500 CX.

Les mesures de concentrations permettent de déterminer le rendement de notre protocole d'extraction. Trois essais ont été réalisés et les rendements sont donnés dans le tableau 9. Les

rendements dépassent 100 % : ceci peut être dû à la calibration du Q-ICPMS Agilent 7500 CX lors des mesures, à un mauvais nettoyage de l'éther commercial qui pourrait relarguer du cuivre et du zinc supplémentaires, ou bien être lié au pipetage des standards commerciaux. La dernière hypothèse est la plus vraisemblable, d'autant plus que les standards ont tendance à se concentrer au cours du temps (par évaporation). Il est donc possible que plus de 40 µg de Cu et Zn aient été introduits dans S'.

TABLE I
THE DISTRIBUTION OF FERRIC IRON BETWEEN ISOPROPYL
ETHER AND AQUEOUS HYDROCHLORIC ACID SOLUTIONS

Initial HCl concn., moles per liter	Volume after shaking, ml.		Iron found, mg.			Distribu- tion ratio (Fe _{ether})/ (Fe _{water})
	Ether layer	Water layer	Ether layer	Water layer	% extracted	
2.0	24.8	25.3	0	252.0	0	
3.0	24.5	25.4	1.1	250.9	0.44	0.0045
4.0	24.6	25.3	30.5	221.6	12.1	.142
5.0	24.8	24.9	203.9	48.1	80.9	4.25
5.5	24.7	24.9	235.2	16.8	93.8	14.1
6.0	24.7	25.0	247.3	4.7	98.1	53.3
6.5	23.9	25.9	124.7	1.1	99.1	123
6.6	24.5	25.2	250.4	1.6	99.4	161
7.0	24.2	25.5	251.1	0.92	99.6	287
7.0	23.7	26.0	123.7	0.65	99.5	208
7.5	23.7 ^a	25.8	248.4	0.39	99.8	690
7.5	23.7	26.2	123.6	0.79	99.4	173
7.75	23.4 ^a	26.2	248.6	0.24	99.9	1160
8.0	23.3 ^a	26.2	251.9	0.16	99.9	1770
8.0	23.2 ^a	26.6	124.2	0.19	99.8	750
8.25	22.5 ^a	26.9	248.5	0.30	99.9	990
8.5	22.0 ^a	27.4	247.9	0.88	99.6	351
8.5	22.4 ^a	27.2	123.8	0.61	99.5	246
9.0	19.1 ^a	30.1	238.5	13.5	94.6	27.8
9.0	18.5 ^a	30.8	116.1	8.3	93.3	23.3

^a Two ether phases. The sum of the volumes is re-
corded.

tableau 8 : Efficacité de l'extraction du fer par l'éther isopropylique en fonction de la molarité de l'acide chlorhydrique de la phase aqueuse. D'après Dodson et al., 1936.

	% du cuivre récupéré dans la phase aqueuse	% du zinc récupéré dans la phase aqueuse
Test 1	104.2 %	103.5 %
Test 2	102.5 %	103.1 %
Test 3	101.7 %	102.9 %

	% du cuivre récupéré dans l'éther	% du zinc récupéré dans l'éther
Test 1	0.1 %	0.5 %
Test 2	0.1 %	0.6 %
Test 3	0.1 %	0.5 %

tableau 9 : Rendements des tests d'extraction liquide-liquide du fer par l'éther diisopropylique, en pourcentage de cuivre et de zinc récupérés par rapport à la quantité initiale.

De plus, plus de 90 % du fer a été extrait au cours du processus d'extraction liquide-liquide. Ce protocole n'apporte pas de nouveaux cations au résidu du cuivre et zinc et élimine efficacement la majorité du fer. Une chimie de séparation et de purification du cuivre et du zinc a été réalisée sur les résidus des tests. La moitié de chaque résidu a subi une chimie suivant le protocole de Maréchal et al., 1999 et l'autre moitié, une chimie sous pression (voir paragraphe suivant). Les échantillons ainsi qu'une solution des mêmes standards de Cu et Zn ayant servi à l'élaboration de S' ont ensuite été analysés sur le MC-ICPMS Nu 500 de l'ENS. Les résultats obtenus sont identiques à $\pm 0,06 \text{ ‰}$: le protocole d'extraction du fer ne fractionne pas les isotopes du zinc et du cuivre.

Néanmoins, pour des échantillons naturels de BIFs, l'extraction de la majorité du fer nécessite l'emploi d'une quantité bien supérieure d'éther diisopropylique (près de 500 mL par échantillon) et d'une quantité égale d'HCl 8N. Pour des raisons d'ordre matériel et économique, l'application en routine de ce protocole pour mes échantillons archéens n'a pas eu lieu.

7.3. Chimie de séparation Cu, Zn, Fe sur colonne chromatographique sous pression

Une nouvelle chimie du cuivre, zinc et fer a été développée sur colonne à résine anionique AG1-X8 (100-200 Mesh). Les colonnes font 0,32 cm de diamètre pour une longueur de 20 cm (contre 5 cm pour les colonnes quartz du protocole de Maréchal et al., 1999). Ce dimensionnement permet d'augmenter la résolution des séparations. Les colonnes sont alimentées à leur sommet par un flux d'azote et mises sous une pression de 0,6 bar (figure 40). Ce flux permet d'accélérer le passage de la solution sur la colonne longue et fine.



figure 40 : Colonnes à résine échangeuse d'anions – dispositif sous pression d'azote (0,6 bar).

L'échantillon attaqué et séché est dissous dans 1 mL d'un mélange acide chlorhydrique concentré – peroxyde d'hydrogène (HCl à 8 N + 0,001 % H₂O₂). La solution est alors chargée sur une colonne sous pression préalablement nettoyée en éluant alternativement eau distillée et acide nitrique à 0,5 N et conditionnée en HCl 8 N + 0,001 % H₂O₂. La matrice est éluée en HCl concentré (8 N) puis le cuivre est détaché de la colonne par une solution d'HCl à 4 N. Le fer est alors élué en HCl peu concentré (0,5 N), puis enfin le zinc, en HNO₃ dilué (0,5 N).

Le protocole est résumé dans le tableau 10 et les courbes d'élutions sont données en figure 41. Le rendement est de $98,3 \pm 2$ % pour le cuivre (tableau 7). Nous avons appliqué ce protocole à un standard mono-élémentaire commercial dont nous avons mesuré sur MC-ICPMS la composition isotopique en Cu avant et après le processus. Les valeurs sont identiques à $\pm 0,05$ ‰. Ce protocole d'extraction et de purification du cuivre est quantitatif et n'induit pas de fractionnement des isotopes du Cu.

	Eluant :	Volume (mL) :	
Nettoyage de la résine :	HNO ₃ 0,5 N	7	
	eau distillée	4	
	HNO ₃ 0,5 N	7	
	eau distillée	4	
	HNO ₃ 0,5 N	7	
	eau distillée	4	
	Eluant :	Volume (mL) :	
Chimie du cuivre sous pression	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	8	Conditionnement de la colonne
	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₃	1	Chargement de l'échantillon
	HCl 8 N+ 0,001 % H ₂ O ₄	8	Elution de la matrice
	HCl 4 N+ 0,001 % H ₂ O ₂	20	Récupération du cuivre
	HCl 0.5 N+ 0,001 %		
	H ₂ O ₂	14	Récupération du fer
	HNO ₃ 0,5 N	12	Récupération du zinc

tableau 10 : chimie de séparation et de purification de Cu, Fe, Zn sur colonne en téflon sous pression d'azote (0,6 bar) et avec une résine anionique échangeuse d'ions AG1-X8 100-200 Mesh.

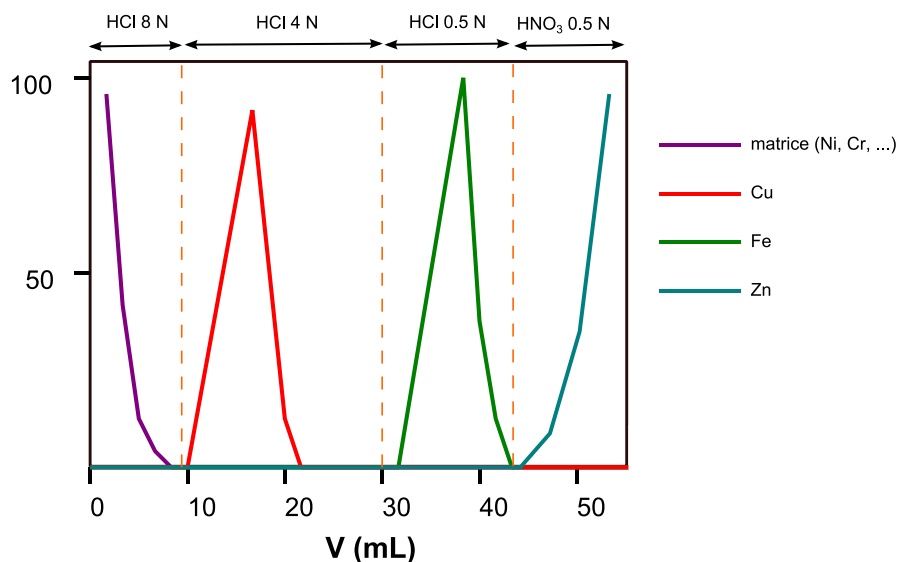


figure 41 : Courbes d'élution de Cu, Zn et Fe lors de la chimie de séparation sur colonne chromatographique à résine échangeuse d'ions AG1-X8 sous pression d'azote (0,6 bar). Les rendements sont de 98 % pour le cuivre, 96 % pour le zinc et 102 % pour le fer.

La composition isotopique du cuivre n'a été mesurée présentement que pour 12 échantillons, dont le rapport Fe/Cu était modéré. Ces résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit. L'étude du cuivre des échantillons archéens riches en fer demeure un challenge technique. Nous avons pu récemment trouver de l'éther diisopropylique plus abordable, ce qui laisse un espoir quant à la possible application en routine du protocole d'extraction du fer. Enfin, une autre perspective demeure : celle de l'élimination de Na^+ ou NH_4^+ dans le cas de la précipitation pour NaOH ou NH_4OH par processus de séparation chimique.

PARTIE 2 – ANALYSES SPECTROMETRIQUES : CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES

Un spectromètre de masse permet de mesurer précisément des concentrations élémentaires ou des rapports isotopiques dans divers échantillons. Il en existe de multiples modèles, notamment les spectromètres à ionisation plasma : ICP-MS (inductively coupled plasma) ou ICP-AES (optique). Les travaux présentés ici ont nécessité l'utilisation de plusieurs types de spectromètres de l'ENS de Lyon : un ICP optique (ICP-AES Thermo iCAP 6000 Radial), deux ICP-MS à quadropôle (Q-ICPMS Agilent 7500 CX et Thermofisher VG X7 CCT) et deux spectromètres à multicollecion MC-ICPMS (Nu 500 HR et Nu 1700 de Nu Instruments Ltd). Le gaz utilisé pour le plasma est l'argon Ar, sauf si précisé autrement.

1. Mesure des concentrations de Cu, Zn et Fe des échantillons

1.1. Intérêt des mesures élémentaires

Mesurer dans un échantillon la concentration des éléments à analyser avant séparation chimique de la matrice permet de savoir quelle quantité de cet échantillon doit être chargée sur colonne lors des étapes de chromatographie. Ainsi, cette étape permet dans un premier temps d'éviter la saturation de la résine échangeuse d'ions. Il est de plus possible sur le Q-ICPMS VG X7 CCT de réaliser un balayage en masse de l'échantillon : le résultat obtenu sous forme de graphique donne qualitativement le signal mesuré par la machine pour chaque masse et permet de se faire une idée rapide et précise de la composition chimique de l'échantillon. C'est notamment intéressant pour déterminer la teneur en éléments chimiques potentiellement indésirables (ex. le nickel pour les analyses isotopiques du zinc, voir partie « correction des interférences isobariques »).

Après séparation et purification chimique de l'élément à analyser, une seconde mesure de concentration permet le calcul d'un rendement du protocole chimique, qui doit être quantitatif. Cette mesure est également nécessaire à la préparation des échantillons pour la mesure des compositions isotopiques au MC-ICPMS. En effet, ces spectromètres possèdent un seuil de saturation en signal pour un isotope donné : le signal doit être inférieur à 12 V pour les cages de Faraday du Nu 500 HR et inférieur à 20 V pour celles du Nu 1700.

1.2. Mesures élémentaires

Les mesures de concentration en éléments faiblement présents dans l'échantillon se font sur ICP-MS quadrupolaire : c'est le cas, pour les roches étudiées dans cette thèse, du cuivre, du zinc et du nickel. Les Q-ICPMS de l'ENS de Lyon sont adaptés aux mesures d'éléments traces et ultra-traces : de quelques ppb à quelques ppm dans le solide. Ceci permet de ne prélever qu'une petite fraction de l'échantillon pour la mesure. Les mesures de Cu, Zn et Ni ont été simultanément réalisées sur l'Agilent 7500 CX.

La teneur en fer des échantillons est quant à elle mesurée sur l'ICP-AES iCAP 6000, adapté aux mesures de concentrations en éléments majeurs. La gamme de concentration mesurable est de l'ordre de quelques dizaines de ppm dans le solide à plus de 50 % en masse de l'échantillon. Les roches archéennes sont généralement très riches en fer, jusqu'à 30 % en masse de fer dans les BIFs, c'est pourquoi nous mesurons le fer sur l'iCAP.

1.2.1. Mesure des concentrations en Cu et Zn sur Q-ICPMS

Les aliquotes de 50 μL prélevées à l'aide d'une propipette 20-200 μL sur les échantillons conditionnés en HNO_3 0,5 N avant et après le protocole chimique sont ajoutés à 9,950 mL d'une solution d'acide nitrique à 0,5 N contenant 2 ppb d'indium ^{115}In .

Une gamme étalon de standards est préparée dans des tubes de 10 mL à partir de solutions mono-élémentaires commerciales de Cu, Zn et Ni. Les concentrations des standards en ces éléments sont de 0, 10, 20, 50 et 100 ppb. Leur concentration en indium est constante et fixée à 2 ppb : l'In est utilisé comme standard interne. La gamme de standards permet la calibration du Q-ICPMS Agilent 7500 CX (figure 42) : lors de l'élaboration de la méthode de mesure sur le logiciel de contrôle de la machine, la concentration et le nombre de standard est fixée, ainsi que leur ordre de passage. Le Q-ICPMS associe alors le signal en Cu, Zn et Ni mesuré dans les standards à leur concentration. Il est possible de contrôler graphiquement la qualité de la gamme étalon en s'intéressant aux coefficients de régression linéaire des droites de calibration.

La séquence de mesure s'organise ainsi :

- mesure des standards et calibration de la machine ;
- passage de deux blancs pour s'assurer que le signal retombe à 0 ppb après le dernier standard à 100 ppb ;

- passage de 1 à 12 échantillons ;
- passage d'un standard (10 ou 20 ppm) encadré de blancs afin de contrôler les valeurs mesurées ;

Les deux dernières étapes sont répétées selon le nombre d'échantillons à mesurer.

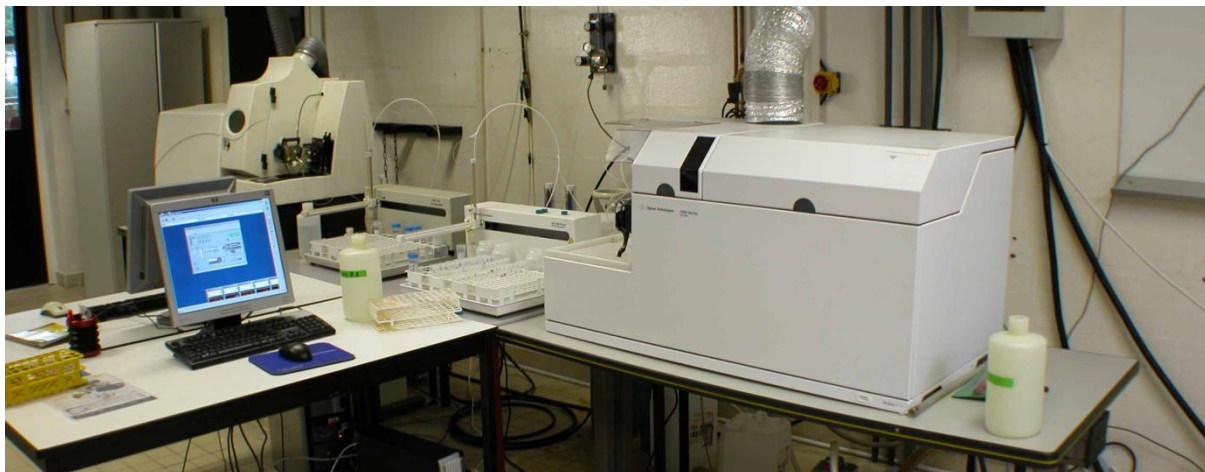


figure 42 : ICP-MS à quadrupôle Agilent 7500 CX de l'ENS de Lyon (premier plan). En arrière plan, à gauche : Q-ICPMS Thermofisher VG X7 CCT. Photographie : P. Télouk.

L'Agilent 7500 CX possède une cellule de collision qui utilise de l'hélium. La cellule de collision permet de rompre les liaisons ioniques établies entre les atomes (ex. $^{40}\text{Ar}-^{16}\text{O}$) et de supprimer de nombreuses interférences isobariques. Sans cellule de collision à He, la mesure en plasma d'argon du fer dont l'isotope le plus abondant est le ^{56}Fe est parasitée par l'interférence $^{40}\text{Ar}-^{16}\text{O}$. Pour mesurer le fer sur l'Agilent, l'emploi de la cellule de collision est donc indispensable. Cependant, la mesure conjointe du fer avec le cuivre et le zinc de mes échantillons sur l'Agilent 7500 CX est rendue impossible par la différence de concentration entre Fe, élément majeur, et Cu et Zn, éléments traces. Nous avons préféré utiliser l'iCAP 6000 pour mesurer le fer, c'est pourquoi la cellule de collision de l'Agilent 7500 CX n'a pas été utilisée lors des mesures de Cu, Zn, Ni.

1.2.2. Mesure des concentrations en Fe sur ICP-AES

Les éléments ne sont pas triés en masse sur un ICP-AES : cette technique repose sur l'analyse des longueurs d'onde émises par un atome lorsqu'il passe d'un état ionisé excité à son état au repos.

Chaque élément chimique possède une à plusieurs longueurs d'onde propres. Il n'y a pas d'interférence possible sur la mesure du fer.

Les aliquotes de 50 μL prélevées à l'aide d'une propipette 20-200 μL sur les échantillons conditionnés en HNO_3 0,5 N avant et après le protocole chimique sont ajoutés à 9,950 mL d'une solution d'acide nitrique à 0,5 N.

Une gamme étalon de standards est préparée à partir d'une solution mono-élémentaire de fer commerciale. Les concentrations utilisées sont : 0, 50, 100 et 200 ppm. La calibration de la machine (ICP-AES Thermo iCAP 6000 Radial, figure 43) ainsi que la séquence de mesure s'organise de même manière que pour les mesures de Cu et Zn sur l'Agilent 7500 CX.

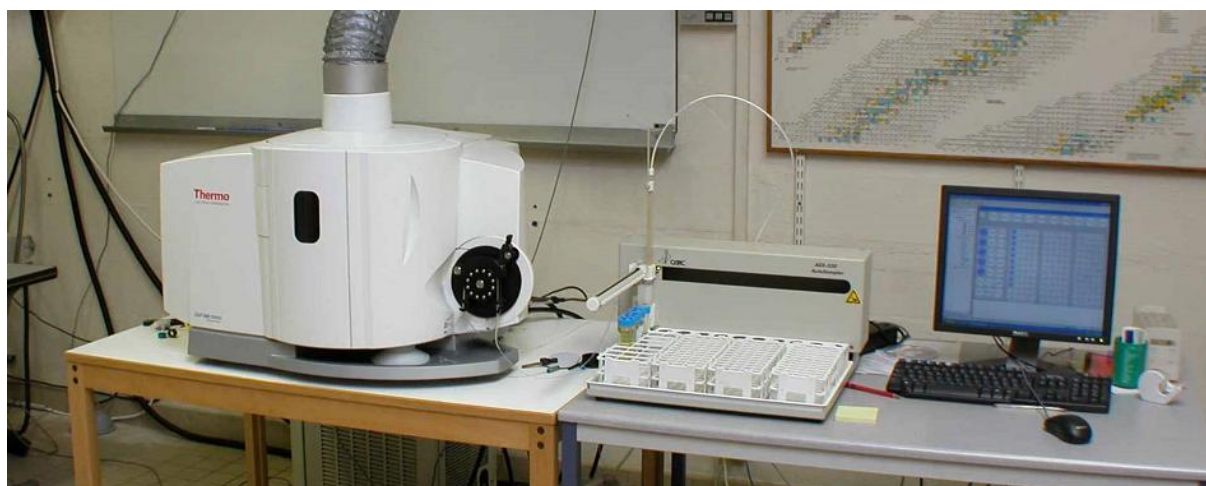


figure 43 : ICP-AES Thermo iCAP 6000 Radial de l'ENS de Photographie : P. Télouk.

2. Principes de la spectrométrie de masse à multicollecion

Les analyses isotopiques du zinc et du cuivre ont été réalisées sur la MC-ICPMS Nu 500 HR et les analyses du fer, sur le MC-ICPMS Nu 1700. Nous détaillerons le fonctionnement du MC-ICPMS Nu 500 HR dont les éléments constitutifs du Nu 500 HR sont représentés schématiquement sur la figure 46. La différence principale entre le Nu 1700 et le Nu 500 HR est sa géométrie : plus grand rayon de courbure, fentes et nombres de collecteurs différents.

2.1. Nébulation et ionisation de l'échantillon

L'échantillon est introduit dans la machine (Nu 500 HR pour Cu, Zn et Nu 1700 pour Fe) sous forme liquide en milieu légèrement acide (HNO_3 0,05 N). Pour une ionisation optimale l'échantillon doit se présenter à la torche sous forme d'aérosol (fines gouttelettes d'échantillon en suspension). Pour cela, le couple nébuleur/chambre de nébulisation transforme l'échantillon liquide en une suspension de gouttelettes très fines (quelques dizaines de micromètres). L'aspiration se fait de manière passive par l'effet Venturi produit par le nébuleur.

Cet aérosol est transporté par un flux d'argon, gaz inerte, jusqu'au niveau de la torche à plasma d'argon où l'échantillon est ionisé.

2.2. Extraction, accélération et focalisation des ions

Une première sélection des ions s'opère. En effet, bien que l'on ait pris soin de purifier l'échantillon, des atomes autres que ceux que l'on souhaite mesurer ont été introduits et probablement ionisés. Les ions sont extraits et accélérés par une série de deux cônes (sampler puis skimmer cone) de nickel portés à haute tension (4000 V).

Une série de lentilles focalise le faisceau ionique vers le secteur électrostatique. La géométrie d'extraction et de focalisation des ions pour le Nu 500 HR est représentée en figure 44.

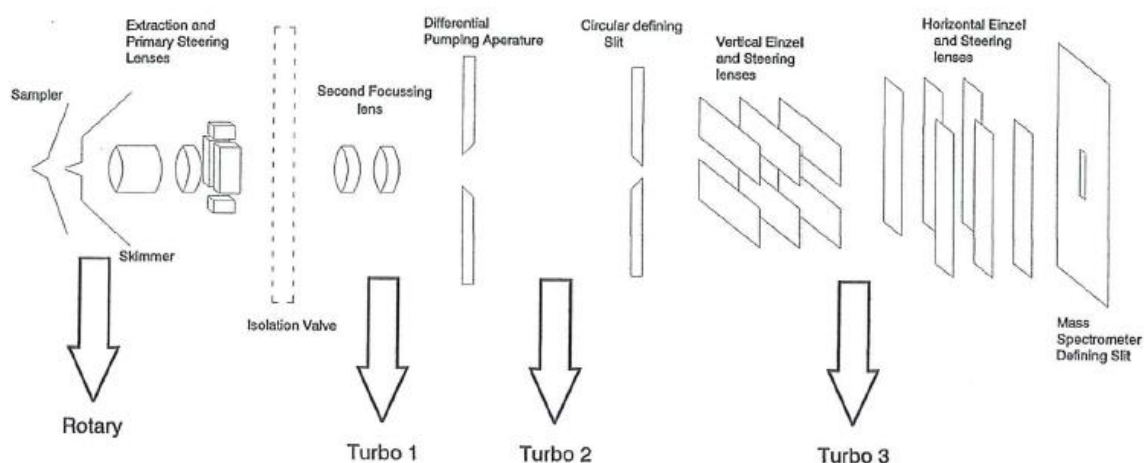


figure 44 : Extraction des ions par les cônes de nickel et focalisation optique du faisceau ionique.

2.3. Sélection des ions en énergie cinétique

Cette étape s'effectue dans le secteur électrostatique. Les ions vont être soumis à une force électrostatique qui va dévier leur trajectoire suivant un cercle de rayon R proportionnel à leur énergie cinétique E_c :

$$R = \frac{2E_c}{qE}$$

Seuls les ions de même énergie sélectionnée sortent du secteur.

2.4. Sélection des ions en masse

Enfin, une séparation en masse est effectuée dans le secteur magnétique, où les ions, de même énergie vont être déviés par un champ électromagnétique B . Leur trajectoire va également suivre un arc de cercle de rayon r proportionnel cette fois à leur masse m , et vont donc être focalisés, pour chaque masse intéressante, vers un des détecteurs du MC-ICPMS.

$$\frac{B^2 r^2}{2V} = \frac{m}{q}$$

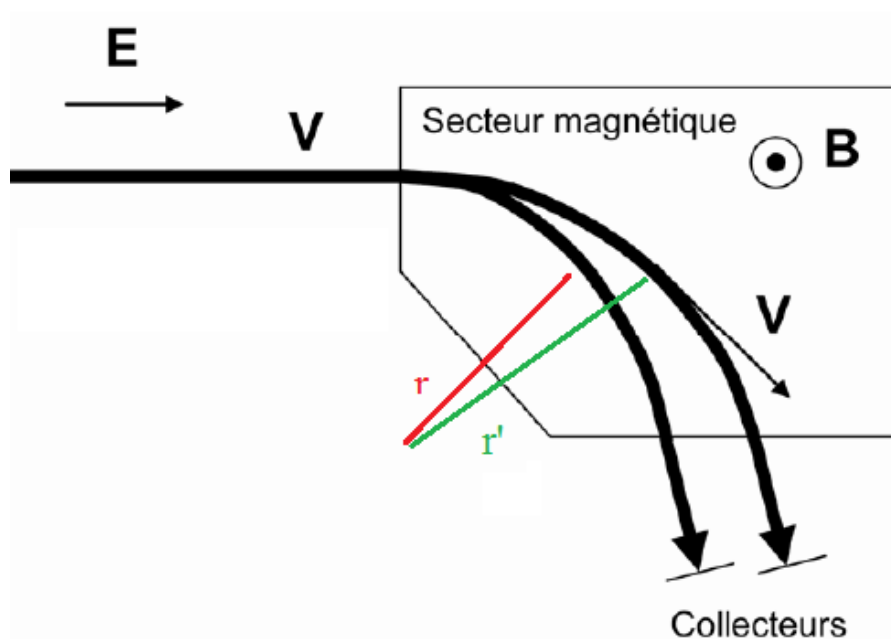


figure 45 : Sélection des ions selon leur masse dans le secteur magnétique.

L'alliance d'un secteur électrostatique à un secteur électromagnétique constitue un système dit à double focalisation. La haute résolution du Nu 1700 s'explique en grande partie par le grand dimensionnement de ses éléments constitutifs. Les trajectoires de deux ions distincts dans le système de double-focalisation du Nu 1700 sont plus séparées que celles de ces mêmes ions sur un MC-ICPMS de plus petite taille.

2.5. Collection des ions

Les collecteurs des MC-ICPMS Nu Plasma sont des collecteurs multiples à cages de Faraday. Le Nu 500 HR possède 15 cages de Faraday et peut donc mesurer simultanément 15 masses différentes. Le Nu 1700 se distingue par son plus grand nombre de collecteurs : il en possède 19 ce qui lui permet de mesurer simultanément un plus grand nombre de masses que le Nu 500 HR.

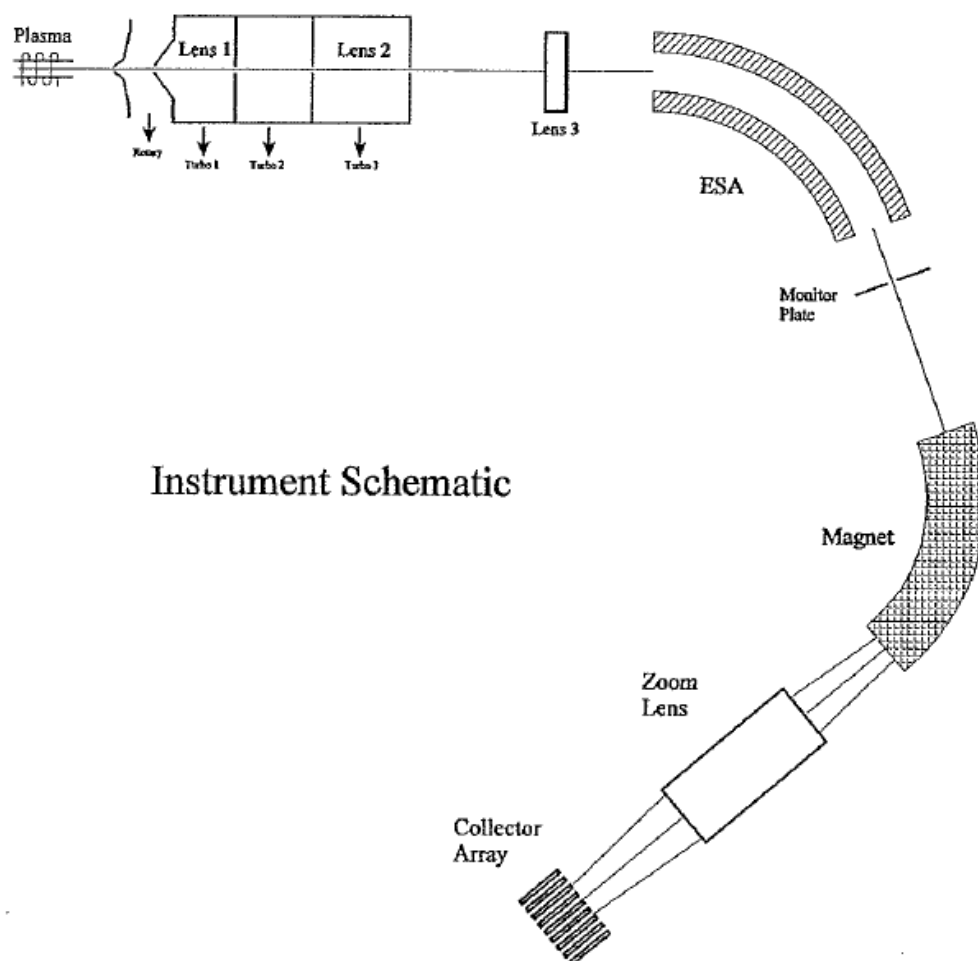


figure 46 : Représentation schématique du Nu 500 HR.

3. Conditions de mesure

3.1. Mesures sur le Nu 500 HR : Cu, Zn

L'échantillon liquide concentré à 300 ppb et conditionné en HNO₃ 0,05 N est introduit par aspiration libre dans la machine. Nous n'utilisons pas de DSN lors de la mesure du cuivre et du zinc : sa membrane fractionne les isotopes de ces éléments. Le plasma est un plasma d'argon. Les mesures sont réalisées en basse résolution (400, contre 2000 pour le mode pseudo-HR du Nu 500 HR).

Pour chaque échantillon (ou standard), un bloc de 30 mesures est réalisé. Le pic est centré à chaque nouveau bloc.

Le standard utilisé pour le zinc est le JMC 3-0749-L et pour le cuivre, le NIST 976.

Le positionnement des cages de collection est indiqué dans le tableau 11 et les paramètres de mesure sont détaillés dans le tableau 13.

Collecteur	H6	H5	H4	H3	H2	H1	AX	L1	L2	IC0	L3	IC1	L4	IC2	L5
Masse mesurée	-	69	68	67.5	67	-	66	65.5	65	-	64	-	63	-	62
Elément		Zn		Zn		Zn		Cu		Zn + Ni		Cu		Ni	

tableau 11 : Positionnement des cages de Faraday du Nu 500 HR lors de la mesure de Cu et Zn.

3.2. Mesures sur le Nu 1700 : Fe

L'échantillon liquide concentré à 100 ppb et conditionné en HNO₃ 0,05 N est introduit dans la machine via un DSN. Les mesures sont réalisées en mode full HR (haute résolution : 4000).

Pour chaque échantillon (ou standard), deux blocs de 20 mesures sont réalisés. Le pic est centré à chaque nouveau bloc, soit deux fois par échantillon.

Le standard utilisé pour le fer est le IRMM-014.

Le positionnement des cages de collection est indiqué dans le tableau 12 et les paramètres de mesure sont détaillés dans le tableau 13.

Collecteur	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1	AX	L1	L2	IC0	L3	IC1	L4	IC2	L5	L6	L7
Masse mesurée	-	-	-	57	-	-	56	-	-	-	-	-	-	-	54	-	-	-	52.5
Elément				Fe		Fe									Fe				Cr

tableau 12 : Positionnement des cages de Faraday du Nu 1700 lors de la mesure de Fe.

3.3. Bilan des paramètres de mesure

	Zn	Cu	Fe
Réglage de l'instrument			
MC-ICPMS	Nu 500 HR		Nu 1700
Radio frequency power	1350 W		1350 W
Accélération potentielle	4000 V		6000 V
Gaz	Ar		Ar
Flux externe	14 L/min		14 L/min
Flux nébuliseur	1 L/min		1 L/min
DSN	non		oui
Nébuliseur	GE AR351FM02		GE AR351FM01
Pression du nébuliseur	29-31 PSI		29-31 PSI
Résolution	low (1000)		full-HR (3000)
Skimmer cone	Ni		Ni
Sampler cone	Ni		Ni
Paramètres de mesure			
Concentration	300 ppb		150 ppb
Sensibilité moyenne	12 V/ppm	18 V/ppm	25 V/ppm
Nombre de blocs	1		2
Mesures par bloc	30		20
Temps d'intégration	10 s		10 s
Centrage du pic	avant chaque bloc		avant chaque bloc
Standard	Zn JMC 3-0749-L	Cu NIST 976	IRMM-014
Spike	Cu	Zn	-

tableau 13 : Paramètres de mesure des éléments Cu, Zn et Fe sur MC-ICPMS.

4. Interférences et corrections des mesures

Les mesures de composition isotopiques par MC-ICPMS sont délicates à plusieurs niveaux : outre de nombreuses interférences sur les masses étudiées, des fractionnements de masse sont générés par la machine, elle-même non stable au cours du temps. Si la qualité de la chimie limite au maximum les interférences de masse isobariques, des processus de corrections des mesures sont néanmoins mis en œuvre.

4.1. Correction de la dérive temporelle instrumentale

Les spectromètres de masse MC-ICPMS ne sont pas stables en fonction du temps : la valeur mesurée pour un standard X en début de session sera différente de la valeur mesurée en fin de session. Ceci est dû à l'instabilité dynamique du plasma, ainsi qu'à des variations de paramètres extérieurs : température de la salle, degré hygrométrique de l'environnement, ... Les paramètres environnementaux de la salle où sont installés les ICP sont contrôlés (climatisation, hygrométrie), mais l'instabilité de l'instrument liée aux conditions du plasma demeure. Afin de limiter l'impact de la dérive temporelle instrumentale, un même standard de composition isotopique connue est passé régulièrement entre les échantillons.

4.1.1. Cas du cuivre et du zinc

Sur le Nu 500 HR, un standard (JMC 3-0749-L pour les mesures de Zn et NIST 976 pour celles de Cu) de concentration égale à celle de l'échantillon (à $\pm 10\%$) est passé tous les deux échantillons. Cette méthode est nommée « standard – sample bracketing ».

Les mesures des δ sont alors corrigées par rapport aux deux standards encadrant l'échantillon avec une pondération dans le cas de Cu et Zn : 2/3 du standard le plus proche contre 1/3 du standard le plus éloigné du passage de l'échantillon).

Le calcul d'un delta, dans le cas du zinc, s'effectue donc ainsi :

$$\delta^{66}\text{Zn} (\text{‰}) = \left[\frac{({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{échantillon}}}{\frac{2}{3}({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{standard 1}} + \frac{1}{3}({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{standard 2}}} - 1 \right] \times 1000$$

4.1.2. Cas du fer

Sur le Nu 1700, chaque échantillon de fer est encadré directement par deux standards de fer IRMM-014. Le $\delta^{56}\text{Fe}$ s'écrit donc ainsi :

$$\delta^{65}Fe (\text{‰}) = \left[\frac{(^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{échantillon}}}{\frac{1}{2} (^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{standard 1}} + \frac{1}{2} (^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{standard 2}}} - 1 \right] \times 1000$$

4.2. Correction du fractionnement de masse instrumental

L'ICP-MS va, au cours du processus d'ionisation, effectuer un fractionnement en masse indépendant des éléments, mais simplement dû au fait que les isotopes lourds et légers ne sont pas ionisés également. La correction de ce fractionnement de masse instrumental se fait par l'ajout à l'échantillon d'une solution d'un élément étalon différent de l'élément étudié et dont la composition isotopique est connue précisément (méthode de spike). En mesurant conjointement la composition isotopique de l'élément de l'échantillon et celle de l'élément standard, il est possible de soustraire l'effet du fractionnement de masse, puisqu'il sera le même pour les deux éléments, à un facteur proportionnel près (cette correction utilise une loi exponentielle, voir (a)). Ce standard doit présenter certains critères :

- afin d'être mesurée en même temps que l'élément de l'échantillon, il faut que la masse de l'élément standard soit proche de celle de l'élément considéré.
- l'élément standard ne doit pas interagir avec l'élément de l'échantillon.
- l'élément standard doit posséder au moins deux isotopes stables.

4.2.1. Cas du cuivre et du zinc :

Le cuivre répond parfaitement à ces critères vis-à-vis du zinc et possède deux isotopes que l'on va mesurer simultanément avec ceux du zinc : ^{63}Cu et ^{65}Cu . Le standard de cuivre NIST 976 est utilisé comme spike lors de la mesure d'échantillons de zinc.

Inversement, pour mesurer le cuivre, on utilise le zinc comme standard. Le standard de zinc JMC 3-0749-L est utilisé comme spike lors de la mesure d'échantillons de cuivre. Ceci permet de passer des échantillons de cuivre et de zinc au cours de la même session, en réalisant des solutions de standard de composition isotopique connue contenant une concentration égale en Cu et Zn.

La correction du fractionnement de masse pour le zinc se fait par une loi exponentielle définie comme suit :

$$\left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{réel éch}} = \left(\frac{^{66}\text{Zn}}{^{64}\text{Zn}}\right)_{\text{mesuré éch}} \times \left(\frac{66}{64}\right)^{f_{\text{Zn}}} \quad (\text{a})$$

Avec :

$$f_{\text{Zn}} = f_{\text{Cu}} = \frac{\ln\left(\frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{réel std}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{mesuré std}}}\right)}{\ln\left(\frac{M(^{65}\text{Cu})}{M(^{63}\text{Cu})}\right)}$$

Le fait le fractionnement de masse instrumental soit le même pour Zn et Cu, et que la condition $f_{\text{Zn}} = f_{\text{Cu}}$ est respectée, peut se vérifier graphiquement à partir du jeu de données obtenues lors d'une ou plusieurs session de mesures. L'équation est vraie si $\ln(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})$ est proportionnel à $\ln(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})$. C'est effectivement le cas (figure 47).

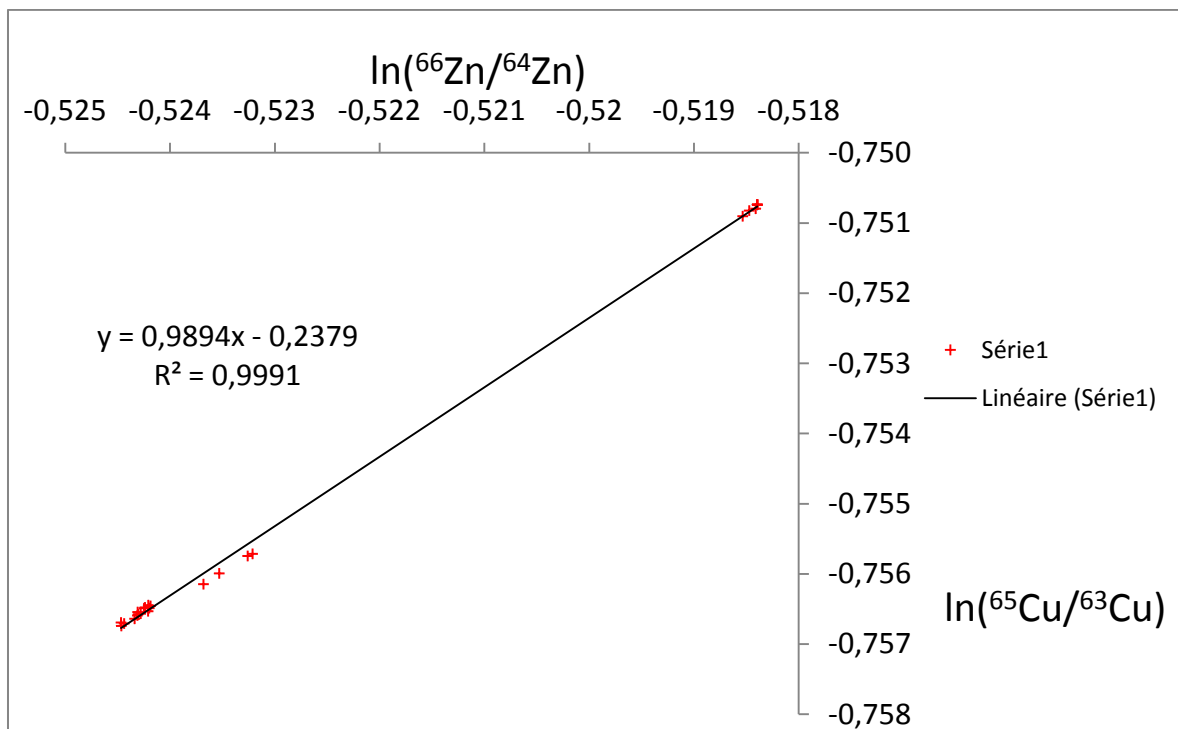


figure 47 : Vérification graphique de la légitimité de l'emploi du Cu comme spike lors des mesures de Zn et inversement. Point obtenus sur la mesure des compositions isotopique de Cu et Zn de standards sur le Nu 500 HR lors de deux sessions.

4.2.2. Cas du Fer :

Nous n'avons pas utilisé de standard interne lors de la mesure du fer sur le Nu 1700. Le nickel est couramment utilisé comme spike toutefois il existe une interférence entre le nickel 68, isotope majoritaire de Ni (> 68 %) et le fer 58, isotope mineur du fer (0,28 %). De plus, des tests d'utilisation du nickel comme spike pour les mesures de fer ont été conduits sur le Nu 1700 sans qu'aucune amélioration n'ait été relevée. Pour ces deux raisons, le fer est donc mesuré sans spike.

4.3. Correction des interférences isobariques

4.3.1. Cas du zinc :

Malgré la purification chimique en salle blanche, il peut subsister dans les échantillons des traces d'éléments isobares qui viennent interférer avec les mesures.

Dans le cas du zinc, un élément présente la même masse que l'isotope principal : il s'agit du nickel de masse 64. Le ^{64}Ni est un isotope stable du nickel, dont l'abondance naturelle est de 0.91 %. S'il y en a dans l'échantillon à mesurer, il sera comptabilisé dans le collecteur fixé sur la masse 64, et considéré comme du ^{64}Zn . Il faut à tout prix éviter ce phénomène. Pour ce faire, l'étape de purification chimique en salle blanche est primordiale mais non suffisante : un autre isotope du nickel est donc mesuré en même temps que ceux du zinc. Il s'agit du ^{62}Ni , qui est quatre fois plus abondant que le ^{64}Ni (abondance naturelle de $^{62}\text{Ni} = 3.59\%$).

Si on n'observe pas de signal à la masse 62, alors on peut en déduire qu'il n'y a pas non plus de signal en masse 64 imputable à la présence de nickel. Autrement, lorsque l'on a un signal, on peut corriger la valeur en masse 64 en combinant celle trouvée pour le ^{62}Ni et l'abondance naturelle relative des isotopes du nickel.

La correction s'effectue selon la formule suivante, avec I^i : intensité mesurée sur le collecteur centré sur la masse i de l'ICP-MS et $\left(\frac{^{64}\text{Ni}}{^{62}\text{Ni}}\right)_{\text{naturel}} = 0.25247$.

$$\left(\frac{^{64}\text{Zn}}{^{66}\text{Zn}}\right)_{\text{réel}} = \frac{I_{\text{mesurée}}^{64} - ^{64}\text{Ni}}{I_{\text{mesurée}}^{66}} \quad (1)$$

Les abondances naturelles des isotopes du nickel donnent l'équation suivante :

$${}^{64}\text{Ni} = \left(\frac{{}^{64}\text{Ni}}{{}^{62}\text{Ni}} \right)_{\text{naturel}} \times I_{\text{mesuré}}^{62} \quad (2)$$

D'où, en injectant (2) dans (1), la relation suivante :

$$\left(\frac{{}^{64}\text{Zn}}{{}^{66}\text{Zn}} \right)_{\text{réel}} = \left(\frac{I^{64}}{I^{66}} \right)_{\text{mesurée}} - \left(\frac{{}^{64}\text{Ni}}{{}^{62}\text{Ni}} \right)_{\text{naturel}} \times \left(\frac{I^{62}}{I^{66}} \right)_{\text{mesurée}} \quad (3)$$

4.3.2. Cas du fer

Dans le cas du fer, une interférence due au fonctionnement de la machine se produit : la molécule ${}^{40}\text{Ar}-{}^{16}\text{O}$, synthétisée lors de l'ionisation de l'échantillon par le plasma d'argon, possède une masse très proche de l'isotope ${}^{56}\text{Fe}$. Sur un MC-ICPMS classique, la résolution en masse de la machine (~ 700) ne permet pas de séparer efficacement cette molécule artefact du ${}^{56}\text{Fe}$. Le Nu 1700, de par sa géométrie (taille et présence de 3 fentes – le NU 500 HR en possède une unique en mode pseudo-HR, aucune en mode normal), permet de réaliser des mesures isotopiques à très haute résolution (3000), et notamment permet de résoudre l'interférence ${}^{40}\text{Ar}-{}^{16}\text{O}$ de la masse 56. Ainsi, lors de la mesure, il est possible de différencier le pic ${}^{40}\text{Ar}-{}^{16}\text{O}$ du signal du fer, comme en témoigne la figure 48. Ceci représente une avancée considérable dans le cadre de la mesure précise de rapports isotopiques du fer par spectrométrie ICP-MS.

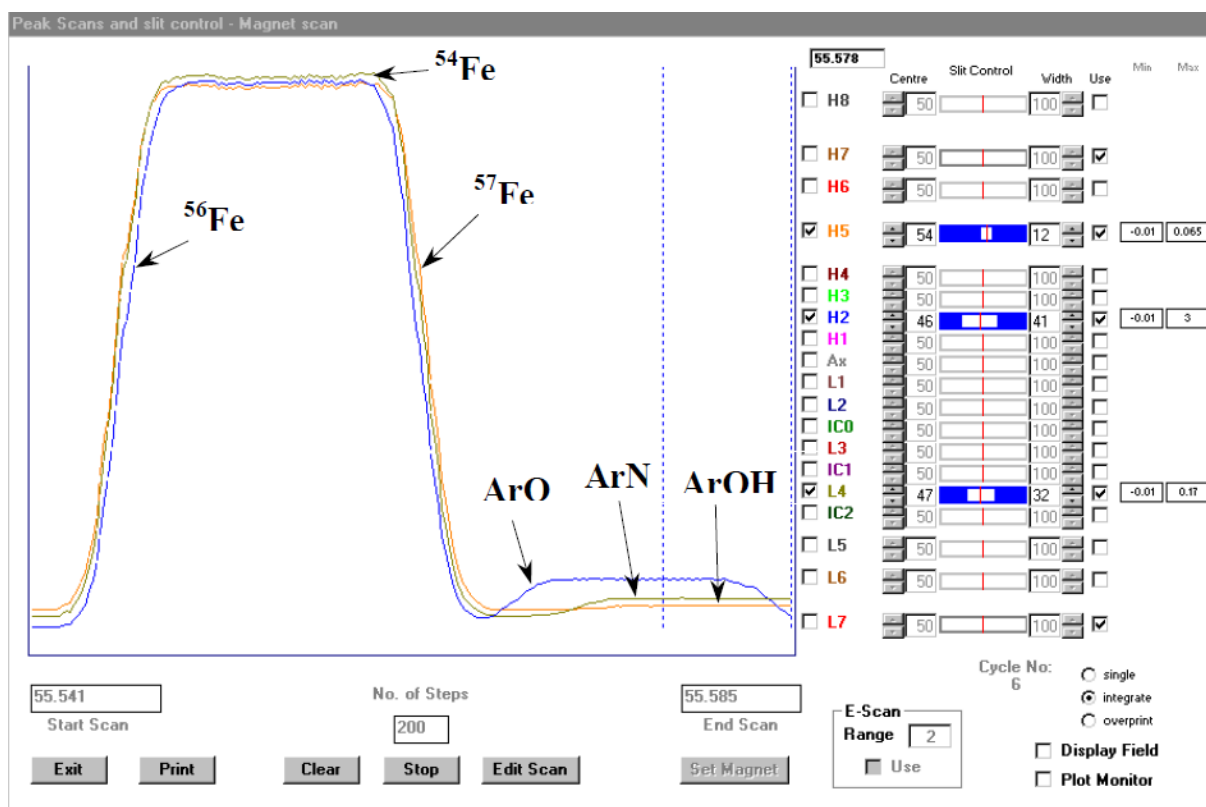


figure 48 : Résolution de l'interférence $^{40}\text{Ar}-^{16}\text{O}$ par le Nu 1700 en mode full HR. Le pic du fer ^{56}Fe est totalement séparé de celui de Ar-O.

