



HAL
open science

Chimie des océans au Paléoprotérozoïque

Fanny Thibon

► **To cite this version:**

Fanny Thibon. Chimie des océans au Paléoprotérozoïque. Sciences de la Terre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEN008 . tel-02142406

HAL Id: tel-02142406

<https://theses.hal.science/tel-02142406v1>

Submitted on 28 May 2019

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.



Numéro National de Thèse : 2019LYSEN008

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée par

l'École Normale Supérieure de Lyon

École Doctorale N°52

Physique et Astrophysique de Lyon (PHAST)

Discipline : Sciences de la Terre

Spécialité de doctorat : Géochimie isotopique

Soutenue publiquement le 03/05/2019, par :

Fanny THIBON

Chimie des océans au Paléoprotérozoïque *étudiée par la dynamique d'éléments sensibles aux conditions redox avant le Grand Evènement Oxydant*

Devant le jury composé de :

MEZGER, Klaus	Professeur	Université de Berne	Rapporteur
LALONDE, Stefan	Chargé de recherche	UBO	Rapporteur
COLTICE, Nicolas	Professeur	ENS	Examinateur
DERENNE, Sylvie	Directeur de recherche	UPMC	Examinatrice
MENOT, Guillemette	Professeur	ENS de Lyon	Examinatrice
BLICHERT-TOFT, Janne	Directeur de recherche	ENS de Lyon	Directeur de thèse
ALBARÈDE, Francis	Professeur émérite	ENS de Lyon	Co-encadrant de thèse

On ne va jamais si loin que lorsque l'on ne sait pas où l'on va

Antoine de Rivarol (1808).

Résumé

Les conditions oxydantes de la surface terrestre actuelle sont dues à la teneur élevée en dioxygène de l'atmosphère. Au début de l'histoire de la Terre il y a 4.54 milliards d'années (Ga), l'oxygène n'était pas stable dans l'atmosphère. Il a fallu deux épisodes d'augmentation brutale de ce gaz atmosphérique pour qu'il atteigne son niveau actuel : l'un vers 2.4 Ga, nommé le Grand Evènement Oxydant (GOE) qui fait l'objet de ce projet, l'autre 2 milliards d'années plus tard, nommé l'Evènement Oxydant Néo-protérozoïque (NOE). Le GOE est vraisemblablement le résultat de l'émergence généralisée de larges continents dont l'érosion libère le phosphate dans l'océan, un nutriment nécessaire à la production biologique, qui a donc permis l'explosion de la photosynthèse oxygénée. Ces deux hausses d'oxygène atmosphérique coïncident avec deux évolutions majeures dans l'histoire de la vie : (i) peu après le GOE, les eucaryotes sont apparus, alors que (ii) le NOE correspond à l'apparition des métazoaires et à l'explosion cambrienne. L'étude de ces phénomènes atmosphériques primitifs peut avoir d'importantes répercussions sur notre compréhension de l'origine et de l'évolution de la vie, qu'on estime principalement marine à cet âge. Les seules archives de ces temps primitifs sur Terre sont les roches sédimentaires. Pour savoir comment l'oxygénation de l'atmosphère a pu être reliée à cette vie marine, il faut tout d'abord comprendre comment l'océan a interagi avec l'atmosphère lors de cet évènement d'oxygénation. Cette question est au coeur de ce projet : comment le GOE a-t-il affecté les cycles biogéochimiques océaniques dont la vie est dépendante ? Nous nous sommes intéressés aux formations ferrifères litées ou BIFs (Banded Iron Formations). La chimie de ces roches marines fait écho à celle de l'océan contemporain à leur formation. Déterminer quantitativement la composition de l'océan à partir de celles des sédiments, même chimiques, est un défi quasiment impossible à relever y compris dans l'océan moderne. C'est pourquoi nous avons proposé de déterminer le temps de résidence d'éléments sensibles aux conditions