De plus, au même titre que le nickel pour le zinc, le chrome interfère avec le fer sur la masse 54 (abondance naturelle du ^{54}Cr : 2,4 %). Cette interférence est corrigée par la mesure du ^{52}Cr (abondance naturelle du ^{52}Cr : 83,8 %).

5. Précision et reproductibilité des mesures

La reproductibilité externe est estimée en analysant plusieurs fois le même échantillon au cours de différentes sessions au spectromètre de masse MC-ICPMS. Ces échantillons sont eux-mêmes issus de plusieurs sessions de séparation chimique de même protocole mais réalisées sur différentes colonnes. Les échantillons proviennent tous de la même poudre initiale.

La reproductibilité interne de la machine est estimée par l'analyse successive d'un même standard au cours d'une même session de spectrométrie.

5.1. Reproductibilité des mesures du zinc

La reproductibilité externe totale des mesures du $\delta^{66/64}\text{Zn}$ est obtenue à partir de l'analyse de deux échantillons d'Isua (un BIF et une serpentinite). Pour chacun des échantillons, à partir de la même solution d'attaque, les protocoles de séparation et purification chimique sont réalisés 5 fois sur des colonnes distinctes puis analysés sur le Nu 500 HR lors de différentes sessions. La reproductibilité externe totale mesurée pour la serpentinite 8a est de 0,043 ‰ et de 0,32 ‰ pour le BIF 460037 (figure 49).

La reproductivité externe totale des mesures du zinc est donc de 0,05 ‰.

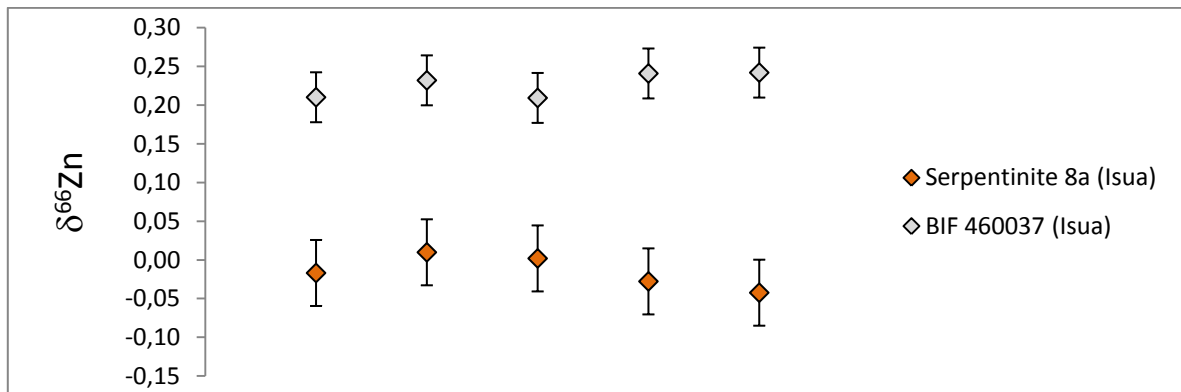


figure 49 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Zn. Les réplicats ont été obtenus à partir d'une même poudre d'une serpentinite et d'un BIF d'Isua soumis à 5 extractions et purifications du Zn différentes.

La reproductibilité externe est mesurée par le passage de standards de zinc lors d'une même session spectrométrique. Elle est de 0,04 ‰ sur la figure 50 et systématiquement inférieure à 0,056 ‰ pour l'ensemble des mesures effectuées au cours de ce projet.

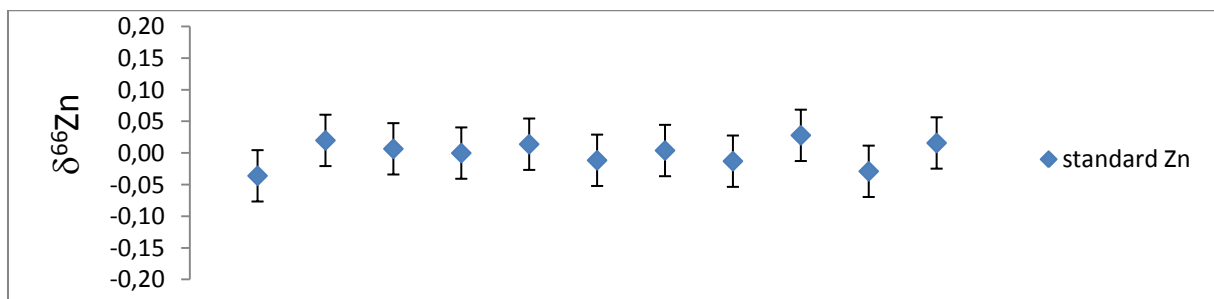


figure 50 : Reproductibilité externe du $\delta^{66/64}\text{Zn}$ mesurée par passage multiple d'un standard de zinc au cours d'une même série de mesures.

5.2. Reproductibilité des mesures du cuivre

La reproductibilité externe totale des mesures du $\delta^{65/63}\text{Cu}$ est obtenue à partir de l'analyse d'un standard de cuivre passé 5 fois sur colonne sous pression puis analysé sur le Nu 500 HR lors de différentes sessions. Elle est représentée en figure 51. Elle est de 0,05 ‰.

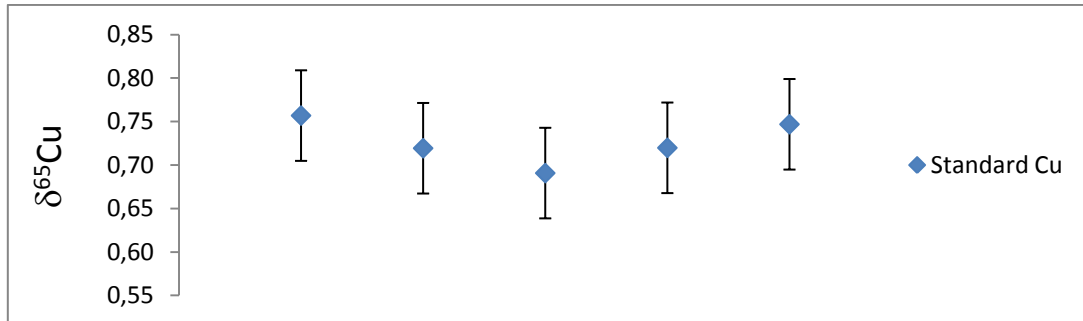


figure 51 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Cu. Les réplicats ont été obtenus à partir d'une même solution standard de cuivre soumis à 5 extractions et purifications différentes (protocole chimique : colonne sous pression).

La reproductibilité externe pour le cuivre est de 0,05 ‰.

5.3. Reproductibilité des mesures du fer

La reproductibilité externe totale des mesures du $\delta^{56/54}\text{Fe}$ est obtenue à partir de l'analyse d'un échantillon de BIF d'Isua (460037) passé 7 fois sur colonnes distinctes puis analysé sur le Nu 1700 lors de différentes sessions. Elle est représentée en figure 52. Elle est de 0,17 ‰, ce qui est nettement moins bon que pour le cuivre et le zinc.

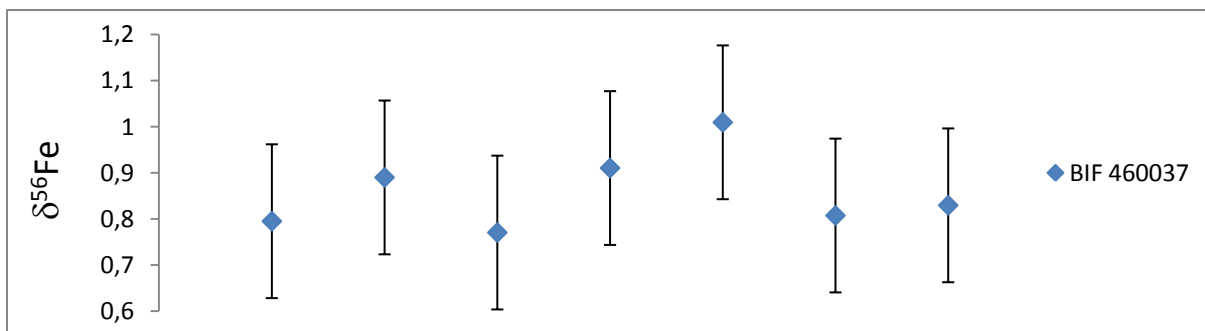


figure 52 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Fe. Les répliquats ont été obtenus à partir d'une même poudre d'un BIF d'Isua soumis à 7 extractions et purifications différentes.

C'est un résultat relativement décevant compte tenu de la géométrie du Nu 1700 : la résolution de l'interférence $^{40}\text{Ar}\text{-}^{16}\text{O} / ^{56}\text{Fe}$ devrait permettre une meilleure précision. Ceci est dû à l'absence de spike pour le fer, ainsi qu'à la plus grande instabilité du Nu 1700 en mode full HR. Les pics sont plus étroits et plus difficiles à régler et la machine est plus sensible : toute perturbation, à intensité égale, a un impact supérieur sur le Nu 1700 en mode full HR par rapport au Nu 500 fonctionnant en basse résolution. Enfin, les abondances naturelles des isotopes du Zn et du Cu sont réparties de manière plus homogène, tandis que le fer possède un isotope très majoritaire : le ^{56}Fe qui représente 91,7 % du fer total. Les mesures sur la masse 54 du fer, deuxième isotope le plus abondant, sont moins précises car le ^{54}Fe ne représente que 5,8 % du fer total.

La reproductibilité externe pour le fer est de 0,105 ‰ (figure 53).

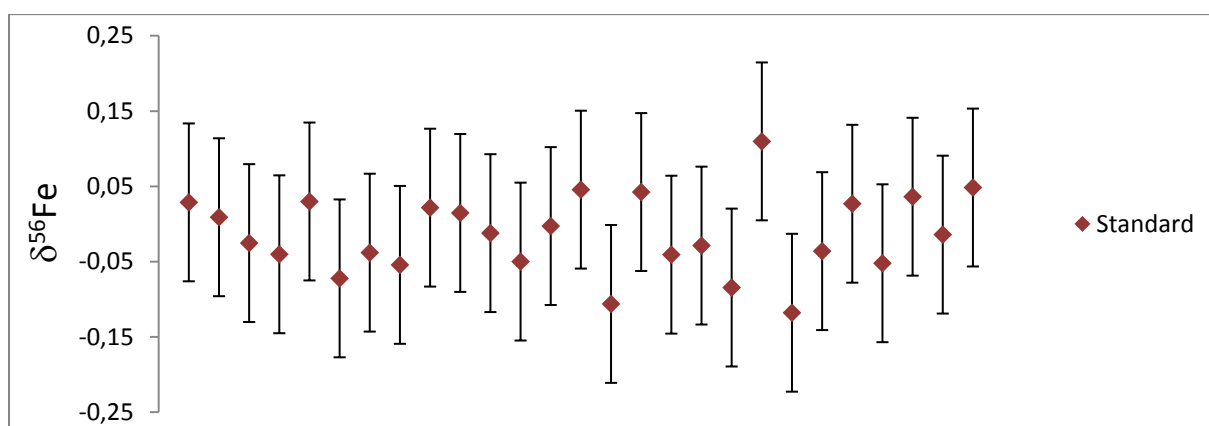


figure 53 : Reproductibilité externe du $\delta^{56/54}\text{Fe}$ mesurée par passage multiple d'un standard de zinc au cours d'une même série de mesures.

6. Bilan des protocoles chimiques et spectrométriques en fer et zinc pour un échantillon

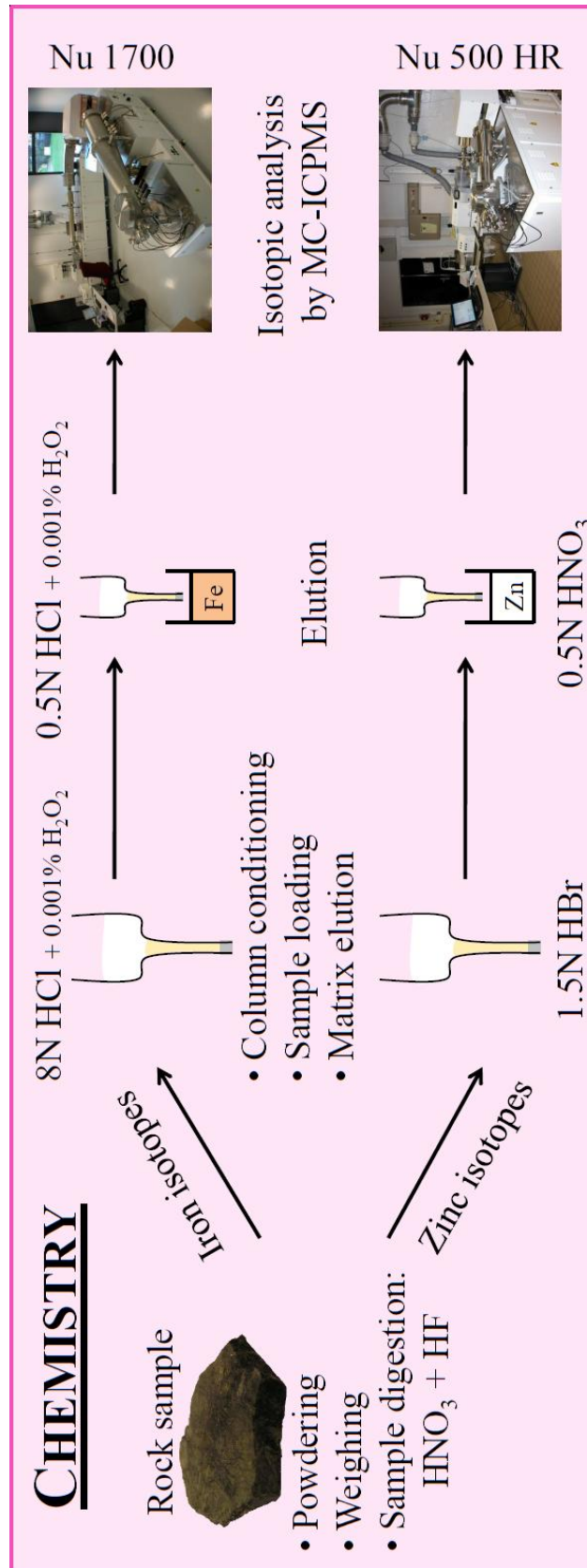


figure 54 : Schéma-bilan des protocoles de chimie et de spectrométrie de masse pour Fe et Zn.

Bibliographie

Dodson, R., Forney, G. & Swift, E., 1936. The extraction of Ferric Chloride from Hydrochloric Acid Solutions by Isopropyl Ether. *Contributions from Gates and Crellin Laboratories of Chemistry of the California Institute of Technology*, (548).

Kraus, K. & Nelson, F., 1955. *1st Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*.

Maréchal, C.N., Télouk, P. & Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1-4), p.251-273.

Moynier, F., Albarède, F. & Herzog, G., 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(24), p.6103-6117.

Moynier, F., Fujii, T. & Telouk, P., 2009. Mass-independent isotopic fractionation of tin in chemical exchange reaction using a crown ether. *Analytica Chimica Acta*, 632(2), p.234-239.

Nishizawa, K. et al., 1993. Zinc isotope effects in complex formation with a crown ether. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11(3), p.389-394.

CHAPITRE 3 – CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DE LA TERRE PRIMITIVE : ETUDE DES SERPENTINITES D'ISUA



figure 55 : Province archéenne d'Isua, 3,8 Ga, Groenland.

1. Introduction : la serpentinisation

L'hydrothermalisme océanique et les réactions d'altération hydrothermale de la croûte océanique, la serpentinisation, occupent vraisemblablement une place importante dans le processus d'émergence de la vie sur Terre, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. En effet, la réaction de serpentinisation est source d'hydrogène, de méthane, des fuels pour certains métabolismes potentiellement primitifs (Sleep et al. 2004; Russel et Hall 2006; Allen et Seyfried 2004; Von Damm 1990). De plus la serpentinisation crée de la mackiwinite, un sulfure de fer et nickel catalyseur de synthèses organiques (Russel et Hall 2006).

Afin de mieux appréhender les conditions environnementales au début de l'archéen et pouvoir discuter leur lien avec l'émergence de la vie, je me suis intéressée aux plus vieilles serpentinites connues au monde : les serpentinites d'Isua au Groenland (figure 56), âgées de 3.8 Ga. L'étude a commencé par l'analyse de nombreux et divers échantillons d'Isua, des serpentinites mais aussi des BIFs, des gabbros, basaltes, carbonates, ... pour se focaliser ensuite sur les serpentinites d'Isua et l'étude de serpentinites modernes d'autres localités. A l'aide des outils de géochimie, notamment des isotopes stables de métaux de transition, nous avons tenté de dégager des traceurs isotopiques.

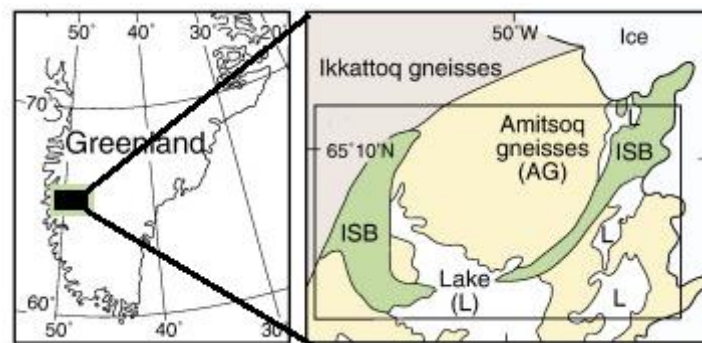


figure 56 : La ceinture de roches supracrustales d'Isua au Groenland – terrains archéens de 3.8-3.7 Ga (d'après Furnès et al., 2009)

2. Nature et localisation des échantillons

2.1. Echantillons d'Isua, Groenland

De nombreux échantillons analysés dans le cadre de cette thèse proviennent de la région d'Isua au Groenland et ont un âge compris entre 3,8 et 3,7 Ga. Les échantillons ont été prélevés lors de missions successives sur le terrain, dans la partie ouest de la chaîne supracrustale d'Isua (Isua Supracrustal Belt, ISB, voir figure 56) principalement par Minik Rosing et Francis Albarède (figure 57).

Les échantillons en provenance d'Isua sont variés :

- Echantillons d'origine ignée (gabbros, pillow-lavas, serpentinites)
- Echantillons d'origine sédimentaire (carbonates, BIFs, calcschistes, turbidites).

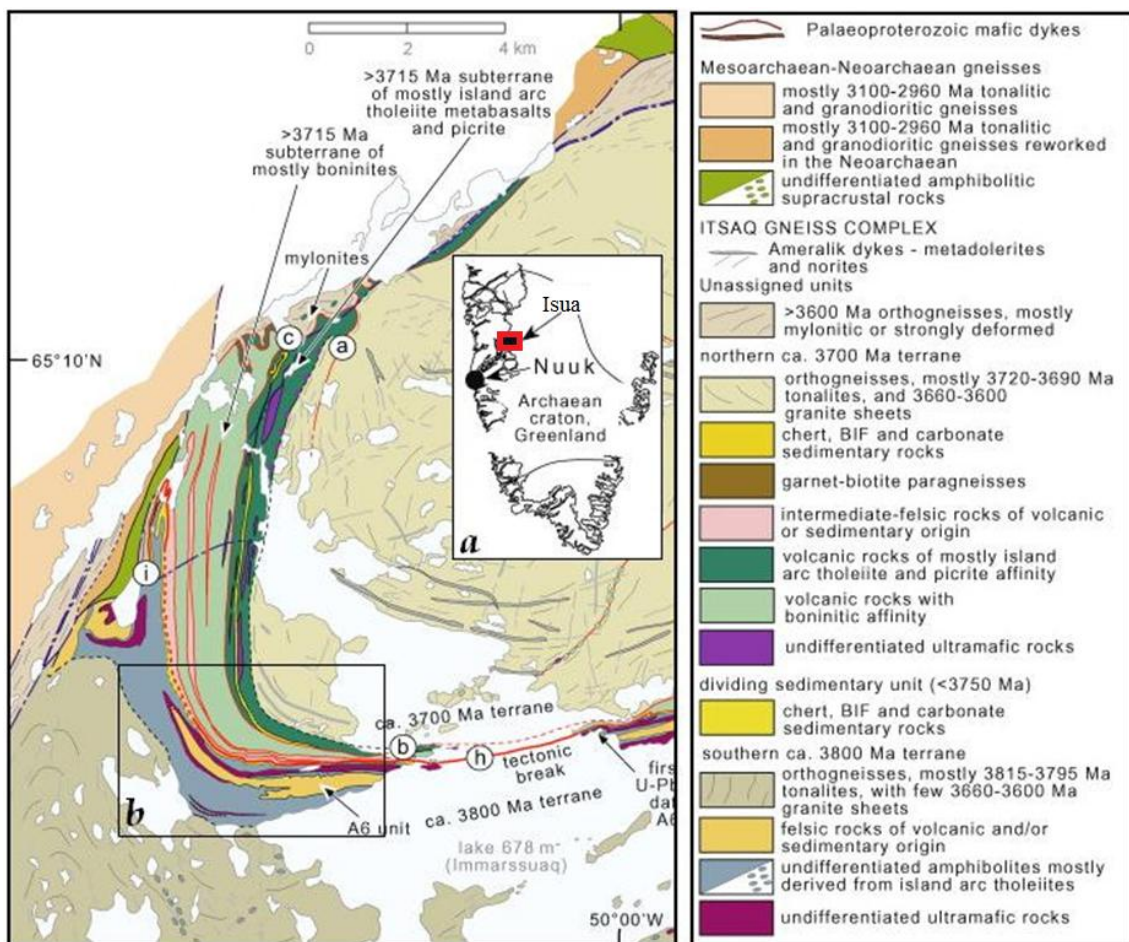


figure 57 : Carte géologique simplifiée de la ceinture de roches supracrustales d'Isua (ISB), dans la région de Nuuk, ouest du Groenland, adapté d'après Nutman & Friend, 2009. (a) Localisation d'Isua dans le craton archaïque groenlandais. (b) Partie de l'ISB d'où proviennent la majorité des échantillons.

2.2. Serpentinites modernes

Dans le cadre de notre étude, nous avons souhaité pouvoir comparer le signal isotopique du zinc et du fer dans les serpentinites d'Isua à celui enregistré dans des serpentinites modernes, afin de contraindre les conditions de serpentinisation à l'Archéen. Les serpentinites modernes sont issues de deux types principaux de processus de serpentinisation : le premier, majoritaire, a lieu à l'aplomb des dorsales océaniques dans le cadre de la circulation hydrothermale, le second a lieu à l'aplomb des chenaux de subduction et se caractérise par la présence de volcans de boue de serpentinite (mud-volcanoes).

2.2.1. Serpentinites mises en place à l'aplomb d'une ride océanique

Les échantillons obtenus dans le cadre de cette étude sont de deux types : des serpentinites issues d'ophiolites mésozoïques et des serpentinites collectées in-situ à proximité d'une ride océanique.

Une ophiolite est une portion de lithosphère océanique se trouvant sur un continent, facilitant l'échantillonnage de la croûte océanique. Nos échantillons proviennent d'ophiolites des Alpes (Jurassique supérieur), en France, ainsi que du champ ophiolitique de Baja California au Mexique (Trias terminal – Jurassique moyen). La serpentinisation de ce plancher océanique a eu lieu à proximité d'une dorsale lente aujourd'hui disparue.

Cependant, ces ophiolites, bien que « modernes » en regard de l'Archéen, ont plus de 150 Ma et ne sont plus dans les conditions de leur mise en place. C'est pourquoi nous avons aussi cherché des échantillons collectés in-situ, par dragage ou forage de croûte océanique. Notre choix s'est porté sur des échantillons collectés à l'aplomb de la ride médio-océanique de Gakkel, dans l'océan Arctique (figure 58). Cette ride est une dorsale très lente, la plus lente actuellement, avec un taux d'expansion de l'ordre du centimètre par an. Sans chambre magmatique permanente, l'extension peut se faire sans mise en place d'une séquence de croûte océanique complète, et du manteau péridotitique est alors mis à nu au fond des océans. Cette péridotite subit un hydrothermalisme important et une serpentinisation poussée. Les serpentinites ainsi recueillies sont d'excellents témoins du processus de serpentinisation proche-ride. Les échantillons de la ride de Gakkel ont été généreusement fournis par Henry Dick et proviennent de la collection du Woods Hole Oceanographic Institution.

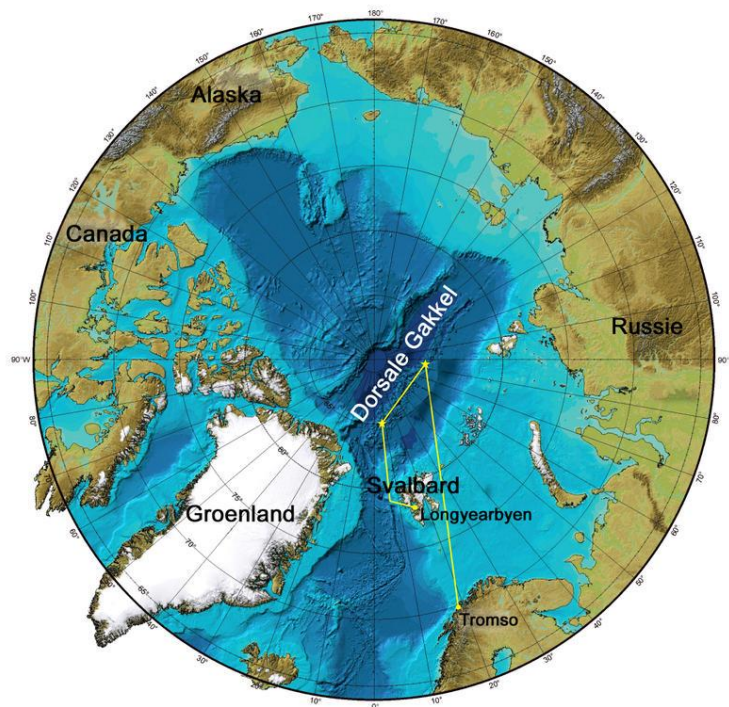


figure 58 : Localisation de la ride de Gakkel, en Arctique (crédits : WHOI).

2.2.2. Serpentinites mises en place au niveau d'une zone de subduction

L'étude de la bathymétrie de la région de la fosse des Mariannes au large du Japon a révélé la présence de monts en amont de la zone de subduction. Des campagnes marines du programme ODP (**O**cean **D**rilling **P**roject) ont permis de déterminer la nature de ces édifices : il s'agit de volcans de boue de serpentinite (serpentinite mud-volcanoes) qui mettent en place des serpentinites selon un processus différent de celui des rides océaniques (Fryer, Ambos, et Hussong 1985; Fryer et al. 2006). Les sédiments marins sont riches en eau et les minéraux de la croûte d'origine ignée ont été hydratés par l'altération hydrothermale. Lors de la subduction d'une lithosphère océanique, les sédiments et minéraux hydratés perdent leur eau : à une profondeur comprise entre 30 et 50 km environ, ils sont déshydratés. L'eau libérée hydrate le manteau péridotitique sus-jacent (appartenant à la plaque sous laquelle plonge la lithosphère océanique) : il y a formation d'un chenal de serpentinisation. De la boue de serpentine, minéral peu dense en regard des constituants du manteau (2,6 contre 3,3 pour la péridotite), remonte par des plans de faille de la lithosphère sus-jacente et s'épanche en surface, formant les édifices des volcans de boue.

Les boues émises sont très riches en fluides (eau, CO₂) et ont des propriétés physico-chimiques particulières (tableau 14) : la température des fluides est faible au niveau des monts (5 à 20°C) et modérée en profondeur (100 à 250°C au lieu de serpentinisation) et le pH est alcalin, compris entre 9 et 12 (Mottl et al. 2004; Mottl 2003).

	Bottom seawater	Pacman ^b BB Mitt	Blue Moon summit	Pacman summit	Big Blue summit	S. Chamorro S351 spring ^c	Seamount Site 1200	Conical Site 780
North latitude		19°10.66'	15°43.1'	19°14.7'	18°7.0'	13°47.0'	13°47.0'	19°32.5'
East longitude		147°3.63'	147°10.6'	146°55.7'	147°5.8'	146°0.2'	146°0.2'	146°39.2'
No. of samples		15	12-36	6	7-21	7	53	15
Deepest sample (mbsf)		0.22	4.04	1.04	1.28	0.23	71	130
Distance from trench (km)		52	55	64	70	85	85	90
Slab depth (km) ^d		16	17	20	22	27	27	29
pH (*assumed)	8	12.5*	12.5*	12.5*	12.5*	11.42	12.5	12.5
	mEq/kg:							
Alkalinity	2.3	13	13	13	13	18.4	62	52
Carb. sp.	2.3	0	0	0	0	14.0	46	35
OH ⁻ sp.	0	13	13	13	13	1.2	13	13
	mmol/kg:							
Chlorinity	542	386	512	419	538	518	510	260
Sulfate	28	12.3	0.01	19.0	9.7	27.1	28	46
Mg	52.4	0	0	0	0	<0.01	<0.01	0.003
Ca	10.2	51.2	52.0	0	0	0.03	0.3	1
Na	466	314	414	465	560	570	610	390
Na/Cl	0.86	0.82	0.81	1.11	1.04	1.10	1.20	1.50
K	10.1	6.3	4.2	6.5	12.8	16.3	19	15
	μmol/kg:							
Li	26	10.0	2.5	na	15.4	0.02	0.4	1.6
Rb	1.37	1.2	0.3	1.8	2.6	8.8	10	7.8
Cs	0.002	0.011	0.016	0.038	0.032	0.35	0.36	0.15
Sr	90	325	1008	33	0	14.4	10	20
Ba	0.14	0.63	0.53	0.26	0.05	0.14	0.4	0.1
B	410	87	370	890	1250	3259	3200	3900
Si	190	68	0	0	0	24	70	60
F	67	0	0	0	0	81	47	na
Mn	0	0.06	0.02	0	0.08	0.01	0.01	<0.01
Fe	0	0.18	5.8	0	0	0.0	2	2
δ ¹⁸ O (o/oo SMOW) ^e	0	>0.52	-0.67	-0.09	-0.22	na	2.5	4.0
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr ^f	0.7091	0.70265	na	na	0.709	0.70627	0.70535	<0.7062
Min. T (°C), for 1% shear ^g		102	106	120	128		149	157
Max. T (°C), for 5% shear ^g		137	145	170	187		231	249

tableau 14 : Propriétés physico-chimiques des fluides contenus dans les boues de serpentinites de mud-volcanoes des Mariannes (Mottl 2003).

Les échantillons analysés proviennent du leg ODP 195 et ont été fournis par le programme ODP. Plus précisément, ils proviennent du puits situé au niveau du mont South Chamorro (figure 56), volcan de boue des Mariannes.

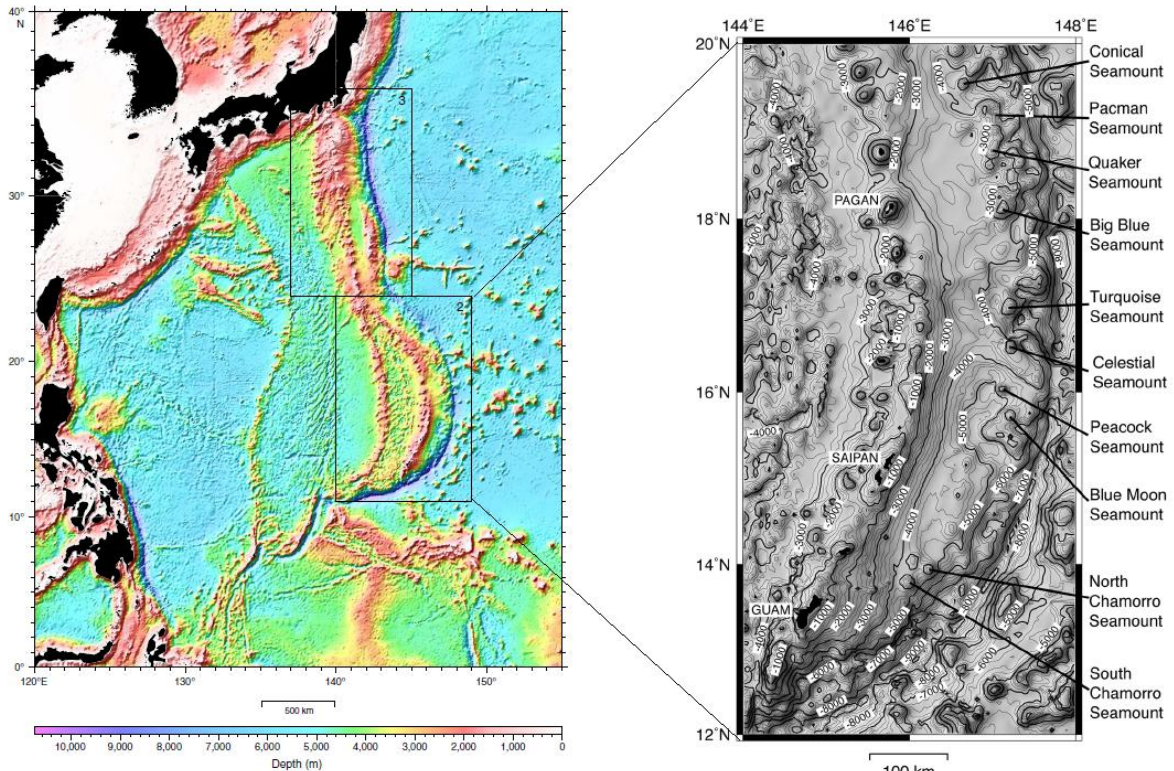


figure 59 : Localisation des mud-volcanoes de l’arc des Mariannes. Les échantillons proviennent du puits de forage du South Chamorro Seamount (cartes : rapport leg 195 et Fryer et al., 2006).

2.2.3. Schématisation des processus de serpentinisation

La figure 60 illustre de façon schématique le phénomène de serpentinisation proche d’une ride océanique (cas d’un fumeur noir) ainsi qu’au niveau d’une zone de subduction présentant des volcans de boue de serpentinite.

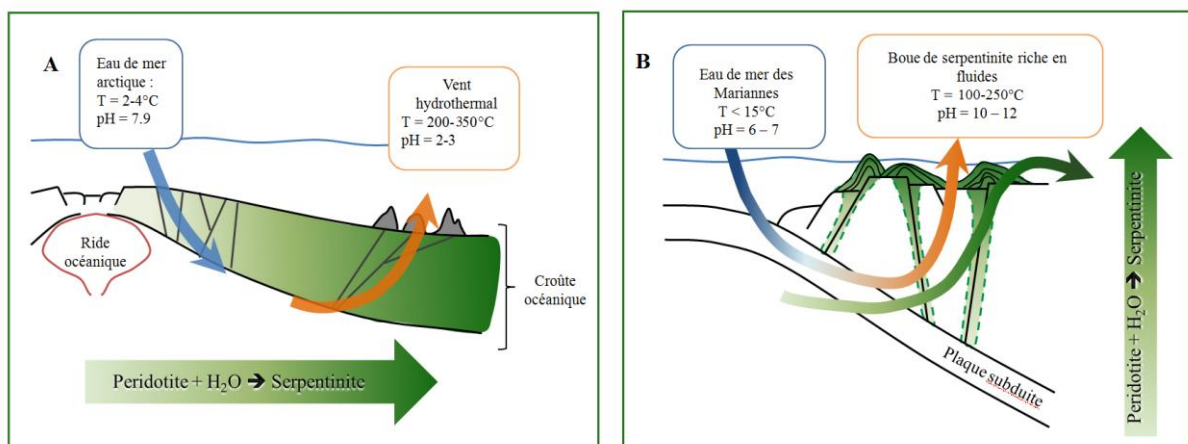


figure 60 : A- Serpentinisation à l’aplomb d’une dorsale océanique, cas d’un fumeur noir. B- Serpentinisation à l’aplomb d’une zone de subduction, cas des volcans de boue de serpentinite.

2.3. Dépôts hydrothermaux modernes

Des dépôts hydrothermaux (sédiments métallifères) collectés au niveau de deux systèmes hydrothermaux actifs ont également été analysés. Le premier jeu d'échantillon a été collecté à proximité du champ hydrothermal TAG (Trans Atlantic Geothermal), situé le long de la ride médio-océanique atlantique centre. L'échantillonnage s'est déroulé sur le site de forage CD102/58 (figure 61 A). Le second jeu provient d'une localité proche de la dorsale est-pacifique et a été collecté lors de la mission 92 du projet ODP. Les échantillons sont issus des puits 597, 598 et 599 de l'expédition (figure 61 B).

Les dépôts de TAG sont très riches en sulfures (de zinc, de cuivre, ...) et contiennent une fraction de carbonates issus d'organismes pélagiques. Les dépôts du leg 92 d'ODP sont riches en carbonates et en oxydes.

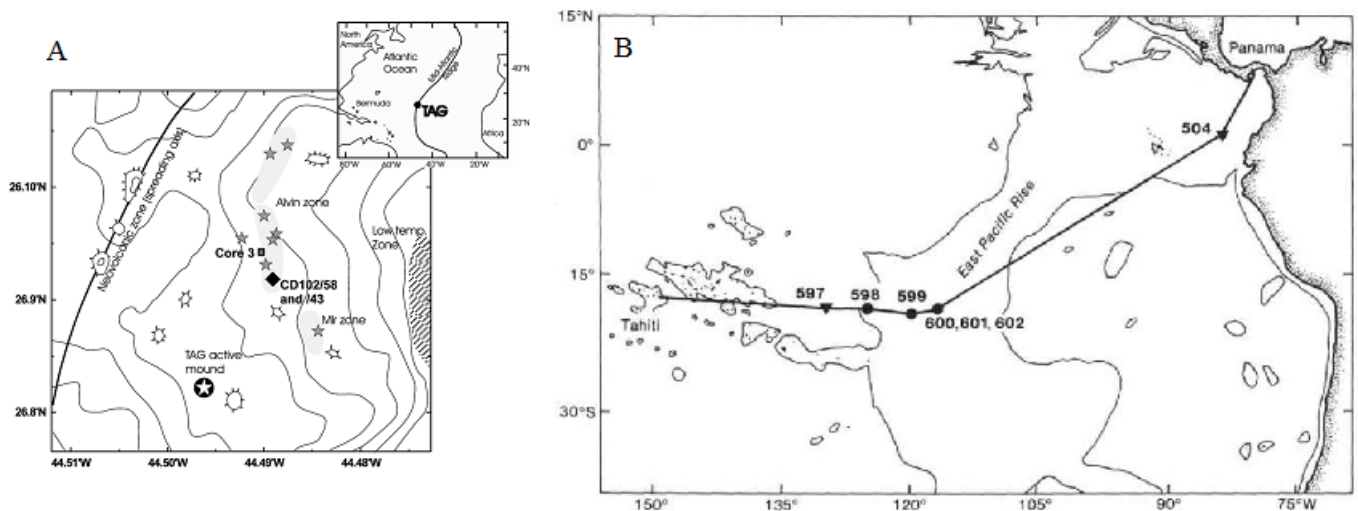


figure 61 : Localisation des dépôts hydrothermaux analysés. A- Champ hydrothermal de TAG, dorsale atlantique centre. Les échantillons proviennent de la carotte CD102/58. Les étoiles grises symbolisent les zones d'accumulations de sulfures (Glynn et al. 2006). B- Parcours réalisé par le *Glomar Challenger* pour la mission ODP leg 92. Les échantillons ont été collectés dans les puits de forage 597, 598 et 599 (DSDP report volume 92).

3. Résultats

3.1. Résultats préliminaires : fer et zinc

Les analyses des compositions isotopiques en fer et en zinc (reportées dans la notation usuelle δ en ‰) des premiers jeux d'échantillons sont présentées dans la figure 62. « Modern serpentinites » désigne les serpentinites des ophiolites alpines et mexicaines.

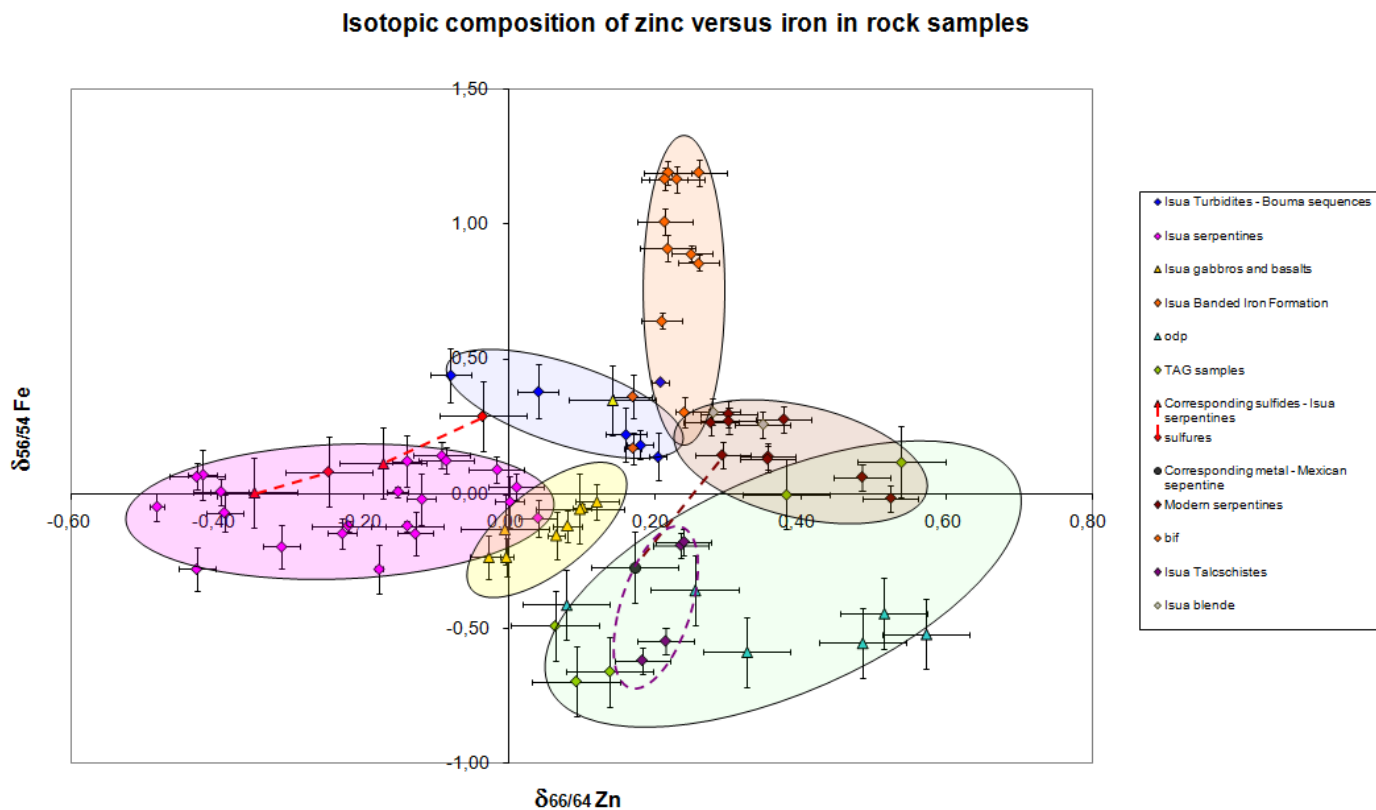


figure 62 : Résultats des analyses des compositions isotopiques du fer et du zinc dans des roches d'Isua, des serpentinites d'ophiolites et des dépôts métallifères hydrothermaux. Les résultats sont donnés en ‰.

$$\delta^{66}\text{Zn} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{échantillon}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{standard JMC}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{56}\text{Fe} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{échantillon}}}{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard IRMM-14}}} - 1 \right] \times 1000$$

La composition isotopique moyenne en zinc des BIFs d'Isua est de 0,25 ‰, une valeur comparable à la moyenne des roches ignées terrestres (Albarède 2004). La composition isotopique en fer est par contre variable, avec des $\delta^{56}\text{Fe}$ compris entre 0,3 et 1,2 ‰. Les BIFs d'Isua sont donc enrichis en isotopes lourds du fer, ce qui est cohérent avec les données de la bibliographie (Dauphas et al. 2004). Les compositions isotopiques des échantillons de formations de fer rubané (BIFs) font l'objet du chapitre 5 et ne seront donc pas discutées ici plus en détail.

Les sédiments métallifères de TAG et ODP ont des valeurs positives pour le $\delta^{66}\text{Zn}$ allant de 0,05 à 0,60 ‰. Ces valeurs sont similaires à celles des argiles marines (Bentahila et al., 2008). Ces échantillons présentent par ailleurs un net appauvrissement en isotopes lourds du fer, avec des valeurs négatives jusqu'à -0,65 ‰.

La composition isotopique en fer des serpentinites d'Isua mais aussi d'ophiolites, ainsi que celle des autres roches ignées d'Isua (gabbro, basaltes) est proche de 0 : les serpentinites d'ophiolites semblent légèrement plus enrichies que les échantillons d'Isua mais la différence n'est pas significative. Au contraire, les valeurs pour le $\delta^{66}\text{Zn}$ ‰ sont franchement distinctes entre les serpentinites d'Isua, appauvries en isotopes lourds, et celles des ophiolites, enrichies. Ces résultats sont développés et approfondis dans la partie 4 de ce chapitre, sous forme d'article.

Enfin, les dépôts turbiditiques ont des compositions isotopiques en fer et en zinc intermédiaires entre les roches ignées d'Isua et les BIFs, ce qui semble cohérent avec leur nature : les dépôts de type Bouma sont en effet des dépôts de grains de roche mère altérée au niveau de talus immergés. De tels dépôts échantillonnent donc les roches environnantes, soit pour le cas d'Isua, des BIFs et des serpentinites notamment.

3.2. Le zinc des serpentinites

Les résultats présentés ci-dessus, montrant un net appauvrissement en isotopes lourds du zinc dans les serpentinites d'Isua par rapport à la valeur moyenne des roches ignées, ont motivé la poursuite des analyses des compositions isotopiques en zinc sur de nouveaux échantillons, principalement des serpentinites modernes des Mariannes et de la ride de Gakkel. Ces résultats atypiques sont discutés dans un article de PNAS qui constitue la partie 4 de ce chapitre. La similarité des compositions isotopiques en fer des serpentinites d'Isua et des serpentinites modernes nous a conduits à ne pas inclure le fer dans la discussion car ces valeurs ne sont pas discriminantes.

4. A NICHE FOR EARLY LIFE IN EARLY ARCHEAN SERPENTINE MUD VOLCANOES AT ISUA, GREENLAND

Article soumis et accepté à PNAS.

Le manuscript de Fujii et al. (2011) intitulé 'The origin of Zn Isotope Fractionation in Sulfides' et mentionné dans l'article suivant est joint en annexe.

A NICHE FOR EARLY LIFE IN EARLY ARCHEAN SERPENTINE MUD

VOLCANOES AT ISUA, GREENLAND

M-L. Pons(1), G. Quitté(1), T. Fujii(2), M. Rosing(3), B. Reynard(1), F. Moynier(4), C. Douchet(1) and*

F. Albarède(1)

(1) Ecole Normale Supérieure, Université Claude Bernard Lyon 1, and CNRS, 69007 Lyon, France.

(2) Research Reactor Institute, Kyoto University, Japan

(3) Natural History Museum of Denmark, Copenhagen, Denmark

(4) Department of Earth and Planetary Sciences, Washington University, and McDonnell Center for the Space Sciences, St. Louis, USA.

* Present address: Géosciences Montpellier, 34095 Montpellier, France.

* Corresponding author: albarede@ens-lyon.fr

CLASSIFICATION: PHYSICAL SCIENCES (GEOPHYSICS)

Abstract

The Isua Supracrustal Belt, Greenland, of Early Archean age (3.81-3.70 Ga) represents the oldest crustal segment on Earth. Its complex lithology comprises an ophiolite-like unit and volcanic rocks reminiscent of boninites, which tie Isua supracrustals to an island arc environment. We here present zinc (Zn) isotope compositions measured on serpentinites and other rocks from the Isua supracrustal sequence and on serpentinites from modern ophiolites, mid-ocean ridges, and the Mariana forearc. In stark contrast to modern mid-ocean ridge and ophiolite serpentinites, Zn in Isua and Mariana serpentinites is markedly depleted in heavy isotopes with respect to the igneous average. Based on recent results of Zn isotope fractionation between coexisting species in solution, the Isua serpentinites were permeated by carbonate-rich, high-pH hydrothermal solutions at medium temperature (100-300°C). Zinc isotopes therefore stand out as a pH-meter for fossil hydrothermal solutions. The geochemical features of the Isua fluids resemble the interstitial fluids sampled in the mud volcano serpentinites of the Mariana forearc. The reduced character and the high pH inferred for these fluids make Archean serpentine mud volcanoes a particularly favorable setting for the early stabilization of amino acids.

\body

INTRODUCTION

The discovery of oceanic black smokers and their unique fauna prompted the idea that life may have sprung from hydrothermal vent fields at the bottom of the ocean (1-3). The highly reducing conditions of the vent fields associated with mid-ocean ridges fulfill one of the most stringent conditions for the stabilization of biomolecules. These conditions are a consequence of the metamorphic hydration and oxidation of ultramafic rocks of the oceanic lithosphere –a series of reactions known as serpentinization– that release highly reduced hydrothermal fluids with high

concentrations of methane, ammonia, and hydrogen (4, 5). Serpentinization also produces FeNi_3 , which catalyses formation of complex organic compounds (5). Serpentinization thus provides both a source of reduced carbon and a potential energy source, which, together, create an environment suitable for the emergence of the first biomolecules. The vast majority of hydrothermal vent fields, however, especially those hosted by mid-ocean ridges, spout solutions with pH well below the pK of amino acids, which makes them unsuitable for Strecker synthesis (6, 7). Attention therefore shifted towards high-pH hydrothermal vent sites (8, 9), and notably towards the modern vent fluids from the unusual mid-ocean ridge locality of Lost City.

The search for an Archean environment in which reducing and high-pH conditions coexist at temperatures appropriate for supporting early life prompted us to investigate Isua serpentinites and their associated hydrothermal carbonates (10). Precipitation of large amounts of carbonates suggests that carbonate ions were abundant in the parent fluid and therefore signals that the pH of this fluid was at least in the range of the second dissociation constant of carbonic acids, which for seawater at ambient temperature is ~ 9 (11). Recent work on isotope fractionation of Zn complexes in solution (hydrates, or aqua ions, chlorides, sulfides, sulfates, carbonates) (12, 13) indicates that Zn carbonates efficiently fractionate Zn isotopes. Measurements of Zn isotopes for Isua serpentinites revealed anomalous values (14). Therefore, a more systematic investigation of Zn isotopes in samples from this locality seemed promising. Focusing on this particular metal was reinforced by the proposition that, because transition elements are less mobile than the volatile elements commonly considered as potential biomarkers, Zn isotope compositions may reflect the original properties of Archean rocks more accurately than the isotope concentrations of carbon, sulfur, and nitrogen.

The complex lithology of the Isua Supracrustal Belt, Greenland (3.81-3.70 Ga old), includes metabasalts, which can be divided into an ophiolite-like unit and a second unit known as “Garbenschiefer”, the geochemistry of which is reminiscent of boninites (15) and, hence, ties Isua supracrustals to an island arc environment. Serpentinites are also abundant in the metabasalt series

(16-18). Modern serpentinite samples from three representative geological settings also were investigated to provide a context for the Archean data. These are from (i) the magma-starved Gakkell Ridge (Arctic Ocean), which supplies well-serpentinized samples from a mid-ocean ridge setting; (ii) Baja California and the Alps, which typify ophiolites obducted onto continents; and (iii) Mariana forearc serpentinite mud volcanoes (19), which represent a subduction zone setting far from continental influence.

RESULTS AND DISCUSSION

The results are given in tabular form as Supporting Material and are plotted in Figure 1. The data are reported in the conventional $\delta^{66}\text{Zn}$ notation, which represents the fractional deviation in parts per one thousand of the $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ sample ratio with respect to the ratio of the Lyon JMC Zn standard.

It is now well established (12, 20, 21) that the range of Zn isotope variations in the vast majority of igneous rocks and clastic sediments is fairly narrow ($\delta^{66}\text{Zn} \sim 0.25\text{-}0.35\text{‰}$). In contrast, Isua serpentinites are markedly depleted in the heavy Zn isotopes ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.48$ to $+0.04\text{‰}$ at the 95 percent confidence level with an average value of -0.19‰), whereas most $\delta^{66}\text{Zn}$ values for serpentinites from two of the other types investigated here, the Baja California and Alpine ophiolites and the Gakkell Ridge, fall within the normal range of igneous rocks and clastic sediments (20). $\delta^{66}\text{Zn}$ in serpentinites from the Marianas are shifted towards negative values by 0.2 to 0.5‰ relative to igneous samples, with an average $\delta^{66}\text{Zn}$ value of -0.01‰ , similar to that of Isua serpentinites within the reported analytical uncertainty. Pentlandite samples separated from the 8c, 940094, and M1 serpentinites and metallic iron separated from sample M1 have Zn isotope compositions that are only slightly different from the corresponding whole-rock values. Sulfide and metal therefore seem to have formed or re-equilibrated during serpentinization. In contrast, Isua sphalerite veins, talc schists, and hydrothermal (metasomatic) carbonates give igneous-like $\delta^{66}\text{Zn}$ values (~ 0.33 , 0.24 , and 0.35‰ , respectively). Zn from Isua banded iron formations also fall within the general range of igneous and clastic rocks, whereas turbidites, with values ranging from -0.08 to $+0.28\text{‰}$, can be

interpreted as representing mixtures of igneous rock debris. Comparison of Zn serpentinite concentrations measured in this work with literature data (22) on peridotites suggests that about 30-60% Zn may be leached from the parent peridotite during serpentinization. Such an extent of Zn extraction requires that the non-igneous $\delta^{66}\text{Zn}$ values of serpentinite reflect a strong partitioning of the light isotopes into the solid, whether Zn was present in the peridotite initially or was added later by fluid.

The kinetic isotope effect. In a number of cases, isotope fractionation is not the result of equilibrium processes, but rather the outcome of isotope-dependent reaction rates (known as the kinetic isotope effect or KIE). The role of KIE is well documented for hydrogen, carbon, and sulfur, especially in biologically mediated reactions (23). It has, in particular, been invoked to account for $\delta^{66}\text{Zn}$ values down to -0.17‰ in sphalerite from the Irish Midlands ore field (21), but the negative correlation between $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{34}\text{S}$ also observed at this locality would require an inverse rate isotope effect on sulfur (23), which has not so far been documented. Furthermore, the lack of fractionation of sulfur isotopes in Isua hydrothermal sulfides (24, 25) with respect to planetary abundances argues against a strong kinetic effect for Zn, which is much heavier than S.

Fractionation at equilibrium. Recent theoretical work combining ab initio structure calculations and statistical mechanics (12, 13) is now allowing the role played by different species in solution in the fractionation of Zn isotopes to be determined over a broad range of temperatures. The ratio β of the partition functions for the ^{66}Zn - and ^{64}Zn -chloride, aqua ions, and sulfide isotopomers is very similar (Figure 2), which discounts these species as being responsible for major isotope fractionation within the fluid. At temperatures of 100-350°C and for solutions with carbonate and sulfate concentrations similar to that of seawater and other near-surface fluids, Zn^{2+} and Zn chloride and sulfide complexes are the dominant Zn species in low-pH solutions (26) reacting with peridotites. Solutions are dominated by Zn^{2+} at $\text{pH} < 3$, and, with increasing pH, by $\text{Zn}(\text{HS})_2$, $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, and finally $\text{ZnS}(\text{HS})^-$. None of these species are expected to induce significant Zn isotope fractionation (Figure 2) and this is

exactly what is observed in solutions and sulfide ores from the hot low-pH environments of black-smoker vent fields (27). Progressive, Rayleigh-type leaching of sulfide can certainly account for the Zn depletion upon serpentinization, but demands large and therefore unsupported isotope fractionation among S-rich species, typically $>1\text{‰}$ for 50% Zn removal.

The role of sulfate. Because Zn sulfate complexes (12) stand out as particularly enriched in heavy isotopes, the effect of Zn complexation by sulfate in hydrothermal fluids must be considered. At ambient temperature and for sulfate concentration typical of modern seawater ($28.6 \text{ mmol kg}^{-1}$), Zn-sulfate complexes are subordinate, making up less than a few percent of the metallic ion and chloride complexes (12, 28). Seawater-like abundances are too low to induce a substantial isotopic shift of the sulfide species, and therefore of the sulfide minerals precipitated from the solutions, towards negative $\delta^{66}\text{Zn}$ values. Sulfate usually is absent from black smoker vent solutions, but may be present at low concentration levels in white smoker fluids such as at the TAG (290°C , (27)) and Lost City ($40\text{--}70^\circ\text{C}$, (29)) vent fields on the Mid-Atlantic ridge. However, correlated Mg excesses strongly suggest that the white smoker sulfate originates from subsurface mixing of seawater and hydrothermal fluids. Regardless, the limited data on white smoker fluids do not indicate anomalous Zn isotope compositions (27). More generally, the range of variations of $\delta^{66}\text{Zn}$ in sulfide ores from a wide variety of depositional environments (20, 21, 27, 30, 31), and, as shown in this study, also in Alpine ophiolites and Gakkel serpentinites, is quite narrow: the striking lack of negative $\delta^{66}\text{Zn}$ values indicates that if Zn sulfate complexes were present in the parent hydrothermal fluid, they were not abundant enough to create major Zn isotope fractionation in hydrothermal solutions and sulfide deposits. Moreover, sulfate is widely thought to be missing from the Archean ocean (32), and the dominant sulfur species in Isua serpentinites is sulfide, not sulfate.

The role of carbonate. For want of a strong isotopic effect induced by sulfates, complexation by carbonate ions is a potential alternative. In seawater and in other hydrous fluids equilibrated under surface conditions, carbonate complexes are not abundant (13, 28). High carbonate concentrations

are unlikely along mid-ocean ridges because there is no other source of CO₂ than mantle outgassing and even that CO₂ is largely reduced to methane by hydrogen. In addition, the pH of hydrothermal fluids is usually very low (<5) and under such conditions, H₂CO₃ is not significantly dissociated. High carbonate concentrations can, however, be achieved at depths typical of arc environments, where subduction of carbonated basalts and calcareous sediments provides a potential source of CO₂. Fuji et al. (submitted) considered the case for a CO₂ pressure of 5×10⁶ Pa, which may be equated with a depth of 1 km below the seafloor and 15 percent CO₂ in the fluid. They concluded that, under these conditions and at temperatures < 150°C, ZnCO₃ dominates Zn species for pH > 8. Thus, Zn in high-pH, medium-temperature fluids is largely in the form of carbonate complexes. Carbonate concentrations in hydrothermal fluids can be estimated from pH and alkalinity, with the caveat that precipitation of hydrothermal carbonates, for which there is plenty of observational support (33), reduces alkalinity. In addition to the low δ⁶⁶Zn observed, the widespread occurrence of carbonates at Isua (10) and in Mariana mud volcanoes away from the trench by >70 km (33, 34), is a feature common to both sites and indicates that fluids in these localities were rich in carbonates. The presence of aragonite, a mineral species unstable under the conditions prevalent at the local seafloor and in Mariana serpentine mud volcanoes (34), strongly supports decarbonation as a CO₂ source. The associated fluids have high alkalinity and H₂S contents and their carbon isotope compositions confirm that CO₂ does not derive from the atmosphere but from the breakdown of subducted carbonates (33, 35, 36)

Isua serpentine mud volcanoes and the origin of life. The association of Isua serpentinites with carbonates and negative δ⁶⁶Zn suggests that these rocks formed in conditions similar to those of the Mariana forearc, which is in line with previous conclusions about the Isua environment (15, 37). Of all the parameters that this comparison with mud volcanoes (33, 37) entails, the temperature range of 100-300°C (19) and the high pH of fluids (9–12.6) are the most noticeable. Metamorphic transformation of ultramafic rocks requires massive CO₂ uptake (10), while boiling of CO₂-rich fluids causes a sharp increase of the pH of hydrothermal solutions and promotes crystallization of calcite, ankerite, and dolomite (38). Because, at depth, ZnCO₃ accounts for most of the Zn dissolved in

hydrothermal fluids (13), its $\delta^{66}\text{Zn}$ is essentially unfractionated with respect to the bulk of the fluid. The igneous-like $\delta^{66}\text{Zn}$ of Isua carbonate veins, therefore, are explained by precipitation from high-pH fluids percolating through serpentinites. In contrast, any sulfide precipitating from the same fluid must show markedly negative $\delta^{66}\text{Zn}$, which is what Isua and Mariana serpentinites do. In contrast, Isua talc schists and sphalerite veins contain Zn processed by hydrothermal transformation of peridotites at metamorphic temperatures around 500°C (10), causing their $\delta^{66}\text{Zn}$ to be essentially unfractionated with respect to the igneous range and, hence, reflect $\delta^{66}\text{Zn}$ of the fluid.

The Isua environment is best interpreted as an equivalent of the Mariana forearc (19) with the Isua serpentinites being the Archean analogue of modern mud volcanoes. Modern active serpentine mud volcanoes are an unusual geological feature restricted to the Mariana and Izu-Bonin arc because the appropriate conditions at non-accretionary, intra-oceanic subduction zones are simply infrequent. The seismic structure of the Izu-Bonin underneath serpentine mud volcanoes shows low-strength serpentinite diapirs rising from the topmost layer of the mantle wedge above the subduction zone. (39). This mechanism is consistent with the field observations at Isua, where serpentinite bodies occur as tectonized podded structures within pillow basalt units of the ophiolite sequence. An interpretation as a sea floor mud volcano is thus consistent with the overall forearc geologic environment (15, 37), with the composition of the ultramafic protolith of serpentines (40), and with the occurrence of a few $\delta^{66}\text{Zn}$ values lower than the igneous average in Isua turbidites, for which a dacitic or andesitic protolith has been acknowledged (18). An intriguing implication is that carbonate-rich seafloor lithologies were being subducted by 3.8 Ga.

Our data favor the existence of warm, highly reducing hydrothermal fluids with high pH in early Archean serpentinite mud volcanoes. In a world endowed with plate tectonics, but with smaller continental expanses than today, intraoceanic arcs such as the Mariana arc must have been common and, hence, also serpentine mud volcanoes. The presence of extremophilic *Archaea* on a Mariana forearc serpentinite mud volcano and their role in oxidizing methane from the ascending fluid to

carbonate ion and organic carbon has been previously noted (41). Forearcs have the added appeal that, in addition to serpentinization being a major source of hydrogen, subaerial volcanoes provide a proximal source of phosphorus, an indispensable nutrient for all forms of life, in a world where continents had not yet reached their modern surface areas (42). Unlike mid-ocean ridges, which are generally deep-water structures, and not a source but a sink for phosphorus (43), weathering of nearby aerial volcanic edifices from the arc system provides forearc vent field oceanic environments with a sustainable supply of phosphorus. The onset of plate tectonics, which presumably took place sometime during the Hadean, in addition to the existence of a water ocean with carbonate sedimentation and the resulting ocean-continent dichotomy, may have fostered the emergence of life on our planet in mud volcanoes.

MATERIALS AND METHODS

Samples analyzed from Isua are serpentinites, talc schists, veins of sphalerite (ZnS), metasomatic carbonates, and banded iron formations (BIF). Sulfides from two Isua serpentinites (samples 8c and 940094) and from Baja California sample M1 were purified by sieving and heavy-liquid separation. Analysis of Isua serpentinites by secondary electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) did not reveal the presence of sphalerite (Figure 3). Instead, the dominant sulfide mineral in Isua serpentinites is cobalt-rich pentlandite, a common mineral in Archean mafic and ultramafic rocks (44). Pentlandite is also the sulfide mineral present in the M1 serpentinite. A metal phase was extracted from sample M1 using a hand magnet. The analytical techniques used for the chemical separation of Zn and for the isotopic analyses have been described elsewhere (45, 46) and are only repeated briefly here. Zinc was separated on Dowex AG1-X8 anion-exchange resin using HBr. Because ion-exchange resins fractionate Zn isotopes, full yields are required. By analyzing all the recovered fractions, we were able to demonstrate that the yield was better than 99%. All reagents were distilled in PFA stills. Zinc isotope ratios were measured by MC-

ICPMS at ENS-Lyon on a Nu Plasma 500 HR. The samples were taken up in 0.05 N HNO₃ and run in wet plasma mode with free-aspiration using a glass microconcentric nebulizer (uptake rate: 80 µl/min) and a glass cyclonic spray chamber. Peak intensities (M=64, 66, 67, and 68) were measured in Faraday detectors in static mode with a spectral resolution of M/ΔM=300. We used Cu NIST-SRM976 for doping the samples and an exponential mass fractionation law to correct for the instrumental mass bias. Samples were bracketed with standards, randomized, and the measurements duplicated. Sample solutions were diluted to match the concentration of the standard mixture (Zn 0.5 ppm–Cu 0.5 ppm). The total procedural blank including sample dissolution, chemical purification steps, and mass spectrometry measurements, was 15 ng of Zn, which represents less than 0.5% of the total sample signal. The external reproducibility on δ⁶⁶Zn based on repeated measurements of the Zn standard is 0.05‰.

Acknowledgments We thank the Institut des Sciences de l'Univers for steady support to FA, in particular through the Origine des Planètes et de la Vie Program and the Agence Nationale pour la Recherche through the *Begdy* grant. Grants from the Carlsberg Foundation and The Danish National Research Foundation to MR supported field work in Greenland. The International Ocean Drilling Project provided samples from the Marianas. We are grateful to Henry Dick who provided the Gakkel Ridge samples with support from the National Science Foundation to the WHOI collection. We also thank Bertrand Van de Moortèle and the CLYM for the SEM images. The Lyon ICP-MS facility is supported by INSU and the Ecole Normale Supérieure de Lyon. We are grateful to Philippe Télouk and Emmanuelle Albalat for maintaining an efficient and well-functioning work environment. Janne Blichert-Toft generously edited the English text. Mike Mottl is gratefully thanked for reviewing an earlier version of the manuscript and anonymous reviewers provided very helpful scientific and editorial comments.

References

1. Corliss JB (1989) The flow of energy, natural learning systems and the creation of life on Earth. *Acta Astron* 19:869-873.
2. Wächtershäuser G (1992) Groundworks for an evolutionary biochemistry: The iron-sulphur world. *Progr Biophys Mol Biol* 58:85-201.
3. Cody GD et al. (2001) Geochemical roots of autotrophic carbon fixation: hydrothermal experiments in the system citric acid, H₂O-(±FeS)-(±NiS). *Geochim Cosmochim Acta* 65:3557-3576.
4. Holm NG, Charlou JL (2001) Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Letters* 191:1-8.
5. Sleep NH, Meibom A, Fridriksson T, Coleman RG, Bird DK (2004) H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proc Nat Acad Sci* 101:12818 -12823.
6. Ferris JP, Joshi PC, Edelson EH, Lawless JG (1978) HCN: A plausible source of purines, pyrimidines and amino acids on the primitive earth. *J Mol Evol* 11:293-311.
7. Cleaves H, Chalmers J, Lazcano A, Miller S, Bada J (2008) A Reassessment of Prebiotic Organic Synthesis in Neutral Planetary Atmospheres. *Orig Life Evol Biosph*38:105-115.
8. Shibuya T, Komiya T, Nakamura K, Takai K, Maruyama S (2010) Highly alkaline, high-temperature hydrothermal fluids in the early Archean ocean. *Prec Res*182:230-238.
9. Russel MJ, Hall AJ (2006) The onset and early evolution of life, in *Evolution of early earth's atmosphere, hydrosphere, and biosphere – Constraints from ore deposits*, GSA Memoir 198, eds Kesler SE and Ohmoto H, pp 1-28.
10. Rosing MT, Rose NM (1993) The role of ultramafic rocks in regulating the concentrations of volatile and non-volatile components during deep crustal metamorphism. *Chem Geol*108:187-200.
11. Patterson CS, Busey RH, Mesmer RE (1984) Second ionization of carbonic acid in NaCl media to 250°C. *J Sol Chem* 13:647-661.
12. Black JR, Kavner A, Schauble EA (2011) Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim Cosmochim Acta* 75:769-783.
13. Fujii T, Moynier F, Pons ML, Albarède F (submitted) The origin of Zn Isotope Fractionation in Sulfides. *Geochim Cosmochim Acta*.
14. Ben Othman D, Luck J-M, Bodinier J-L, Albarède F (2005) Cu-Zn isotopic variations in Precambrian and present-day mantle. *Geophys Res Abstr* 7.

15. Polat A, Hofmann AW, Rosing MT (2002) Boninite-like volcanic rocks in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chem Geol* 184:231-254.
16. Dymek RF, Boak JL, Brothers SC (1988) Titanian chondrodite- and titanian clinohumite-bearing metadunite from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland; chemistry, petrology and origin. *Amer Mineral* 73:547-558.
17. Dymek RF, Brothers SC, Schiffries CM (1988) Petrogenesis of Ultramafic Metamorphic Rocks from the 3800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland. *J Petrol* 29:1353 -1397.
18. Nutman AP, Friend CRL (2009) New 1:20,000 scale geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: A glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. *Prec Res* 172:189-211.
19. Fryer P, Gharib J, Ross K, Savov I, Mottl MJ (2006) Variability in serpentinite mudflow mechanisms and sources: ODP drilling results on Mariana forearc seamounts. *Geochem Geophys Geosyst* 7: doi:10.1029/2005GC001201.
20. Albarède F (2004) The Stable isotope geochemistry of copper and zinc, in *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, eds Johnson, CM, Beard, BL and Albarede, F, *Rev Mineral Geochem* 55:409-427
21. Wilkinson JJ, Weiss DJ, Mason TFD, Coles BJ (2005) Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Econ Geol* 100:583-590.
22. Le Roux V, Lee C-TA, Turner SJ (2010) Zn/Fe systematics in mafic and ultramafic systems: Implications for detecting major element heterogeneities in the Earth's mantle. *Geochim Cosmochim Acta* 74:2779-2796.
23. Wolfsberg M, Hook WA, Paneth P, Rebelo LPN (2009) *Isotope Effects in the Chemical, Geological, and Bio Sciences* (Springer).
24. Monster J et al. (1979) Sulfur isotope studies in early Archaean sediments from Isua, West Greenland: Implications for the antiquity of bacterial sulfate reduction. *Geochim Cosmochim Acta* 43:405-413.
25. Strauss H (2003) Sulphur isotopes and the early Archaean sulphur cycle. *Prec Res* 126:349-361.
26. Tagirov BR, Seward TM (2010) Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250 °C and the thermodynamic properties of sphalerite. *Chem Geol* 269:301-311.
27. John SG, Rouxel OJ, Craddock PR, Engwall AM, Boyle EA (2008) Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet Sci Letters* 269:17-28.
28. Long DT, Angino EE (1977) Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed

- freshwater, seawater, and brine solutions. *Geochim Cosmochim Acta* 41:1183-1191.
29. Kelley DS et al. (2001) An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30[deg] N. *Nature* 412:145-149.
 30. Maréchal CN, Nicolas E, Douchet C, Albarède F (2000) Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem Geophys Geosyst* 1: 1999GC000029.
 31. Mason TFD et al. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem Geol* 221:170-187.
 32. Canfield DE (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* 396:450-453.
 33. Mottl MJ, Wheat CG, Fryer P, Gharib J, Martin JB (2004) Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate. *Geochim Cosmochim Acta* 68:4915-4933.
 34. Fryer P, Mottl MJ (1992) Lithology, mineralogy and origin of Serpentine muds drilled at Conical Seamount and Torishima Forearc Seamount. *Proc ODP Sci Results* 125:343-362.
 35. Lupton J et al. (2006) Submarine venting of liquid carbon dioxide on a Mariana Arc volcano. *Geochem Geophys Geosyst* 7: doi:10.1029/ 2005GC001152.
 36. Fryer P, Wheat CG, Mottl MJ (1999) Mariana blueschist mud volcanism: Implications for conditions within the subduction zone. *Geology* 27:103 -106.
 37. Furnes H, Rosing M, Dilek Y, de Wit M (2009) Isua supracrustal belt (Greenland)--A vestige of a 3.8 Ga suprasubduction zone ophiolite, and the implications for Archean geology. *Lithos* 113:115-132.
 38. Drummond SE, Ohmoto H (1985) Chemical Evolution and Mineral Deposition in Boiling Hydrothermal Systems. *Econ Geol* 80:126-147.
 39. Kamimura A, et al. (2002) Crustal structure study at the Izu-Bonin subduction zone around 31°N: implications of serpentinized materials along the subduction plate boundary. *Phys Earth Planet Int* 132:105-129.
 40. Friend CRL, Nutman AP (2011) Dunites from Isua, Greenland: A ca. 3720 Ma window into subcrustal metasomatism of depleted mantle. *Geology* 39:663-666.
 41. Mottl MJ (2003) Deep-slab fluids fuel extremophilic Archaea on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4: doi:10.1029/2003GC000588.
 42. Albarède F, Blichert-Toft J (2009) The cradle of life, in *Origins of Life: Self-Organization and/or Biological Evolution?* Gérin M and Maurel, MC, pp 1-12. EDP Sciences.

43. Wheat CG, McManus J, Mottl MJ, Giambalvo E (2003) Oceanic phosphorus imbalance: Magnitude of the mid-ocean ridge flank hydrothermal sink. *Geophys Res Lett* 30.
44. Ripley EM (1979) Sulfide petrology of basal chilled margins in layered sills of the Archean Deer Lake Complex, Minnesota. *Contrib Mineral Petrol* 69:345-354.
45. Moynier F, Albarède F, Herzog GF (2006) Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochim Cosmochim Acta* 70:6103-6117.
46. Maréchal CN, Télouk P, Albarède F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem Geol* 156:251-273.
47. Bentahila Y, Ben Othman D, Luck J-M (2008) Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen. *Chem Geol* 248:62-82.
48. Pichat S, Douchet C, Albarède F (2003) Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet Sci Letters* 210:167-178.

Figure Legends

Figure 1: Zinc isotope compositions of Isua supracrustal rocks and serpentinites from the Mariana forearc, Gakkel Ridge, and Alpine ophiolites, compared with $\delta^{66}\text{Zn}$ data in marine shales (this study and data from ref. (47)), deep-sea carbonates (data from ref. (48)), and FeMn nodules (data from ref. (30)). The grey field represents the worldwide igneous average (20).

Figure 2: Theoretical isotope fractionation factors (β) between isotopomers as a function of temperature for different Zn species. Values are inferred from *ab initio* calculations for Zn in sulfate-rich (dashed lines, data from ref. (12)), sulfide-rich (solid lines, data from ref. (13)), and carbonate-rich fluids (dotted lines, data from ref. (13)).

Figure 3: SEM images of a section of Isua peridotite 8c. atg: antigorite; ol: olivine; Co-ptl: cobaltian pentlandite; ox: oxide (Fe-Ni-Cr). (a) Only one sulfide (black circle) is present on image 1a; (b) The sulfide is cobaltian-pentlandite ($\text{Fe}_{19}\text{Ni}_{29}\text{Co}_4\text{S}_{48}$); (c) Other white spots on Figure 1a are not sulfides but oxides as analyzed by EDS.

Supporting Method

The chemical procedure is adapted from Moynier et al. (2006).

Sample digestion:

After crushing in an agate mortar, 200 to 500 mg of powdered samples were digested for 48 hours in a 7:3 mL concentrated HF:HNO₃ mixture at about 130°C and then evaporated to dryness. Concentrated HCl (5 mL) and a few drops of HClO₄ were added to the dried sample to get rid of fluorides. Once evaporated again, samples were dissolved in 6N HNO₃ and evaporated to dryness one last time to remove all traces of HClO₄.

Zinc chemical separation

Teflon columns were filled with 500 µL AG1-X8 100-200 mesh anionic resin stored in 0.5N HNO₃. Resin was washed three times with Milli-Q water (18MΩ-grade) and 0.5N HNO₃ and then conditioned with 1.5N HBr. Sample is loaded onto the column in a 1.5N HBr medium (1). Zn²⁺ is strongly adsorbed on the resin whereas the matrix elements are eluted. Zinc is then recovered in 0.5N HNO₃. The protocol is then repeated to purify the zinc fraction. The process is summarized in Supporting Table 1.

Isotope measurements

Zinc isotope ratios have been measured using the Nu 500 HR multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICPMS) at ENS Lyon following the procedure described in Maréchal et al. (2, 3). Isotope ratios are expressed in δ units, where δ is the deviation relative to the standard JMC 3-0749 L in permil:

$$\delta\text{Zn}(\text{‰}) = \left[\frac{({}^y\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{({}^y\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{standard}}} - 1 \right] * 1000; \quad y = 66, 67, 68$$

The samples were introduced by free aspiration in 0.05 N sub-boiled distilled HNO₃ using a glass microconcentric nebulizer and a glass cyclonic spray chamber. Zinc isotopes (M=64, 66, 67 and 68)

were measured together with copper (Cu: M=63, 65). Nickel (Ni) was also monitored at mass 62 to correct the Ni contribution on mass 64. The instrumental mass fractionation was corrected using Cu-doping and [one standard]-[two samples] bracketing (4). We used Cu NIST-SRM 976 for doping and an exponential law to correct the instrumental mass bias.

Supporting Figures legends

Supporting Figure 1 Zinc isotope composition of Isua supracrustal rocks and serpentinites from Mariana forearc, Gakkel Ridge and ophiolites, compared to previous $\delta^{66}\text{Zn}$ data in marine shales (this study; (5)), deep-sea carbonates (6) and FeMn nodules (3). The grey area represents the worldwide igneous average (4). Samples are plotted in the same order as presented in Supporting Table 2.

Supporting Figure 2 $\delta^{66}\text{Zn}$ values of various marine shales from IODP cores 199 and 208 and literature (blue line, (5)). Samples are plotted in the same order as presented in Supporting Table 3.

Supporting References

1. Moynier F, Albarède F, Herzog G (2006) Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70:6103-6117.
2. Maréchal CN, Télouk P, Albarède F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology* 156:251-273.
3. Maréchal CN, Nicolas E, Douchet C, Albarède F (2000) Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1:1-15.
4. Albarède F (2004) dans *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, p 409-427. Johnson, C.M., Beard, B.L. and Albarede, F. ed., Rev. Mineral. Geochem.
5. Bentahila Y, Ben Othman D, Luck J (2008) Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology* 248:62-82.
6. Pichat S, Douchet C, Albarède F (2003) Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters* 210:167-178.

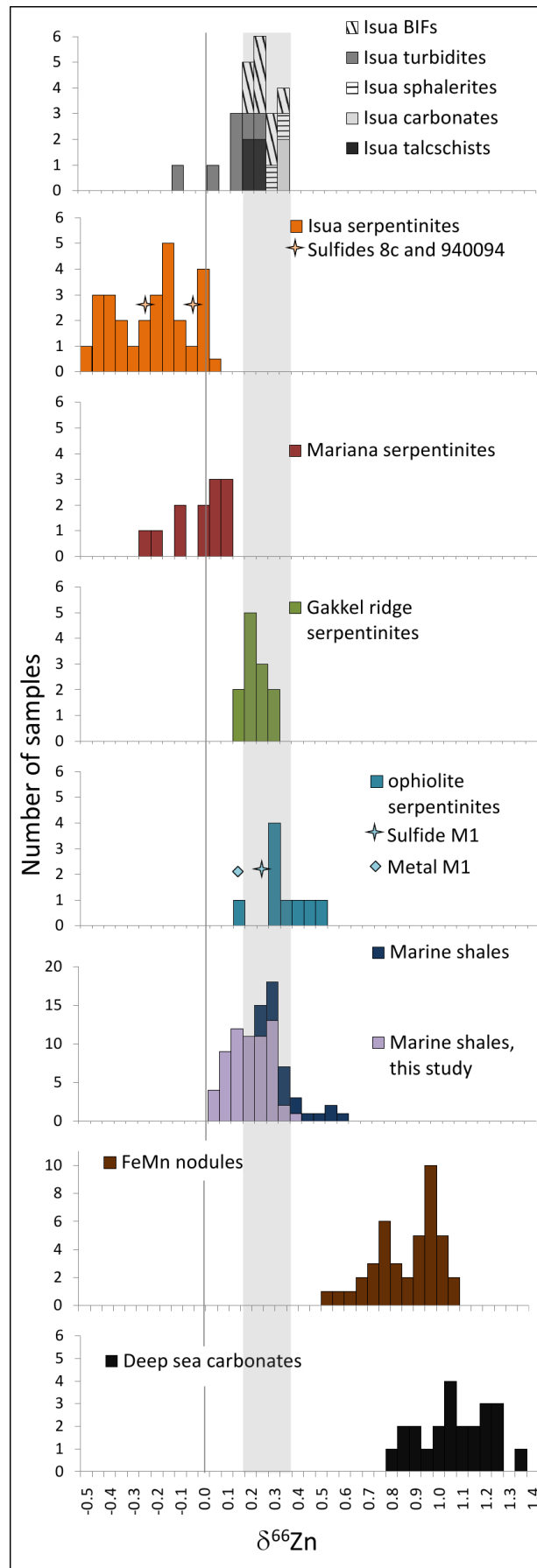


Figure 1

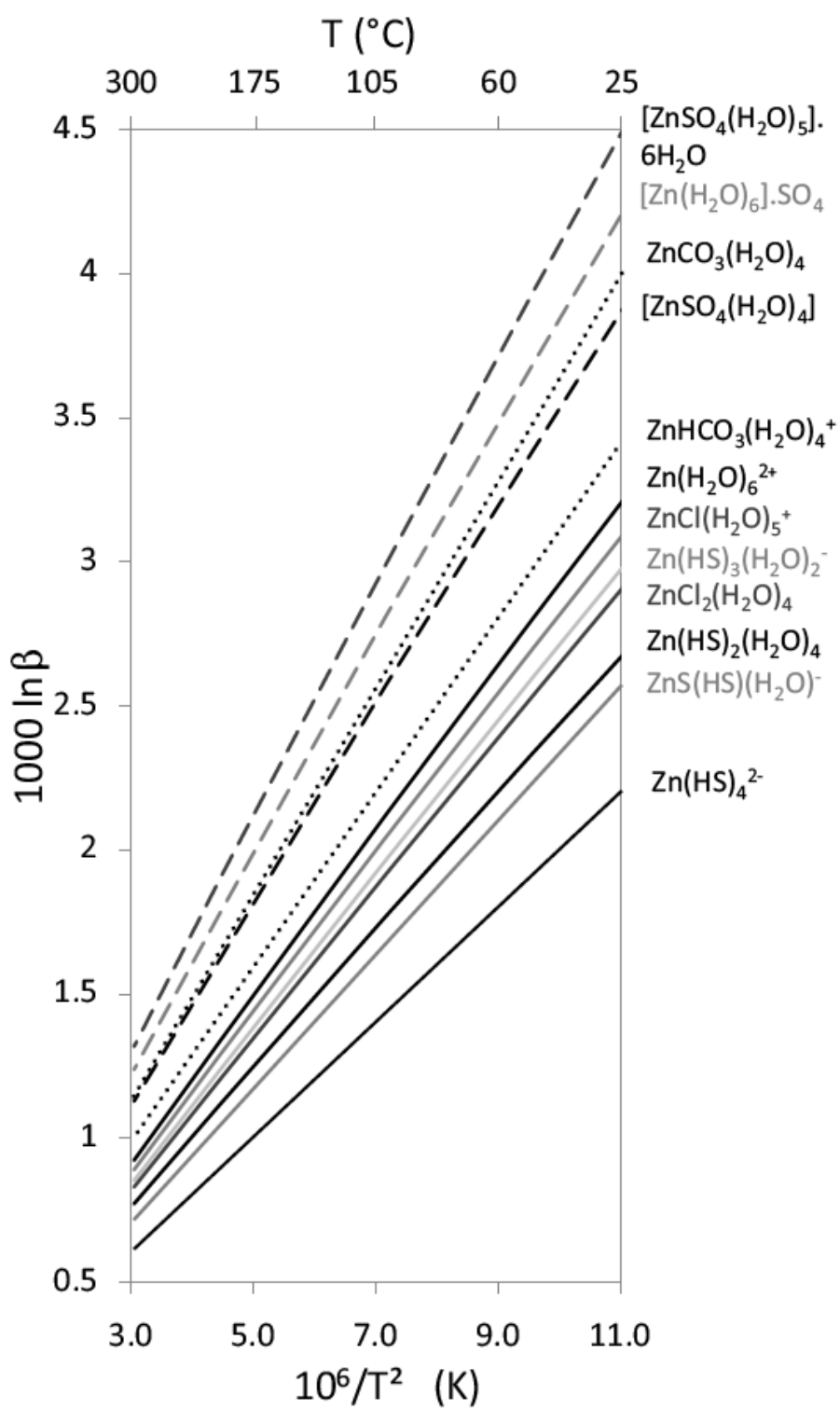


Figure 2

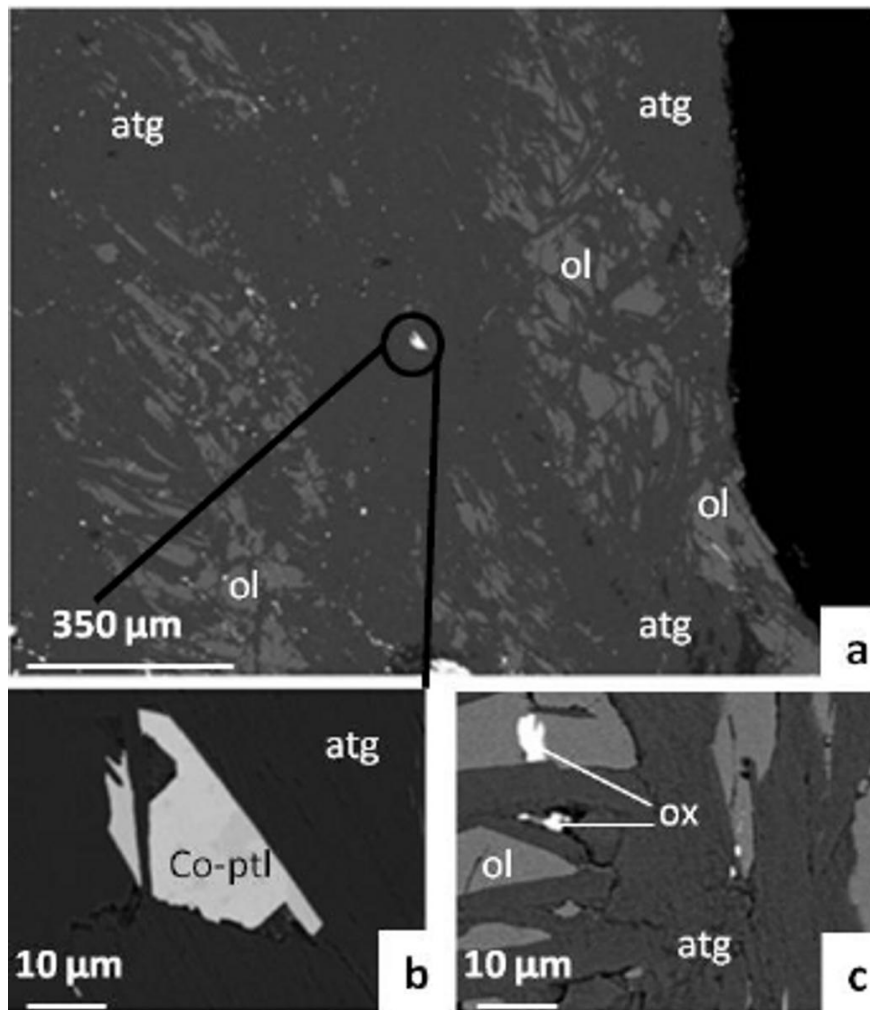
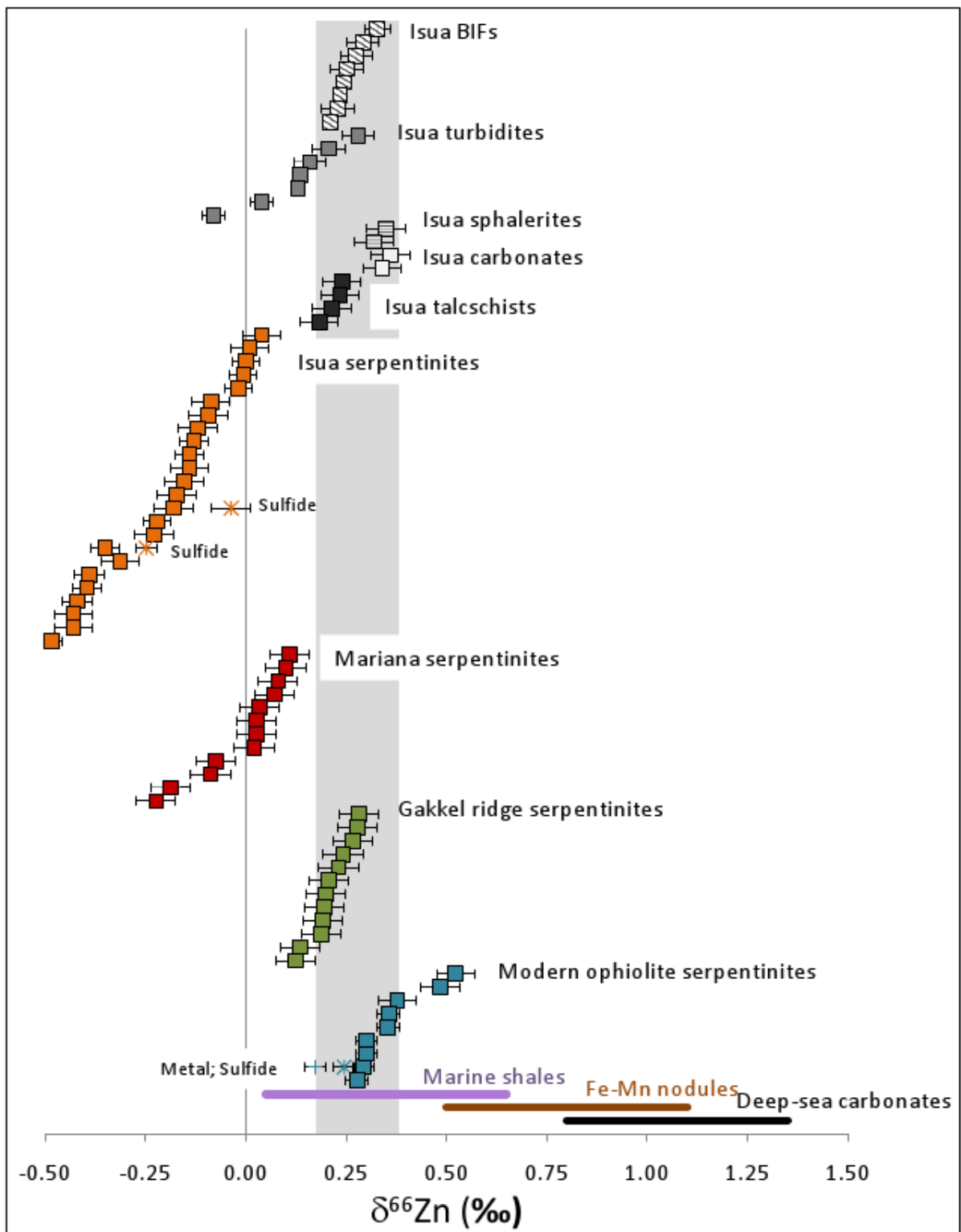
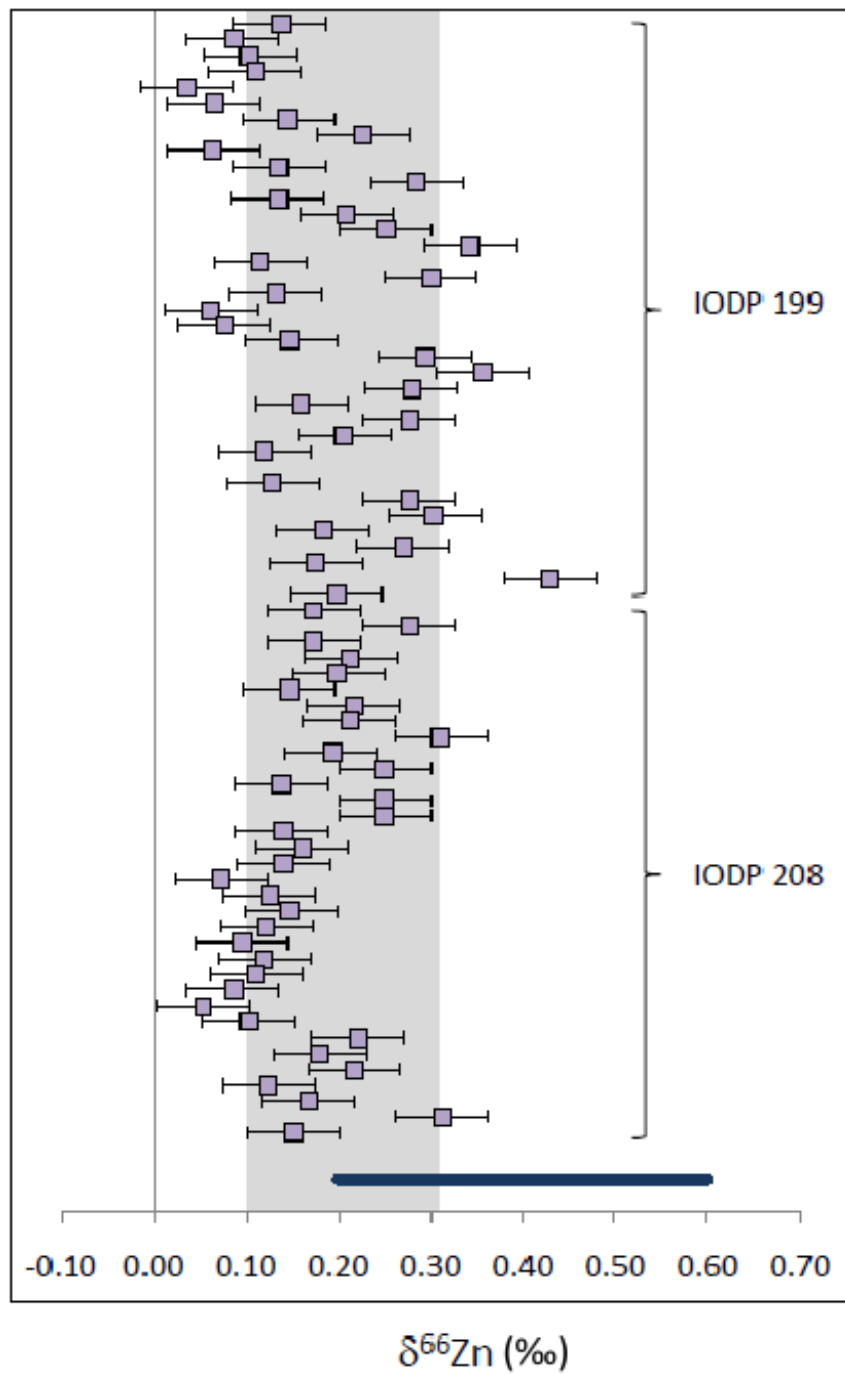


Figure 3



Supporting Figure 1



Supporting Figure 2

Eluant	Volume (mL)	
1.5 N HBr	3	column conditioning
1.5 N HBr	0.5	sample loading on the resin
1.5 N HBr	3	elution of the matrix elements
0.5 N HNO ₃	3	Zn elution

Resin type : AG1-X8, 100-200 mesh. Column material : teflon. Resin bed dimensions : height 1.5 cm, volume : 500 μ L.

Supporting Table 1 Zinc column chromatography extraction and purification protocol (adapted from Moynier et al., 2006).

Sample location and nature	Sample reference	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\pm 2 \text{ s.d.}$
Isua			
BIF	111	0.33	0.018
BIF	110	0.29	0.040
BIF	116	0.28	0.018
BIF	128	0.25	0.018
BIF	126	0.24	0.040
BIF	122	0.24	0.040
BIF	IM	0.23	0.040
BIF	BIF 460037	0.21	0.032
turbidite	30078 bouma	0.28	0.018
turbidite	K	0.21	0.040
turbidite	BOUMA 06018	0.16	0.018
turbidite	L	0.14	0.040
turbidite	H	0.13	0.040
turbidite	bouma 60024	0.04	0.027
turbidite	bouma 60026	-0.08	0.027
sphalerite vein	B1	0.35	0.048
sphalerite vein	B2	0.32	0.048
carbonate	carbo1	0.36	0.048
carbonate	carbo2	0.34	0.048
talcschist	talc 1	0.24	0.048
talcschist	talc 2	0.24	0.048
talcschist	talc 3	0.21	0.048
talcschist	talc 4	0.18	0.048
	70024	0.04	0.048
	isua 4	0.01	0.037

	13	0.00	0.034
	940093	-0.01	0.048
	isua 3	-0.02	0.037
	isua 1	-0.09	0.048
	isua 2	-0.09	0.048
	17b	-0.12	0.048
	8a	-0.13	0.034
	20	-0.14	0.048
	22a	-0.14	0.048
	70006	-0.15	0.034
	940094 bulk rock	-0.17	0.027
sulfide	940094 sulfides	-0.04	0.027
	70019	-0.18	0.034
	22b	-0.22	0.048
	17a	-0.23	0.048
	8c	-0.31	0.048
	8c bulk rock	-0.35	0.048
sulfide	8c sulfides	-0.25	0.048
	isua 6	-0.39	0.037
	70009	-0.39	0.034
	19a	-0.42	0.034
	70019	-0.43	0.048
	isua 5	-0.43	0.037
	70014	-0.48	0.048

Mariana - IODP leg 195

	U1200A 00006R 01 WW - 2	0.11	0.049
	U1200A 00006R 01 WW - 1	0.10	0.049
	U1200A 00016R 01 WW - 2	0.08	0.049
	U1200A 00016R 01 WW - 1	0.07	0.049
	U1200A 00010R 01 WW - 1	0.03	0.049
	U1200A 00007R 02 WW - 2	0.03	0.049
	U1200A 00007R 02 WW - 1	0.03	0.049
	U1200A 00010R 01 WW - 2	0.02	0.049
	U1200A 00013R 01 WW - 1	-0.07	0.049
	U1200A 00013R 01 WW - 2	-0.09	0.049
	U1200A 00017G 01 WW - 2	-0.19	0.049
	U1200A 00017G 01 WW - 1	-0.22	0.049

Gakkel ridge

	HLY 0102 85 45 - 2	0.28	0.049
	HLY 0102 70 99 - 1	0.28	0.049
	HLY 0102 70 99 - 2	0.27	0.049
	HLY 0102 87 8 - 1	0.24	0.049
	HLY 0102 246 19 - 2	0.23	0.049
	HLY 0102 246 19 - 1	0.21	0.049

	HLY 0102 257 46 - 1	0.20	0.049
	HLY 0102 87 8 - 2	0.19	0.049
	HLY 0102 85 45 - 1	0.19	0.049
	HLY 0102 257 46 - 2	0.19	0.049
	HLY 0102 70 73 - 1	0.13	0.049
	HLY 0102 70 73 - 2	0.12	0.049
<hr/>			
Baja California			
	M5	0.48	0.027
	M6	0.52	0.027
	M2	0.35	0.048
	M4	0.30	0.048
	M1 bulk rock	0.29	0.027
sulfide	M1 sulfide	0.25	0.027
metal	M1 metal	0.17	0.027
	M3	0.28	0.048
<hr/>			
Alps			
	A1	0.38	0.027
	A2	0.36	0.027
	A3	0.30	0.027
<hr/>			

Supporting Table 2 Zinc isotope composition of Isua samples (serpentinites unless otherwise specified) and modern serpentinites, measured on Nu 500 HR MC-ICPMS (ENS de Lyon).

sample location and nature	sample reference	$\delta^{66}\text{Zn}$	$\pm 2 \text{ s.d.}$
IODP leg 199 - Equatorial Pacific Ocean			
	199 1218A 001H 01W 3 4	0.14	0.050
	199 1218A 001H 01W 9 10	0.09	0.050
	199 1218A 001H 01W 12 13	0.10	0.050
	199 1218A 001H 01W 30 31	0.11	0.050
	199 1218A 001H 01W 50 51	0.04	0.050
	199 1218A 001H 01W 80 81	0.07	0.050
	199 1218A 001H 01W 120 121	0.15	0.050
	199 1218A 001H 01W 137 138	0.23	0.050
	199 1218 A 001H 02W 40 41	0.06	0.050
	199 1218A 001H 02W 80 81	0.14	0.050
	199 1218A 001H 02W 140 141	0.29	0.050

199 1218A 001H 03W 50 51	0.13	0.050
199 1218A 001H 04W 50 51	0.21	0.050
199 1218A 001H 05W 50 51	0.25	0.050
199 1218A 001H 06W 40 41	0.34	0.050
199 1218A 002H 01W 50 51	0.12	0.050
199 1218A 002H 02W 50 51	0.30	0.050
199 1218A 002H 02W 90 91	0.13	0.050
199 1218A 002H 03W 50 51	0.06	0.050
199 1218A 002H 06W 50 51	0.08	0.050
199 1218A 003H 01W 50 51	0.15	0.050
199 1218A 003H 03W 90 91	0.29	0.050
199 1218A 003H 05W 50 51	0.36	0.050
199 1218A 004H 01W 50 51	0.28	0.050
199 1218A 004H 03W 90-91	0.16	0.050
199 1218A 004H 04W 130-131	0.28	0.050
199 1218A 005H 02W 50-51	0.21	0.050
199 1218A 005H 04W 28-29	0.12	0.050
199 1218A 005H 06W 100-101	0.13	0.050
199 1218A 006H 02W 50-51	0.28	0.050
199 1218A 006H 06W 80-81	0.30	0.050
199 1218A 006H 06W 80-81	0.18	0.050
199 1218A 006H 07W 50 51	0.27	0.050
199 1218A 007H 01W 50-51 1	0.18	0.050
199 1218A 007H 01W 50-51 2	0.43	0.050

IODP leg 208 - Walvis Ridge

208 1262 B1 1W 5-6	0.20	0.050
208 1262 B1 1W 55-56	0.17	0.050
208 1262 B1 1W 140-141	0.28	0.050
208 1262 B1 2W 50-51	0.17	0.050
208 1262 B1 3W 55-56	0.21	0.050
208 1262 B1 3W 120-121	0.20	0.050
208 1262 B1 4W 90-91	0.15	0.050
208 1262 B1 5W 40-41	0.22	0.050
208 1262 B2 1W 55-56	0.21	0.050
208 1262 B2 3W 75-76	0.31	0.050
208 1262 B3 1W 55-56	0.19	0.050
208 1262 B2 5W 56-57	0.25	0.050
208 1262 B3 3W 60-61	0.14	0.050
208 1262 B3 5W 85-86	0.25	0.050
208 1262 B4 1W 110-111	0.25	0.050
208 1262 B4 3W 60-61	0.14	0.050
208 1262 B4 5W 35-36	0.16	0.050
208 1262 B5 1W 135-136	0.14	0.050
208 1262 B5 3W 45-46	0.07	0.050

208 1262 B5 5W 35-36	0.13	0.050
208 1262 B5 7W 30-31	0.15	0.050
208 1262 B6 2W 70-71	0.12	0.050
208 1262 B6 3W 120-121	0.10	0.050
208 1262 B6 4W 115-116	0.12	0.050
208 1262 B6 5W 115-116	0.11	0.050
208 1262 B6 6W 115-116	0.09	0.050
208 1262 B7 1W 115-116	0.05	0.050
208 1262 B7 2W 75-76	0.10	0.050
208 1262 B7 4W 75-76	0.22	0.050
208 1262 B7 6W 75-76	0.18	0.050
208 1262 B7 8W 15-16	0.22	0.050
208 1262 B8 1W 75-76	0.12	0.050
208 1262 B8 2W 75-76	0.17	0.050
208 1262 B8 4W 90-91	0.31	0.050
208 1262 B8 6W 135-136	0.15	0.050

Supporting Table 3 Zinc isotope composition of marine shale samples, measured on Nu 500 HR MC-ICPMS (ENS de Lyon).

Bibliographie

- Albarède, Francis. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Dans *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, 55:409-427. Johnson, C.M., Beard, B.L. and Albarede, F. ed., Rev. Mineral. Geochem.
- Allen, Douglas E., et W.E. Seyfried Jr. 2004. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, n°. 6 (Mars 15): 1347-1354. doi: 10.1016/j.gca.2003.09.003.
- Bentahila, Yasmine, Dalila Ben Othman, et Jean-Marc Luck. 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan orogen. *Chemical Geology* 248, n°. 1 (Février 15): 62-82. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2007.10.024.
- Dauphas, Nicolas, Mark van Zuilen, Meenakshi Wadhwa, Andrew M. Davis, Bernard Marty, et Philip E. Janney. 2004. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306, n°. 5704 (Décembre 17): 2077 -2080. doi:10.1126/science.1104639.
- Fryer, P., E. L. Ambos, et D. M. Hussong. 1985. Origin and emplacement of Mariana forearc seamounts. *Geology* 13, n°. 11. (Novembre): 774-777. doi:10.1130/0091-7613(1985)13<774:OAEOMF>2.0.CO;2.
- Fryer, Patricia, Jim Gharib, K Ross, I Savov, et Michael J. Mottl. 2006. Variability in serpentinite mudflow mechanisms and sources: ODP drilling results on Mariana forearc seamounts, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7. doi:10.1029/2005GC001201.
- Glynn, S., R.A. Mills, M.R. Palmer, R.D. Pancost, S. Severmann, et A.J. Boyce. 2006. The role of prokaryotes in supergene alteration of submarine hydrothermal sulfides. *Earth and Planetary Science Letters* 244, n°. 1 (Avril 15): 170-185. doi: 10.1016/j.epsl.2006.01.065.
- Mottl, Michael J. 2003. Deep-slab fluids fuel extremophilic *Archaea* on a Mariana forearc serpentinite mud volcano: Ocean Drilling Program Leg 195. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 4, n°. 11. doi:10.1029/2003GC000588.

- Mottl, Michael J., C. Geoffrey Wheat, Patricia Fryer, Jim Gharib, et Jonathan B. Martin. 2004. Chemistry of springs across the Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, n°. 23 (Décembre 1): 4915-4933. doi:10.1016/j.gca.2004.05.037.
- Russel, Micheal J., et Allan J. Hall. 2006. The onset and early evolution of life. Dans *Geological Society of America*. Stephen E. Kesler and Hiroshi Ohmoto. Vol. 198. Memoir. Stephen E. Kesler and Hiroshi Ohmoto.
- Sleep, N. H., A. Meibom, Th. Fridriksson, R. G. Coleman, et D. K. Bird. 2004. H₂-rich fluids from serpentinization: Geochemical and biotic implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101, n°. 35: 12818 -12823. doi:10.1073/pnas.0405289101.
- Von Damm, K L. 1990. Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 18, n°. 1 (5): 173-204. doi:10.1146/annurev.ea.18.050190.001133.

CHAPITRE 4 – APPORTS DES ISOTOPES DU ZINC DES BIFS ARCHEENS A LA COMPREHENSION DE L'EMERSION CONTINENTALE



figure 63 : BIF archéen de la province de Fig Tree, Bartberton, Afrique du Sud (3,2 Ga). Photographie : Pierre Thomas.

1. Introduction

Les formations de fer rubané, ou BIFs, sont des sédiments archéens et protérozoïques, dont les plus vieux échantillons sont âgés de 3,8 Ga (Isua) et les plus récents de 700 Ma (Brésil). Toutefois, les BIFs néoproterozoïques de 700 Ma sont particuliers : ils sont associés à un épisode glaciaire important, la terre boule de neige (snowball earth, la planète entière est recouverte de glace). Cet épisode mis à part, les BIFs disparaissent autour de 1,8 Ga (Klein 1997). L'abondance des dépôts de BIFs au cours du temps est illustrée en figure 64. Le dépôt de BIFs est maximal autour de 2,5 Ga, à la fin de l'Archéen.

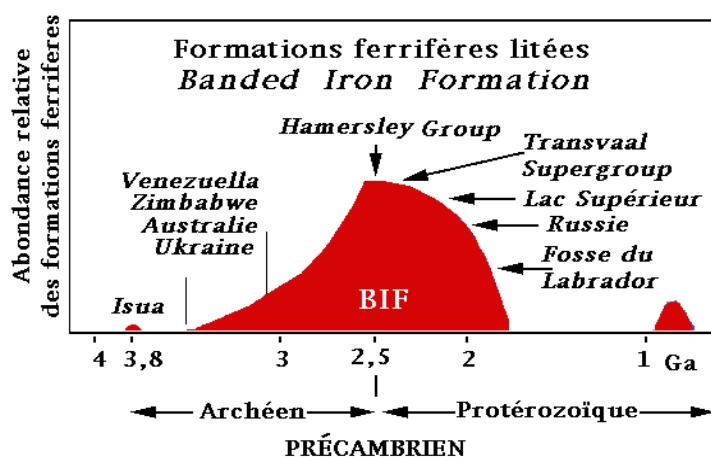


figure 64 : Abondance relative des formations de BIFs au cours du temps. Noter l'absence de dépôt entre 1,8 et 0,7 Ga : l'épisode à 0,7 Ga est exceptionnel et les BIFs « traditionnels » cessent de se déposer à 1,8 Ga. D'après Klein, 1997.

Les BIFs sont des formations litées, caractérisées par l'alternance de bancs d'oxydes de fer (hématite $\text{Fe}^{(III)}_2\text{O}_3$ ou magnétite $\text{Fe}^{(II)}\text{O} \cdot \text{Fe}^{(III)}_2\text{O}_3$), de silice plus ou moins ferrugineuse (bancs blancs : quartz, blancs rouges : jaspilite) et parfois de pyrite FeS_2 ou de sidérite (carbonate de fer FeCO_3). Le faciès le plus rencontré parmi les formations de fer rubané est une alternance de lits d'hématite et de lits de jaspilite, comme l'affleurement de la figure 63 (Barberton) ou le troisième échantillon de la figure 65 (Barberton également). Les BIFs de Temagami, au Canada (2,7 Ga) sont un bon exemple de BIF de type quartz-magnétite (premier échantillon, figure 65). Au sein d'une même province, il n'est pas rare de distinguer plusieurs faciès de BIFs, comme à Isua où six faciès différents ont pu être décrits (Dymek et al. 1988).

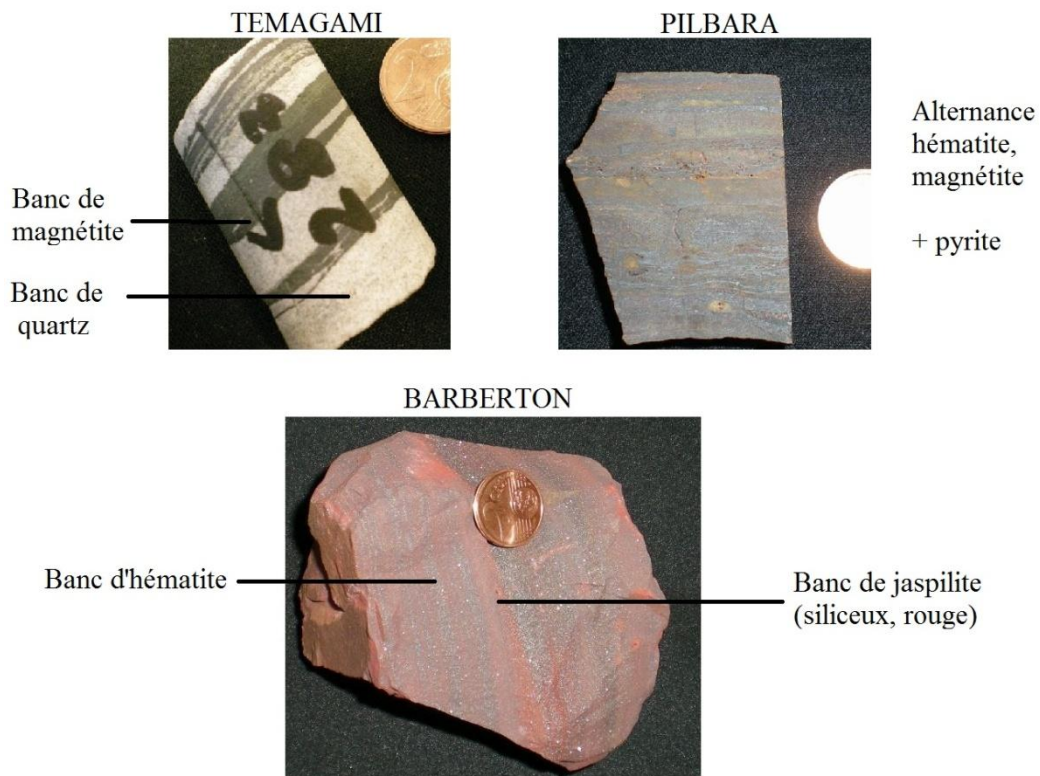


figure 65 : Photographies et lithologies de trois échantillons de fer rubané (BIFs).

Le litage lithologique des formations de fer rubané est encore mal compris. Plusieurs hypothèses ont été avancées : boudinage d'origine tectonique (Dauphas et Rouxel 2006), variabilité dans l'activité hydrothermale (Steinboefel et al. 2009), transformations diagenétiques (Ohmoto et al. 2006), alternance saisonnière de type varve, ...

La formation de BIFs nécessite l'oxydation massive de fer ferreux, soluble dans l'océan. L'océan actuel, oxydé, ne permet plus l'accumulation de fer ferreux soluble : des formations aussi massives que les BIFs ne peuvent plus se déposer. Au contraire, le fer issu de l'altération et de l'hydrothermalisme précipite rapidement sous forme de nodules de fer et manganèse et de sédiments métallifères (comme ceux de TAG et ODP décrits dans le chapitre 3). L'existence même des BIFs apporte donc une contrainte sur leur environnement de précipitation : l'océan archéen était réducteur, au moins localement.

L'oxydation du fer ferreux dans cet océan archéen et la précipitation d'oxydes de fer nécessitent l'apport, direct ou non, de dioxygène. A l'archéen précoce, la teneur en dioxygène de l'atmosphère

était faible et une majorité de chercheurs s'accordent sur le fait que la pression partielle en O₂ était de l'ordre de 10 000 fois moins importante qu'aujourd'hui (Pavlov et Kasting 2002; Farquhar et Wing 2003). Il est alors peu probable que le dioxygène atmosphérique archéen soit à l'origine de l'oxydation massive du fer ferreux océanique. Cependant, à faible P_{O₂}, l'atmosphère terrestre est dépourvue de couche d'ozone O₃. Dans de telles conditions, les rayons UV solaires ne sont pas arrêtés dans les couches superficielles de l'atmosphère et arrivent au niveau des océans où ils peuvent oxyder le fer ferreux en fer ferrique (Dauphas et Rouxel 2006). Ce phénomène se nomme photo-oxydation du fer, et implique la photo-dissociation de l'eau océanique H₂O en oxygène (qui oxyde le fer) et hydrogène. Ce processus abiotique peut avoir lieu dans la zone photique de l'océan, à faible profondeur (jusqu'à 200 m).

Les autres sources potentielles d'oxydation sont deux processus impliquant l'intervention du vivant : la photosynthèse oxygénique et la photo-ferrotrophie. La photosynthèse oxygénique, réalisée entre autres par les Cyanobactéries, est une réaction métabolique qui permet la synthèse de molécules organiques à partir de CO₂, d'eau et d'un apport d'énergie : la lumière. L'équation-bilan de la photosynthèse s'écrit comme suit :



La photosynthèse produit du dioxygène, qui va pouvoir oxyder le fer ferreux océanique et permettre la précipitation d'oxydes de fer. La photosynthèse oxygénique permet donc l'oxydation indirecte du fer(II).

La photo-ferrotrophie est un métabolisme particulier de photosynthèse anoxygène (qui ne libère pas d'O₂) réalisé par certaines Bactéries qui utilisent le fer(II) comme donneur d'électron (au lieu de H₂O pour la photosynthèse oxygénique) et réalisent l'oxydation directe du fer ferreux en fer ferrique. Dans les deux cas, photosynthèses oxygénique et anoxygène, l'oxydation est limitée à la couche superficielle de l'océan : le métabolisme des bactéries considérées, qui utilisent l'énergie lumineuse, n'a lieu que dans la zone photique.

Les processus d'oxydation ont donc tous lieu dans la première tranche d'eau. Les BIFs sont donc vraisemblablement des dépôts de faible profondeur, localisés dans des bassins épicontinentaux (si le continent est immergé), sur le talus continental (si continent émergé), ou encore proche d'une île océanique ou d'un arc océanique. Ce dernier milieu est compatible avec la formation de BIFs à Isua, arc de subduction (voir chapitre 3). Cette hypothèse d'un milieu de dépôt peu profond est illustrée en figure 66.

Il reste néanmoins envisageable que l'oxydation et la précipitation du fer ferreux océanique se produisent en haute mer. Le fer ferreux est alors oxydé en surface, dans la première tranche d'eau,

par l'un des trois processus décrits précédemment, et les particules solides précipitent sur le plancher océanique. Le point faible de ce modèle est la probable dispersion de ces particules d'oxydes et leur dilution au sein de l'océan par les courants : il devient alors délicat de précipiter massivement des formations ferrifères.

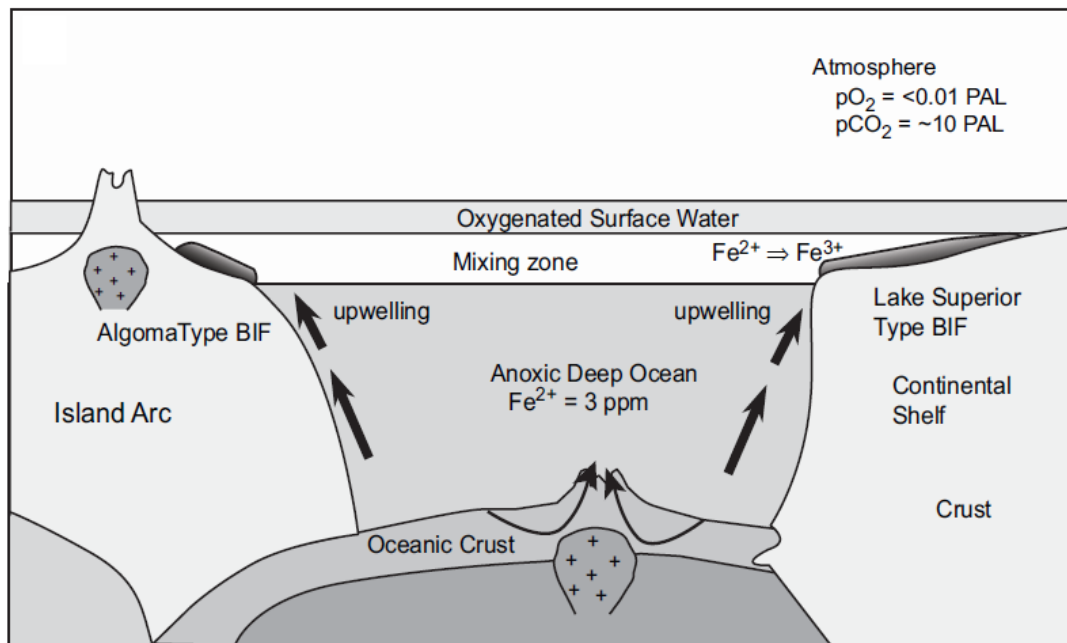


figure 66 : Formation des BIFs archéens en eau peu profonde. Modèle de Jacobson-Holland-Klein-Beukes. D'après Ohmoto et al., 2006.

L'origine des BIFs est toujours soumise à débat : parmi les processus évoqués, lequel permet réellement l'oxydation du fer ? Nous verrons par la suite que les isotopes du fer peuvent apporter un élément de réponse à cette question ouverte. Etant donné que des analyses de composition isotopique en fer des BIFs ont déjà été réalisées par plusieurs équipes (Dauphas et al. 2004a; Dauphas et al. 2007; Rouxel 2005; Heimann et al. 2010; Fabre et al. 2011; Johnson et al. 2008; Steinhofel et al. 2009), ces résultats ne constitueront pas l'objet principal de ce chapitre.

Nous étudierons plus en détail la composition isotopique du zinc dans les formations de fer rubané et nous verrons qu'elle fournit de multiples informations sur le caractère émergé ou non des continents au cours du temps ainsi que sur la colonisation de ces surfaces par le monde vivant (microorganismes des sols).

2. Echantillons

Dans le cadre de cette thèse, j'ai commencé mes analyses sur des échantillons de BIFs archéens d'Isua, Groenland, âgés de 3,8 Ga. Nous avons ensuite souhaité élargir notre champ de recherche à des BIFs d'autres localités et d'autres âges. Nous avons eu la chance d'obtenir de nombreux autres échantillons, dont l'âge varie entre 3,5 et 2,4 Ga. Plus récemment, nous avons reçu des échantillons de BIFs jeunes, de 1,8 Ga, de la province de Gunflint et du Minnesota. Ces derniers échantillons sont à ce jour en cours d'analyse. L'origine, l'âge ainsi que la minéralogie dominante des BIFs analysés sont donnés dans le tableau 15.

Continent	Province	Age (Ga)	Référence	Hématite	Magnétite	Silice	$\delta^{66}\text{Zn}$	2σ
Groenland	Isua	3.8	121	+	+++	peu	0.26	0.032
Groenland	Isua	3.8	122	+	+++	peu	0.24	0.032
Groenland	Isua	3.8	123	+	+++	peu	0.24	0.032
Groenland	Isua	3.8	IM 2006 2	+	+++	peu	0.34	0.04
Groenland	Isua	3.8	460036	+	+++	peu	0.24	0.04
Groenland	Isua	3.8	111	+	+++	peu	0.33	0.04
Groenland	Isua	3.8	126	+	+++	peu	0.24	0.04
Groenland	Isua	3.8	124	+	+++	peu	0.30	0.04
Groenland	Isua	3.8	IM 2006 1	+	+++	peu	0.26	0.04
Groenland	Isua	3.8	IM 2006 3	+	+++	peu	0.35	0.04
Groenland	Isua	3.8	116	+	+++	peu	0.28	0.04
Groenland	Isua	3.8	110	++	++	peu	0.29	0.04
Groenland	Isua	3.8	112	++	++	peu	0.36	0.04
Groenland	Isua	3.8	125	++	++	peu	0.24	0.04
Groenland	Isua	3.8	113	++	++	peu	0.31	0.04
Groenland	Isua	3.8	118	++	++	peu	0.31	0.04
Groenland	Isua	3.8	117	++	++	peu	0.24	0.04
Groenland	Isua	3.8	115	+	++	peu	0.31	0.04
Groenland	Isua	3.8	128	+	++	peu	0.25	0.04
Groenland	Isua	3.8	120	+	++	peu	0.29	0.04
Groenland	Isua	3.8	460037	+	+++	peu	0.21	0.018
Groenland	Isua	3.8	460037 2	+	+++	peu	0.25	0.018
Groenland	Isua	3.8	460534	+	+++	peu	0.26	0.018
Groenland	Isua	3.8	IM	+	+++	peu	0.23	0.018
Groenland	Isua	3.8	Iron Mountain	+	+++	peu	0.24	0.063
Groenland	Isua	3.8	940089	+	+++	peu	0.25	0.063
Groenland	Isua	3.8	460543	+	+++	peu	0.29	0.063

Australie	Pilbara	3.5	ABDP F 60	+++	+	+J	0.20	0.058
Australie	Pilbara	3.5	ABDP E 68	+++	+	+J	0.27	0.058
Australie	Pilbara	3.5	ABDP C 70	+++	+	+J	0.17	0.063
Australie	Pilbara	3.5	ABDP D 61	+++	-	+J	0.14	0.063
Australie	Pilbara	3.5	B34 pilba 1	+++	-	+J	0.25	0.063
Australie	Pilbara	3.5	B34 pilba 2	+++	-	+J	0.23	0.063
Afrique	Pongoan Mozoan	2.9	PG 9/8/10 D	+++	-	++ J	0.00	0.058
Afrique	Pongoan Mozoan	2.9	PG 9/8/10 A	+++	-	++ J	-0.19	0.058
Afrique	Pongoan Mozoan	2.9	PG 9/8/10 C	+++	-	++ J	-0.24	0.058
Australie	Dales Gorge	2.8	B3418 N	+++	+	+++J	-0.12	0.083
Australie	Dales Gorge	2.8	B3419 M	+++	+	+++J	-0.18	0.063
Australie	Dales Gorge	2.8	B3417 P	+++	+	+++J	-0.04	0.063
Australie	Dales Gorge	2.8	B3416O	+++	+	+++J	-0.16	0.083
Australie	Dales Gorge	2.8	DG 1	+++	+	+++J	0.12	0.083
Australie	Dales Gorge	2.8	DG 2	+++	+	+++J	-0.21	0.063
Canada	Temagami	2.7	284m i	-	+++	+++ Q	0.09	0.058
Canada	Temagami	2.7	303 J	-	+++	+++ Q	0.12	0.058
Canada	Temagami	2.7	291.5 K	-	+++	+++ Q	-0.10	0.058
Canada	Temagami	2.7	293 L	-	+++	+++ Q	-0.09	0.058
Canada	Temagami	2.7	293.9 H	-	+++	+++ Q	-0.08	0.058
Canada	Temagami	2.7	DDH 283	-	+++	+++ Q	0.09	0.058
Canada	Temagami	2.7	DDH 292	-	+++	+++ Q	0.04	0.058
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 1	++	+	++ J	0.69	0.063
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 2	++	+	++ J	0.60	0.063
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 3	++	+	++ J	0.67	0.063
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 4	++	+	++ J	0.78	0.063
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 5	++	+	++ J	0.83	0.083
Afrique	Transvaal Barberton	2.6	TrB 6	++	+	++ J	0.60	0.083
Australie	Marra Mamba	2.5						
Australie	Marra Mamba	2.6	M69 Q	+++	+	+ J	0.86	0.063
Australie	Marra Mamba	2.5						
Australie	Marra Mamba	2.6	M71 Q	+++	+	+ J	0.92	0.063
Australie	Marra Mamba	2.5						
Australie	Marra Mamba	2.6	M75 Q	+++	+	+ J	1.03	0.063
Australie	Hamersley Brakman	2.4	Brak 1	++	+	++ J	1.27	0.063
Australie	Hamersley Brakman	2.4	Brak 2	++	++	++ J	1.19	0.063
Australie	Hamersley Brakman	2.4	Brak 3	++	++	++ J	1.45	0.063
Australie	Hamersley Brakman	2.4	Brak 4	+	+++	++ J	1.33	0.063

tableau 15 : Origine, lithologie principale, âge et composition isotopique en zinc des BIFs analysés au cours de cette thèse. J : Jaspilite. Q : Quartz.

3. Méthode

La méthode est décrite en détail dans le chapitre 2 (préparation des échantillons et protocoles chimiques dans la partie 1 ; analyses spectrométriques dans la partie 2). Les échantillons sont broyés en fine poudre, pesés, et mis en attaque acide dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique concentrés, à chaud pendant 48 h. L'échantillon solubilisé est évaporé, puis les fluorures formés sont éliminés par la reprise du résidu en HCl + HClO₄.

Les BIFs étant très riches en fer, un vingtième de l'échantillon est prélevé pour réaliser une chimie du fer sur colonne chromatographique à résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 200-400 Mesh. Après une chimie d'extraction et une purification du fer, la composition isotopique des échantillons est analysée sur le MC-ICPMS Nu 1700 de l'ENS de Lyon. Le reste de l'échantillon est utilisé pour réaliser l'extraction et la purification du zinc sur colonne chromatographique à résine anionique AG1 X8 (protocole en HBr). La composition isotopique en zinc de l'échantillon est alors analysée sur le MC-ICPMS Nu 500 de l'ENS de Lyon. Le rapport Fe/Cu pouvant atteindre 300 000, le cuivre n'a pas été analysé, pour les raisons débattues dans le chapitre 2.

4. Résultats

Les résultats concernant la composition isotopique du zinc des BIFs sont donnés dans le tableau 15 et, graphiquement, sur la figure 67, suivant la notation conventionnelle :

$$\delta^{66}\text{Zn} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{échantillon}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{standard JMC}}} - 1 \right] \times 1000$$

Les résultats concernant la composition isotopique du fer des BIFs d'Isua sont donnés dans le tableau 16 et, graphiquement, sur la figure 68, suivant la notation conventionnelle :

$$\delta^{56}\text{Fe} (\text{‰}) = \left[\frac{(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{échantillon}}}{(^{56}\text{Zn}/^{54}\text{Fe})_{\text{standard IRMM-14}}} - 1 \right] \times 1000$$

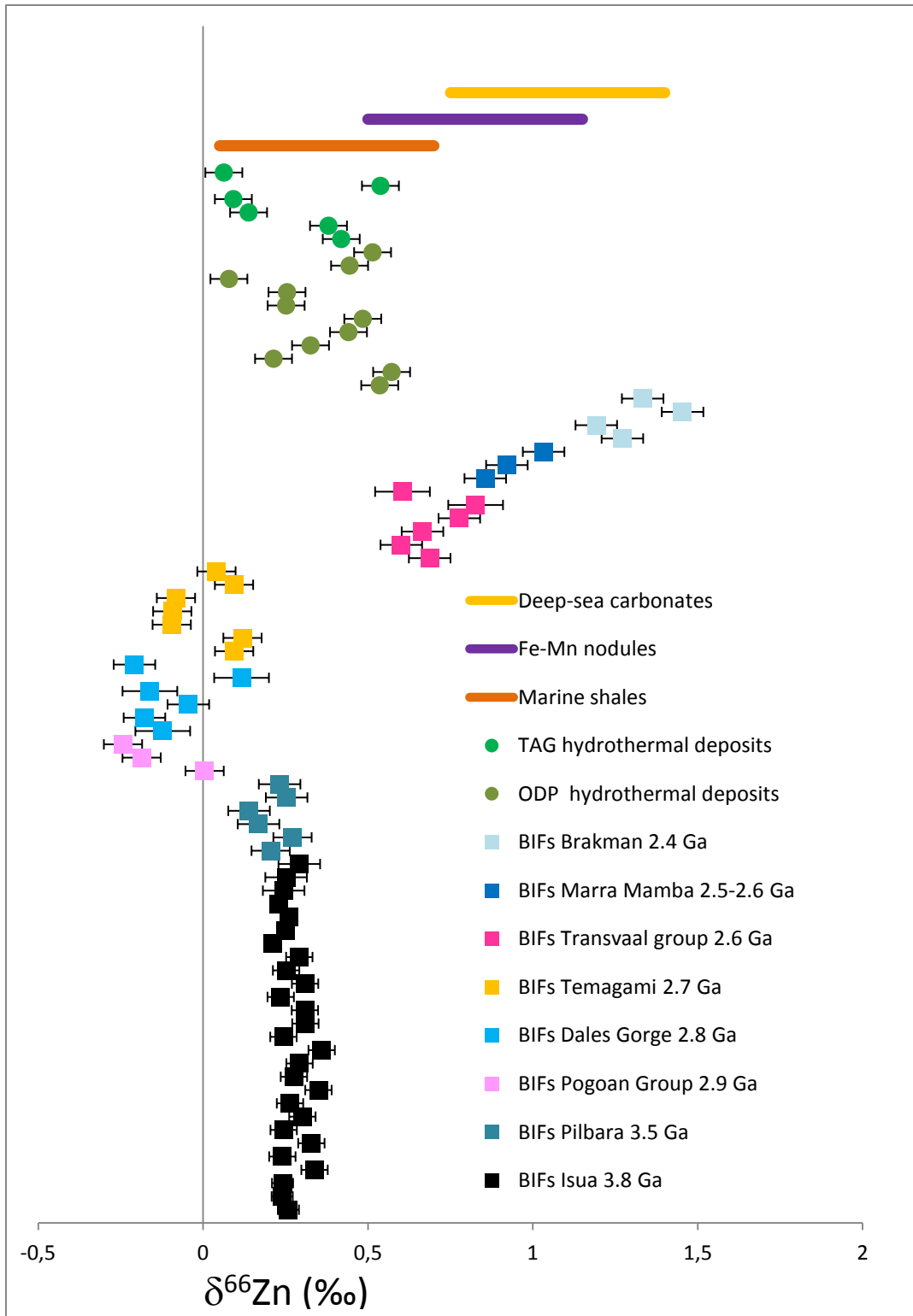


figure 67 : Rapports isotopiques en zinc des formations de fer rubané, donnés selon la notation conventionnelle $\delta^{66}\text{Zn}$ en ‰. L'âge des formations est indiqué dans la légende du graphique.

Echantillon	Référence	Fraction	$\delta^{56}\text{Fe}$	2σ
	Iron			
BIF Isua	Mountain	roche totale	0.23	0.12
BIF Isua	IM	roche totale	0.29	0.12
BIF Isua	110	roche totale	0.36	0.12
BIF Isua	112	roche totale	0.38	0.09
BIF Isua	IM 2006 1	roche totale	0.45	0.09
BIF Isua	IM 2006 3	roche totale	0.53	0.12
BIF Isua	120	roche totale	0.56	0.12
BIF Isua	IM 2006 2	roche totale	0.61	0.12
BIF Isua	116	roche totale	0.63	0.09
BIF Isua	113	roche totale	0.66	0.09
BIF Isua	121	roche totale	0.78	0.09
BIF Isua	122	roche totale	0.79	0.09
BIF Isua	115	roche totale	0.80	0.09
BIF Isua	460543	roche totale	0.86	0.17
BIF Isua	128	roche totale	0.90	0.17
BIF Isua	460036	roche totale	0.91	0.17
BIF Isua	117	roche totale	0.94	0.17
BIF Isua	125	roche totale	1.08	0.09
BIF Isua	118	roche totale	1.09	0.09
BIF Isua	460037 2	roche totale	1.12	0.09
BIF Isua	940089	roche totale	1.22	0.09
BIF Isua	460037	roche totale A	1.16	0.10
BIF Isua	460534	roche totale B	1.02	0.10
BIF Isua	Iron Mountain	roche totale C	0.24	0.10
BIF Isua	460037	magnétite A	1.24	0.10
BIF Isua	460534	magnétite B	1.13	0.10
BIF Isua	Iron Mountain	magnétite C	0.36	0.10

tableau 16 : Composition isotopique en fer de BIFs d'Isua. Roches totales et fraction magnétique (magnétite, séparée à l'aide d'un aimant).

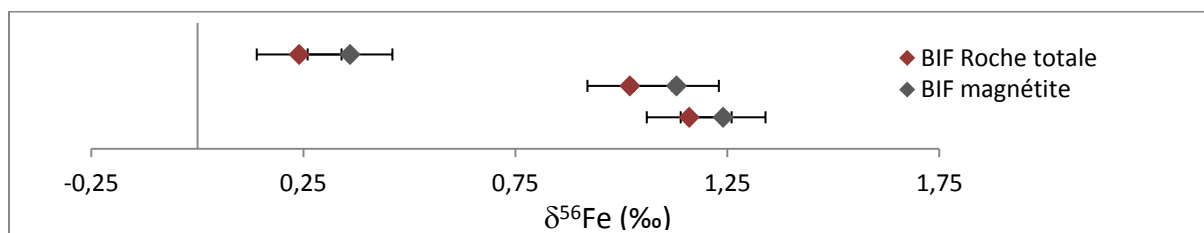


figure 68 : $\delta^{56}\text{Fe}$ mesurée pour trois roches totales de BIF et pour la fraction magnétique correspondante.

4.1. Composition isotopique en zinc des BIFs

Les valeurs obtenues pour les compositions isotopiques en zinc dans les BIFs (figure 67) se partagent en trois domaines distincts : un groupe de valeurs ignées, dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen est de 0,26 ‰ ; un ensemble d'échantillons appauvris en isotopes lourds par rapport à la valeur moyenne des roches magmatiques et dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen est de -0,06 ‰ ; enfin, un groupe de composition isotopique enrichie en isotopes lourds dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ varie de 0,60 à 1,45 ‰.

4.1.1. Les BIFs de même composition isotopique en zinc que les roches ignées

L'intégralité des échantillons de fer rubané d'Isua, âgés de 3,8 Ga, ainsi que l'ensemble des BIFs provenant de la partie la plus âgée de Pilbara (3,5 Ga), ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ compris entre 0,14 et 0,31 ‰ pour une valeur moyenne de $0,26 \pm 0,09$ ‰ (2 s.d.). Les valeurs sont toutes très proches (écart-type inférieur à 0,05 ‰) de la composition isotopique en zinc des roches terrestres d'origine magmatique qui ont un $\delta^{66}\text{Zn}$ de 0,25 ‰ (Albarède 2004). Le groupe des BIFs ayant une signature isotopique en zinc de type ignée est donc constitué d'échantillons de l'Archéen précoce, âgés de 3,8 à 3,5 Ga.

4.1.2. Les BIFs appauvris en zinc lourd par rapport à la valeur ignée moyenne

Les échantillons de fer rubané d'âge compris entre 2,9 Ga (BIFs du groupe Pogoan Mozoan, Afrique du Sud) et 2,7 Ga (BIFs de Temagami, province du Canada) ont des compositions en zinc appauvries en isotopes lourds par rapport à la valeur moyenne des roches ignées.

Leur $\delta^{66}\text{Zn}$ est compris entre -0,24 et +0,12 ‰, pour une valeur moyenne de $-0,06 \pm 0,22$ ‰ (2 s.d.).

4.1.3. Les BIFs enrichis en zinc lourd par rapport à la valeur ignée moyenne

Les échantillons de fer rubané datant de la fin de l'Archéen (2,6 Ga) au début du Protérozoïque (jusqu'à 2,4 Ga) ont des compositions isotopiques en zinc enrichies en zinc lourd, avec des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ comprises entre 0,60 et 1,45 ‰. Entre 2,6 et 2,4 Ga, plus les BIFs sont jeunes, plus leur

composition isotopique en zinc est lourde : il n'est pas judicieux de définir une valeur moyenne pour ce groupe. Ces BIFs, d'Australie et d'Afrique du Sud, ont des valeurs qui se situent dans le champ de composition isotopique en zinc des carbonates marins et nodules de manganèse actuels.

4.2. La composition isotopique en fer des BIFs d'Isua

Les BIFs d'Isua sont enrichis en isotopes lourds par rapport à la moyenne des roches ignées dont le $\delta^{56}\text{Fe}$ est de 0,068 ‰ (Poitrasson et Freydier 2005). Le $\delta^{56}\text{Fe}$ des BIFs d'Isua varie de 0,23 ‰ à 1,22 ‰ pour une valeur moyenne de 0,73 ‰. Ces valeurs sont cohérentes avec celles mesurées par Dauphas et al. (2004), qui trouvent des $\delta^{56}\text{Fe}$ allant de 0,31 à 1,13 ‰ pour des formations de fer rubané du Groenland (Dauphas et al. 2004b).

Par ailleurs, les fractions magnétiques, constituées à plus de 90 % de magnétite (et séparées de la roche totale à l'aide d'un aimant), présentent un léger enrichissement en isotopes lourds par rapport à la roche totale (figure 68), d'environ 0,1 ‰ (valeur faible mais les BIFs étudiés comportent majoritairement de la magnétite, donc la roche totale porte sa signature isotopique lourde). Cet enrichissement avait déjà été constaté sur les BIFs d'Akilia, par Dauphas et ses collaborateurs (2004).

5. Le fer des BIFs : discussion

Une relation a été établie expérimentalement entre l'état de coordination du fer en solution, la nature de son ligand, son degré d'oxydation (état ferrique oxydé ou ferreux réduit) et la répartition des isotopes du fer lors de la précipitation de minéraux riches en fer (Schauble et al. 2001; Dauphas et al. 2004a; Dauphas et Rouxel 2006). Le fer, en solution, va être complexé par des ligands. Selon la nature du ligand (H_2O , Cl^- , CN^- , ...) et sa coordinance (hexadentate, tétradentate), un fractionnement thermodynamique des isotopes du fer se produit entre les différents complexes. Ainsi, par exemple, le fractionnement ^{56}Fe - ^{54}Fe entre $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (ou $\text{Fe}(\text{III})_{\text{aq}}$) et $[\text{FeCl}_4]^-$ est de 4 ‰/amu à 25°C (Schauble et al. 2001). Ce fractionnement dépend des énergies de vibration des liaisons entre le cation et son ligand. D'une manière générale, les atomes de fer lourds sont concentrés dans les complexes pour lesquels les liaisons métal-ligand sont les plus fortes. C'est le cas des ligands CN^- et H_2O , contrairement aux liaisons entre le fer et Br^- ou Cl^- .

Le réservoir de fer aqueux (où le ligand est H_2O) est donc plus enrichi en fer lourd par rapport aux autres formes sidérophores. Par ailleurs, les complexes formés autour d'un ion ferrique $Fe(III)_s$, oxydé, sont plus enrichis en isotopes lourds qu'un complexe centré autour d'un ion ferreux $Fe(II)_{aq}$, réduit (Schauble et al. 2001).

Le fractionnement isotopique entre le fer ferreux $Fe(II)_{aq}$ et le fer ferrique $Fe(III)_s$ en milieu aqueux, dans un environnement stérile et climatisé sous pH 6 a été établi à $+0.5 \text{ ‰/amu}$ dans le cadre d'une réaction de précipitation d'oxyde ferrique (Bullen et al. 2001). La précipitation de fer ferrique solide à partir de fer ferreux aqueux génère donc l'enrichissement des oxydes en isotopes lourds du fer, et donc des BIFs.

La question est alors la suivante : quel phénomène génère l'oxydation du fer contenu dans l'eau de mer et induit de fait le fractionnement observé dans les BIFs ?

Comme nous l'avons vu, il existe trois processus principaux d'oxydation de l'eau marine pouvant rendre compte du fractionnement des isotopes du fer des BIFs archéens. Ces trois scénarii à l'origine de la formation des dépôts de fer rubané sont :

- l'oxydation du fer par le dioxygène libéré lors de la photosynthèse oxygénique ;
- l'oxydation du fer au cours de la photosynthèse anoxygénique qui utilise le fer ferreux $Fe(II)_{aq}$ comme donneur d'électron (à la place de H_2O dans la photosynthèse oxygénique) des organismes ferro-autotrophes ;
- la photo-oxydation du fer à la surface des océans par des photons de haute énergie à-travers une atmosphère à l'époque transparente aux UV.

Le cas de la photo-oxydation, qui implique une photolyse de l'eau H_2O par les UV solaires dégageant de l' O_2 , est peu probable. En effet, l'activité solaire était, au début de l'Archéen, de près de 30 % plus faible qu'aujourd'hui, et la photolyse de l'eau actuelle est un phénomène marginal.

L'oxygène libéré au cours de la photosynthèse oxygénique est un bon candidat pour l'oxydation indirecte du fer ferreux océanique. En effet, les conditions du milieu (pH, température) et le taux de production d' O_2 se rapprochent des conditions de l'expérience de Bullen et al. (2001). L'enrichissement des BIFs en fer lourd est donc semblable à celui déterminé expérimentalement, soit de l'ordre de $+0.5 \text{ ‰/amu}$ (Bullen et al. 2001).

La photo-ferrotrophie est une photosynthèse qui oxyde le fer(II) en fer(III) peut s'écrire de façon simplifiée comme suit :



La photo-ferrotrophie induit la précipitation massive et directe d'hématite. Expérimentalement, le fractionnement isotopique entre $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ et $\text{Fe(III)}_{\text{s}}$ est de l'ordre de +0.7 ‰/amu pour la photosynthèse anoxygénique, à pH 7 (Dauphas et al. 2007).

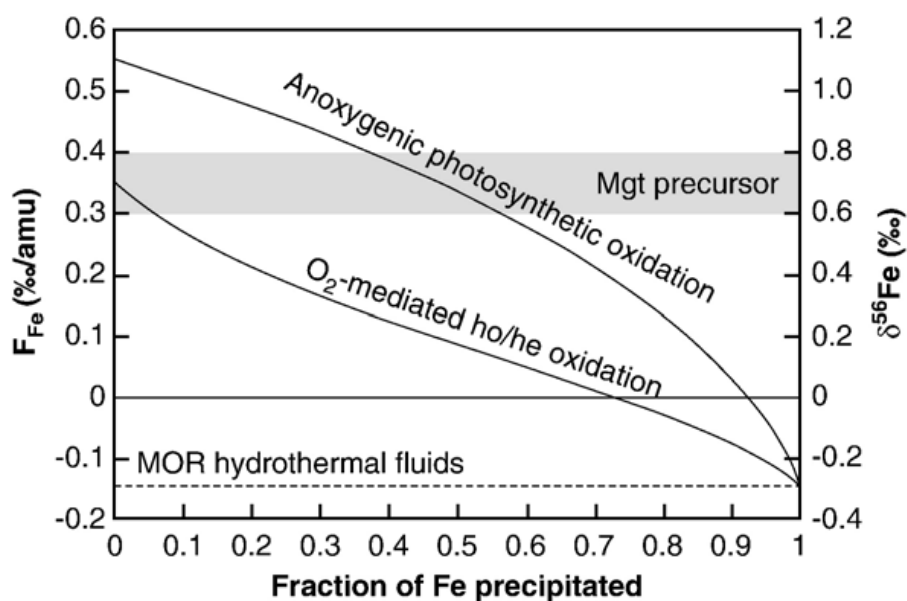


figure 69 : Distillation de Rayleigh et fractionnement isotopique du fer lors de la précipitation de BIFs induite par la photo-ferrotrophie. D'après Dauphas, 2007.

Ce fractionnement est cinétique : le premier cristal précipité est le plus riche en isotopes lourds (figure 69). Cette distillation de Rayleigh permet d'expliquer en partie la variation de composition isotopique du fer des BIFs d'Isua.

La minéralogie du BIF influe également sur sa composition isotopique : le fractionnement des isotopes du fer lors de la précipitation d'hématite, de magnétite et de sidérite (principaux minéraux contenant le fer des BIFs) n'est pas égal. Les calculs *ab initio* prédisent un enrichissement supérieur de la magnétite en isotopes lourds du fer par rapport à l'hématite (Polyakov et Mineev 2000), ce qui est en accord avec

les données de la littérature (Dauphas et al. 2004b; Johnson et al. 2008) ainsi qu'avec les mesures réalisées sur nos séparations magnétite/roche totale sur les BIFs d'Isua.

Enfin, des remaniements diagénétiques peuvent affecter les formations de fer rubané et aboutir, à compositions chimiques initiales identiques, à une hétérogénéité des $\delta^{56}\text{Fe}$ des échantillons. Ces transformations peuvent être dues au métamorphisme et au métasomatisme (Dauphas et Rouxel 2006), mais aussi et principalement résulter de la réduction du fer oxydé fer(III) des BIFs en fer(II) par des Bactéries ferro-réductrices archéennes (Vargas et al. 1998; C Johnson et al. 2008). Le fractionnement des isotopes du fer au cours de ce dernier processus est la réduction dissimilaire du fer (**D**issimilatory **I**ron **R**eduction, DIR). Cette réduction d'origine biologique du fer(III) expliquerait également les compositions isotopiques du fer très variables ($\delta^{56}\text{Fe}$ de +0,5 à -3,5 ‰) des black shales archéennes jusqu'à 2,4 Ga (Rouxel 2005). La figure 70 est un modèle de formation des fers rubanés rendant compte des $\delta^{54}\text{Fe}$ mesurés dans les BIFs archéens (Johnson et al. 2008).

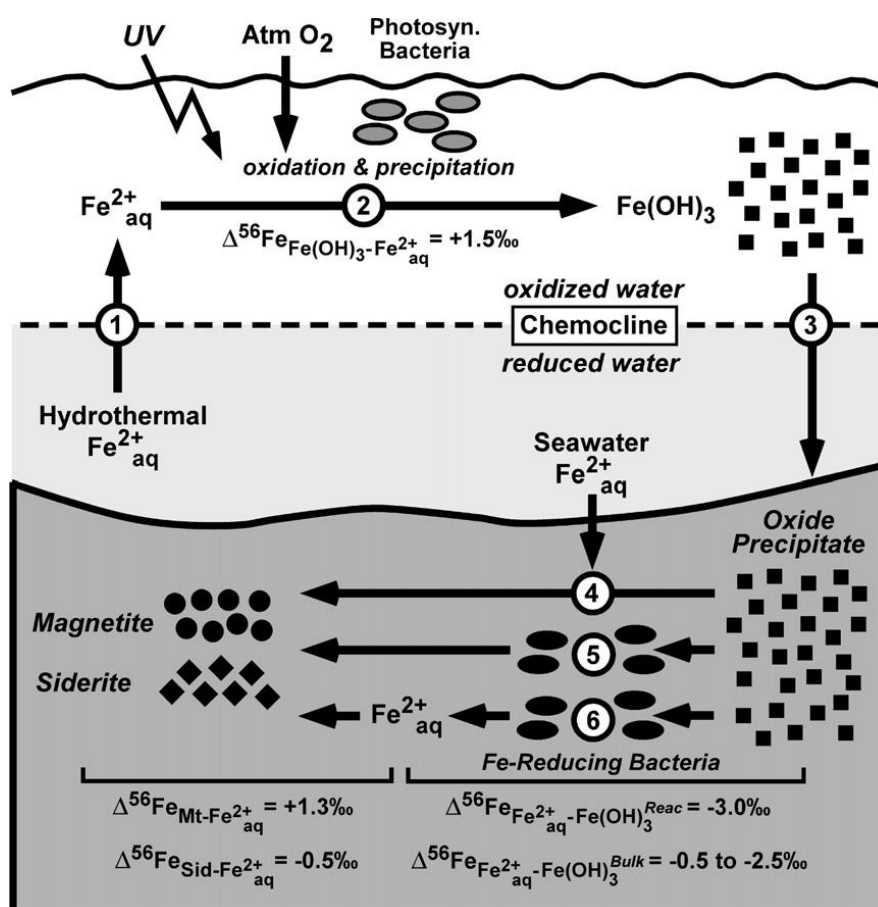


figure 70 : Modèle de formation et d'évolution des BIFs archéens rendant compte des compositions isotopiques du fer de ces formations. D'après Johnson et al., 2008.

6. Le zinc des BIFs : discussion

6.1. Origine du zinc des BIFs éoarchéens

Les formations de fer rubané dont la composition isotopique en zinc est de nature ignée, et dont l'âge est élevé, ont été mises en place dans un monde dominés par les océans. En effet, nous avons établi dans la partie consacrée aux serpentinites que la localité d'Isua (3,8 Ga) était un environnement de type arc de subduction (Polat et al. 2002; Furnes et al. 2009), similaire à l'arc d'Izu-Bonin et à la fosse des Mariannes. De plus, la présence de pillow-lavas bien conservés à Isua (Boyet et al. 2003) témoigne du caractère partiellement immergé – voire totalement subaquatique – de la région d'Isua. Des pillow-lavas de 3,5 Ga sont également présents dans la région de Pilbara, en Australie (Banerjee et al.; Yamamoto et al. 2004). D'une manière générale, il est probable que la grande majorité de la surface terrestre (croûte océanique mais aussi croûte continentale) ait été recouverte par les océans au début de l'Archéen, et ce, quel que soit le modèle d'évolution de la croissance crustale continentale (précoce, majoritairement à 2,5 Ga ou continue, cf. figure 71)

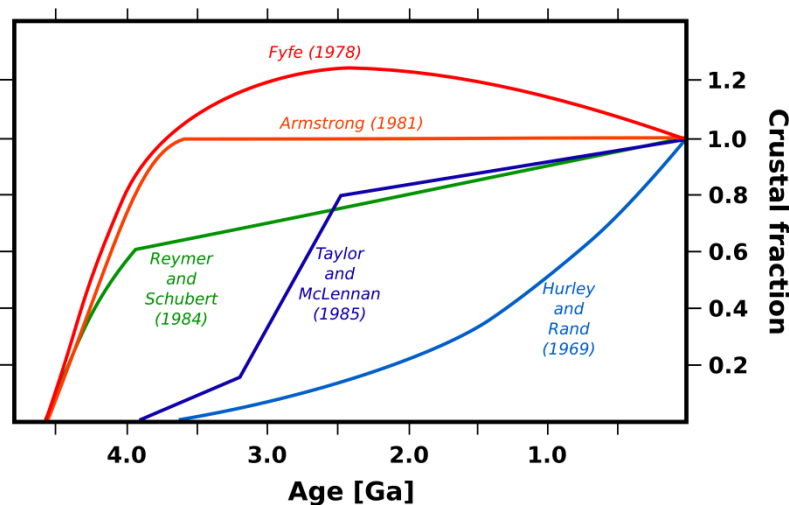


figure 71 : Modèles de croissance de la croûte continentale, d'après Campbell et al., 2003.

A l'Archéen, la planète était plus chaude, son géotherme était plus important et les limites de plaques en divergence (dorsales océaniques) abondantes (Martin 2005). Les rides océaniques sont des reliefs marins dont la proportion et l'activité jouent un rôle direct sur le niveau des océans. Plus la longueur cumulée des dorsales océaniques est grande, et plus leur activité est importante, plus le niveau marin est élevé. C'est une caractéristique du Crétacé, il y a quelque 80 Ma, période de niveau marin élevé et contrôlé par des facteurs tectoniques – on parle de tectono-eustatisme (Hays et

Pitman 1973). Cet eustatisme tectonique, dans les conditions de la Terre archéenne, devait avoir un rôle majeur. En considérant le volume des océans comme constant depuis l'arrivée sur Terre des volatils au cours du vernis tardif, à l'Hadéen (Albarede 2009), ainsi que la bathymétrie élevée des fonds océaniques (due à l'importance des édifices des dorsales) et la dilatation thermique de l'eau de mer, il est très probable que la quasi-totalité de la surface terrestre du début de l'Archéen ait été immergée.

Dans de telles conditions, le zinc incorporé aux BIFs et déposé en milieu marin porte la signature isotopique des océans archéens, dominés par des processus magmatiques de mise en place de croûte océanique et d'altération hydrothermale de cette croûte. La composition isotopique en zinc de l'océan global de l'Archéen jeune est donc de type ignée : les BIFs qui se forment alors enregistrent des valeurs proches de 0,25 ‰ (Albarède 2004).

La grande stabilité des valeurs des rapports isotopiques obtenues sur les BIFs d'Isua (3,8 Ga) et de Pilbara (3,5 Ga) semble indiquer que cette situation de monde aquatique n'a pas évolué durant ces quelques centaines de millions d'années.

6.2. Composition isotopique du zinc et émergence des continents

La composition isotopique du zinc des BIFs a évolué au cours des temps géologiques, d'une valeur ignée à des valeurs proches de celles des nodules de fer et manganèse (Maréchal et al. 2000a), en passant par des valeurs légèrement négatives. Les BIFs sont des formations d'une époque révolue : l'Archéen et le début du Protérozoïque, il ne s'en est plus déposé depuis 1,8 Ga (épisode snowball-earth et dépôts âgés de 700 Ma, au Brésil, mis à part). Les nodules de fer et manganèse sont actuellement une des formes les plus courantes des dépôts océaniques riches en fer. La convergence observée de la composition isotopique des BIFs de la fin de l'Archéen vers des valeurs de type nodules ferro-manganésiens est-elle le reflet de l'évolution du visage terrestre primitif vers un monde moderne tel qu'on le connaît actuellement ? De quel(s) changement(s) le zinc se fait-il le traceur ? Les différences entre la Terre archéenne et notre monde moderne sont en effet multiples et fondamentales : les continents se développent, la vie naît et explose, la matière organique trouve sa place au sein d'un paysage jusque là minéral, ...

6.2.1. Composition isotopique du zinc des sols et des litières organiques actuels

Composition isotopique du zinc des sols

Plusieurs études ont été menées sur la composition isotopique en zinc des sols, notamment dans le cadre de traçabilité d'une pollution de zinc d'origine anthropique.

Bigalke et ses collaborateurs ont réalisé des profils de composition isotopique de sols en fonction de la profondeur (Bigalke et al. 2010) dans des sols de la région de Krompachy en République slovaque, région polluée en zinc par la présence d'une usine métallurgique. Les compositions isotopiques en zinc pour les horizons superficiels de ces sols sont très appauvries en zinc lourd : le $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen obtenu sur les 15 premiers centimètres est de $-0,45\text{‰}$. L'appauvrissement en isotopes lourds des sols est maximal dans les premiers horizons (figure 72). Les principales sources de zinc issu de l'usine sont des cendres dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ est de $-0,09\text{‰}$. Les premiers horizons des sols considérés sont donc plus appauvris en zinc lourd que la source de la pollution. Un processus de fractionnement des isotopes du zinc, d'origine non anthropique, a donc lieu dans les couches superficielles du sol. Les auteurs interprètent principalement cet appauvrissement en isotopes lourds du zinc par un fractionnement de ces isotopes d'origine biologique, les racines des plantes étant sensiblement enrichies en isotopes lourds du zinc (Weiss et al., 2004 ; Moynier et al., 2009).

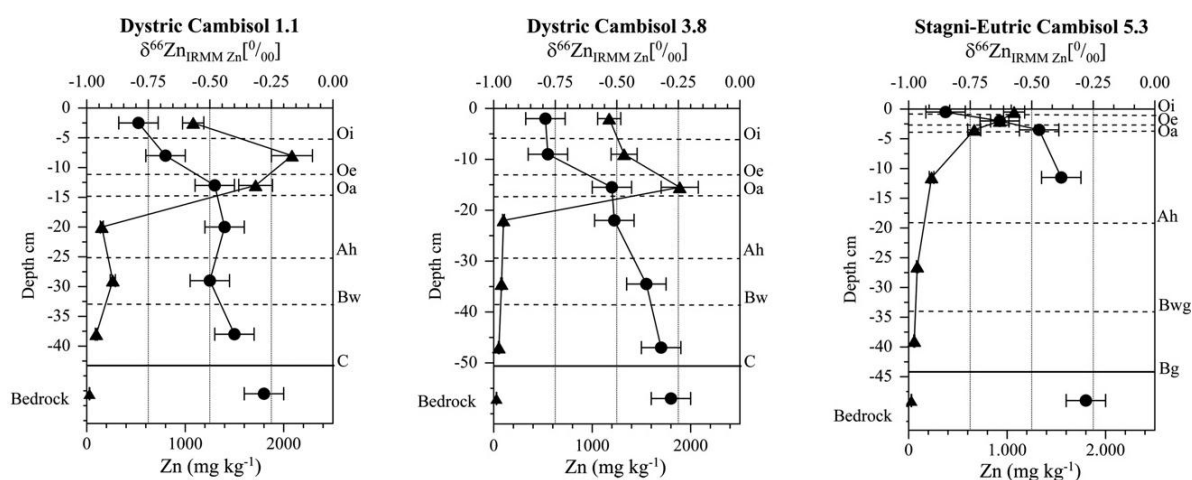


figure 72 : Profils de concentration en zinc (triangles) et de composition isotopique en zinc (ronds) enregistrés pour trois sols de la région de Krompachy en Slovaquie. Les valeurs du $\delta^{66}\text{Zn}$ sont ici données en rapport au standard IRMM. La valeur pour le standard JMC est tel que : $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} (\text{‰}) \approx \delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}} + 0,32$.

Une étude menée par Viers et ses collaborateurs (Viers et al. 2007) sur des sols d'un bassin versant tropical situé au Cameroun, sans pollution anthropique, a permis de mettre en évidence l'évolution de la composition isotopique en zinc de sols par rapport à leur roche-mère, dans trois environnements différents (cuirasse latéritique profonde, superficielle, sable).

Les résultats, présentés en figure 73, montrent un appauvrissement en isotopes lourds du zinc des sols des cuirasses latéritiques (profils A et B) par rapport à la roche-mère granodioritique. Cet appauvrissement atteint 0,40 ‰ pour les horizons de surface. Les auteurs ont également réalisé des mesures de composition isotopique du zinc dans la végétation présente en A et B : les racines des plantes étudiées sont systématiquement enrichies en isotopes lourds (ex. $\delta^{66}\text{Zn} = 0,75 \text{ ‰}$ pour des racines de plantes herbacées de la zone de pente).

Enfin, des analyses de composition isotopique en zinc d'ocres du Midi (Roussillon) ont été réalisées à Lyon par Chantal Douchet (tableau 17). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant. Les $\delta^{66}\text{Zn}$ sont tous négatifs : les ocres sont appauvries en isotopes lourds par rapport à leur roche-mère, ignée.

Nom		Nature de l'échantillon	$\delta^{66}\text{Zn}$
Roussillon	1	sol : ocre	-0.41
Roussillon	2	sol : ocre	-0.07
Roussillon	4	sol : ocre	-0.04
Roussillon	5	sol : ocre	-0.31
Roussillon	6	sol : ocre	-0.20
Roussillon	7	sol : ocre	-0.33

tableau 17 : $\delta^{66}\text{Zn}$ d'ocres du Roussillon, analysées au LST, Lyon, sur le Nu Plasma 500 HR de l'ENS.

D'une manière générale, il semble que les sols soient appauvris en isotopes lourds du zinc par rapport à la roche-mère dont ils sont issus (par altération de cette roche, processus nommé *pédogenèse*). Cet appauvrissement est mis en relation avec l'intervention d'organismes du couvert végétal.

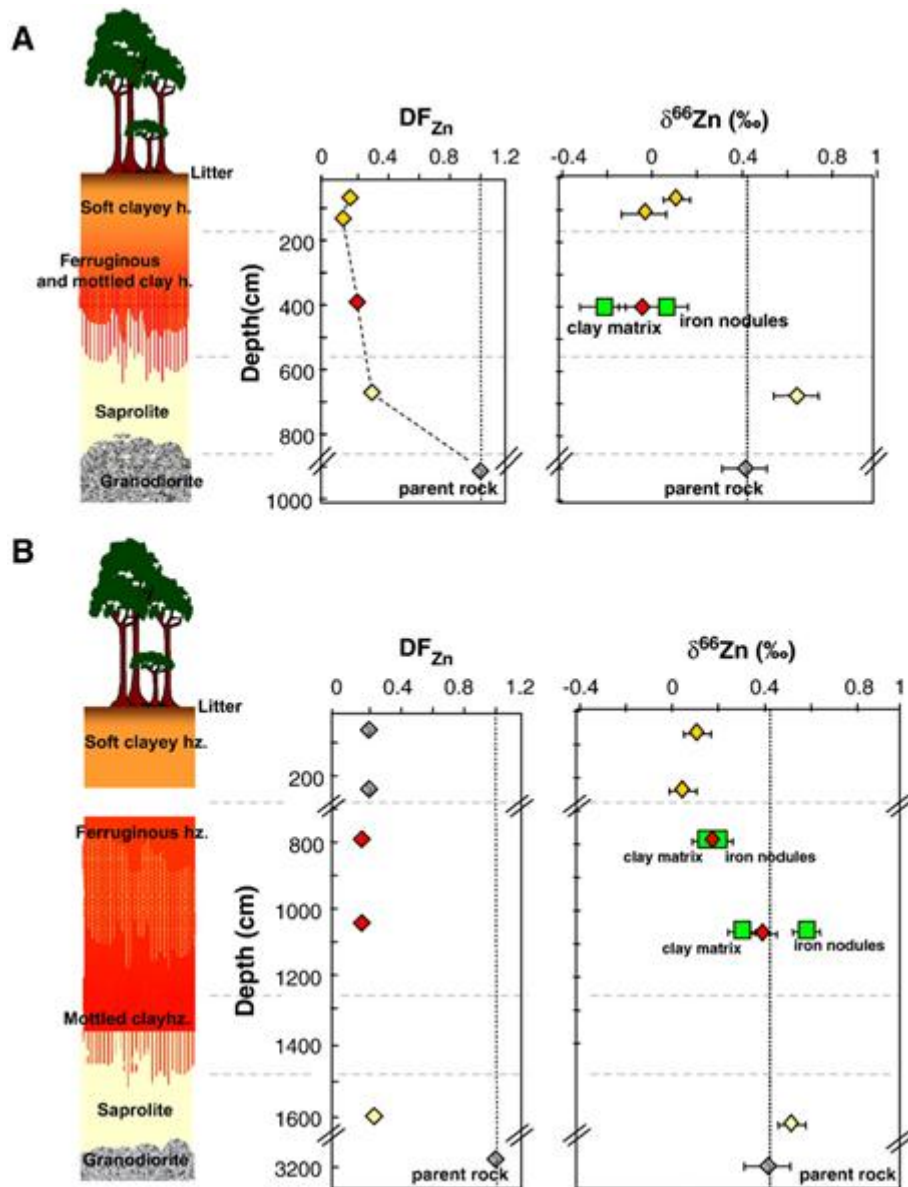


figure 73 : Profils de composition isotopique en zinc de trois types de sols et de leur roches-mères respectives. D'après Viers et al., 2007.

Composition isotopique de plantes et d'organismes unicellulaires

Des études ont été menées sur la composition isotopique de divers organismes, notamment de plantes. En lien avec la composition isotopique des sols étudiée au paragraphe précédent, intéressons-nous aux résultats obtenus par Viers et al. sur les plantes associées aux cuirasses latéritiques analysées. Les valeurs mesurées sont systématiquement enrichies en isotopes lourds du zinc dans les racines, lieu d'échange privilégié entre la plante et le sol. Ainsi, les plantes herbacées des zones de reliefs (sols A et B) ont des $\delta^{66}\text{Zn} = 0,75 \text{ ‰}$, pour une roche mère ayant un $\delta^{66}\text{Zn} =$

0,40 ‰. Cet enrichissement en isotopes lourds est maximal dans les racines : les tiges correspondantes des plantes herbacées des zones A et B ont un $\delta^{66}\text{Zn} = 0,42 \text{ ‰}$ et les feuilles un $\delta^{66}\text{Zn} = 0,52 \text{ ‰}$ (Viers et al. 2007).

Weiss et ses collaborateurs avaient déjà, en 2004, mesuré un enrichissement en isotopes lourds du zinc des racines de laitue, tomate et riz de +0,20 ‰ par rapport à la composition isotopique en zinc du milieu de culture (Weiss et al. 2004). Les feuilles présentent quant à elles un appauvrissement en isotopes lourds du zinc par rapport aux racines.

Enfin, des mesures ont été réalisées à Lyon sur des plants de lentilles et de bambou (Moynier et al. 2009). L'article « *Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants* », publié en 2009 dans *Chemical Geology* et auquel j'ai participé, est joint en annexe. Les lentilles ont poussé en milieu contrôlé et les compositions isotopiques en zinc des graines et feuilles ont été mesurées sur le MC-ICPMS P54 de l'ENS de Lyon. Pour le bambou, les mesures ont été réalisées sur les rhizomes, tiges et feuilles. Comme le montre la figure 74, les parties souterraines des plantes étudiées (graines et rhizomes) sont enrichies en isotopes lourds du zinc et présentent des $\delta^{66}\text{Zn}$ allant de 0,50 à 1,30 ‰. Les feuilles sont elles appauvries en isotopes lourds par rapport aux parties souterraines, en accord avec les autres études décrites ci-dessus.

L'approvisionnement des plantes en zinc, nutriment présent dans le sol, se fait au niveau des parties souterraines des plantes et particulièrement au niveau de l'appareil racinaire, surface d'échange primordiale entre la solution du sol, solution nutritive de la plante, et la plante. Les racines, rhizomes et graines des plantes étudiées par différentes équipes présentant un enrichissement en isotopes lourds du zinc par rapport au milieu de culture, il se produit un fractionnement des isotopes du zinc lors de l'absorption racinaire de cet élément. Ce fractionnement enrichit les plantes en isotopes lourds et appauvri le milieu environnant, soit le sol, en zinc lourd. Nous essaierons d'expliquer l'origine de ce fractionnement isotopique entre le zinc du sol et celui des plantes dans le paragraphe suivant.

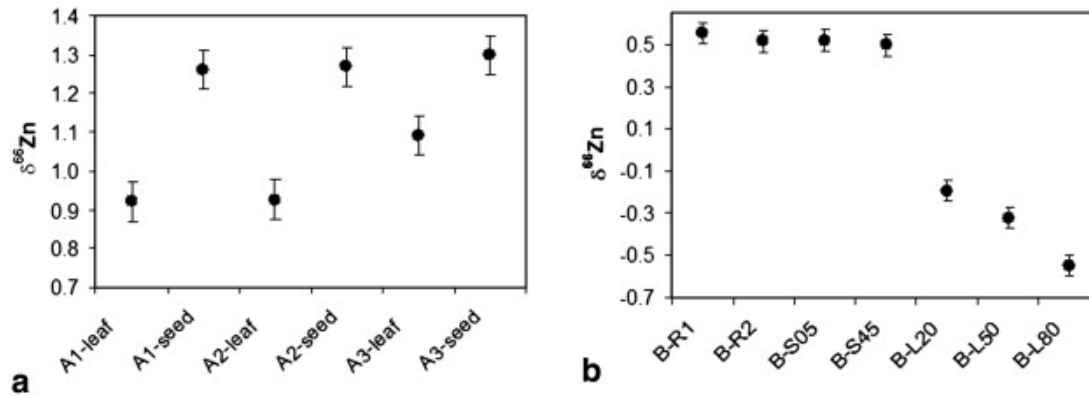


figure 74 : $\delta^{66}\text{Zn}$ mesuré dans des échantillons de lentilles (A) et de bambous (B). A- Valeurs pour des graines de lentilles et pour les feuilles correspondantes. B –Valeurs pour les rhizomes (R), tiges (S) et feuilles (L) de bambous. D’après Moynier et al., 2009.

En 2006, Gélabert et ses collaborateurs ont étudié l’incorporation de zinc par des Diatomées et l’impact sur la composition isotopique en zinc de ces organismes (Gélabert et al. 2006). Les Diatomées sont des organismes unicellulaires appartenant à la lignée des algues brunes et formant des tests siliceux autour de leur membrane. Ces organismes peuvent être marins ou lacustres, et l’accumulation de leurs tests conduit à la formation d’une roche siliceuse appelée diatomite, à l’aspect blanc et à la densité très faible caractéristiques. Gélabert et al. cultivent des Diatomées en milieu contrôlé (pH, température, concentration en microorganismes, ...) et étudient l’adsorption de zinc par les cellules. Ils mesurent alors la composition isotopique en zinc du milieu de croissance ainsi que celle des algues brunes. Ils constatent alors un enrichissement en isotopes lourds du zinc des Diatomées par rapport au milieu de culture allant de +0,20 à +0,35 ‰ (en $\delta^{66}\text{Zn}$) selon les espèces considérées. Les Diatomées fractionnent donc les isotopes du zinc, en faveur d’un enrichissement en isotopes lourds de leurs constituants. Comme les plantes, les Diatomées appauvrissent leur milieu de croissance en isotopes lourds du zinc.

Origine du fractionnement isotopique sol/litière organique

Le zinc des sols est majoritairement sous forme libre en solution aqueuse : jusqu’à plus de 97 % de zinc sous forme aqueuse selon la nature du sol, pour une moyenne de 60 % (Nolan et al. 2003). La spéciation du zinc de ces solutions est la forme de cation libre aqueux $\text{Zn}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$, que l’on notera

Zn²⁺. Afin de comprendre l'origine du fractionnement des isotopes du zinc entre le zinc aqueux des sols, nutriment pour les microorganismes et les végétaux, et les racines des plantes, il nous faut également connaître la spéciation du zinc dans les racines végétales. Sarret et ses collaborateurs ont étudié en 2002 la spéciation du zinc dans les plantes. Dans les racines des plantes étudiées (des *Arabidopsis Halleri*, famille des Brassicaceae), le zinc est complexé par les phosphates (figure 75). Dans les parties aériennes, le zinc est complexé par le malate, molécule présente dans le cytosol des cellules végétales ainsi que dans la sève élaborée (Sarret 2002).

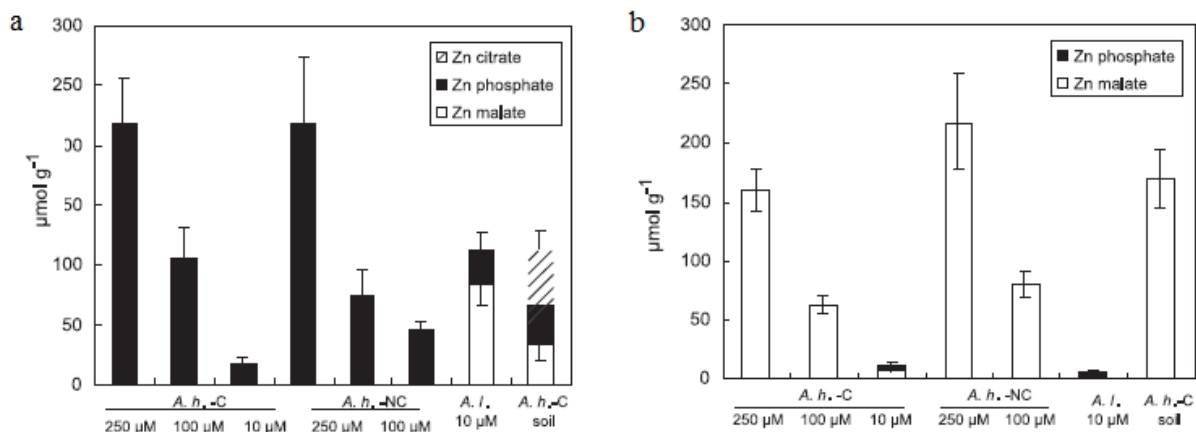


figure 75 : Spéciation du zinc d'*Arabidopsis Halleri* dans : a- les racines. b- les parties aériennes (tige, feuilles). D'après Sarret et al., 2002.

A la lumière de ces données, Fujii et al. ont calculé la spéciation du zinc en milieu riche en phosphates ainsi que les facteurs de fractionnement isotopique β pour les espèces phosphatées (selon le même principe que dans l'article sur la spéciation du zinc en milieu riche en sulfures, joint en annexe).

Tout d'abord, en milieu aqueux, pauvre en phosphates, et pour une teneur en zinc compatible avec les solutions aqueuses des sols, Fujii a confirmé la spéciation majoritaire du zinc sous forme Zn²⁺, quel que soit le pH (figure 76).

Pour une concentration plus élevée en phosphore, et donc en phosphates, et un pH supérieur à 5, l'ensemble du zinc est complexé par les phosphates (figure 77). La spéciation du zinc, au-delà de pH = 6 est intégralement assurée par le complexe Zn(HPO₄)₂²⁻ et ce, pour toute concentration en zinc. Les concentrations en phosphore mesurées dans les racines d'*Arabidopsis Halleri* par Sarret et al. sont intermédiaires entre le cas a et le cas b de la figure 77.

Low $[P]_{\text{total}}$ system, $[P]_{\text{total}} = 0.0001 \text{ M}$

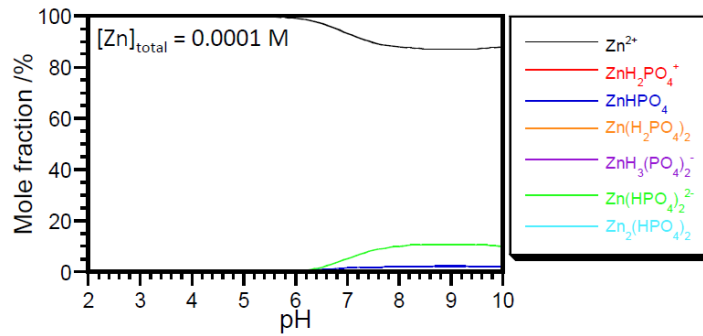
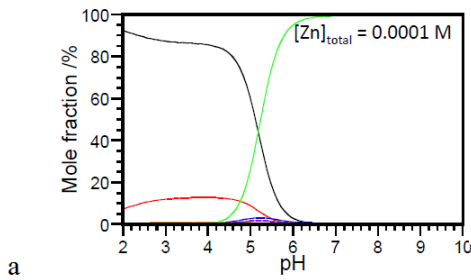


figure 76 : Spéciation du zinc dans un milieu aqueux pauvre en phosphates et pour une teneur en zinc compatible avec celles observées dans les sols. (Fujii et al., in prep.)

High $[P]_{\text{total}}$ system, $[P]_{\text{total}} = 0.01 \text{ M}$



Very high $[P]_{\text{total}}$ system, $[P]_{\text{total}} = 1 \text{ M}$

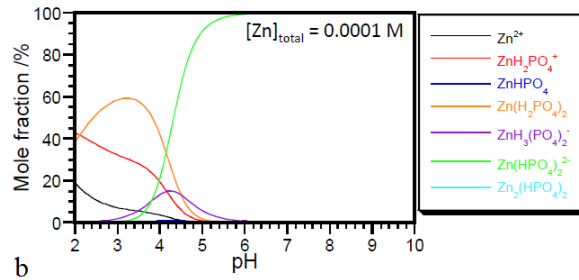


figure 77 : Spéciation du zinc en milieu phosphaté. a- Concentration médiane en phosphore. b- Concentration élevée en phosphore (Fujii et al., in prep.)

Les coefficients de fractionnement isotopique du zinc $\ln \beta$ calculés par Fujii sont exprimés, en fonction de la température, sur la figure 78. Cette figure intègre les données des carbonates et des sulfures de Fujii et al., GCA (accepté) ainsi que celles sur les sulfates de Black et al., 2010. Les espèces régissant les interactions sol/plantes sont respectivement : Zn^{2+} et $Zn(HPO_4)_2^{2-}$. Lorsqu'il y a échange de zinc d'une espèce A vers une espèce B, alors :

$$\Delta^{66}\text{Zn} = \ln \beta (B) - \ln \beta (A) \quad (1)$$

Temperature dependence of $\ln \beta$ for Zn species

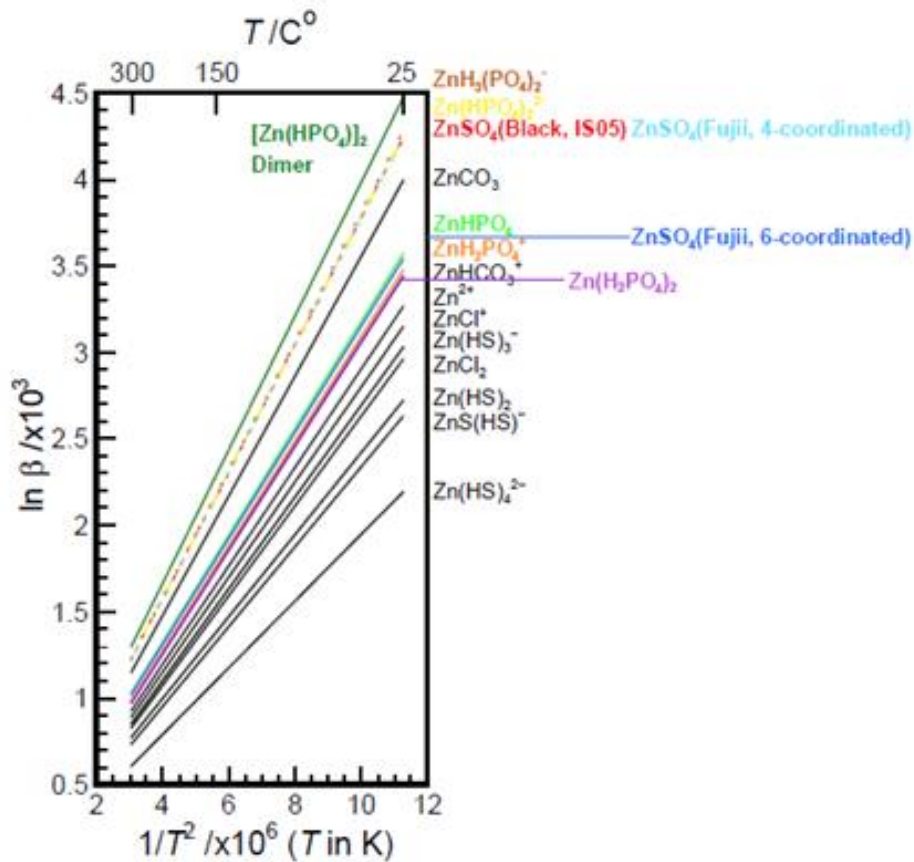


figure 78 : Coefficients de fractionnement isotopique $\ln \beta$ en fonction de la température pour plusieurs espèces contenant du zinc. Les espèces régissant les interactions sol/plantes sont respectivement : Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ (en jaune sur la figure). D'après Fujii et al., in prep.

Lors du prélèvement du zinc du sol par les racines de la plante, le zinc passe d'une forme aqueuse Zn^{2+} à une forme complexée par les phosphates $\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. Le fractionnement isotopique du zinc ainsi généré, noté $\Delta^{66}\text{Zn}$, est alors, d'après (1) :

$$\Delta^{66}\text{Zn} = \ln \beta (\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2^{2-}) - \ln \beta (\text{Zn}^{2+})$$

A une température ambiante de 25°C , on a alors :

$$\Delta^{66}\text{Zn} = 4,240 - 3,263 = 0,977$$

L'enrichissement isotopique théorique en zinc d'une racine par rapport à la solution aqueuse de son environnement est donc de + 0,977 ‰. Ces calculs sont cohérents avec les valeurs de la littérature discutées dans le paragraphe précédent, et expliquent l'appauvrissement en isotopes lourds du zinc des sols et l'enrichissement en isotopes lourds du zinc des végétaux correspondants. Les végétaux actuels fractionnent donc les isotopes du zinc des sols et génèrent un enrichissement en isotopes lourds de la matière organique par rapport à la roche-mère. Ceci est contrôlé par la spéciation du zinc dans les sols et dans la matière organique, et par le rôle clé des phosphates.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que l'enrichissement en isotopes lourds du zinc observé chez les Diatomées (Gélabert et al. 2006) par rapport à leur milieu de croissance suit le même mécanisme impliquant des phosphates.

Plus généralement, dans la suite de la discussion, nous ferons l'hypothèse que les microorganismes primitifs des premiers tapis bactériens continentaux archéens, pionniers des premières litières organiques des sols archéens, fractionnaient de la même manière les isotopes du zinc de la roche-mère, ignée, lors de l'incorporation de cet élément. Nous avons vu dans le premier chapitre que les phosphates sont un constituant clé des cellules, de par leur incorporation aux squelettes des acides nucléiques, aux phospholipides et par leur rôle énergétique dans le métabolisme. Le cytosol des cellules (Bactéries ou cellules Eucaryotes) concentre du phosphate inorganique par rapport au milieu extérieur. Certaines Bactéries, comme *Pseudomonas*, *Bacillus* et *Rhizobium*, sont mêmes spécialisées dans la solubilisation du phosphate (Rodríguez et Fraga 1999). Il n'est donc pas arbitraire d'envisager une spéciation intracellulaire du zinc des organismes primitifs sous forme de phosphates.

6.2.2. Le zinc lourd des BIFs : conséquence d'une pédogenèse massive

Lors de la formation des sols sur continent émergé, ou processus de pédogenèse, le tapis organique constitué de racines de plantes et de microorganismes fractionne les isotopes du zinc et génère un enrichissement de la matière organique en zinc lourd par rapport à la roche-mère, et un appauvrissement du sol en isotopes lourds du zinc, suivant le mécanisme expliqué au précédent paragraphe. Selon notre dernière hypothèse, nous considérerons que les processus de pédogenèse archéens, impliquant les premiers microorganismes colonisateurs de la croûte continentale, généraient également une ségrégation des isotopes du zinc en faveur d'un enrichissement de la matière organique en isotopes lourds.

Cette litière organique enrichie en zinc lourd est mobilisable par le réseau hydrique continental archéen : des produits de dégradation des microorganismes morts sont lessivés par l'eau et du zinc lourd qu'ils contenaient est entraîné vers les estuaires. L'érosion préférentielle des particules organiques riches en zinc lourd par rapport au sol minéral enrichi en isotopes légers (par rapport à la roche-mère ignée) et le transport de ce zinc par les rivières modifient la composition chimique des océans archéens (Pérez-Novo et al. 2011). En effet, le réseau hydrique continental apporte du zinc dans les océans dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ est élevé.

Dans un monde « océan », caractérisé par un très faible pourcentage de croûte continentale vis-à-vis de la croûte océanique et de rares terres émergées, tel qu'envisagé au début de l'Archéen, l'eau océanique interagit avec l'atmosphère (évaporation, précipitations) et la lithosphère océanique (hydrothermalisme, volcanisme de dorsale, subduction). La composition isotopique en zinc de l'eau des océans archéens est alors régie par l'interaction avec du matériel igné : la lithosphère océanique. L'eau océanique éoarchéenne avait une signature isotopique ignée en zinc, soit un $\delta^{66}\text{Zn} \approx 0,25\text{‰}$, compositions isotopique enregistrée dans les BIFs d'Isua (3,8 Ga) et de Pilbara (3,5 Ga). Si, à un instant t , la source de zinc change d'un apport purement igné (volcanisme de dorsale, hydrothermalisme) pour intégrer une composante continentale (via l'apport des rivières), la composition isotopique en zinc de l'eau océanique est modifiée et ce changement s'enregistre dans les BIFs. Un apport aux océans massif de zinc lourd continental (via rivières) résultant d'un processus de pédogenèse à grande échelle permet d'expliquer les compositions isotopiques très enrichies en zinc lourd des BIFs les plus récents, tardi-archéens, de 2,6 Ga (BIFs du groupe Transvaal) à 2,4 Ga (BIFs de Brakman) et sans doute 1,8 Ga. La composition isotopique moyenne en zinc mesurée dans les BIFs analysés les plus jeunes ($\delta^{66}\text{Zn} = 0,94\text{‰}$) signe l'apport de zinc lourd par un réseau hydrique continental et la formation des premiers sols et tapis bactériens.

Formation de sols à grande échelle implique également émergence de continents à grande échelle... L'évolution de la composition isotopique en zinc des BIFs d'une valeur ignée à une valeur comparable à celle des nodules de fer et manganèse actuels reflète le passage d'un monde « océan » aux terres immergées à un monde moderne aux surfaces continentales émergées.

6.2.3. Délai de colonisation des continents émergés par le vivant et conséquences

La colonisation par le vivant des continents lors de leur émergence n'est pas un phénomène immédiat : les continents émergent nus des océans, sans sol ni tapis bactérien. Les premières masses continentales émergées, principalement des TTGs (Tonalites-Trondhémites-Granodiorites), offraient des paysages purement minéraux. De nos jours, la surface continentale émergée est relativement constante, et l'ensemble de cette surface est colonisée par la vie. Toutefois, nous avons encore l'occasion de voir se mettre en place des surfaces ignées vierges de toute vie et d'en observer l'évolution. Ceci s'illustre lors de la mise en place d'îles volcaniques, par volcanisme de point chaud. Ainsi, l'île de Surtsey, au sud de l'Islande, a vu le jour en novembre 1963 suite à une éruption volcanique sous-marine. L'île basaltique a émergé le 14 novembre, vierge de vie. Il a fallu 6 ans pour voir se développer les premiers lichens sur l'île, malgré la proximité d'une faune et d'une flore continentale développée en Islande. Les premiers microorganismes se sont sans doute développés avant, mais un délai entre l'émergence et la colonisation demeure. À l'Archéen, où la vie devait être ténue, encore peu développée et totalement sous-marine, il est probable que le délai de colonisation des continents par les premiers microorganismes ait été bien plus important. Quelles conséquences peut avoir ce retard à la colonisation par rapport à l'émergence sur la composition isotopique des BIFs archéens ?

Nous allons considérer les caractéristiques de cette phase de transition entre notre monde « océan » archéen, aux BIFs enregistrant une composition isotopique en zinc de nature ignée, et notre monde actuel aux continents émergés, colonisés par la vie et présentant des sols, dans lequel les BIFs enregistrent un apport continental en isotopes lourds du zinc (et illustré depuis 2,6 Ga).

Entre 3,2 et 3,0 Ga, le premier supercontinent archéen se forme, il porte le nom de Vaalbara, contraction de Pilbara, province archéenne d'Australie et de Kapvaal, craton archéen d'Afrique du Sud (de Kock et Beukes 2009; Pujol et al. 2003). Un supercontinent, ou pangée au sens large, est l'assemblage tectonique de plusieurs sous-parties continentales, impliquant des collisions entre ces parties et donc des orogénèses importantes (exemple : orogénèse hercynienne et supercontinent laurasien). La collision crée des reliefs continentaux (Alpes, Himalaya), un épaissement crustal, et donc favorise l'émergence de morceaux de croûte continentale. À l'époque du Vaalbara, il y a 3 Ga, des reliefs continentaux étaient donc émergés. Les reliefs sont le lieu privilégié de l'altération et de l'érosion. L'altération et l'érosion de la croûte continentale silicatée archéenne se traduit par le lessivage des cations des minéraux de la croûte par le réseau hydrique continental et l'apport de ces cations dans l'océan. De part sa nature principale de TTG, la croûte archéenne est riche en aluminium, calcium, sodium et dans une moindre mesure, en magnésium et potassium (tableau 18).

Composition TTG	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
% (poids d'oxyde)	70.20	0.33	15.74	2.84	0.04	1.09	3.17	4.87	1.88	0.11

tableau 18 : Composition moyenne en poids d'oxyde d'une TTG, d'après Poujol et al., 2003.

Lors de l'hydrolyse des minéraux constitutifs des ttg, les ions de ces minéraux sont soit emportés par le réseau hydrique s'ils sont solubles (ils subissent alors une érosion chimique), soit ils vont entrer dans la composition de minéraux néoformés et rester en place s'ils sont insolubles. D'après la classification de Goldschmidt (figure 79), les ions calcium, sodium, potassium, magnésium sont des cations solubles : ils sont transportés par les rivières jusqu'aux océans. C'est également le cas des phosphates, anions solubles. Le fer et l'aluminium, insolubles, restent en place (ce sont les constituants principaux des cuirasses latéritiques actuelles).

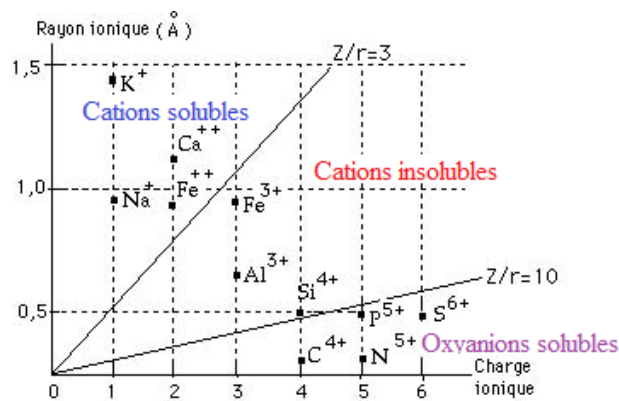
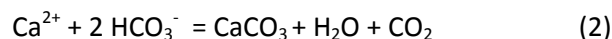


figure 79 : Diagramme de Goldschmidt.

Dès le début de l'émersion continentale, de nombreux ions issus de l'altération arrivent dans l'océan archéen. Dans l'océan, les ions calcium Ca²⁺ se combinent avec les ions hydrogénocarbonates HCO₃⁻ pour former du calcaire : carbonate de calcium CaCO₃ selon l'équation (2).



Cet apport de calcium à l'océan permet la précipitation massive de carbonates de calcium, un sédiment plutôt minoritaire à l'éo et mésoarchéen par rapport à la sédimentation marine moderne (Cameron et Baumann 1972). Des indices de précipitation importante de carbonates ont été découverts dans les provinces archéennes canadiennes de Streep Rock Group, à 2,9 Ga (Wilks et

Nisbet 1985) et de Yellowknife et Abitibi, à 2,8 Ga (Veizer et al. 1989). De plus, on retrouve des formations stromatolitiques massives de 2,8 à 2,7 Ga, à Abitibi (Canada), dans la formation de Tumbiana à Pilbara (Australie, 2,7 Ga), ainsi que des fossiles de kérogène cyanobactérien bien préservé dans des formations de black shales de 2,7 Ga à Hamersley en Australie indiquant la présence de colonies de cyanobactéries plus de 100 Ma avant la formation des black shales et la transformation diagénétique de leur matière organique en kérogène (Hofmann et Masson 1994; Awramik et Buchheim 2009; Schopf et al. 2007; Brocks 1999). L'essor néoarchéen des microorganismes marins photosynthétiques peut s'expliquer par l'apport de phosphore, nutriment limitant la croissance biologique, par l'érosion continentale, au même titre que les ions calcium (tableau 18).

L'apport massif d'ions calcium associé à l'essor des cyanobactéries bâtisseuses de stromatolites a pu permettre localement la concentration de CO₂ et les conditions de pH et P_{CO2} pour lesquelles la spéciation du zinc est régie par les carbonates (Fujii et al., 2011). Les carbonates formés s'enrichissent en isotopes lourds du zinc par rapport à l'eau de mer (figure 78), au détriment des BIFs qui précipitent alors à partir d'une source appauvrie en zinc lourd (l'eau océanique). Les BIFs enregistrent ainsi un appauvrissement en isotopes lourds du zinc par rapport à la référence ignée : c'est ce que l'on observe pour le groupe de BIFs âgés de 2,9 à 2,7 Ga dont le $\delta^{66}\text{Zn}$ est compris entre -0,24 et 0,12 ‰ (figure 67).

Nous interprétons donc cet appauvrissement en isotopes lourds du zinc par rapport à la moyenne des roches ignées comme étant le reflet d'une période d'émergence continentale ayant lieu dès 2,9 Ga. Les continents ainsi mis à l'air libre subissent une érosion importante, et ne sont pas encore dotés de sols ni de tapis bactériens généralisés. Nos valeurs mesurées dans les BIFs de 2,9 à 2,7 Ga illustrent donc le début de l'émergence continentale et le retard à la colonisation bactérienne, à la charnière entre un monde primitif océanique (composition isotopique en zinc des BIFs ignée) et un monde moderne (composition isotopique en zinc des BIFs proche des nodules de Fe et Mn).

6.3. Modèle d'évolution de la surface terrestre à l'Archéen

6.3.1. Les arguments en faveur de l'émergence des continents à la fin de l'Archéen

Nous avons interprété nos données de composition isotopique du zinc des BIFs de l'Archéen comme un indice de l'émergence des continents, indice qui vient étayer d'autres données concernant l'âge de l'émergence continentale. En effet, il existe de nombreux autres arguments en faveur d'une émergence néoarchéenne de la masse continentale.

Un premier argument géologique concerne la répartition sous-marine ou aérienne des larges provinces magmatiques (**L**arge **I**gneous **P**rovince, LIP) terrestres. En effet, le magmatisme aquatique se distingue aisément du magmatisme aérien, notamment par la présence de pillow-lavas, laves en coussin caractéristiques d'un épanchement dans l'eau et d'un refroidissement rapide. De tels basaltes en coussin ont été découverts à Isua, au Groenland (3,8 Ga), et témoignent d'un passé subaquatique de la région (figure 80). Selon Arndt (1999), il y a eu de massifs épisodes de volcanisme subaquatique mis en place sur des plateformes continentales (Arndt 1999). Plus récemment, des études statistiques ont montré qu'avant 2,5 Ga, plus de 80 % des LIPs étaient mises en place sous l'eau, contre moins de 30 % après 2,5 Ga (Kump et Barley 2007). L'histogramme de la figure 80 (a) illustre ce changement de proportion LIPs aériennes / LIPs aquatiques au cours du temps. Alors qu'aucune LIP aérienne n'a pu être identifiée avant 3 Ga, on constate que 20 % des LIPs sont aériennes entre 3 Ga et 2,5 Ga : ceci pourrait correspondre à un début d'émergence continentale vers 3 Ga pour atteindre une surface continentale émergée moderne à 2,5 Ga, ce qui semble cohérent avec nos données d'isotopie du zinc, qui montrent une émergence débutant à 2,9 Ga.

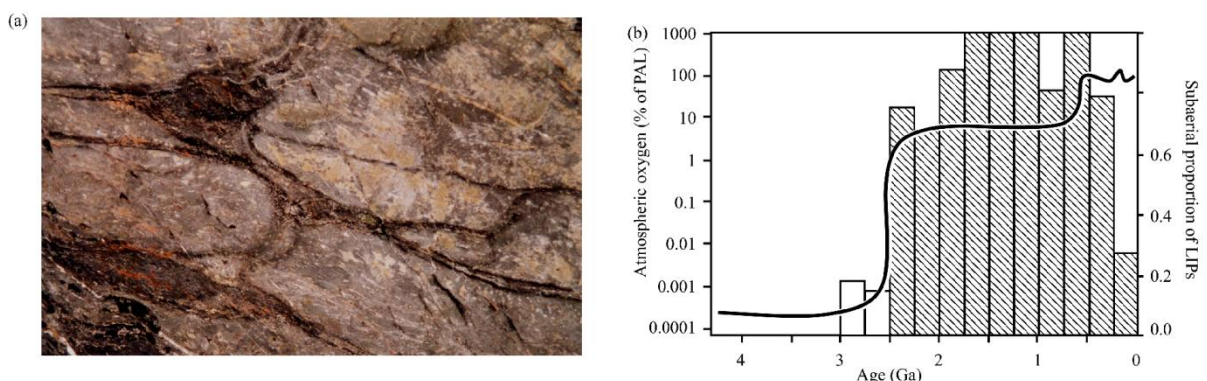


figure 80 : a- Pillow lava à Isua, photographie : Maud Boyet. b- Proportions de LIPs aériennes en fonction du temps, d'après Kump et Barley, 2007. La courbe noire représente l'évolution de la teneur en O₂ atmosphérique en pourcentage par rapport à la teneur actuelle, selon Kump, 2008.

Par ailleurs, de nombreux autres indices, géochimiques, convergent vers l'hypothèse d'une émergence tardi-archéenne des continents. En 1985, Taylor et McLennan constatent un changement dans la chimie des black shales entre l'Archéen et le Protérozoïque (Taylor et McLennan 1985). Les black shales sont des sédiments détritiques dont la géochimie témoigne de l'origine. Taylor et McLennan ont étudiés de nombreux paramètres géochimiques de ces argiles, dont trois sont présentés en figure 81 : les anomalies en europium (Eu/Eu^*), la proportion entre terres rares légères (LREE) et lourdes (HREE) ainsi que le rapport thorium sur scandium (Th/Sc). L'euporium est une terre rare au comportement chimique atypique : alors que les autres lanthanides (cerium mis à part) forment des ions trivalents (3^+), l'euporium peut exister sous la forme Eu^{2+} . Il peut, lors de processus magmatiques, se substituer au strontium et au calcium dans les édifices cristallins. Ainsi, l'euporium est fortement incorporé dans les plagioclases calciques (feldspaths), minéraux des magmas basiques et des paragenèses mafiques (gabbros, diorites, ...), plutôt caractéristiques de la croûte océanique. Au contraire, dans les magmas plus acides, felsiques, à l'origine des granitoïdes de la croûte continentale, les feldspaths sont plutôt potassiques, et l'euporium ne se substitue pas au potassium. En conséquence, les roches de la croûte continentale présentent des anomalies en europium négatives par rapport aux roches de la croûte océanique. Or, Taylor et McLennan constatent un changement du rapport Eu/Eu^* des black shales autour de 2,5 Ga : au-delà de cette date, les argiles présentent de fortes anomalies négatives en europium, anomalies non constatées avant. Il y a donc changement dans l'origine des black shales : de la dégradation de matière plutôt basique à l'apport de matériel érodé de type continental. Les rapports LREE/HREE et Th/Sc sont des indicateurs de différenciation du matériel parent des black shales. En effet, plus une terre rare est légère, plus elle est incompatible. De même, le thorium est incompatible alors que le scandium est compatible. De fait, plus le rapport Th/Sc (ou LREE/HREE) est élevé, plus la différenciation du matériel est poussée. Les données Th/Sc et LREE/HREE de Taylor et McLennan indiquent un changement à 2,5 Ga d'une roche-mère peu différenciée pour les argiles à une roche-mère différenciée, crustale. L'érosion de matériel continental nécessite l'émergence de ce continent. Les changements observés dans les black shales par Taylor et McLennan à 2,5 Ga indiquent donc une émergence des continents autour de 2,5 Ga, soit un peu plus tardive que notre interprétation des données isotopiques du zinc des BIFs.

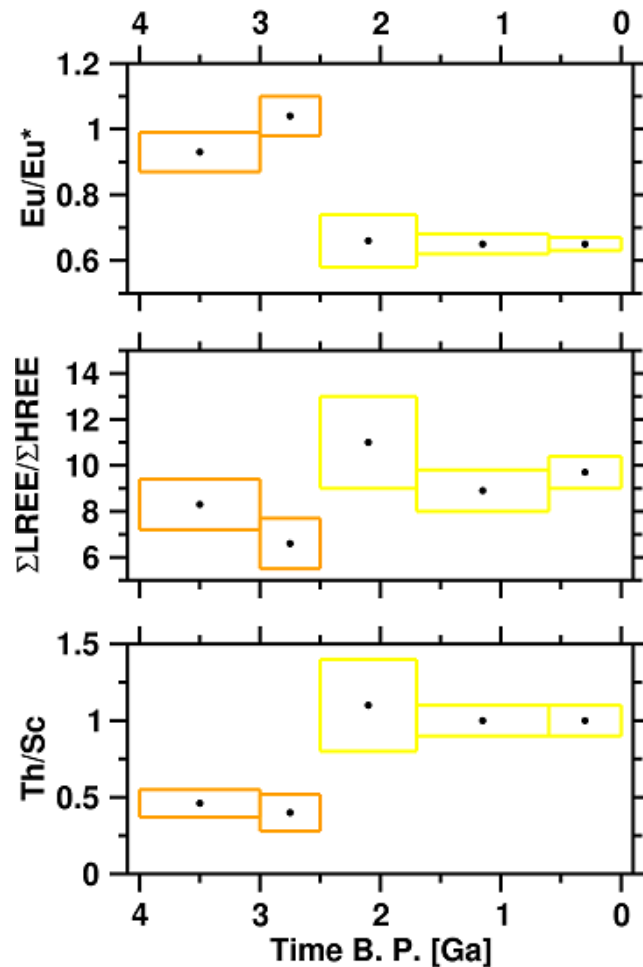


figure 81 : Evolution des anomalies en europium, proportions en terres rares et rapport Th/Sc de black shales au cours du temps, d'après Taylor et McLennan, 1985.

Par ailleurs, Veizer et Compston (1976) ont analysé les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonates marins au cours du temps et ont constaté un changement à 2,8 Ga, vers des valeurs plus élevées. Le strontium 87 est un élément radiogénique (issu de la désintégration du rubidium 87). La croûte continentale est riche en strontium radiogénique (Veizer et Compston 1976; Shields 2002). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates s'est séparé à 2,8 Ga d'une évolution mantellique pour enregistrer une évolution plutôt crustale et continentale (figure 82). Cette évolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins souligne la contribution de plus en plus importante des rivières à l'océan à la fin de l'Archéen, et donc l'augmentation des terres émergées. L'âge de la séparation de l'évolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer par rapport au manteau, de 2,8 Ga, est cohérent avec notre modèle d'émersion partielle dès 2,9 Ga.

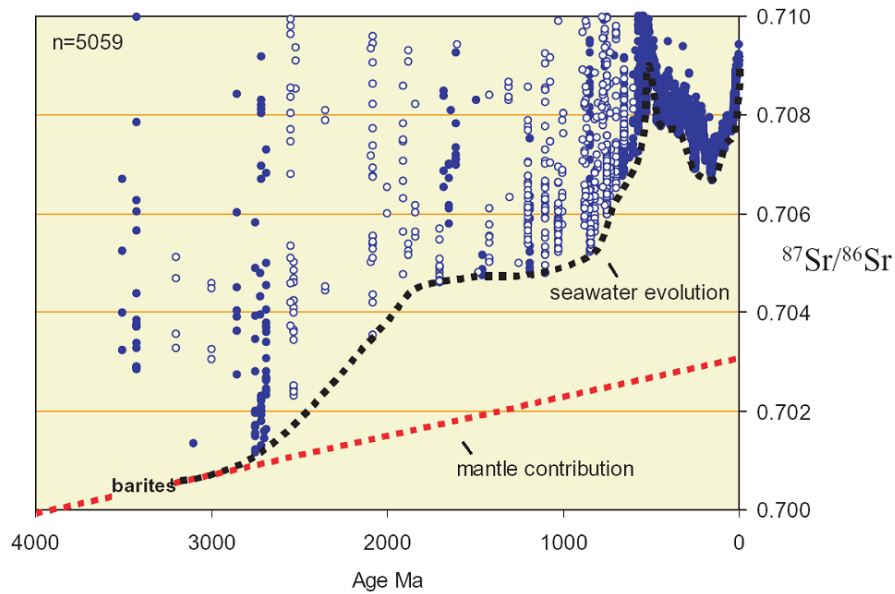


figure 82 : Evolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates (noir) par rapport au manteau (rouge). D'après Shields et Vezer (2002).

Enfin, des modélisations de la surface émergée des continents en fonction du temps, prenant en compte de nombreux paramètres physiques (température du manteau, épaisseur de la croûte continentale, volume des océans, ...), ont été réalisées par Flament et al. (2008). Les résultats de ces simulations indiquent une émergence tardive des continents, à 2,5 Ga (Flament et al. 2008). Pas plus de 15 % de la surface actuelle des continents, soit 2 à 3 % de la surface du globe, n'auraient été émergés avant la fin de l'Archéen (figure 83). A 2,5 Ga, la surface continentale émergée augmente rapidement jusqu'à une valeur moderne d'environ 30 % de la surface du globe.

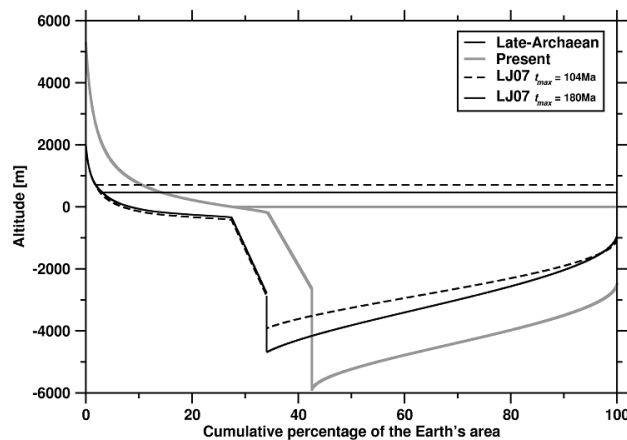


figure 83 : Simulation de l'altitude et du pourcentage de surfaces émergées et de la bathymétrie des océans, pour la fin de l'Archéen (noir) et pour le présent (gris). D'après Flament et al., 2008.

Ces différents modèles convergent vers une émergence tardive des continents à la fin de l'Archéen et complète au début du Protérozoïque. Toutefois, l'incertitude demeure sur l'âge du début de l'émergence continentale : la répartition des LIPs archéennes et l'évolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates archéens sont en faveur d'un processus d'émergence ayant débuté entre 3 et 2,8 Ga et sont cohérents avec notre interprétation des isotopes du zinc dans les BIFs, tandis que les données de Taylor et McLennan (1985) et de Flament et al. (2008) indiquent une émergence plus proche de 2,5 Ga.

6.3.2. Les isotopes du zinc, traceurs de l'émergence et de la colonisation biologique des continents

L'interprétation de nos données nous permet d'appréhender les phénomènes d'émergence de la croûte continentale au cours des âges géologiques. Si la plupart des observations précédemment réalisées semblent indiquer une émergence tardi-archéenne des continents vers 2,5 Ga, les données du zinc obtenues sur les BIFs âgés de 2,9 à 2,6 Ga indiquent quant à elles un début d'émergence plus précoce, dès 2,9 Ga. Cette émergence, accompagnée d'une forte altération et érosion continentale, a permis la croissance de la biomasse océanique, par l'apport de nutriments comme le phosphore, élément limitant le développement de la vie. La croissance des colonies bactériennes photosynthétiques (Cyanobactéries) grâce à l'apport de phosphore mais aussi de calcium, élément intervenant dans la formation des voiles bactériens encroûtés (à l'origine des stromatolithes) a engendré les premières plateformes carbonatées, incorporant préférentiellement des isotopes lourds du zinc au détriment des BIFs contemporains.

Puis, l'émergence s'est poursuivie et accompagnée d'une colonisation des milieux émergés par des microorganismes, dès 2,6 Ga. L'interaction de ces microorganismes avec la roche-mère a facilité la formation de sols (pédogenèse) et de tapis bactériens. Les organismes sont responsables d'un appauvrissement des sols en isotopes lourds du zinc, ils s'enrichissent en effet eux-mêmes en zinc lourd par rapport à la valeur moyenne ignée. Dégradées, des particules de matière organique de composition isotopique lourde en zinc sont entraînées par le réseau hydrique continental jusque dans l'océan. Le zinc lourd acheminé par les rivières entre alors dans la composition des BIFs qui s'enrichissent en conséquence en isotopes lourds. Ces changements signent la transition vers un monde moderne.

L'hypothèse d'un fractionnement du zinc continental par le vivant (microorganismes et plantes) en faveur d'un enrichissement en isotopes lourds de la matière organique, et régi par l'action des

phosphates sur la spéciation du zinc, explique également les valeurs modernes de $\delta^{66}\text{Zn}$ mesurées dans les nodules de fer et manganèse (Maréchal et al. 2000b).

La composition isotopique du zinc dans les BIFs est donc un traceur de l'émergence des continents et de la colonisation de la surface par le vivant. Notre modèle est illustré en figure 84.

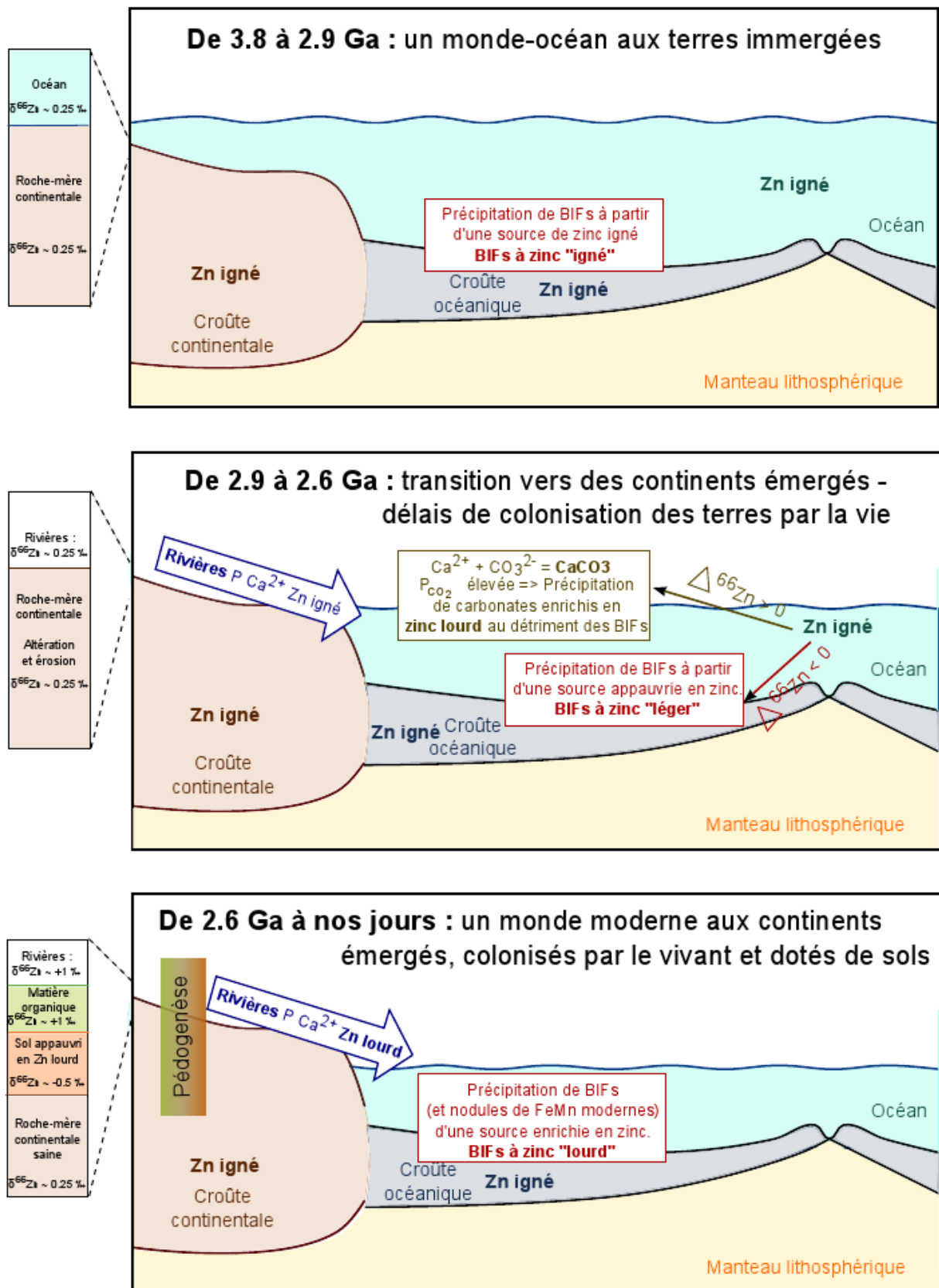


figure 84 : Modèle d'émersion et de colonisation des continents tardi-archéenne rendant compte des compositions isotopiques en zinc des BIFs mesurés.

7. Conséquences de l'émergence tardi-archéenne des continents sur les enveloppes terrestres externes

7.1. Emergence des continents et great oxidation event

7.1.1. Les modèles d'oxygénation de l'atmosphère

De nombreux scientifiques s'accordent à penser que l'atmosphère archéenne, en équilibre avec l'océan archéen, était réductrice. Parmi les arguments invoqués, nous citerons l'omniprésence des BIFs durant l'Archéen, témoins d'un océan globalement réducteur (permettant l'accumulation de fer ferreux soluble) pouvant être localement et temporairement oxydant (précipitation du fer ferrique insoluble et formation des bancs de magnétite et hématite). Toutefois, le caractère réducteur ou oxydant de l'atmosphère archéenne est toujours soumis à débat.

Deux modèles s'opposent : le premier, défendu par Ohmoto et ses collaborateurs (Ohmoto et al., 1996), propose un dégazage très primitif de l'atmosphère archéenne et un niveau d'oxygénation constant au cours des temps géologiques. A l'opposée, Holland (1999) soutient l'existence d'un événement d'oxygénation majeur survenu vers 2,5 Ga, appelé « Great Oxidation Event » (GOE). Ces deux modèles sont illustrés en figure 85.

L'étude des fractionnements indépendants de la masse des isotopes du soufre, les MIF-S (**M**ass **I**ndependant **F**ractionation of **S**ulphur), dans les roches archéennes est utilisée comme traceur de la teneur en oxygène atmosphérique (Farquhar 2000). Les fractionnements indépendants de la masse sont des phénomènes rares : les facteurs de fractionnement isotopiques géologiques et biologiques sont dépendants de la masse des isotopes. Un fractionnement indépendant de la masse peut avoir lieu en phase gazeuse, dans les hautes strates de l'atmosphère, par réactions photochimiques (Masterson et al. 2011). Les réactions photochimiques impliquant des espèces soufrées (SO_2 , SO , SO_3 ...) dans l'atmosphère créent des MIF.

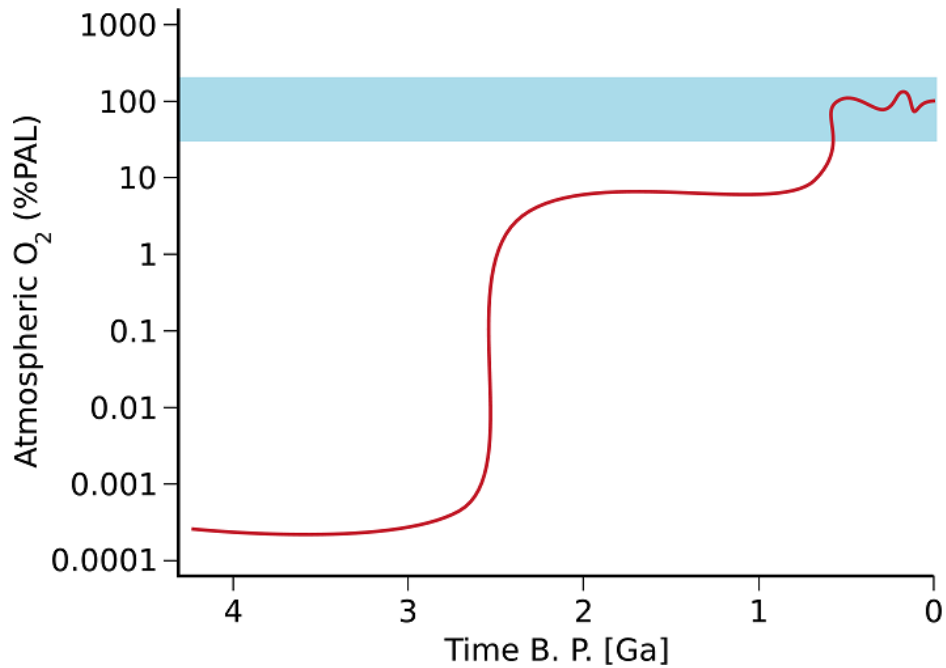


figure 85 : Modèles d'oxygénation de l'atmosphère en fonction du temps, en pourcentage par rapport à la valeur actuelle (% PAL). La courbe rouge illustre la théorie du *great oxydation event* il y a 2,5 Ga (Kump, 2008). La bande bleue correspond au modèle d'oxygénation précoce de l'atmosphère (Ohmoto, 1996).

Cependant, les anomalies isotopiques du soufre de type MIF-S sont très rapidement homogénéisées dans une atmosphère oxydante, comme actuellement (Farquhar 2000). De façon corollaire, la préservation de signatures MIF-S au cours des temps géologiques nécessite une atmosphère dépourvue de dioxygène. Les mesures de MIF-S dans de nombreux échantillons archéens ont montré que la variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$ (notation associée aux MIFs) était importante jusqu'à 2,45 Ga (Farquhar 2000; Bekker et al. 2004). Entre 2,45 et 2 Ga, une faible variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$ est constatée (figure 86). Puis, au-delà de 2 Ga, la variabilité est nulle.

L'enregistrement de $\Delta^{33}\text{S}$ très variables à l'Archéen témoigne de la faible teneur en oxygène de l'atmosphère archéenne. La disparition brutale de cette variabilité en $\Delta^{33}\text{S}$ quant à elle signerait un événement d'oxygénation brutal et massif de l'atmosphère à la fin de l'Archéen. L'oxygénation se ferait en un épisode, et dès 2,3 Ga la teneur en O₂ atmosphérique serait constante et proche de la valeur actuelle. L'étude des MIF-S offre donc un argument fort en faveur du *great oxydation event* tardi-archéen.

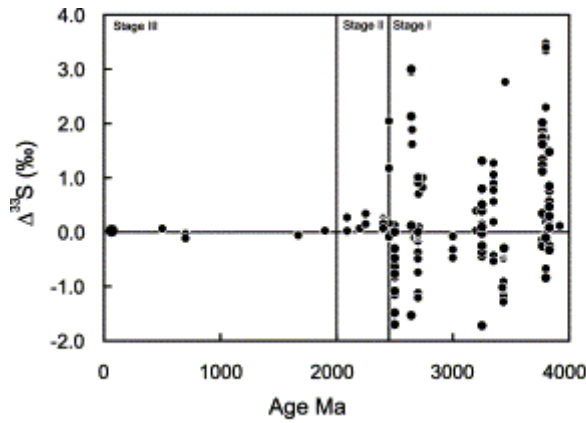


figure 86 : $\Delta^{33}\text{S}$ d'échantillons en fonction du temps. Le large cercle du stade III correspond à l'analyse de plusieurs centaines d'échantillons modernes. Stage I : large variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$, associée à une atmosphère dépourvue de dioxygène. Stage III : $\Delta^{33}\text{S}$ nul, associé à une atmosphère dont la teneur en O_2 est moderne. Stage II : phase de transition, avec épisode d'oxygénation massive à 2,45 Ga puis stabilisation de la teneur en O_2 atmosphérique. D'après Farquhar et al., 2003.

Les compositions isotopiques du fer des black shales, nodules de pyrite et BIFs archéens apportent des données de même nature que celles de l'évolution temporelle des MIF-S. En effet, la variabilité des $\delta^{56}\text{Fe}$ des sédiments paléozoïques, très large à l'Archéen ($\delta^{56}\text{Fe}$ de +1 à -4 ‰), diminue de façon drastique à la fin de l'Archéen (Rouxel 2005) et signe l'oxygénation massive de l'atmosphère. Toutefois, ce modèle basé sur le fer prédit un *great oxydation event* plus tardif, à 2,3 Ga.

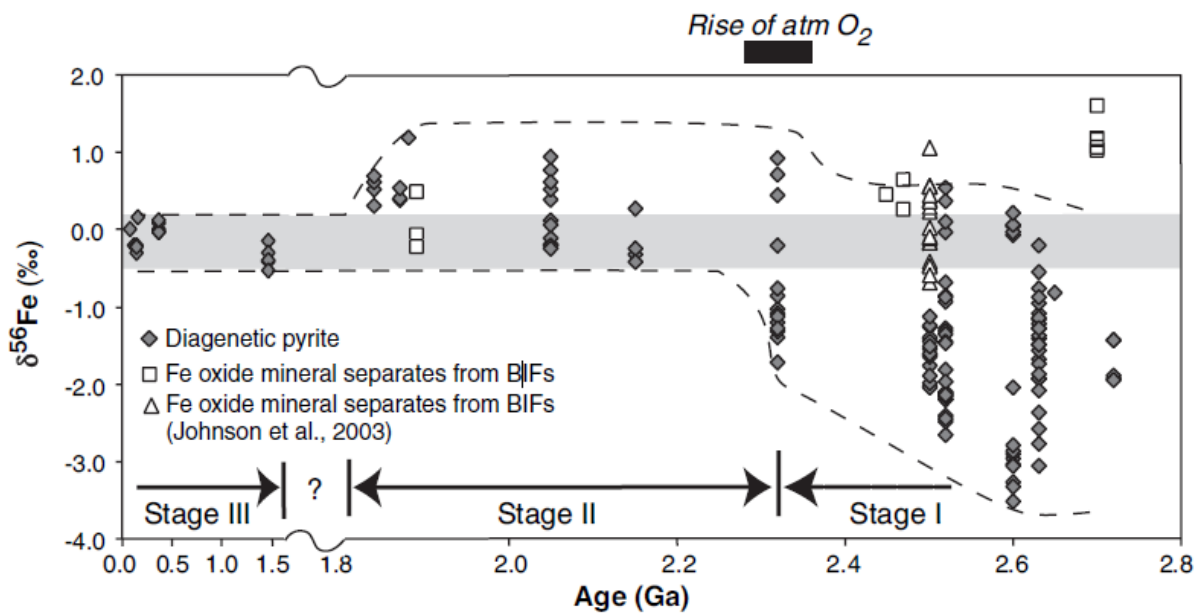
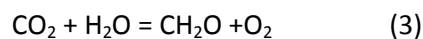


figure 87 : $\delta^{56}\text{Fe}$ de sulfures dans des black shales archéens et $\delta^{56}\text{Fe}$ de BIFs, reportés en fonction de l'âge des échantillons. L'atmosphère au cours du stade I est anoxique. Le *great oxydation event* a lieu à 2,3 Ga (début du stade II) et l'oxygénation de l'atmosphère se termine à 1,8 Ga (début du stade III).

7.1.2. Le cycle du dioxygène

Afin de comprendre l'oxygénation de l'atmosphère, il est nécessaire de s'interroger sur la nature des sources et des puits d'O₂. Selon Campbell et Allen (2008), le dégazage du manteau (volcanisme) ne peut pas être la source de l'oxydation de l'atmosphère car l'état redox du manteau est probablement resté constant au cours des temps géologiques (Campbell et Allen 2008). Le moyen le plus simple de produire de l'oxygène en surface est alors la réaction de photosynthèse, qui peut s'écrire suivant l'équation (3).



Lorsqu'un organisme photosynthétique incorpore du carbone minéral (CO₂) à sa matière organique, il produit du dioxygène. Inversement, la dégradation de matière organique appelée respiration cellulaire aérobie, consomme du dioxygène et libère du CO₂. Il y a donc production d'O₂ si la réaction de photosynthèse, source d'O₂, est irréversible (la respiration aérobie est un puits d'O₂). Ceci nécessite l'absence de dégradation de la matière organique et survient à l'échelle géologique lorsque le carbone organique est enfoui en milieu anoxique (la diagenèse de cette matière organique peut alors donner du charbon ou pétrole, entre autre). Il existe d'autres puits de dioxygène, notamment l'oxydation des gaz volcaniques (H₂, SO₂, H₂S, CO) et l'oxydation de pyrite lors de l'altération (Campbell et Allen 2008). Un cycle simplifié du dioxygène est présenté en figure 88.

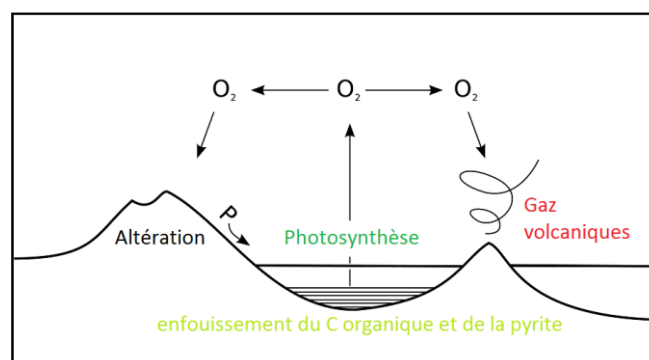


figure 88 : Cycle simplifié du dioxygène. D'après Campbell et Allen, 2008.

7.1.3. Impact de l'émersion continentale sur la biomasse océanique

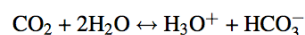
L'émersion des continents et l'altération des minéraux de la croûte fournissent des ions et nutriments à l'océan. Le phosphore est, comme nous l'avons déjà vu, un élément crucial pour le développement de la vie, puisqu'il intervient dans les molécules portant l'information génétique (ADN, ARN), dans les lipides de structure membranaire (phospholipides) mais aussi en tant que support énergétique du métabolisme (ATP, ADP, NADP, ...). Le phosphore est dix fois plus concentré dans la croûte continentale (870 ppm) par rapport au manteau primitif (90 ppm), source de la croûte océanique (Rudnick et Fountain, 1995, McDonough et Sun, 1995). L'altération de la croûte continentale augmente drastiquement la disponibilité en phosphore des océans, notamment au niveau des estuaires. De fait, l'activité biologique augmente fortement et la biomasse également. Les organismes photosynthétiques connaissent un boom de productivité primaire et la teneur en O₂ augmente. De plus, l'augmentation rapide de la biomasse favorise l'enfouissement du carbone organique au détriment de sa dégradation. L'émersion des continents déclenche donc l'oxygénation de l'atmosphère par la photosynthèse.

Notre modèle basé sur la composition isotopique en zinc des BIFs indiquant un début d'émersion à 2,9 Ga pour une émersion complète à 2,6 Ga tend à appuyer l'hypothèse du *great oxydation event*.

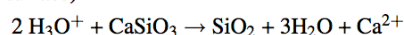
7.2. Altération continentale et diminution de la teneur en CO₂ de l'atmosphère

Nous traiterons ici le cas de l'altération des silicates calciques, présents dans la croûte continentale et dans les provinces magmatiques (LIP), par l'exemple du plus simple d'entre eux : la wollastonite, CaSiO₃. L'altération de la wollastonite continentale et son impact sur le cycle du carbone peut se résumer de la façon suivante :

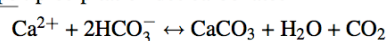
- Première étape : dissolution du CO₂



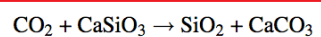
- Deuxième étape : altération des silicates calciques (irréversible dans les conditions de surface)



- Troisième étape : transport vers la mer
- Quatrième étape : précipitation des carbonates



La combinaison de ces processus élémentaires permet d'aboutir au bilan suivant,



L'altération de la wollastonite aboutit à la consommation d'un CO₂. C'est ce qui est observé pour l'altération de tout silicate calcique.

L'altération de la croûte continentale émergée permet donc la consommation de CO₂ pour former des carbonates marins. La teneur en CO₂ atmosphérique, gaz qui s'était accumulé durant le stade monde « océan » à l'Archéen (Walker 1985) diminue fortement. La quantité estimée de CO₂ atmosphérique il y a 4,5 Ga est de 100 000 fois la quantité actuelle (300 ppm). S'il est probable que le taux de CO₂ a fortement diminué dès les 500 premiers millions d'années de notre planète, il n'en demeure pas moins que l'émergence des continents a contribué à cette diminution.

7.3. Altération continentale et conséquences sur la chimie des océans

L'altération des continents apporte, via le réseau hydrique continental, de nombreux ions à l'océan : des cations (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, ...) mais aussi des anions (PO₄²⁻). La charge ionique océanique est modifiée par l'émergence continentale.

Par ailleurs, l'oxygénation de l'atmosphère s'accompagne d'une oxygénation des océans : lorsque tout le fer ferreux contenu dans l'océan réducteur est oxydé par l'O₂ libéré par les microorganismes photosynthétiques aquatiques ou par les organismes photoferrotrophes pour former des BIFs, l'O₂ produit ensuite contribue à l'oxydation de la masse océanique.

Enfin, la formation de carbonates de calcium grâce à l'apport de Ca²⁺ issu de l'altération crustale continentale diminue l'acidité des océans, dont le pH est estimé à 6 à l'Archéen et proche de 8 dans les océans modernes (Walker 1983).

8. Conclusion

Nous avons établi dans ce chapitre un lien entre la composition isotopique en zinc des formations de fer rubané et l'émergence et la colonisation des continents. Nous avons déterminé un début d'émergence continentale à 2,9 Ga, caractérisé par un monde minéral, encore vierge de vie et dépourvu de sols, ou du moins d'horizons organiques. Cette période est également marquée par une

plus forte productivité primaire océanique, favorisée par l'apport de nutriments continentaux par les rivières. Puis, à 2,6 Ga, nous avons enregistré le développement de processus de pédogenèse accompagnée d'une colonisation biologique du milieu continental. Ceci nous permet d'avancer l'hypothèse d'un essor de la vie (unicellulaire à priori) en milieu continental vers 2,6 Ga.

Par ailleurs, la mise en évidence d'un fractionnement biologique important des isotopes du zinc imputable aux phosphates des organismes permet également d'expliquer, d'une part, les $\delta^{66}\text{Zn}$ mesurés notamment dans les plantes, mais aussi, au même titre que pour les BIFs de moins de 2,6 Ga, de rendre compte des compositions isotopiques fortement enrichies en isotopes lourds du zinc des nodules modernes de fer et manganèse.

Enfin, notre modèle est relativement cohérent avec les théories préexistantes en faveur d'une émergence tardi-archéenne des continents, avec les conséquences qu'un tel phénomène a sur la chimie et la composition des enveloppes fluides externes (atmosphère, océan, biosphère).

Bibliographie

- Albarede, Francis. 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, n°. 7268 (Octobre 29): 1227-1233.
- Albarède, Francis. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes. Dans *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, 55:409-427. Johnson, C.M., Beard, B.L. and Albarede, F. ed., Rev. Mineral. Geochem.
- Arndt, N. 1999. Why was flood volcanism on submerged continental platforms so common in the Precambrian? *Precambrian Research* 97, n°. 3 (9): 155-164. doi:10.1016/S0301-9268(99)00030-3.
- Awramik, Stanley M., et H. Paul Buchheim. 2009. A giant, Late Archean lake system: The Meentheena Member (Tumbiana Formation; Fortescue Group), Western Australia. *Precambrian Research* 174, n°. 3 (Novembre): 215-240.
- Banerjee, N.R., A. Simonetti, H. Furnes, K. Muehlenbachs, H. Staudigel, et M.J. Van Kranendonk. Direct dating of Archean microfossils preserved in pillow basalts from the Pilbara Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, n°. 18 (Août): A33.
- Bekker, A., H. D. Holland, P.-L. Wang, D. Rumble, H. J. Stein, J. L. Hannah, L. L. Coetzee, et N. J. Beukes. 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427, n°. 6970 (Janvier 8): 117-120. doi:10.1038/nature02260.
- Bigalke, Moritz, Stefan Weyer, Jozef Kobza, et Wolfgang Wilcke. 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, n°. 23 (Décembre 1): 6801-6813. doi: 10.1016/j.gca.2010.08.044.

- Boyet, Maud, Janne Blichert-Toft, Minik Rosing, Michael Storey, Philippe Télouk, et Francis Albarède. 2003. ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 214, n°. 3 (Septembre 30): 427-442.
- Brocks, J. J. 1999. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science* 285, n°. 5430 (8): 1033-1036. doi:10.1126/science.285.5430.1033.
- Bullen, Thomas D., Arthur F. White, Cyril W. Childs, Davisson V. Vivit, et Marjorie S. Schulz. 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology* 29, n°. 8 (Août): 699 -702.
- Cameron, E.M., et A. Baumann. 1972. Carbonate sedimentation during the Archean. *Chemical Geology* 10, n°. 1 (Septembre): 17-30. doi: 10.1016/0009-2541(72)90074-5.
- Campbell, Ian H., et Charlotte M. Allen. 2008. Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nature Geosci* 1, n°. 8 (print): 554-558. doi:10.1038/ngeo259.
- Dauphas, Nicolas, Nicole L. Cates, Stephen J. Mojzsis, et Vincent Busigny. 2007. Identification of chemical sedimentary protoliths using iron isotopes in the > 3750 Ma Nuvvuagittuq supracrustal belt, Canada. *Earth and Planetary Science Letters* 254, n°. 3 (Février 28): 358-376. doi: 10.1016/j.epsl.2006.11.042.
- Dauphas, Nicolas, et Olivier Rouxel. 2006. Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spectrometry Reviews* 25, n°. 4 (7): 515-550. doi:10.1002/mas.20078.
- Dauphas, Nicolas, Mark van Zuilen, Meenakshi Wadhwa, Andrew M. Davis, Bernard Marty, et Philip E. Janney. 2004a. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306, n°. 5704 (Décembre 17): 2077 -2080. doi:10.1126/science.1104639.
- . 2004b. Clues from Fe Isotope Variations on the Origin of Early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306, n°. 5704 (Décembre 17): 2077 -2080. doi:10.1126/science.1104639.

- Dymek, Robert F., Sara C. Brothers, et Craig M. Schiffries. 1988. Petrogenesis of Ultramafic Metamorphic Rocks from the 3800 Ma Isua Supracrustal Belt, West Greenland. *Journal of Petrology* 29, n° 6 (Décembre 1): 1353 -1397.
- Fabre, Sébastien, Anne Nédélec, Franck Poitrasson, Harald Strauss, Christophe Thomazo, et Afonso Nogueira. 2011. Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): Implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean–Proterozoic transition. *Chemical Geology*, n°. 0. doi:doi:10.1016/j.chemgeo.2011.07.019.
- Farquhar, J. 2000. Atmospheric Influence of Earth's Earliest Sulfur Cycle. *Science* 289, n°. 5480 (8): 756-758. doi:10.1126/science.289.5480.756.
- Farquhar, James, et Boswell A Wing. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 213, n°. 1 (Août 1): 1-13.
- Flament, Nicolas, Nicolas Coltice, et Patrice F. Rey. 2008. A case for late-Archaean continental emergence from thermal evolution models and hypsometry. *Earth and Planetary Science Letters* 275, n°. 3 (Novembre 15): 326-336.
- Fujii, Toshiyuki, F. Moynier, M. L. Pons, et Francis Albarède. The origin of Zn Isotope Fractionation in Sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (submitted).
- Furnes, Harald, Minik Rosing, Yildirim Dilek, et Maarten de Wit. 2009. Isua supracrustal belt (Greenland)--A vestige of a 3.8 Ga suprasubduction zone ophiolite, and the implications for Archean geology. *Lithos* 113, n°. 1 (Novembre): 115-132. DOI: 10.1016/j.lithos.2009.03.043.
- Gélabert, A., O.S. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, et A. Feurtet-Mazel. 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, n°. 4 (Février 15): 839-857.

- Hays, James D., et Walter C. Pitman. 1973. Lithospheric Plate Motion, Sea Level Changes and Climatic and Ecological Consequences. *Nature* 246, n°. 5427 (Novembre 2): 18-22. doi:10.1038/246018a0.
- Heimann, Adriana, Clark M. Johnson, Brian L. Beard, John W. Valley, Eric E. Roden, Michael J. Spicuzza, et Nicolas J. Beukes. 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, n°. 1 (Mai 15): 8-18. doi: 10.1016/j.epsl.2010.02.015.
- Hofmann Hans J., et Masson Mario. 1994. Archean stromatolites from Abitibi greenstone belt, Quebec, Canada. *Geological Society of America Bulletin* 106, n°. 3 (Mars 1): 424-429.
- Johnson, C, B Beard, C Klein, N Beukes, et E Roden. 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, n°. 1 (1): 151-169. doi:10.1016/j.gca.2007.10.013.
- Klein, Cornelis. 1997. Igneous ferment at Hamersley. *Nature* 385, n°. 6611 (1): 25-26. doi:10.1038/385025a0.
- de Kock, Michiel O., David A.D. Evans, et Nicolas J. Beukes. 2009. Validating the existence of Vaalbara in the Neoproterozoic. *Precambrian Research* 174, n°. 1 (Octobre): 145-154. doi: 10.1016/j.precamres.2009.07.002.
- Kump, Lee R., et Mark E. Barley. 2007. Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago. *Nature* 448, n°. 7157 (print): 1033-1036. doi:10.1038/nature06058.
- Maréchal, Chloé Nadia, Emmanuel Nicolas, Chantal Douchet, et Francis Albarède. 2000a. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n°. 5 (Mai 26): 1-15.

- . 2000b. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, n°. 5 (Mai 26): 1-15.
- Masterson, Andrew L., James Farquhar, et Boswell A. Wing. 2011. Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: Pressure and third body effects. *Earth and Planetary Science Letters* 306, n°. 3 (6): 253-260. doi:10.1016/j.epsl.2011.04.004.
- Moynier, Frederic, Sylvain Pichat, Marie-Laure Pons, David Fike, Vincent Balter, et Francis Albarède. 2009. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chemical Geology* 267, n°. 3 (9): 125-130. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.09.017.
- Nolan, Annette L, Mike J Mclaughlin, et Sean D Mason. 2003. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Science & Technology* 37, n°. 1 (Janvier 1): 90-98.
- Ohmoto, Hiroshi, Yumiko Watanabe, Kosei E. Yamaguchi, Hiroshi Naraoka, Makoto Haruna, Takeshi Kakegawa, Ken-ichiro Hayashi, et Yasuhiro Kato. 2006. Chemical and biological evolution of early Earth: Constraints from banded iron formations. *Geological Society of America Memoirs* 198 (Janvier 1): 291 -331. doi:10.1130/2006.1198(17).
- Pavlov, A.A., et J.F. Kasting. 2002. Mass-Independent Fractionation of Sulfur Isotopes in Archean Sediments: Strong Evidence for an Anoxic Archean Atmosphere. *Astrobiology* 2, n°. 1 (3): 27-41. doi:10.1089/153110702753621321.
- Poitrasson, Franck, et Rémi Freydisier. 2005. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS. *Chemical Geology* 222, n°. 1 (Octobre 20): 132-147. doi: 10.1016/j.chemgeo.2005.07.005.
- Polat, A., A. W. Hofmann, et M. T. Rosing. 2002. Boninite-like volcanic rocks in the 3.7-3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chemical Geology* 184, n°. 3 (Avril 1): 231-254. doi: 10.1016/S0009-2541(01)00363-1.

- Polyakov, V.D., et S.D. Mineev. 2000. The use of Mossbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, n°. 5: Geochimica et Cosmochimica Acta.
- Poujol, M., L.J. Robb, C.R. Anhaeusser, et B. Gericke. 2003. A review of the geochronological constraints on the evolution of the Kaapvaal Craton, South Africa. *Precambrian Research* 127, n°. 1 (Novembre 10): 181-213. doi:doi: 10.1016/S0301-9268(03)00187-6.
- Pérez-Novo, Cristina, Alipio Bermúdez-Couso, Eugenio López-Periago, David Fernández-Calviño, et Manuel Arias-Estevez. 2011. Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate. *Geoderma* 162, n°. 3 (Mai 15): 358-364.
- Rodríguez, Hilda, et Reynaldo Fraga. 1999. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion. *Biotechnology Advances* 17, n°. 4 (Octobre): 319-339. doi: 10.1016/S0734-9750(99)00014-2.
- Rouxel, O. J. 2005. Iron Isotope Constraints on the Archean and Paleoproterozoic Ocean Redox State. *Science* 307, n°. 5712 (2): 1088-1091. doi:10.1126/science.1105692.
- Sarret, G. 2002. Forms of Zinc Accumulated in the Hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*. *PLANT PHYSIOLOGY* 130, n°. 4 (11): 1815-1826. doi:10.1104/pp.007799.
- Schauble, E.A., G.R. Rossman, et H.P. Taylor Jr. 2001. Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, n°. 15 (Août 1): 2487-2497. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00600-7.
- Schopf, J. William, Anatoliy B. Kudryavtsev, Andrew D. Czaja, et Abhishek B. Tripathi. 2007. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Research* 158, n°. 3 (Octobre 5): 141-155. doi:doi: 10.1016/j.precamres.2007.04.009.
- Shields, Graham. 2002. Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, n°. 6. doi:10.1029/2001GC000266.

- Steinboefel, Grit, Ingo Horn, et Friedhelm von Blanckenburg. 2009. Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, n° 18 (9): 5343-5360.
- Taylor, SR, et SM McLennan. 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications.
- Vargas, Madeline, Kazem Kashefi, Elizabeth L. Blunt-Harris, et Derek R. Lovley. 1998. Microbiological evidence for Fe(III) reduction on early Earth. *Nature* 395, n° 6697 (print): 65-67. doi:10.1038/25720.
- Veizer, Ján, Jochen Hoefs, D.R. Lowe, et P.C. Thurston. 1989. Geochemistry of Precambrian carbonates: II. Archean greenstone belts and Archean sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, n° 4 (Avril): 859-871. doi: 10.1016/0016-7037(89)90031-8.
- Veizer, Ján, et William Compston. 1976. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in Precambrian carbonates as an index of crustal evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, n° 8 (Août): 905-914. doi: 10.1016/0016-7037(76)90139-3.
- Viers, Jérôme, Priscia Oliva, Anthony Nonell, Alexandre Gélabert, Jeroen E. Sonke, Rémi Freydier, Romuald Gainville, et Bernard Dupré. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil–plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chemical Geology* 239, n° 1 (Avril 15): 124-137.
- Walker, James C. G. 1983. Possible limits on the composition of the Archaean ocean. *Nature* 302, n° 5908 (4): 518-520. doi:10.1038/302518a0.
- . 1985. Carbon dioxide on the early earth. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 16, n° 2 (6): 117-127. doi:10.1007/BF01809466.
- Weiss, D. J., T. F. D. Mason, F. J. Zhao, G. J. D. Kirk, B. J. Coles, et M. S. A. Horstwood. 2004. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytologist* 165, n° 3 (12): 703-710. doi:10.1111/j.1469-8137.2004.01307.x.

Wilks, M. E., et E. G. Nisbet. 1985. Archaean stromatolites from the Steep Rock Group, northwestern Ontario, Canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 22 (5): 792-799. doi:10.1139/e85-086.

Yamamoto, Koshi, Nobukazu Itoh, Takuya Matsumoto, Tsuyoshi Tanaka, et Mamoru Adachi. 2004. Geochemistry of Precambrian carbonate intercalated in pillows and its host basalt: implications for the REE composition of circa 3.4 Ga seawater. *Precambrian Research* 135, n° 4 (Décembre 15): 331-344.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus au cours de ce travail confirment l'intérêt de l'étude des isotopes stables des métaux de transition dans le but de contraindre l'environnement de la Terre à l'Archéen, entre 4 Ga et 2,5 Ga. La géochimie est un outil puissant pour comprendre l'histoire passée de notre planète et les compositions isotopiques du fer et du zinc dans les roches archéennes portent les stigmates de l'activité terrestre. Nos analyses isotopiques du fer dans les formations de fer rubané archéennes sont en accord avec les données de la littérature. L'analyse des isotopes du zinc a constitué la majeure partie de ce travail de thèse ; le zinc s'est révélé être un bon traceur à la fois des paramètres chimiques des fluides hydrothermaux (pH, T) mais aussi de l'émersion continentale.

De façon plus précise, le fractionnement des isotopes stables du zinc a permis de mettre en évidence la similitude entre les plus anciennes serpentinites terrestres d'Isua (Groenland, 3,8 Ga) et celles des volcans de boue en amont de la zone de subduction des Mariannes, au large du Japon. Ces serpentinites partagent un fort appauvrissement en isotopes lourds du zinc par rapport à la moyenne des roches ignées, avec des $\delta^{66}\text{Zn}$ compris entre -0,48 et $+0,11 \pm 0,05$ ‰, tandis que les serpentinites formées au niveau des rides médio-océaniques possèdent une signature ignée. Cette dichotomie nous a permis d'identifier Isua comme un ancien arc de subduction océanique caractérisé par des édifices de volcans de boue de serpentinite. En outre, l'appauvrissement en zinc lourd des serpentinites des Mariannes et d'Isua est le témoin d'une serpentinitisation réalisée par un fluide de pH élevé et de température moyenne. De telles conditions sont favorables à la stabilisation des réactions abiotiques de synthèse d'acides aminés. De plus, la serpentinitisation de la croûte océanique libère des nutriments utiles à certaines formes de vie (CH_4 , H_2) et produit un minéral, la mackinawite, susceptible d'agir comme catalyseur des réactions de la chimie prébiotique. Ces paramètres environnementaux favorables à la synthèse de molécules organiques et de métabolites, associés aux édifices volcaniques de boue de serpentinite, font d'Isua un berceau idéal à l'émergence de la vie primitive.

Le seconde contribution des isotopes du zinc à la compréhension du passé terrestre réside dans l'évolution temporelle des rapports isotopiques dans les formations de fer rubané archéennes. Nous avons établi un lien entre l'évolution du $\delta^{66}\text{Zn}$ des BIFs et le caractère immergé ou émergé des masses continentales. Les BIFs les plus vieux, dont la signature isotopique en zinc est ignée, sont le reflet d'une planète-océan aux continents recouverts d'eau. Les changements du $\delta^{66}\text{Zn}$ observés dans les BIFs de 2,9 Ga à 2,7 Ga témoignent du début de l'émersion des masses continentales. Quant à l'enrichissement en zinc lourd des formations ferrifères par rapport à la moyenne des roches ignées, observé dès 2,6 Ga, il signe l'appropriation des continents émergés par les premiers organismes colonisateurs ainsi que la formation des sols. Notre modèle est cohérent avec les théories préexistantes en faveur d'une émersion tardi-archéenne des continents, avec les conséquences qu'un tel phénomène a sur la composition chimique des enveloppes fluides externes (atmosphère, océan, biosphère). Enfin, nos données permettent d'expliquer les $\delta^{66}\text{Zn}$ observés dans les nodules de fer et manganèse modernes.

Les suites de ce travail, à très court terme, résident dans l'analyse isotopique d'échantillons de formations de fer rubané plus récentes. En effet, il serait d'un grand intérêt de compléter notre évolution temporelle du $\delta^{66}\text{Zn}$ dans les BIFs par des mesures de roches de 2,4 Ga à 1,8 Ga, afin de connaître la borne supérieure de l'enrichissement des BIFs en zinc lourd. Les provinces ferrifères de Gunflint au Canada et du Minnesota aux Etats-Unis, âgées de 1,8 Ga, sont les derniers témoins terrestres de ces formations qui ont ensuite disparu (exception faite des BIFs de l'épisode snowball-earth au Néoprotérozoïque). Leur analyse sera réalisée au LGL-TPE au plus vite. A propos des BIFs néoprotérozoïques, il serait également intéressant de pouvoir en mesurer et d'étudier comment ces BIFs exceptionnels s'insèrent dans notre modèle.

A moyen terme, la mesure des compositions isotopiques en cuivre des échantillons archéens très riches en fer demeure un challenge méthodologique. Il faut poursuivre les recherches d'un protocole d'élimination efficace et abordable du fer dans les échantillons concentrés en cet élément. Outre les échantillons archéens, la gestion du fer concerne d'autres types d'objets, géologiques (météorites riches en fer), biologiques (analyses de sang et fer des hématies), archéologiques (étude d'ouvrages en fer), ... d'où l'intérêt de développer une méthode adéquate. Pour compléter notre étude d'échantillons archéens, d'autres systèmes isotopiques pourraient également être analysés. Le

molybdène et le chrome, par exemple, sont des éléments très sensibles à l'état redox de l'environnement et le nickel est intéressant parce qu'il intervient en tant qu'oligoélément dans le monde vivant.

Enfin, pour vérifier l'hypothèse que les premiers organismes vivants colonisateurs des continents fractionnaient les isotopes du zinc en faveur d'un enrichissement en isotopes lourds de leur cytoplasme, la culture de Bactéries et d'Archées en milieu contrôlé en zinc et l'analyse isotopique du milieu de culture et du milieu intracellulaire semble être une piste à exploiter. Ceci ouvre la voie à une collaboration entre géochimistes et microbiologistes pour mieux contraindre le cycle du zinc moderne, et de fait, mieux appréhender le même phénomène à l'Archéen.

Liste des figures

figure 1 : Affleurement de serpentinite archéenne à Isua, Groenland (3,8 Ga). Photographie : M. Rosing.	9
figure 2 : Vue d'artiste de la terre archéenne et de la vie primitive.	11
figure 3 : Echelle des temps géologiques (modifiée d'après N. Flament et http://www.stratigraphy.org/).....	13
figure 4 : âges Pb-Pb obtenus par sonde ionique sur des Zircons de Jack Hills par Wilde et ses collaborateurs (2001). Les barres d'échelle font 50 µm.	14
figure 5 : localisation des terrains archéens et vestiges minéraux de la Terre primitive. Image : « le Soleil, la Terre... la vie », éditions Belin.	16
figure 6 : Composition des TTGs (points rouges) et des granites modernes (zone grisée). L'orthose est un feldspath potassique, l'albite un plagioclase sodique et l'anorthite un plagioclase calcique. Tdh = trondhjémite ; To = tonalite ; Gd = Granodiorite ; Gr = Granite. D'après Martin et Moyen, 2002.....	17
figure 7 : Formation de fer rubané (BIF), Pilbara, Australie. Photographie : Simon Poulton.	19
figure 8 : A- Formation d'une banquise de serpentinite en couvercle de l'océan magmatique – cette isolation permet la précipitation des océans. B- En conséquence, une tectonique des plaques se met en place, affectant la lithosphère océanique. Figure modifiée d'après Boyet et al., 2003.	20
figure 9 : Formation d'adakites (laves riches en Ytterbium Yb) à l'aplomb de la subduction en Patagonie. La formation des adakites (triangles noirs, points noirs) a lieu lorsque la lithosphère océanique plongeante est jeune : inférieure à 10 Ma. D'après Martin et al., 1999.	21
figure 10 : Diagramme P-T des conditions de formation et modèles de mise en place des TTGs (1), des adakites (2) et du volcanisme calco-alcalin moderne (3). FDA : fusion-déshydratation de l'amphibole ; D : déshydratation des minéraux hydratés composant le basalte. La courbe G correspond à la limite inférieure de stabilité du grenat, H correspond à la disparition de l'amphibole (hornblende). La zone jaune limite la fenêtre adakitique. D'après Martin et Moyen, 2002 et http://planet-terre.ens-lyon.fr/	22
figure 11 : Modèles de formation de la croûte continentale au cours du temps.	23
figure 12 : Photographique d'une région de bassins et ceintures de roches vertes (Pilbara, Australie) résultant d'une tectonique verticale de sagduction. Bloc diagramme interprétatif. Photographie : H. Martin.	24
figure 13 : A gauche, tectonique des plaques moderne. A droite : visage de la Terre à l'Archéen. D'après H. Martin.	24
figure 14 : localisation et nature des terrains de la chaîne supracrustale d'Isua, Groenland. D'après Furnes et al., 2009.	25
figure 15 : Carte géologique simplifiée de la ceinture supracrustale d'Isua, au Groenland (3,8 Ga). Figure : Nutman et Friend, 2009.	27
figure 16 : 1. Fossile de Charnia, Ediacarien (575 Ma). 2. Fossile d'Anomalocaris, faune de Burgess, Cambrien (505 Ma).	28
figure 17 : 1. Macrofossiles d'organismes supposés pluricellulaires dans une dalle de black shale datée de 2.10 Ga, Gabon. 2. Reconstitution virtuelle tridimensionnelle de l'organisme. Les barres d'échelles représentent 1 cm. D'après Albani et al., 2010 (Nature).	29
figure 18 : Stromatolithes actuels dans la baie de Shark, Australie.	30

figure 19 : Stromatolithes fossiles. 1-2. Stromatolites coniques de Strelley Pool Chert, Australie, 3388Ma. 3-4. Stromatolithes en dôme (3) et en strates (4) de la formation australienne de Dresser, 3496 Ma. D'après Schopf et al., 2007.	30
figure 20 : Exemples de molécules carbonées du vivant. Phospholipide, nucléotide et acide aminé présentant un carbone asymétrique (molécule chirale).....	31
figure 21 : signature isotopique du carbone des réservoirs et notion de fossile isotopique, d'après Trumbore et Druffel, 1995. Les réservoirs dont le carbone est organique sont surlignés en orange. .	33
figure 22 : Fractionnement isotopique du zinc dans des lentilles, données pour des graines et les feuilles correspondantes. D'après Moynier et al., 2009.	34
figure 23 : Chronologie de l'apparition de la vie sur Terre (Albani et al. 2010; Grotzinger et Knoll 1999; van Zuilen et al. 2002; Brasier et al. 2002)	35
figure 24 : Auto-organisation d'acides gras en une bicouche lipidique – formation d'une vésicule isolant un compartiment aqueux du milieu extérieur (liposome). Micrographie électronique (Voet et Voet 2010).	36
figure 25 : D'un monde ARN au monde ADN – les supports de l'information génétique et de l'activité biochimique.....	37
figure 26 : Structure de l'anhydrase carbonique II humaine. La boule grise symbolise l'atome de zinc central. Figure : Protein Data Bank 1CA2.	38
figure 27 : Expérience de Miller et synthèse de molécules organiques à partir d'une atmosphère primitive réductrice (Miller et Urey 1959b; Miller et Urey 1959a; Voet et Voet 2010).	41
figure 28 : synthèse d'aminoacides et de bases azotés à partir de HCN. Réaction de Strecker (Ferris et al. 1978).	43
figure 29 : synthèse organique à partir d'un mélange de gaz N ₂ et CO ₂ soumis à des étincelles pendant 48h. A gauche : expérience témoin. A droite : expérience dont le pH est tamponné à 7,2 par l'ajout de CaCO ₃ (Cleaves et al. 2008).	43
figure 30 : Fumeurs noirs (gauche) et vers tubicoles coloniaux. Les fumeurs noirs, proches des dorsales océaniques, abritent des écosystèmes développés. Photographies : wikipedia.....	45
figure 30 : cheminée carbonatée, Lost City. (photographie : Kelley).....	45
figure 32 : Carte des flux de chaleur en surface du globe, établie d'après la base de donnée de l'International Heat Flow Commission.	47
figure 33 : Modifications physico-chimiques de l'eau de mer dans un système hydrothermal type fumeur noir.....	48
figure 34 : Spectromètre de masse à multicollecion Nu 1700 de l'ENS de Lyon. Photographie : P. Télouk.	61
figure 35 : Colonnes chromatographiques à résine échangeuse d'ions.	64
figure 36 : courbes d'élution de Cu, Zn et Ni dans le cas du protocole de séparation du zinc en HBr, puis élution du Zn en HNO ₃	68
figure 37 : Coefficients de partage sur résine anionique échangeuse d'ions (base forte) pour des solutions d'acide chlorhydrique (HCl). D'après Kraus & Nelson (1955).	71
figure 38 : Schéma simplifié d'un complexe fer-éther couronne. L'éther entoure l'ion métallique. ...	74
figure 39 : Schéma simplifié de l'interaction électrostatique entre un ion ferrique et des molécules d'éther diisopropylique.	75
figure 40 : Colonnes à résine échangeuse d'anions – dispositif sous pression d'azote (0,6 bar).	78

figure 41 : Courbes d'élution de Cu, Zn et Fe lors de la chimie de séparation sur colonne chromatographique à résine échangeuse d'ions AG1-X8 sous pression d'azote (0,6 bar). Les rendements sont de 98 % pour le cuivre, 96 % pour le zinc et 102 % pour le fer.	79
figure 42 : ICP-MS à quadrupôle Agilent 7500 CX de l'ENS de Lyon (premier plan). En arrière plan, à gauche : Q-ICPMS ThermoFisher VG X7 CCT. Photographie : P. Télouk.....	83
figure 43 : ICP-AES Thermo iCAP 6000 Radial de l'ENS de Photographie : P. Télouk.....	84
figure 44 : Extraction des ions par les cônes de nickel et focalisation optique du faisceau ionique. ...	85
figure 45 : Sélection des ions selon leur masse dans le secteur magnétique.....	86
figure 46 : Représentation schématique du Nu 500 HR.	87
figure 47 : Vérification graphique de la légitimité de l'emploi du Cu comme spike lors des mesures de Zn et inversement. Point obtenus sur la mesure des compositions isotopique de Cu et Zn de standards sur le Nu 500 HR lors de deux sessions.	92
figure 48 : Résolution de l'interférence $^{40}\text{Ar}-^{16}\text{O}$ par le Nu 1700 en mode full HR. Le pic du fer ^{56}Fe est totalement séparé de celui de Ar-O.	95
figure 49 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Zn. Les répliquats ont été obtenus à partir d'une même poudre d'une serpentinite et d'un BIF d'Isua soumis à 5 extractions et purifications du Zn différentes.	96
figure 50 : Reproductibilité externe du $\delta^{66/64}\text{Zn}$ mesurée par passage multiple d'un standard de zinc au cours d'une même série de mesures.	96
figure 51 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Cu. Les répliquats ont été obtenus à partir d'une même solution standard de cuivre soumis à 5 extractions et purifications différentes (protocole chimique : colonne sous pression).	97
figure 52 : Reproductibilité externe totale (séparation chimique + analyse spectromètre de masse) de la mesure isotopique du Fe. Les répliquats ont été obtenus à partir d'une même poudre d'un BIF d'Isua soumis à 7 extractions et purifications différentes.....	98
figure 53 : Reproductibilité externe du $\delta^{56/54}\text{Fe}$ mesurée par passage multiple d'un standard de zinc au cours d'une même série de mesures.	98
figure 54 : Schéma-bilan des protocoles de chimie et de spectrométrie de masse pour Fe et Zn.....	99
figure 55 : Province archéenne d'Isua, 3,8 Ga, Groenland.	101
figure 56 : La ceinture de roches supracrustales d'Isua au Groenland – terrains archéens de 3.8-3.7 Ga (d'après Furnès et al., 2009)	102
figure 57 : Carte géologique simplifiée de la ceinture de roches supracrustales d'Isua (ISB), dans la région de Nuuk, ouest du Groenland, adapté d'après Nutman & Friend, 2009. (a) Localisation d'Isua dans le craton archéen groenlandais. (b) Partie de l'ISB d'où proviennent la majorité des échantillons.	103
figure 58 : Localisation de la ride de Gakkel, en Arctique (crédits : WHOI).....	105
figure 59 : Localisation des mud-volcanoes de l'arc des Mariannes. Les échantillons proviennent du puits de forage du South Chamorro Seamount (cartes : rapport leg 195 et Fryer et al., 2006).	107
figure 60 : A- Serpentinisation à l'aplomb d'une dorsale océanique, cas d'un fumeur noir. B- Serpentinisation à l'aplomb d'une zone de subduction, cas des volcans de boue de serpentinite. ...	107
figure 61 : Localisation des dépôts hydrothermaux analysés. A- Champ hydrothermal de TAG, dorsale atlantique centre. Les échantillons proviennent de la carotte CD102/58. Les étoiles grises symbolisent les zones d'accumulations de sulfures (Glynn et al. 2006). B- Parcours réalisé par le <i>Glomar</i>	

<i>Challenger</i> pour la mission ODP leg 92. Les échantillons ont été collectés dans les puits de forage 597, 598 et 599 (DSDP report volume 92).	108
figure 62 : Résultats des analyses des compositions isotopiques du fer et du zinc dans des roches d'Isua, des serpentinites d'ophiolites et des dépôts métallifères hydrothermaux. Les résultats sont donnés en ‰.....	109
figure 63 : BIF archéen de la province de Fig Tree, Bartberton, Afrique du Sud (3,2 Ga). Photographie : Pierre Thomas.	143
figure 64 : Abondance relative des formations de BIFs au cours du temps. Noter l'absence de dépôt entre 1,8 et 0,7 Ga : l'épisode à 0,7 Ga est exceptionnel et les BIFs « traditionnels » cessent de se déposer à 1,8 Ga. D'après Klein, 1997.	144
figure 65 : Photographies et lithologies de trois échantillons de fer rubané (BIFs).	145
figure 66 : Formation des BIFs archéens en eau peu profonde. Modèle de Jacobson-Holland-Klein-Beukes. D'après Ohmoto et al., 2006.....	147
figure 67 : Rapports isotopiques en zinc des formations de fer rubané, donnés selon la notation conventionnelle $\delta^{66}\text{Zn}$ en ‰. L'âge des formations est indiqué dans la légende du graphique.	151
figure 68 : $\delta^{56}\text{Fe}$ mesurée pour trois roches totales de BIF et pour la fraction magnétique correspondante.	152
figure 69 : Distillation de Rayleigh et fractionnement isotopique du fer lors de la précipitation de BIFs induite par la photo-ferrotrophie. D'après Dauphas, 2007.	156
figure 70 : Modèle de formation et d'évolution des BIFs archéens rendant compte des compositions isotopiques du fer de ces formations. D'après Johnson et al., 2008.	157
figure 71 : Modèles de croissance de la croûte continentale, d'après Campbell et al., 2003.	158
figure 72 : Profils de concentration en zinc (triangles) et de composition isotopique en zinc (ronds) enregistrés pour trois sols de la région de Krompachy en Slovaquie. Les valeurs du $\delta^{66}\text{Zn}$ sont ici données en rapport au standard IRMM. La valeur pour le standard JMC est tel que : $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} (\text{‰}) \approx \delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}} + 0,32$	160
figure 73 : Profils de composition isotopique en zinc de trois types de sols et de leur roches-mères respectives. D'après Viers et al., 2007.	162
figure 74 : $\delta^{66}\text{Zn}$ mesuré dans des échantillons de lentilles (A) et de bambous (B). A- Valeurs pour des graines de lentilles et pour les feuilles correspondantes. B -Valeurs pour les rhizomes (R), tiges (S) et feuilles (L) de bambous. D'après Moynier et al., 2009.....	164
figure 75 : Spéciation du zinc d' <i>Arabidopsis Halleri</i> dans : a- les racines. b- les parties aériennes (tige, feuilles). D'après Sarret et al., 2002.	165
figure 76 : Spéciation du zinc dans un milieu aqueux pauvre en phosphates et pour une teneur en zinc compatible avec celles observées dans les sols. (Fujii et al., in prep.).....	166
figure 77 : Spéciation du zinc en milieu phosphaté. a- Concentration médiane en phosphore. b- Concentration élevée en phosphore (Fujii et al., in prep).	166
figure 78 : Coefficients de fractionnement isotopique $\ln \beta$ en fonction de la température pour plusieurs espèces contenant du zinc. Les espèces régissant les interactions sol/plantes sont respectivement : Zn^{2+} et $\text{Zn}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ (en jaune sur la figure). D'après Fujii et al., in prep.	167
figure 79 : Diagramme de Goldschmidt.	171
figure 80 : a- Pillow lava à Isua, photographie : Maud Boyet. b- Proportions de LIPs aériennes en fonction du temps, d'après Kump et Barley, 2007. La courbe noire représente l'évolution de la teneur en O ₂ atmosphérique en pourcentage par rapport à la teneur actuelle, selon Kump, 2008.....	173

figure 81 : Evolution des anomalies en europium, proportions en terres rares et rapport Th/Sc de black shales au cours du temps, d'après Taylor et McLennan, 1985.....	175
figure 82 : Evolution du $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates (noir) par rapport au manteau (rouge). D'après Shields et Vezer (2002).....	176
figure 83 : Simulation de l'altitude et du pourcentage de surfaces émergées et de la bathymétrie des océans, pour la fin de l'Archéen (noir) et pour le présent (gris). D'après Flament et al., 2008.....	176
figure 84 : Modèle d'émersion et de colonisation des continents tardi-archéenne rendant compte des compositions isotopiques en zinc des BIFs mesurés.....	179
figure 85 : Modèles d'oxygénation de l'atmosphère en fonction du temps, en pourcentage par rapport à la valeur actuelle (% PAL). La courbe rouge illustre la théorie du great oxydation event il y a 2,5 Ga (Kump, 2008). La bande bleue correspond au modèle d'oxygénation précoce de l'atmosphère (Ohmoto, 1996).....	181
figure 86 : $\Delta^{33}\text{S}$ d'échantillons en fonction du temps. Le large cercle du stade III correspond à l'analyse de plusieurs centaines d'échantillons modernes. Stage I : large variabilité du $\Delta^{33}\text{S}$, associée à une atmosphère dépourvue de dioxygène. Stage III : $\Delta^{33}\text{S}$ nul, associé à une atmosphère dont la teneur en O_2 est moderne. Stage II : phase de transition, avec épisode d'oxygénation massive à 2,45 Ga puis stabilisation de la teneur en O_2 atmosphérique. D'après Farquhar et al., 2003.....	182
figure 87 : $\delta^{56}\text{Fe}$ de sulfures dans des black shales archéens et $\delta^{56}\text{Fe}$ de BIFs, reportés en fonction de l'âge des échantillons. L'atmosphère au cours du stade I est anoxique. Le <i>great oxydation event</i> a lieu à 2,3 Ga (début du stade II) et l'oxygénation de l'atmosphère se termine à 1,8 Ga (début du stade III).	182
figure 88 : Cycle simplifié du dioxygène. D'après Campbell et Allen, 2008.	183

Liste des tableaux

tableau 1 : Les différents métabolismes et types trophiques des organismes (source : wikipedia)...	39
tableau 2 : Composés obtenus lors de l'expérience de chimie prébiotique de Miller-Urey. Les acides aminés utilisés dans la synthèse protéiques sont soulignés en vert (Miller et Urey 1959b).....	42
tableau 3 : Composition de fluides hydrothermaux de fumeurs noirs (Juan da Fuca, Rainbow) et de fumeurs blancs (Lost City). D'après Russel et Hall (2006).....	46
tableau 4 : chimie de séparation et de purification du zinc sur colonne en téflon contenant 500 µL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 100-200 Mesh (le protocole est répété une fois pour la purification).....	69
tableau 5 : chimie de séparation et de purification du fer sur colonne Biorad® contenant 1,8 mL de résine anionique échangeuse d'ions AG1 X8 200-400 Mesh (le protocole est répété une fois pour la purification).....	70
tableau 6 : chimie de séparation et de purification du cuivre sur colonne en quartz contenant 2 mL de résine anionique AG MP1 100-200 Mesh (le protocole est répété une seconde fois pour la purification).....	70
tableau 7 : rendement de récupération du cuivre et du zinc du protocole chimique de précipitation du fer par de la soude suprapure. L'étape limitante est la récupération du surnageant.....	73
tableau 8 : Efficacité de l'extraction du fer par l'éther isopropylique en fonction de la molarité de l'acide chlorhydrique de la phase aqueuse. D'après Dodson et al., 1936.....	76
tableau 9 : Rendements des tests d'extraction liquide-liquide du fer par l'éther diisopropylique, en pourcentage de cuivre et de zinc récupérés par rapport à la quantité initiale.....	76
tableau 10 : chimie de séparation et de purification de Cu, Fe, Zn sur colonne en téflon sous pression d'azote (0,6 bar) et avec une résine anionique échangeuse d'ions AG1-X8 100-200 Mesh.....	79
tableau 11 : Positionnement des cages de Faraday du Nu 500 HR lors de la mesure de Cu et Zn.....	88
tableau 12 : Positionnement des cages de Faraday du Nu 1700 lors de la mesure de Fe.....	88
tableau 13 : Paramètres de mesure des éléments Cu, Zn et Fe sur MC-ICPMS.....	89
tableau 14 : Propriétés physico-chimiques des fluides contenus dans les boues de serpentinites de mud-volcanoes des Mariannes (Mottl 2003).....	106
tableau 15 : Origine, lithologie principale, âge et composition isotopique en zinc des BIFs analysés au cours de cette thèse. J : Jaspilite. Q : Quartz.....	149
tableau 16 : Composition isotopique en fer de BIFs d'Isua. Roches totales et fraction magnétique (magnétite, séparée à l'aide d'un aimant).....	152
tableau 17 : $\delta^{66}\text{Zn}$ d'ocres du Roussillon, analysées au LST, Lyon, sur le Nu Plasma 500 HR de l'ENS.....	161
tableau 18 : Composition moyenne en poids d'oxyde d'une TTG, d'après Poujol et al., 2003.....	171

ANNEXES

ANNEXE 1 : THE ORIGIN OF ZN ISOTOPE FRACTIONATION IN SULFIDES - GCA

1 Original Paper

2

3

4

5 **The origin of Zn Isotope Fractionation in Sulfides**

6

7 Toshiyuki Fujii^{1*}, Frédéric Moynier², Marie-Laure Pons³, and Francis Albarède³

8

9 ¹ Research Reactor Institute, Kyoto University, 2-1010 Asashiro Nishi, Kumatori, Sennan, Osaka 590-
10 0494, Japan

11 ² Department of Earth and Planetary Sciences and McDonnell Center for Space Sciences, Washington
12 University in St. Louis, Campus Box 1169, 1 Brookings Drive, Saint Louis, MO 63130-4862, USA

13 ³ Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université de Lyon 1, CNRS, 46, Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex
14 7, France

15

16

17 *Author to whom correspondence should be addressed

18 tosiyuki@rri.kyoto-u.ac.jp

19 TEL: +81-72-451-2469, FAX: +81-72-451-2634

20

21 **Abstract:**

22 Isotope fractionation of Zn between aqueous sulfide, chloride, and carbonate species (Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{HS})_2$,
23 $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$, $\text{ZnS}(\text{HS})^-$, ZnCl^+ , ZnCl_2 , ZnHCO_3^+ , and ZnCO_3) was investigated using *ab initio*
24 methods. Only little fractionation is found between the sulfide species, whereas carbonates are up to
25 1‰ heavier than the parent solution. At $\text{pH} > 3$ and under atmospheric-like CO_2 pressures, isotope
26 fractionation of Zn sulfides precipitated from sulfidic solutions is affected by aqueous sulfide species
27 and the $\delta^{66}\text{Zn}$ of sulfides reflect these in the parent solutions. Under high P_{CO_2} conditions, carbonate
28 species become abundant. In high P_{CO_2} conditions of hydrothermal solutions, Zn precipitated as
29 sulfides is isotopically nearly unfractionated with respect to a low-pH parent fluid. In contrast,
30 negative $\delta^{66}\text{Zn}$ down to at least -0.6‰ can be expected in sulfides precipitated from solutions with
31 $\text{pH} > 9$. Zinc isotopes in sulfides and rocks therefore represent a potential indicator of mid to high pH
32 in ancient hydrothermal fluids.

33

34 **Keywords:** Zinc, ligand, ocean, quantum chemical calculation, isotope fractionation

35

36 1. INTRODUCTION

37 Measurements of isotopic variations of Zn with a precision routinely better than 50 ppm have been
38 reported in natural samples (see Albarede, 2004; Cloquet, 2008 for reviews). Presently, the
39 interpretation of these isotopic variations is limited by our knowledge of the fractionation involved
40 during chemical reactions, especially for species relevant to the present and ancient oceans, such as
41 Zn chloride and Zn sulfides. Isotope fractionations created in Zn(II)-Zn(II) ligand exchange reactions
42 (Maréchal and Albarède, 2002; Fujii et al., 2010) and in Zn(II)-Zn⁰ redox reactions (Kavner et al., 2008;
43 Fujii et al., 2009a) have been experimentally observed. Preliminary estimates of Zn isotope
44 fractionation were provided in abstract form by Schauble (2003), while extensive calculations using
45 *ab initio* techniques allowed Zn isotope fractionation to be assessed for aquo-, chloro-, sulfato-, and
46 other dissolved Zn²⁺ species (Black et al., 2011).

47 The role of sulfides is central to a broad range of prevalent geological scenarios and in
48 particular the status of sulfur in ancient oceans is an outstanding issue (Canfield, 1998).
49 Thermodynamic calculations for Zn sulfides and hydrosulfides have been carried out with the aim of
50 assessing the chemistry of Proterozoic and Archean oceans (Saito et al., 2003). Hydrothermal vent
51 solutions discharging either at mid-ocean ridges (Edmond et al., 1979) or along subduction zones
52 (Mottl et al., 2004) comprise another environment dominated by sulfides. The solubility of sphalerite
53 (ZnS) and speciation in sulfide solutions have also been studied (Bourcier and Barnes, 1987; Hayashi
54 et al., 1990; Daskalakis and Helz, 1993; Tagirov et al., 2007; Tagirov and Seward, 2010). Tagirov et al.
55 (2007) determined the stoichiometry and stability of Zn sulfide/hydrosulfide complexes at 373 K and
56 concluded that the major species are Zn(HS)₂⁰, Zn(HS)₃⁻, and ZnS(HS)⁻. Their Zn speciation model was
57 consistent with that of Bourcier and Barnes (1987), but different from other models (Hayashi et al.,
58 1990; Daskalakis and Helz, 1993), and was further expanded and strengthened in recent work
59 (Tagirov and Seward, 2010). The present work takes on the task of evaluating Zn speciation and
60 isotope fractionation among the different Zn sulfide species present in geological fluids between 298

61 and 573 K. It largely relies on the stability analysis of Tagirov et al. (2010) and complements the
62 recent work by Black et al. (2011) on Zn isotope fractionation in solution.

63

64 **2. COMPUTATIONAL METHODS**

65 Orbital geometries and vibrational frequencies of aqueous Zn(II) species were computed using
66 density functional theory (DFT) as implemented by the Gaussian03 code (Frisch et al., 2003). The DFT
67 method employed here is a hybrid density functional consisting of Becke's three-parameter non-local
68 hybrid exchange potential (B3) (Becke, 1993) with Lee-Yang and Parr (LYP) (Lee et al., 1988) non-local
69 functionals. In a quantum chemical study, the convergence of the reaction energies of Zn(II) species
70 is excellent in 6-311+G(d,p) or higher basis sets (Rulíšek and Havlas, 1999). Hence, the 6-311+G(d,p)
71 basis set, which is an all-electron basis set, was chosen for H, C, O, S, and Zn. For the solvation effect,
72 the CPCM continuum solvation method (CPCM: conductor-like polarizable continuum model) was
73 used. The geometry optimization and intramolecular vibrational frequency analysis were performed
74 for the hydrated Zn ion, hydrated Zn carbonates, and hydrated Zn sulfides. For hydrated Zn chlorides,
75 the results were reproduced from our previous study (Fujii et al., 2010).

76

77 **3. RESULTS AND DISCUSSION**

78 **3.1 Basis for the isotope fractionation theory in systems at equilibrium**

79 A chemical exchange reaction can be represented as two half-reactions,

80



81 or



82

83 where A and A' are the heavy and light isotopes of the element A, and X and Y represent ligands. The
 84 difference between half-reactions 1 and 2 corresponds to an isotopic exchange reaction between AX
 85 and AY,

86



87

88 The isotope separation factor α between AX and AY is defined as

89

$$\alpha = \frac{([A]/[A'])_Y}{([A]/[A'])_X} \quad (4)$$

90

91 where $([A]/[A'])_X$ and $([A]/[A'])_Y$ are the isotopic ratios of A/A' measured in the complexes AX (and
 92 A'X) and AY (and A'Y), respectively. The isotope enrichment factor is defined as $\alpha_m - 1$. Since α is
 93 close to 1, $\alpha - 1$ can be approximated as $\ln \alpha$.

94 Isotopic deviations in parts per 1000 are conventionally defined as

$$\delta = \left(\frac{([A]/[A'])_{\text{species}}}{([A]/[A'])_{\text{reference}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (5)$$

95

96 If AX (and A'X) is the major component in the system, $\Sigma[A]/\Sigma[A']$ is approximated to be $([A]/[A'])_X$
 97 such that an approximation expression $\delta \approx 10^3 \ln \alpha$ works.

98 The standard theory of chemical isotope fractionation is based on mass-dependent isotopic
 99 differences in vibrational energies of isotopologues (Urey, 1947; Bigeleisen and Mayer, 1947). The
 100 isotope enrichment factor is proportional to $\left(\frac{1}{m'} - \frac{1}{m}\right)$ with m and m' the masses of two isotopes
 101 (prime represents the light isotope). In a previous study on Zn isotope fractionation, we showed that
 102 the contribution of other effects, such as the nuclear field shift effect (Bigeleisen, 1996; Nomura et
 103 al., 1996; Fujii et al., 2009b) to $\ln \alpha$ is <10% (Fujii et al., 2010). Therefore, an adequate approximation
 104 of fractionation factors between different species may be obtained by the conventional mass-
 105 dependent theory (Bigeleisen and Mayer, 1947). All the calculations were made for the $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$
 106 ratio which avoids odd even staggering (King, 1984; Aufmuth et al., 1987; Fricke and Heilig, 2004;
 107 Fujii et al., 2009b).

108 The isotope enrichment ($\ln \alpha$) due to the intramolecular vibrations can be evaluated from the
 109 reduced partition function ratio (RPFR) $(s/s')f$ (Bigeleisen and Mayer, 1947; Urey, 1947) defined as

110

$$\ln (s/s')f = \sum [\ln b(u_i') - \ln b(u_i)] \quad (6)$$

111 where

$$\ln b(u_i) = -\ln u_i + u_i/2 + \ln (1 - e^{-u_i}) \quad (7)$$

112

113 In this equation, ν stands for vibrational frequency, s for the symmetry number of the molecule, and
 114 $u_i = h\nu_i/kT$. The subscript i stands for the i th molecular vibrational level with primed variables
 115 referring to the light isotopologue. The isotope enrichment factor due to the molecular vibration can
 116 be evaluated from the frequencies summed over all the different modes. The partition function ratio
 117 $(s/s')f$ for isotopologues A'X and AX (A'Y and AY, respectively) is noted β_x (β_y , respectively). In the

118 isotopic exchange reaction 3, isotope fractionation can be estimated from the relation $\ln \alpha \approx \ln \beta_Y -$
119 $\ln \beta_X$.

120 In the present study, the optimized structures of hydrated Zn^{2+} and hydrated Zn sulfides were
121 first analyzed for ^{64}Zn . For each complex, intramolecular vibrational frequencies (ν_i) were analyzed.
122 By substituting ν_i into Eq. (7), $\ln b(u_i')$ was determined. Using the same molecular structures, ^{64}Zn was
123 replaced by ^{66}Zn and the vibrational frequency analysis was performed again to obtain $\ln b(u_i)$, from
124 which $\ln \beta$ was then determined.

125

126 **3.2. Assessment of *ab initio* calculations**

127 The isotope fractionation between hydrated Zn^{2+} and aqueous Zn chlorides has been investigated
128 experimentally and theoretically at 294 K (Fujii et al., 2010). Calculations carried out for $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$,
129 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$, $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$, $\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$, and ZnCl_4^{2-} , allow for a
130 comparison with the work of Black et al. (2011). As intramolecular vibrational modes and their
131 frequencies depend on the cluster model and interatomic distances, the stability of each compound
132 must first be demonstrated. We first tested the effect of solvation of Zn^{2+} ions by comparing the
133 small cluster $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, including only the first hydration shell (Fig. 1a and electronic annex, Fig. S1)
134 with the large cluster $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$, in which the small cluster is surrounded by 12 H_2O molecules in a
135 second hydration shell (see figure 1b of Li et al., 1996). In the present study, the CPCM continuum
136 solvation method was tested. For $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, we used the dielectric constant of water $\epsilon = 78.3553$.
137 The results are shown in Table 1 and were found to be consistent with those of Fig. 9 in Black et al.
138 (2011) (see electronic annex, Tables S1, S2, and S3). The presence of the second hydration shell
139 shortens the Zn-O bond distance by 0.014 Å in the first coordination shell. Applying the CPCM
140 method further shortens this distance by 0.012 Å. The CPCM solvation method provides bond

141 distances satisfactorily close to those obtained experimentally (Dreier and Rabe, 1986; Matsubara
142 and Waseda, 1989; Maeda et al., 1995).

143 The calculated ν_1 frequencies (totally symmetric vibration, see Fig. S1) of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in this
144 study and Fujii et al. (2010) are much smaller than the literature values obtained experimentally
145 (Table 1). With the second hydration shell present, the calculated ν_1 frequency of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$ agrees
146 with the experimental value of 380 cm^{-1} (Yamaguchi et al., 1989). This frequency was not reproduced
147 very well when the CPCM method was applied to a model including only the inner hydration shell.

148 Since the conventional Bigeleisen-Mayer equation (Bigeleisen and Mayer, 1947) involves
149 vibrational frequencies, an accurate evaluation of ν_1 is in order. Besides ν_1 , other vibrational modes,
150 *e.g.*, asymmetric modes of ν_3 and so on (see Fig. S1), are also important to evaluate RPFs (see Eqs. 6
151 and 7 and Black et al., 2011). The ν_2 and ν_3 frequencies are shown in Table 1. As for ν_1 , adding the
152 second hydration shell increases the ν_2 and ν_3 frequencies and brings them closer to experimental
153 observations (Rudolph and Pye, 1999; Mink et al., 2003). Addition of the second hydration shell is
154 therefore more effective than resorting to the CPCM solvation method.

155 The $\ln \beta$ values at 273, 423, and 573 K (25, 150, and 300°C , respectively) calculated by using
156 Eqs. (6) and (7) are shown in Table 2. The accuracy in RPFs estimated by *ab initio* method is
157 discussed in Rustad et al. (2010). It is clear that applying the CPCM solvation method does not
158 significantly affect the value of $\ln \beta$, whereas adding a second hydration shell with 12 H_2O molecules
159 increases $\ln \beta$ by 0.3‰ at 298 K. A similar phenomenon was found in our previous study on Pd^{2+}
160 isotope fractionation (Fujii et al., in press).

161

162 3.3. β -factors of aqueous Zn sulfides

163 The structure of the Zn sulfides was calculated with small cluster models without additional shells.
164 Zn^{2+} and Zn hydrogensulfides are related through the following stepwise reactions,

165



166



167



168



169

170 *Calculations for ZnSH⁺.*

171 The formation of Zn mono-hydrogensulfide has been suggested on the basis of voltammetric data
172 (Zhang and Millero, 1994), but was later questioned (Luther et al., 1996). Reaction 8 was disregarded
173 by studies on sphalerite (ZnS) solubility in sulfide solutions (Bourcier and Barnes, 1987; Hayashi et al.,
174 1990; Daskalakis and Helz, 1993; Tagirov et al., 2007; Tagirov and Seward, 2010). Though we tested
175 the structural optimization of $\text{ZnHS}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, this model complex is unstable and deforms into
176 $\text{ZnHS}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ with the 5th water molecule moving out of the inner coordination shell, which suggests
177 that the stability constant of reaction 8 is very small. A hydroxide-hydrogensulfide species,
178 $\text{Zn}(\text{OH})\text{HS}^+$, has been reported (Bourcier and Barnes, 1987; Hayashi et al., 1990), but its existence was
179 not confirmed (Tagirov et al., 2007; Tagirov and Seward, 2010).

180

181 *Calculations for Zn(HS)₂.*

182 In a theoretical study on Zn sulfides (Tossell and Vaughan, 1993), a tetrahedral structure
183 Zn(HS)₂(H₂O)₂ has been reported as Zn(HS)₂. The structure of bis-hydrogensulfide for six-coordination
184 transition metals is considered to be similar to that of *trans*-Mn(HS)₂(H₂O)₄ (Rickard and Luther,
185 2006). We calculated the optimized structure for the recommended structure Zn(HS)₂(H₂O)₄ (Fig. 1b)
186 and the bond lengths are shown in Table 1. The ln β value at 298 K is 2.72‰.

187

188 *Calculations for Zn(HS)₃⁻.*

189 The calculations for the 6-coordinated Zn(HS)₃(H₂O)₃⁻ did not converge. HS⁻ forms stronger bonds
190 with Zn²⁺ than H₂O, and 3 HS⁻ molecules tend to form a triangle, with Zn²⁺ at the center (see figure 1
191 of Tossell and Vaughan, 1993). Tossell and Vaughan (1993) reported that Zn(HS)₃⁻ and Zn(HS)₃(OH)²⁻
192 are the most stable of the tri-hydrogensulfide species. The hydrolyzed species Zn(HS)₃(OH)²⁻ has
193 been considered in earlier solubility studies of sphalerites (Hayashi et al., 1990; Daskalakis et al.,
194 1993), but its existence was later dismissed (Tagirov et al., 2007; Tagirov and Seward, 2010).

195 The existence of a species Zn(HS)₃⁻ lacking direct Zn-water coordination is unlikely in aqueous
196 solution. Tossell and Vaughan (1993) reported the presence of the mono-hydrated tri-
197 hydrogensulfide species, Zn(HS)₃H₂O⁻, and our calculations reproduced this structure (see figure 1 of
198 Tossell and Vaughan, 1993). Zn(HS)₃ keeps the triangular plane with one H₂O molecule bound to the
199 plane via a hydration bond (H₂O-Zn²⁺) and OH₂-SH hydrogen bonds. The hydrogen bond appears
200 stronger than the hydration bond, which suggests that an extra H₂O molecule may bind to the
201 opposite side of the Zn(HS)₃ plane to form Zn(HS)₃(H₂O)₂⁻. The structure after convergence is shown
202 in Fig. 1c. However, even though the plane symmetric arrangement with two H₂O molecules with
203 respect to the Zn(HS)₃ plane is possible, the Gibbs free energy was 1.09 kJ/mol larger and this model
204 complex is therefore not chosen.

205 The bond distances are shown in Table 3. The longer Zn-O bond distance suggests that the
206 H₂O molecules possibly are bound to Zn(HS)₃ via the hydrogen bonds of OH₂-SH. The ln β value at 298
207 K is 3.03‰ (Table 2).

208

209 *Calculations for Zn(HS)₄²⁻.*

210 Solubility measurements of sphalerites in sulfide solutions (Bourcier and Barnes, 1987; Hayashi et al.,
211 1990; Daskalakis and Helz, 1993) considered the presence of a tetra-hydrogensulfide species
212 Zn(HS)₄²⁻; its mole fraction is expected to decrease with temperature (Tagirov and Seward, 2010). A
213 possible tetrahedral structure (Fig. 1d) was suggested by Tossell and Vaughan (1993). The tetrahedral
214 structure of Zn(HS)₄²⁻ is similar to a unit cell of Zn sulfide clusters (Luther et al., 1999; Luther and
215 Rickard, 2005). Our results are shown in Tables 2 and 3. The ln β value at 298 K shows the smallest
216 value (2.19‰, Table 2) of all Zn sulfides.

217

218 *Calculations for ZnS(HS)⁻.*

219 A distinctive feature in the solubility trend of sphalerite calculated by Tagirov et al. (2007) and
220 Tagirov and Seward (2010) is that ZnS(HS)⁻ appears to be a prevalent sulfide species at pH>10 and
221 temperatures <473 K. With increasing pH, complexation proceeds from Zn(HS)₃⁻ to Zn(HS)₄²⁻ and
222 ZnS(HS)⁻ (Tagirov and Seward, 2010). Formation of ZnS(HS)⁻ from Zn(HS)₄²⁻ with increasing pH results
223 from the reaction

224

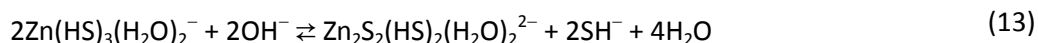


225

226 A few *ab initio* calculation studies on anhydrous Zn sulfides (Cini, 1999) or clusters of Zn sulfides
 227 (Luther et al., 1999; Luther and Rickard, 2005) have been reported. To the best of our knowledge,
 228 structural data of monomeric ZnS(HS)^- in aqueous solutions are not available. Spatially, water
 229 molecules may interact with Zn(II) in ZnS(HS)^- as $\text{ZnS(HS)(H}_2\text{O)}_n^-$. The coordination number of Zn(II) in
 230 the monomeric species $\text{ZnS(HS)(H}_2\text{O)}^-$ is three, but this coordination number is too small if this
 231 species exists in aqueous solution. Since the aggregation of complexes increases the coordination
 232 probability, $\text{ZnS(HS)(H}_2\text{O)}^-$ is considered to be a simplified formula of polymerized species
 233 $n[\text{ZnS(HS)(H}_2\text{O)}^-]$. Let us consider a dimer for $n = 2$.

234 Stereochemically, dimerization of ZnS(HS)^- from $\text{Zn(HS)}_3(\text{H}_2\text{O)}_3^-$ may be natural (see Fig. 1c
 235 and 1e).

236



237

238 where $\text{Zn}_2\text{S}_2(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O)}_2^{2-}$ can be expressed as $2[\text{ZnS(HS)H}_2\text{O}]^-$. Zn(II) has a coordination number of 5
 239 in this species. Since S^{2-} has the tetrahedral coordination property, two S^{2-} ions bridging to two Zn^{2+}
 240 ions may also bind to H_2O in the outer sphere. More H_2O molecules may be arranged on the
 241 triangular Zn(HS)_3 plane. $\text{ZnS(HS)(H}_2\text{O)}_n^-$ with $n \geq 2$ may exist.

242 Zn(HS)_3^- and ZnS(HS)^- possess the trigonal planar of ZnS_3 core, while Zn(HS)_4^{2-} is tetrahedral.
 243 Large entropic changes via structural changes in the reaction $\text{Zn(HS)}_3^- \leftrightarrow \text{Zn(HS)}_4^{2-} \leftrightarrow \text{ZnS(HS)}^-$ are
 244 expected due to the existence of intermediate state Zn(HS)_4^{2-} . With the increase of temperature, the
 245 mole fraction of Zn(HS)_4^{2-} drastically decreases (Tagirov and Seward, 2010). This suggests a direct
 246 reaction pathway between Zn(HS)_3^- and ZnS(HS)^- at high temperatures. This reaction path of

247 reaction 13 would be entropically favorable. The bond distances of $2[\text{ZnS}(\text{HS})\text{H}_2\text{O}^-]$ are shown in
248 Table 3. The $\ln \beta$ value at 298 K is 2.63‰ (Table 2).

249

250 *Calculations for Zn carbonates.*

251 In the present work, we calculated the $\ln \beta$ values for Zn isotope fractionation (Table 2) for
252 hydrated Zn carbonates, $\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, and $\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$, in which HCO_3^- and CO_3^{2-} are treated as
253 bidentate ligands (see Figs. 1f and 1g) using the same techniques as Fujii et al. (2011) for Ni. Zinc is
254 isotopically heavy in carbonates relative to hydrated Zn^{2+} and Zn sulfide species. The $\ln \beta$ values are
255 larger than those of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, Zn sulfides, and Zn chlorides. They compare with the $\ln \beta$ values
256 reported by Black et al. (2011) on Zn sulfates. Upon reduction of sulfates to sulfides in the presence
257 of carbonate ions, a strong fractionation of Zn isotopes may be expected in the sulfide-carbonate
258 system.

259

260 **3.4. Zn isotope systematics between aqueous sulfides and chlorides**

261 Isotope fractionation relevant to $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Zn}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$, $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$, $2[\text{ZnS}(\text{HS})\text{H}_2\text{O}^-]$,
262 $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$, and $\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ will now be evaluated. The structure and
263 $\ln \beta$ of Zn chlorides were reproduced from our previous study (Fujii et al., 2010) with calculations
264 extended to higher temperatures. The temperature dependence of $\ln \beta$ can be estimated from the
265 values compiled in Table 2. The total range of variation of $\ln \beta$ at 298 K is ~2‰. We calculated the
266 speciation and isotopic fractionation of Zn for a total concentration of sulfur $\Sigma[\text{S}]$ of 0.1 M in the
267 absence of Cl^- ($[\text{Cl}^-] = 0$ M) and carbonates ($\Sigma[\text{C}] = 0$ M) at 298, 423, and 573 K as a function of pH. In
268 our calculation, free Cl^- concentration is just treated as a parameter without considering
269 association/dissociation reactions of HCl and chlorides at various temperatures. In principle, activities
270 should be used throughout rather than concentrations, but the precise compositions of

271 hydrothermal solutions are rarely known, and uncertainties on isotope fractionation attached to the
 272 non-ideal character of electrolyte solutions are certainly negligible with respect to those resulting
 273 from the poorly constrained chemistry of hydrothermal systems. As a result, the activity coefficients
 274 were considered equal to unity. As a dilute system, molar concentrations are used instead of molal
 275 concentrations. All calculations were performed under an assumption that the molecular structures
 276 remain the same by increasing temperature.

277 The following chemical equilibrium reactions were investigated,

278



279



280



281



282

283 It should be noted that, in the present study, we use K for cumulative formation constant β in order
 284 to avoid confusion about $\ln \beta$ of isotope fractionation.

285 Under reducing conditions with negligible sulfate formation, the total concentration of sulfur ($\Sigma[S] =$
286 0.1 M) is controlled by the following dissociation reaction,

287



288

289 where we used the relation,

$$\log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = -\text{p}K_a + \text{pH} \quad (19)$$

290

291 The stability constants and acid dissociation constants ($\text{p}K_a$) at 298, 423, and 573 K used are listed in
292 Table 4. Since $\text{p}K_a$ was determined under the existence of Na^+ , strictly, it includes an effect of NaHS
293 dissociation.

294 We also calculated the speciation and isotopic fractionation of Zn isotologues under typical
295 hydrothermal conditions, with $\Sigma[S] = 5$ mM (Von Damm, 1990) and $[\text{Cl}^-] = 0.55$ M (Macleod et al.,
296 1994) at 298, 423, and 573 K and for variable pH. We set P_{CO_2} at 50 bar ($\log P_{\text{CO}_2} = 1.6$), which
297 corresponds to a water (total) pressure of 10^5 Pa (1 kbar) and a mole fraction of CO_2 of 5 percent
298 (Rose et al., 1996). Such values conveniently describe the conditions at about 3 km below the sea
299 floor. The following chemical equilibrium reactions also were investigated,

300



301



302



303



304

305 For carbonates, the following gas-liquid equilibrium reactions were considered.

306



307



308

309 The ionization of carbonic acid at elevated temperatures has been studied by Read (1975) and
 310 Patterson et al. (1982, 1984). The acid dissociation constant between the hydrogen carbonate ion
 311 (HCO_3^{-}) and the carbonate ion (CO_3^{2-}) is the ratio of $K_{\text{HCO}_3^{-}}$ and $K_{\text{CO}_3^{2-}}$. These values at 298, 423,
 312 and 573 K (Smith et al., 1986), in which the original data are taken from (Patterson et al., 1982;
 313 1984), are shown in Table 4.

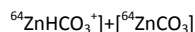
314 Because of the broad relevance of carbon dioxide to geological environments, we first
 315 investigated the effect of P_{CO_2} on Zn isotope variability of Zn in sulfidic hydrothermal environments.
 316 As a reference, speciation and isotope fractionation are first investigated for hydrothermal solutions
 317 placed under the low P_{CO_2} typical of equilibration with the modern atmosphere. Then, the
 318 discussion is extended to conditions of high P_{CO_2} in order to constrain Zn isotope fractionation in
 319 solutions equilibrated with a high- P_{CO_2} atmosphere or circulating in deep-seated hydrothermal
 320 systems.

321 The results are shown in Figs. 3, 4, and 5. Figs 3a, 4a, and 5a show quite good agreement with
 322 the reported mole fractions of aqueous Zn sulfide species estimated from stability constants of
 323 reactions 14-17 and solubility products of ZnS(crystal) (Tagirov and Seward, 2010). In the present
 324 study, $K_{ZnHCO_3^+}$ and K_{ZnCO_3} at the standard temperature 298 K (Zirino and Yamamoto, 1972) were
 325 used for 423 and 573 K due to lack of reliable data of aqueous Zn carbonates at high temperature.
 326 Even if a tenfold larger $K_{ZnHCO_3^+}$ were used for 573 K (Fig 5b), the mole fraction of $ZnHCO_3^+$ would
 327 not visibly increase. Variations of K_{ZnCO_3} mainly changes the mole fractions of $ZnCO_3$ and $ZnS(HS)^-$
 328 but have little effect on the concentrations of other species. Increasing $\log K_{ZnCO_3}$ by one unit
 329 increases the mole fraction of $ZnCO_3$ and decreases that of $ZnS(HS)^-$ by ~25% (see electronic annex,
 330 Fig. S2).

331 Isotope fractionation of Zn observed as $\delta^{66}Zn$ was estimated as shown in Figs. 3c, 3d, 4c, 4d,
 332 5c, and 5d. The $\delta^{66}Zn$ value was calculated as follows. The bulk $^{66}Zn/^{64}Zn$ ratio is

333

$$\frac{\Sigma [^{66}Zn]}{\Sigma [^{64}Zn]} = \frac{[^{66}Zn^{2+}] + [^{66}Zn(HS)_2] + [^{66}Zn(HS)_3^-] + [^{66}Zn(HS)_4^{2-}] + [^{66}ZnS(HS)^-] + [^{66}ZnCl^+] + [^{66}ZnCl_2] + [^{66}ZnHCO_3^+] + [^{66}ZnCO_3]}{[^{64}Zn^{2+}] + [^{64}Zn(HS)_2] + [^{64}Zn(HS)_3^-] + [^{64}Zn(HS)_4^{2-}] + [^{64}ZnS(HS)^-] + [^{64}ZnCl^+] + [^{64}ZnCl_2]} \quad (26)$$



334

335 Stability constants were calculated from $\ln \beta$ values. For example,

336

$$\ln \frac{K_{\text{Zn}(\text{HS})_2}({}^{66}\text{Zn})}{K_{\text{Zn}(\text{HS})_2}({}^{64}\text{Zn})} = \ln \frac{[{}^{66}\text{Zn}(\text{HS})_2] / [{}^{64}\text{Zn}(\text{HS})_2]}{[{}^{66}\text{Zn}^{2+}] / [{}^{64}\text{Zn}^{2+}]}$$

337

$$= \ln \beta_{\text{Zn}(\text{HS})_2} - \ln \beta_{\text{Zn}^{2+}} \quad (27)$$

338

339 The value $\Sigma[\text{Zn}] = 10^{-6.1}$ M (Tagirov and Seward, 2010) was used, but is inconsequential for the
 340 speciation calculation. The effect of ionic strength was neglected and activity coefficients of all
 341 species were set to be unity in a diluted system, which would be of no practical importance for
 342 isotope ratios.

343

344 3.5 Zn isotope variability in solutions at low to intermediate temperatures

345 *Low P_{CO_2} conditions.*

346 Isotope fractionation between natural fluids and precipitates occurs when Zn distributes itself
 347 between sphalerite, the prevalent Zn ore, and the parent fluid. Figures 3-5 indicate that, as expected
 348 from the order of $\ln \beta$ (Figure 2), the various aqueous Zn sulfide complexes are all isotopically lighter
 349 than Zn^{2+} and Zn chlorides. Zinc isotope fractionation in sulfide-rich solutions is controlled by the
 350 respective mole fractions of hydrated Zn^{2+} and aqueous sulfides and therefore is predicted to be pH-
 351 dependent. At $\text{pH} < 3$, Zn is largely present as Zn^{2+} in fresh water and as Zn chlorides at seawater

352 chlorinities. High chlorine contents change the charge balance and therefore shift the dependence of
353 speciation with pH, but, overall, affect isotope fractionation patterns only slightly (see electronic,
354 Figs. S3, S4, and S5). Under conditions typical of equilibration with the atmosphere, carbonate
355 complexes can safely be neglected (Zirino and Yamamoto, 1972). Sulfides precipitating from
356 hydrothermal solutions should be isotopically lighter than the solution, but the extent of isotope
357 fractionation decreases with temperature. Zn isotope fractionation between the plausible precursor
358 species of sphalerite, $\text{Zn}(\text{HS})_2$ at low pH and $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$ and/or $\text{ZnS}(\text{HS})^-$ at high pH, is very small. At
359 $\text{pH} > 3$, the dominant Zn species are aqueous sulfides (Tagirov and Seward, 2010). Under the
360 assumption that the isotopic composition of sphalerite is inherited from the precursor species, little
361 isotope fractionation between sphalerite and the fluid is therefore expected ($< 0.25\%$) at 423 K and
362 even less at higher temperatures.

363 In sulfide-free oxic seawater and fresh water equilibrated with the atmosphere, metallic
364 ion, chloride, hydroxide, and carbonate complexes dominate zinc speciation, while Zn sulfate is a
365 minor species (Zirino and Yamamoto, 1972; Turner et al., 1981; Stanley and Byrne, 1990; Black et al.,
366 2011). Zn in marine carbonates is about 1‰ heavier (Pichat et al., 2003) than seawater ($\delta^{66}\text{Zn} \sim 0\%$)
367 (Bermin et al., 2006), which is consistent with Zn isotope fractionation observed at ~ 298 K between
368 aqueous carbonate species and the metallic ion or its chloride (see electronic annex, Fig. S6). Zn-O
369 bonds, as in zincite (ZnO) (Schauble et al. 2003), zinc sulfates (Black et al., 2011), and presumably
370 other oxo-anions tend to concentrate heavy Zn. An enrichment of Zn heavy isotopes is therefore
371 expected for zinc carbonates. Here we further assume that Zn isotope fractionation between solid
372 carbonates and the dissolved species ZnCO_3 can be neglected.

373 *High P_{CO_2} conditions.*

374 Carbonate, which is usually a minor species in surface waters, becomes a major player in
375 hydrothermal solutions when P_{CO_2} rises at depth. Figs. 3b, 3d, 4b, 4d, 5b, and 5d show that the

376 presence of carbonate ions brings about a stark contrast between regions of low pH (<8) and high pH
377 (>9). We will restrict the discussion to sphalerite precipitation when smithsonite (ZnCO_3) does not
378 reach saturation. At low pH ($\text{pH} < \text{p} K_{\text{HCO}_3^-}$), the abundance of the aqueous ZnCO_3 species is very low
379 and sphalerite precipitates with nearly the same $\delta^{66}\text{Zn}$ as the original fluid, *i.e.*, with very little
380 fractionation. In contrast, at $\text{pH} > 9$, most Zn is in aqueous carbonate form. ZnS is considered to be
381 formed from major sulfides $\text{ZnS}(\text{HS})^-$ and/or $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$ via polymerization and dehydration. If isotope
382 fractionation upon precipitation can be neglected, the values of $\delta^{66}\text{Zn}$ for $\text{ZnS}(\text{HS})^-$ and $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$ are
383 representative of those eventually found in ZnS. Sphalerite is therefore expected to possess negative
384 $\delta^{66}\text{Zn}$ values. Zinc is isotopically more negative in sphalerite with respect to the fluid, by $\sim 1.5\text{‰}$ at
385 298 K, $\sim 0.8\text{‰}$ at 423 K, and $\sim 0.4\text{‰}$ at 573 K (see $\delta^{66}\text{Zn}$ of $\text{ZnS}(\text{HS})^-$ and/or $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$ at $\text{pH} > 9$).
386 Strongly negative $\delta^{66}\text{Zn}$ in sphalerite therefore represents a potential indicator of high pH in low- to
387 high-temperature hydrothermal fluids.

388 The narrow range of Zn isotope fractionation, mostly 0.0 to 0.6‰ in natural sphalerite from
389 continental environments (Albarede, 2004; Kelley et al., 2009) and in most serpentines (Pons et al.,
390 2010), together with the lack of strong isotope fractionation between ZnS and hydrothermal vent
391 fluid from mid-ocean ridges at temperatures > 523 K (John et al., 2008) can be explained by the
392 predominance of chloride complexes and aquated Zn^{2+} ion in solutions at $\text{pH} < 7$. These observations
393 concur with limited computational evidence that sphalerite is not fractionated with respect to
394 tetrahedral $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ (Schauble et al., 2003). Sphalerite precipitation therefore seems to take place by
395 disproportionation of an aqueous sulfide species, most likely $\text{Zn}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{ZnS}(\text{HS})\text{H}_2\text{O}^-$.
396 Occasionally high $\delta^{66}\text{Zn}$ in hydrothermal fluids (John et al., 2008) may reflect the prevalence of Zn
397 leached out of carbonate and FeMn-hydroxides ($\delta^{66}\text{Zn} > 0.6 \text{‰}$) (Maréchal et al., 2000; Pichat et al.,
398 2003) and not from a basaltic source ($\delta^{66}\text{Zn} \sim 0.3 \text{‰}$).

399 In contrast, the negative $\delta^{66}\text{Zn}$ observed by Pons et al. (2010) in the mud serpentine
400 volcanoes of the Mariana associated with high-pH (10-12) interstitial fluids (down to -0.2‰) (Mottl

401 et al. 2004; Hulme et al., 2010), and by Mason et al. (2005) in island arc-type base-metal deposits
402 from the Urals (down to -0.4 ‰) carry the signature of fractionation by sulfides in island arc
403 hydrothermal solutions dominated by sulfate and carbonates. Zinc-sulfate complexes are weak and
404 much less abundant than chloride and hydroxide complexes, even with the rather high sulfate
405 contents typical of seawater (Stanley and Byrne, 1990; Mottl et al. 2004; Black et al., 2011). The
406 negative $\delta^{66}\text{Zn}$ values of sulfides precipitated from hydrothermal fluids therefore signal the stability
407 of Zn carbonates and hence pH in excess of the second pK_a of carbonic acid. Zinc isotope
408 compositions in sulfides and rocks are potentially helpful in distinguishing low-pH from high-pH
409 hydrothermal solution.

410

411 **CONCLUSIONS**

412 Isotope fractionation of Zn in aqueous sulfidic solutions was found to be controlled by aqueous zinc
413 sulfide species, and for high P_{CO_2} conditions, by zinc carbonate species. In solutions equilibrated
414 with the atmosphere, Zn is isotopically unfractionated in sulfides and isotopically heavy in
415 carbonates. Under the high P_{CO_2} conditions of hydrothermal solutions, Zn precipitated as sulfides is
416 isotopically nearly unfractionated with respect to a low-pH parent fluid. Negative $\delta^{66}\text{Zn}$ down to
417 0.6 ‰ can be expected in sulfides precipitated from solutions with high P_{CO_2} and a $\text{pH} > 9$. Zn
418 isotopes in sulfides and rocks therefore represent a potential indicator of mid to high pH in ancient
419 hydrothermal fluids.

420

421 **ACKNOWLEDGMENTS**

422 The authors thank the anonymous reviewers for their useful suggestions, and are grateful to
423 Associate Editor Edwin Schauble, for catching a major problem in an early version of this manuscript

424 and for constructive comments on the manuscript. The authors thank Janne Blichert-Toft for help in
425 improving the English.

426

427

428 **REFERENCES**

- 429 Albarède, F. (2004) The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Rev. Mineral. Geohem.* **55**,
430 409-427.
- 431 Aufmuth P., Heilig K. and Steudel A. (1987) Changes in mean-square charge radii from optical isotope
432 shifts. *Atom. Data Nucl. Data Tables* **37**, 455-490.
- 433 Becke A. D. (1993) Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*
434 **98**, 5648-5652.
- 435 Bermin J., Vance D., Archer C., and Statham P. J. (2006) The determination of the isotopic
436 composition of Cu and Zn in seawater. *Chem. Geol.*, **226**, 280-297.
- 437 Bigeleisen J. and Mayer M. G. (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange
438 reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261-267.
- 439 Bigeleisen J. (1996) Nuclear size and shape effects in chemical reactions. isotope chemistry of the
440 heavy elements. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3676-3680.
- 441 Black J. R., Kavner A., and Schauble E. A. (2011) Calculation of equilibrium stable isotope partition
442 function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim Acta*, **75**, 769-
443 783.
- 444 Bourcier W. L. and Barnes, H. L. (1987) Ore solution chemistry VII. Stabilities of chloride and bisulfide
445 complexes of zinc to 350°C. *Economic Geol.* **82**, 1839-1863.
- 446 Canfield D. E., (1998) A new model for Proterozoic ocean chemistry. *Nature* **396**, 450-453.
- 447 Cini R. (1999) Molecular orbital study of complexes of zinc(II) with sulphide, thiomethanolate,
448 thiomethanol, dimethylthioether, thiophenolate, formiate, acetate, carbonate, hydrogen

449 carbonate, iminomethane and imidazole. Relationships with structural and catalytic zinc in some
450 metallo-enzymes. *J. Biomol. Struct. Dynamics* 16, 1225-1237.

451 Cloquet C., Carignan J., Lehmann, M. F., and Vanhaecke F. (2008) Variation in the isotopic
452 composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a
453 review. *Anal. Bioanal. Chem.*, **390**, 451-463.

454 Daskalakis K. and Helz G. R. (1993) The solubility of sphalerite (ZnS) in sulfidic solutions at 25°C and 1
455 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4923-4931.

456 Dreier P. and Rabe P. (1986) EXAFS -study of the Zn²⁺ coordination in aqueous halide solutions. *J.*
457 *Phys. Paris Colloq.* **47**, 809-812.

458 Edmond J. M., Measures C., Mangum B., Grant B., Sclater F. R., Collier R., Hudson A., Gordon L. I. and
459 Corliss J. B. (1979) On the formation of metal-rich deposits at ridge crests. *Earth Planet. Sci. Lett.*
460 **46**, 19-30.

461 Fricke G. and Heilig K. (2004) *Nuclear Charge Radii (Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional*
462 *Relationships in Science and Technology - New Series)* (ed. Schopper H.) Springer, Berlin.

463 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria, G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery Jr.
464 J. A., Vreven T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci
465 B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K.,
466 Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.
467 E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O.,
468 Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvado, P.,
469 Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K.,
470 Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski
471 J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-
472 Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W.,

473 Wong M. W., Gonzalez C., and Pople J. A. (2003) *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian, Inc.:
474 Pittsburgh PA.

475 Fujii T., Moynier F., Uehara A., Abe M., Yin Q.-Z., Nagai T., and Yamana H. (2009a) Mass-dependent
476 and mass-independent isotope effects of zinc in a redox reaction. *J. Phys. Chem. A* **113**, 12225-
477 12232.

478 Fujii T., Moynier F., and Albarède F. (2009b) The nuclear field shift effect in chemical exchange
479 reactions. *Chem. Geol.* **267**, 139-156.

480 Fujii T., Moynier F., Telouk P., and Abe M. (2010) Experimental and theoretical investigation of
481 isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes. *J. Phys. Chem. A*
482 **114**, 2543-2552.

483 Fujii T., Moynier F., Dauphas N. and Abe M. (2011) Theoretical and experimental investigation of
484 nickel isotopic fractionation in species relevant to modern and ancient oceans. *Geochim.*
485 *Cosmochim. Acta* **75**, 469-482.

486 Fujii T., Moynier F., Agranier A., Ponzevera E., and Abe M. (in press) Isotope fractionation of
487 palladium in chemical exchange reaction. *Proc. Radiochim. Acta*. DOI 10.1524/rcpr.2011.0060.

488 Hayashi K., Sugaki A., and Kitakaze A (1990) Solubility of sphalerite in aqueous sulfide solutions at
489 temperatures between 25 and 240°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 715-725.

490 Hulme S. M., Wheat C. G., Fryer P., Mottl M. J., (2010) Pore water chemistry of the Mariana
491 serpentinite mud volcanoes: A window to the seismogenic zone. *Geochem. Geophys. Geosys.*, **11**,
492 Q01X09.

493 Irish D. E., Mccarroll B. and Young T. F. (1963) Raman study of zinc chloride solutions. *J. Chem. Phys.*
494 **39**, 3436-3444.

495 John S. G., Rouxel O. J., Craddock P. R., Engwall A. M. and Boyle E. A. (2008) Zinc stable isotopes in
496 seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet. Sci. Lett.* **269**, 17-28.

497 Kavner A., John S. G., Sass S., and Boyle E. A., (2008) Redox-driven stable isotope fractionation in
498 transition metals: Application to Zn electroplating. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 1731–1741.

499 Kelley K. D., Wilkinson J. J., Chapman J. B., Crowther H. L. and Weiss D. J. (2009) Zinc isotopes in
500 sphalerite from base metal deposits in the red dog district, northern Alaska. *Economic Geol.* **104**,
501 767-773.

502 King W. H. (1984) *Isotope Shifts in Atomic Spectra*; Plenum Press, New York.

503 Lee C. T., Yang W. T., and Parr R. G. (1988) Development of the colle-salvetti correlation-energy
504 formula into a functional of the electron-density. *Phys. Rev. B* **37**, 785-789.

505 Li J., Fisher C. L., Chen J. L., Bashford D., and Noodleman, L. (1996) Calculation of redox potentials and
506 pK_a values of hydrated transition metal cations by a combined density functional and continuum
507 dielectric theory. *Inorg. Chem.* **35**, 4694-4702.

508 Luther G. W. III, Rickard D. T., Theberge S., and Olroyd A. (1996) Determination of metal (bi)sulfide
509 stability constants of Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} by voltammetric methods. *Environ. Sci.*
510 *Technol.* **30**, 671-679.

511 Luther G. W. III, Theberge S. M., and Rickard D. T. (1999) Evidence for aqueous clusters as
512 intermediates during zinc sulfide formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3159-3169.

513 Luther G. W. III and Rickard D. T. (2005) Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical
514 importance in the environment. *J. Nanoparticle Res.* **7**, 389-407.

515 Maeda M., Ito T., Hori M., Johansson G. (1995) The structure of zinc chloride complexes in aqueous
516 solution. *Z. Naturforsch.* **51a**, 63-70.

517 Macleod G., Mcneown C., Hall A. J., and Russel M. J. (1994) Hydrothermal and oceanic pH conditions
518 of possible relevance to the origin of life. *Origin Life Evol. Biosphere* **24**, 19-41.

519 Maréchal C. N., Douchet C., Nicolas E. and Albarède F. (2000) The abundance of zinc isotopes as a
520 marine biogeochemical tracer. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **1**, 1999GC-000029

521 Maréchal C. and Albarède F. (2002) Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim.*
522 *Cosmochim. Acta* **66**, 1499-1509.

523 Mason T. F. D., Weiss D. J., Chapman J. B., Wilkinson J. J., Tessalina S. G., Spiro B., Horstwood M. S. A.,
524 Spratt J., Coles B. J. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted
525 massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem. Geol.*, **221**, 170-187.

526 Matsubara E. and Waseda Y (1989) An anomalous x-ray scattering study of an aqueous solution of
527 $ZnCl_2$. *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 8575-8582.

528 Mink J., Németh Cs., Hajba L., Sandström, M. and Goggin P. L. (2003) Infrared and Raman
529 spectroscopic and theoretical studies of hexaaqua metal ions in aqueous solution. *J. Mol. Struct.*
530 **661-662**, 141-151.

531 Mottl M. J., Wheat C. G., Fryer P., Gharib J., and Martin J. B. (2004) Chemistry of springs across the
532 Mariana forearc shows progressive devolatilization of the subducting plate. *Geochim. Cosmochim.*
533 *Acta* **68**, 4915-4933.

534 Nomura M., Higuchi N., and Fujii Y. (1996) Mass dependence of uranium isotope effects in the U(IV)-
535 U(VI) exchange reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 9127-9130.

536 Patterson, C. S. Slocum, G. H. Busey, R. H. and Mesmer, R. E., (1982) Carbonate equilibria in
537 hydrothermal systems: first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. *Geochim.*
538 *Cosmochim. Acta* **46**, 1653-1663.

539 Patterson, C. S., Busey, R. H. and Mesmer, R. E. (1984) Second ionization of carbonic acid in NaCl
540 media to 250°C. *J. Soln. Chem.* **13**, 647-661.

541 Read A. J. (1975) The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 250°C and to 2000 bar. *J.*
542 *Soln. Chem.* **4**, 53-70.

543 Pichat, S., Douchet, C. and Albarède, F. (2003) Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from
544 the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 167–178.

545 Pons M.L., Quitté G., Rosing M., Douchet C., Reynard B., Mills R. and Albarède F. (2010)
546 Serpentinization at Isua, a forearc environment identified by Zn isotopes. *AGU Fall Meeting*,
547 Abstract B41B-0306.

548 Ruaya J. R. and Seward T. M. (1986) The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal
549 solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 651-661.

550 Rickard D. and Luther G. W. III (2006) Metal sulfide complexes and clusters. *Rev. Mineral. Geochem.*,
551 **61**, 421-504.

552 Rose N. M., Rosing, M. T., Bridgwater D. (1996) The origin of metacarbonate rocks in the Archaean
553 Isua supracrustal belt west Greenland. *Amer. J. Sci.*, **296**, 1004-1044.

554 Rudolph W. W. and Pye C. C. (1999) Zinc(II) hydration in aqueous solution. A Raman spectroscopic
555 investigation and an *ab-initio* molecular orbital study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4583-4593.

556 Rulíšek L. and Havlas Z. (1999) Ab initio calculations of monosubstituted (CH₃OH, CH₃SH, NH₃)
557 hydrated ions of Zn²⁺ and Ni²⁺. *J. Phys. Chem. A* **103**, 1634-1639.

558 Rustad J. R., Casey W. H., Yin Q.-Z., Bylaska E. J., Felmy A. R., Bogatko S. A., Jackson V. E., Dixon D. A.
559 (2010) Isotopic fractionation of Mg²⁺(aq), Ca²⁺(aq), and Fe²⁺(aq) with carbonate minerals. *Geochim.*
560 *Cosmochim. Acta* **74**, 6301-6323.

561 Saito M. A., Sigman D. M., and Morel F. M. M. (2003) The bioinorganic chemistry of the ancient
562 ocean: the co-evolution of cyanobacterial metal requirements and biogeochemical cycles at the
563 Archean-Proterozoic boundary? *Geochim. Cosmochim. Acta* **356**, 308-318.

564 Schauble E. A. (2003) Modeling zinc isotope fractionations. *Eos. Trans. AGU*, **84**, Fall Meet. Suppl.,
565 Abstract B12B-0781.

566 Smith, R. W., Popp, C. J., and Norman, D. I. (1986) The dissociation of oxy-acids at elevated
567 temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 137-142.

568 Stanley Jr. J. K. and Byrne R. H. (1990) Inorganic complexation of Zinc(II) in seawater. *Geochim.*
569 *Cosmochim. Acta* **54**, 753-760.

570 Suleimenov O. M and Seward T. M. (1997) A spectrophotometric study of hydrogen sulphide
571 ionisation in aqueous solutions to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 5187-5198.

572 Tagirov B. R., Suleimenov O. M., and Seward T.M. (2007) Zinc complexation in aqueous sulfide
573 solutions: Determination of the stoichiometry and stability of complexes via $ZnS_{(cr)}$ solubility
574 measurements at 100°C and 150 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 4942–4953.

575 Tagirov B. R. and Seward T.M. (2010) Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250 °C and the
576 thermodynamic properties of sphalerite. *Chem. Geol.* **269**, 301–311.

577 Tossell, J. A. (1991) Calculations of the structures, stabilities, and raman and Zn NMR spectra of
578 $ZnCl_n(OH_2)_a^{2-n}$ species in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **95**, 366-371.

579 Tossel J. A. and Vaughan D. J. (1993) Bisulfid complexes of zinc and cadmium in aqueous solution:
580 Calculation of structure, stability, vibrational, and NMR spectra, and of speciation on sulfide mineral
581 surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1935-1945.

- 582 Turner D. R., Whitfield M. and Dickson A. G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved
583 components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*
584 **45**, 855-881.
- 585 Urey H. C. (1947) The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* 562-581.
- 586 Von Damm K. L. (1990) Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Annu.*
587 *Rev. Earth. Planet. Sci.* **18**, 173-204.
- 588 Yamaguchi T., Hayashi S., and Ohtaki H. (1989) X-ray diffraction and raman studies of zinc(II) chloride
589 hydrate melts, $ZnCl \cdot RH_2O$ ($R = 1.8, 2.5, 3.0, 4.0, \text{ and } 6.2$). *J. Phys. Chem.* **93**, 2620-2625.
- 590 Zhang J. -Z. and Miller F. J. (1994) Investigation of metal sulfide complexes in sea water using
591 cathodic stripping square wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta* **284**, 497-504.
- 592 Zirino A. and Tamamoto S. (1972) A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc,
593 cadmium, and lead in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **17**, 661-671.

594

595

596

597 Table 1 Zn-O bond distances and ν_1 frequencies determined for hydrated Zn^{2+} .

Species	Method ^a	Zn-O (Å)	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	Reference
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	DFT	2.128	333	-	-	Fujii et al. (2010)
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	DFT ^b	2.128	333	219	294	This study
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	DFT ^c	2.102	353	227	317	This study
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$	DFT ^d	2.114	380	-	-	Fujii et al. (2010)
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$	DFT ^d	2.114	380	298	362	This study
-	XRD	2.08	-	-	-	Tossel (1991)
-	XRD	2.15	-	-	-	Maeda et al. (1995)
-	AXN	2.10-2.15	-	-	-	Matsubara and Waseda (1989)
-	EXAFS	2.05-2.07	-	-	-	Dreier and Rabe (1986)
-	Raman	-	390±10	-	-	Irish et al. (1963)
-	Raman	-	379±5	-	-	Yamaguchi et al. (1989)
-	Raman	-	385	-	-	Maeda et al. (1995)
-	Raman, IR	-	390±2	270±5	365±5	Rudolph and Pye (1999)
-	Raman, IR	-	389	360	386	Mink et al. (2003)

598 ^a DFT (density functional theory), XRD (x-ray diffraction), AXN (anomalous x-ray scattering), EXAFS
599 (extended x-ray absorption fine structure), IR (infrared).

600 ^b DFT calculation results with various basis sets are given in electronic annex, Tables S1 and S2.

601 ^c CPCM continuum solvation method was applied.

602 ^d 12 H_2O molecules were arranged around $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

603
604
605
606
607
608

Table 2 Logarithm of the reduced partition function, $\ln \beta$, for isotope pair $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$.

Species	$\ln \beta$ at 298K (‰)	$\ln \beta$ at 423K (‰)	$\ln \beta$ at 573K (‰)
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+ a}$	3.263	1.659	0.915
	3.280 ^b	1.660 ^b	0.913 ^b
$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+ a}$	3.576	1.819	1.004
$\text{Zn}(\text{HS})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	2.717	1.384	0.764
$\text{Zn}(\text{HS})_3(\text{H}_2\text{O})_2^-$	3.028	1.535	0.845
$\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$	2.190	1.101	0.604
$\text{ZnS}(\text{HS})\text{H}_2\text{O}^-$	2.628	1.326	0.728
$\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^{+ a}$	3.142	1.599	0.882
$\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^a$	2.956	1.495	0.822
$\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$	3.439	1.754	0.969
$\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	3.990	2.050	1.137

609 ^a Calculated structures (Fujii et al., 2010) were reproduced.

610 ^b Applying the CPCM continuum solvation method.

611

612

613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624

Table 3 Bond distances calculated for Zn sulfides.

Species	Bond ^a , Zn-O (Å)	Bond ^a , Zn-S (Å)
Zn(HS) ₂ (H ₂ O) ₄	2.434(2)	2.295(2)
	2.514(2)	
Zn(HS) ₃ (H ₂ O) ₂	3.536(2)	2.300(2)
		2.324(1)
Zn(HS) ₄	—	2.450(4)
ZnS(HS)H ₂ O ⁻	3.412(2) ^b	2.331(2) ^b
		2.365(1)

625 ^a Numbers of bonds are shown in parentheses.

626 ^b Shared with another Zn²⁺.

627

628
629
630
631
632
633
634
635
636
637

Table 4 Stability constants of Zn sulfide and chloride systems.

	298K	423K	573K	Reference
$\log K_{Zn(HS)_2}$	9.40	9.82	12.56 ^a	Tagirov and Seward (2010)
$\log K_{Zn(HS)_3^-}$	13.06 ^a	12.39 ^b	14.41 ^a	Tagirov and Seward (2010)
$\log K_{Zn(HS)_4^{2-}}$	14.47	12.02 ^a	11.80 ^a	Tagirov and Seward (2010)
$\log K_{ZnS(HS)^-}$	3.41	2.69	2.47 ^a	Tagirov and Seward (2010)
$\log K_{ZnCl^+}$	-0.03 ^c	2.89	6.53 ^c	Ruaya and Seward (1986)
$\log K_{ZnCl_2}$	0.13 ^c	2.96	7.51 ^c	Ruaya and Seward (1986)
$\log K_{ZnHCO_3^+}$	2.1	2.1 ^d	2.1 ^d	Zirino and Yamamoto (1972)
$\log K_{ZnCO_3}$	5.3	5.3 ^d	5.3 ^d	Zirino and Yamamoto (1972)
$\log K_{HCO_3^-}$	-6.35	-6.74	-8.50	Smith et al. (1986)
$\log K_{CO_3^{2-}}$	-16.69	-16.98	-19.82	Smith et al. (1986)
pK_a	6.99	6.49	7.89	Suleimenov and Seward (1997)

638 ^c Values are shown in Appendix C in Tagirov and Seward (2010).

639 ^b Value for 373K was used. The value for 423K did not reproduce the speciation calculation of Tagirov
640 and Seward (2010).

641 ^c Calculated from equation 23 in Ruaya and Seward (1986).

642 ^d Stability constants at 298 K.

643

644

645

646

647

648

649

650 **Figure captions**

651 **Figure 1 Molecular structures of hydrated Zn²⁺ and aqueous Zn sulfides.** Structures are drawn by
652 using GaussView3.0 (Gaussian Inc.). a) Zn(H₂O)₆²⁺, b) Zn(HS)₂(H₂O)₄, c) Zn(HS)₃(H₂O)₂⁻, d) Zn(HS)₄²⁻, e)
653 Zn₂S₂(HS)₂(H₂O)₂²⁻ = 2[ZnS(HS)(H₂O)⁻], f) ZnHCO₃(H₂O)₄⁺, and g) ZnCO₃(H₂O)₄.

654 **Figure 2 Temperature dependence of ln β.** The ln β values shown in Table 2 are fitted by linear
655 functions of T⁻².

656 **Figure 3 Mole fractions of Zn species and Zn isotopic variations as functions of pH at 298 K.** a) Mole
657 fractions of Zn species in Cl⁻ and carbonate free hydrous fluid under Σ[S]=0.1 M, b) Mole fractions of
658 Zn species with Σ[S]=5 mM and [Cl⁻] = 0.55 M under P_{CO₂} = 50 bar, c) Species δ⁶⁶Zn relative to the
659 bulk solution in Cl⁻ and carbonate free hydrous fluid, and d) δ⁶⁶Zn under the hydrothermal condition
660 of b). Dotted lines at 0‰ in c) and d) show δ⁶⁶Zn of bulk solution (averaged δ⁶⁶Zn in the whole
661 solution). Σ[Zn] was set to be 10^{-6.1} M (Tagirov and Seward, 2010).

662 **Figure 4 Mole fractions of Zn species and Zn isotopic variations as functions of pH at 423 K. Panels**
663 **a-d : see caption of Fig. 3.** Mole fraction of Zn²⁺ in Fig. 4b is 0.14% at pH=2 and smaller than that at
664 pH>2. The maximum value of Zn(HS)₄²⁻ mole fraction is 0.06% at pH=7.1 (Fig. 4b). Dotted lines in c)
665 and d) mean δ⁶⁶Zn of bulk solution (averaged δ⁶⁶Zn in the whole solution). Σ[Zn] was set to be 10^{-6.1}
666 M (Tagirov and Seward, 2010).

667 **Figure 5 Mole fractions of Zn species and Zn isotopic variations as functions of pH at 573 K. Panels**
668 **a-d : see caption of Fig. 3.** Mole fraction of Zn²⁺ in Fig. 5b is smaller than 0.001%. The maximum value
669 of Zn(HS)₄²⁻ mole fraction is 0.02% (Fig. 5a) or 0.0002% (Fig. 5b) at pH=9.3. The maximum value of
670 ZnHCO₃⁺ mole fraction is 0.1% at pH= 10.5 (Fig. 5b). Dotted lines in c) and d) mean δ⁶⁶Zn of bulk
671 solution (averaged δ⁶⁶Zn in the whole solution). Σ[Zn] was set to be 10^{-6.1} M (Tagirov and Seward,
672 2010).

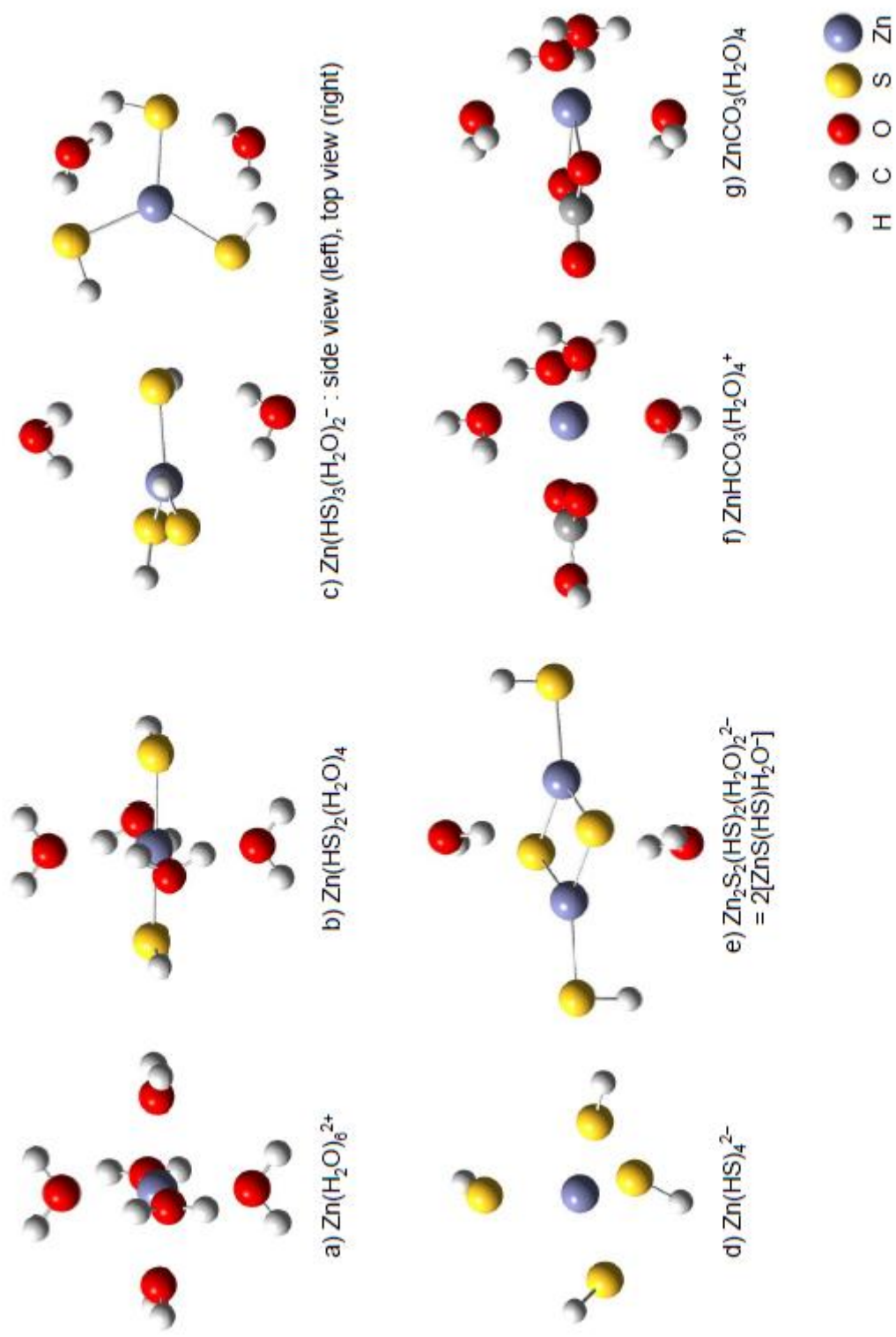


Figure 1

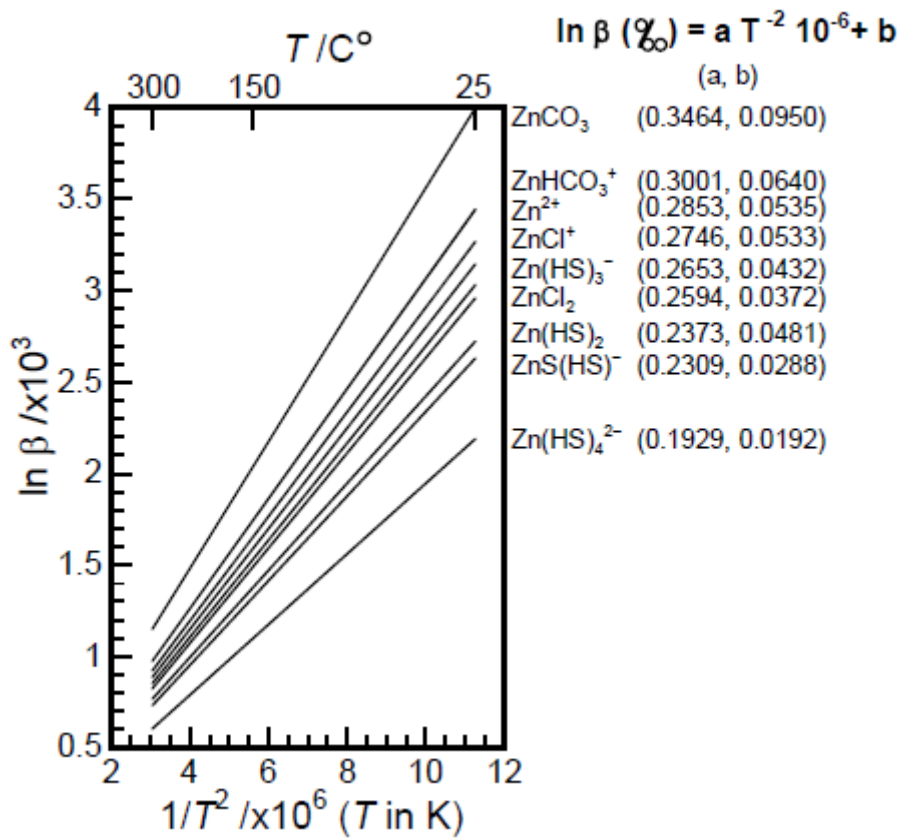


Figure 2

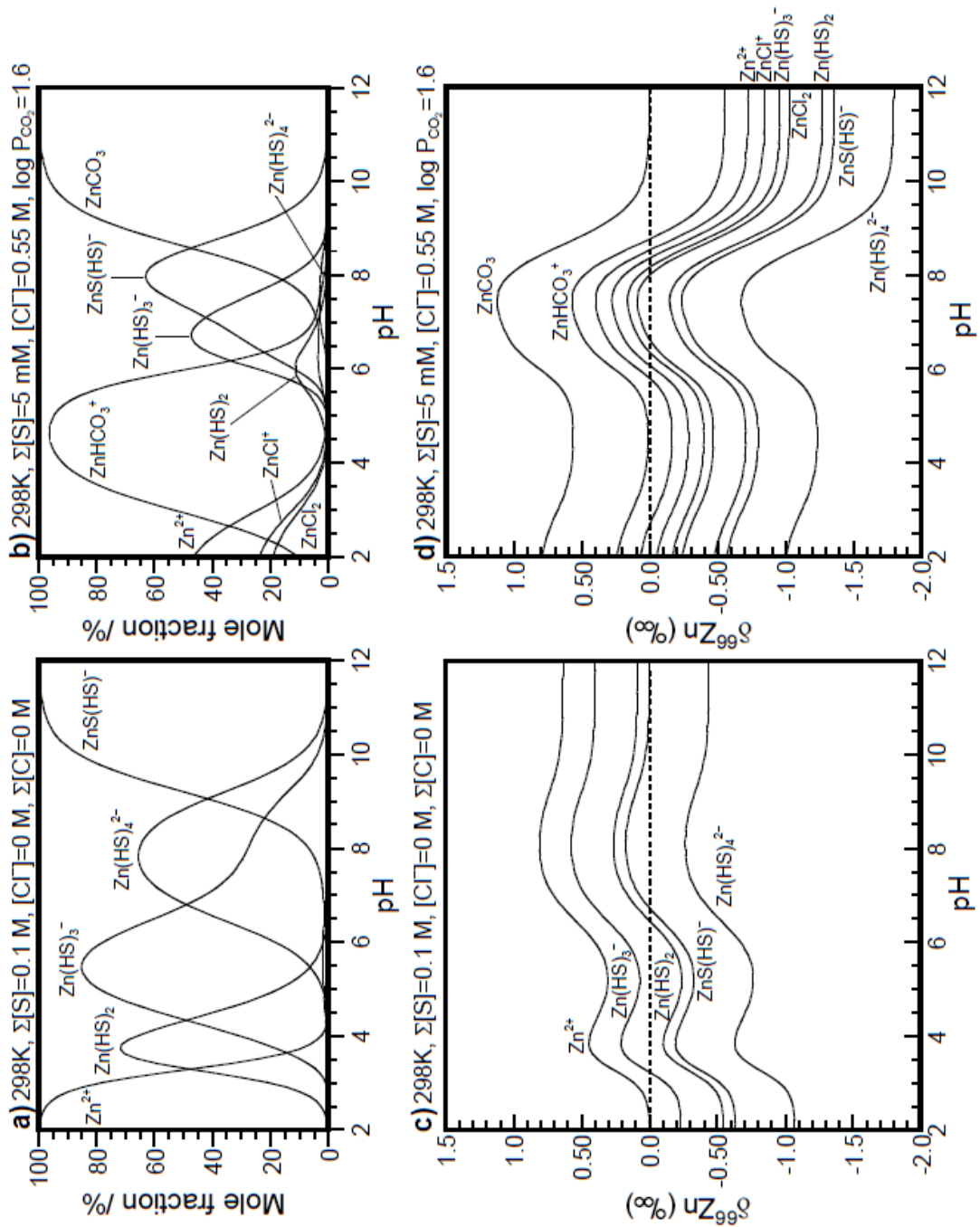


Figure 3

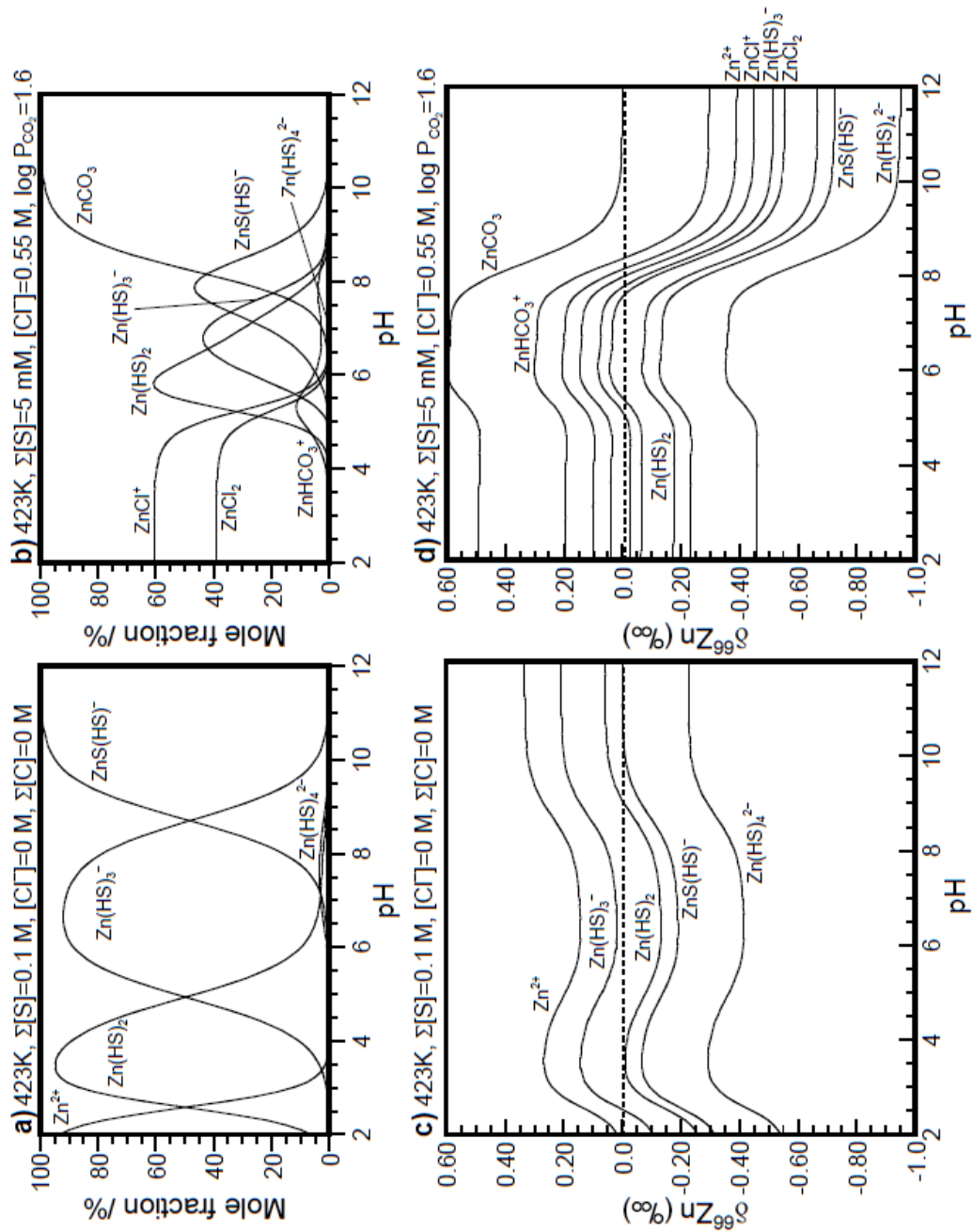


Figure 4

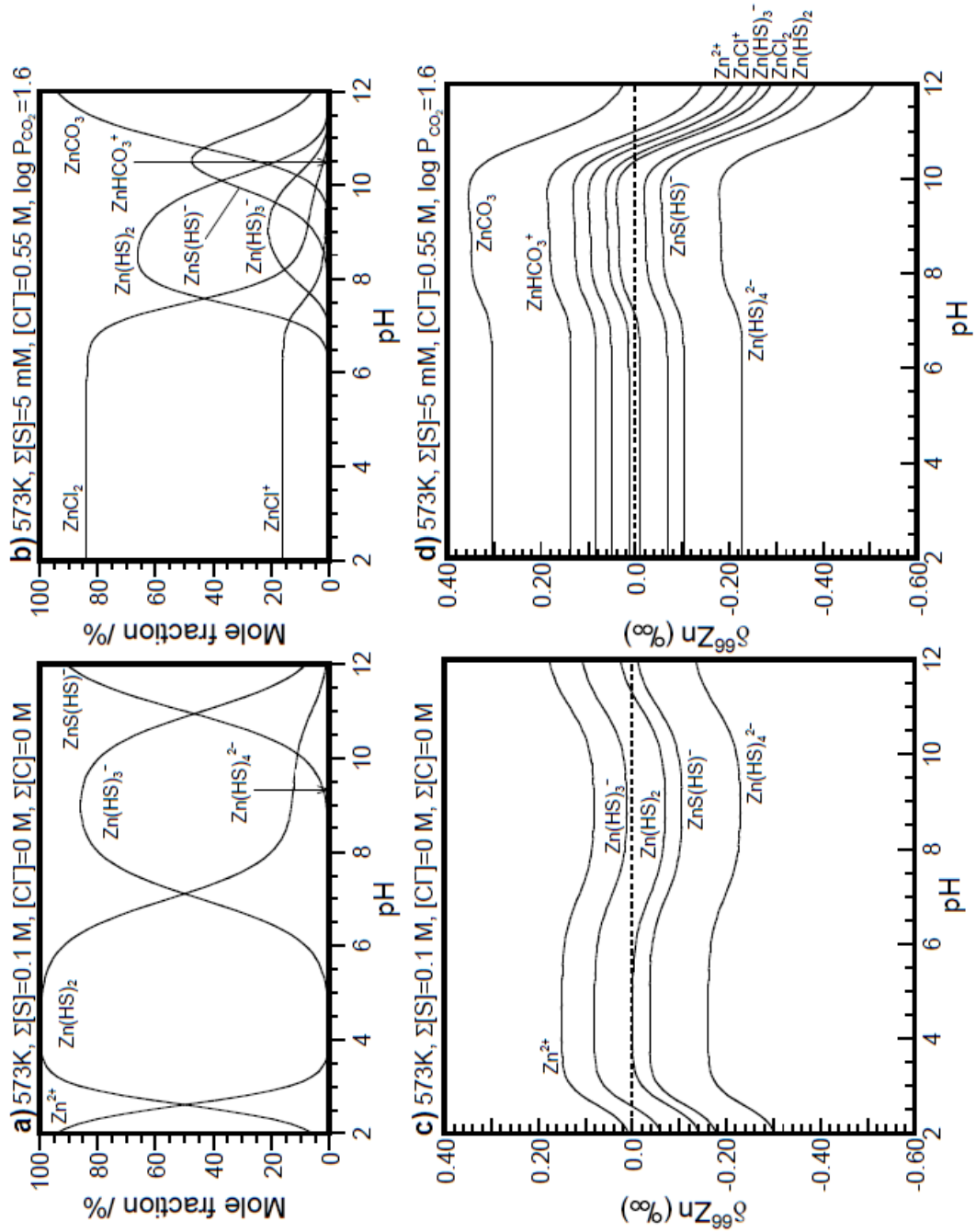


Figure 5

ANNEXE 2 : ISOTOPIC FRACTIONATION AND TRANSPORT MECHANISMS OF ZN IN PLANTS

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.09.017>

Chemical Geology, Volume 267, Issues 3–4, 30 September 2009, Pages 125–130. Advances in experimental and theoretical isotope geochemistry.

Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants

Frederic Moynier, Sylvain Pichat, Marie-Laure Pons, David Fike, Vincent Balter, Francis Albarède.

Abstract

We have analyzed by MC-ICP-MS the Zn isotopic composition of different components (seeds, leaves, and rhizome, stem and leaves) of lentils (*Lens culinaris*) and bamboos (*Phyllostachys aurea*), respectively. Zn isotopes are systematically fractionated between seeds and leaves of lentil and between stem and leaves of bamboos. Leaves are enriched in light Zn isotopes compared to the other parts of plants. The range of the fractionation is up to 0.52‰ per amu and is clearly mass dependent. The observed Zn isotopic fractionation is consistent with that occurring during both diffusive processes and cross-cell membrane transport. Our study also shows a clear interspecies variability for Zn isotopic fractionation. We conclude that the Zn could be used as a tracer for biological activities.

Résumé

L'Archéen, de 4 à 2,5 Ga, est la période qui a connu les plus grands bouleversements géologiques et biologiques de l'histoire de la Terre : formation des continents, transition d'une tectonique à composante verticale vers une tectonique des plaques horizontale, apparition de la vie, ... Le but de cette thèse est d'étudier les conditions environnementales de la Terre à l'Archéen, par l'analyse des compositions isotopiques de métaux de transition (Fe, Zn) de roches provenant principalement de la province d'Isua au Groenland (3,8 Ga). Après avoir adapté le protocole de séparation du Fe, Cu, Zn à des échantillons riches en Fe, nous avons acquis les données par spectrométrie de masse à source plasma et à multicollection MC-ICPMS.

Nous nous sommes d'abord intéressés au processus de serpentinisation de la croûte océanique, réaction produisant à la fois des nutriments pour la vie (CH_4 , H_2) et des minéraux catalyseurs (mackinawite) de la formation abiotique d'acides aminés, molécules du vivant. L'affleurement d'Isua comporte une unité ophiolitique présentant les serpentinites les plus anciennes (3.81-3.70 Ga) : leur analyse permet d'appréhender la réaction de serpentinisation à l'Archéen. Les résultats obtenus pour la composition isotopique du zinc dans ces roches et dans des serpentinites modernes ont permis d'établir une correspondance entre le processus de serpentinisation à Isua et la mise en place de volcans de boues de serpentinites à l'aplomb de la fosse des Mariannes. Nous avons ainsi pu identifier Isua comme une zone d'arrière-arc de subduction océanique, lieu d'une serpentinisation produisant des fluides de température variable (100-300°C) et de pH alcalin (9-12). Nous montrons que cette configuration atypique réunissant serpentinisation, fluides alcalins et édifices volcaniques est favorable à l'émergence du vivant.

Nous avons ensuite analysé de nombreux échantillons de formations de fer rubané (BIFs), sédiments propres à l'Archéen et au début du Protérozoïque. L'évolution de la composition isotopique du zinc de ces échantillons au cours du temps a permis d'établir une relation entre le $\delta^{66}\text{Zn}$ des BIFs et le caractère émergé ou immergé des continents. Nos résultats sont en faveur d'une émergence débutant il y a 2,9 Ga. Enfin, nos données nous informent sur la colonisation des continents émergés par la vie à 2,6 Ga et sur la pédogenèse de sols archéens comportant un horizon organique.

Summary

During the Archean (4 to 2.5 Ga ago), the Earth experienced the biggest changes in terms of geological and biological settings – continental growth, transition from sagduction towards purely horizontal plate tectonics, emergence of life, ... The purpose of the present study is to better understand the archaic earth environment by measuring the isotopic composition of transition metals – Zn, Fe – of archaic rocks. Most of the samples belong to the Isua supracrustal belt, in Greenland, dated 3.8 Ga. The chemical extraction protocol of Fe, Cu, Zn was adapted to our Fe-rich samples and isotopic analyses were conducted by multicollection inductively coupled plasma mass spectrometry.

The serpentinization of the oceanic crust produces fuels for life (CH_4 , H_2) and mackinawite, which catalyses formation of complex organic compounds. Serpentinization may thus provide a suitable environment for the emergence of the first biomolecules. We analysed the oldest known serpentinites from Isua (3.81-3.70 Ga) to comprehend the archaic serpentinization process. The isotopic compositions of zinc reported in this samples and in modern serpentinites attest to a strong similarity between Isua and the Mariana serpentinite mud volcanoes. We identified Isua as an oceanic forearc environment permeated by high-pH (9-12) hydrothermal solutions at medium temperature (100-300°C). We show that such an environment could have fostered the emergence of early life.

We also analyzed several banded iron formations (BIF), which are sediments limited to the Archean and Proterozoic. The temporal evolution of the samples' zinc isotopic composition shows a relationship between the measured $\delta^{66}\text{Zn}$ and the continental freeboard. Our results support the continental emersion starting 2.9 Ga ago. Besides, we identified the life colonization of continents at 2.6 Ga together with pedogenesis of archaic soils with an organic horizon.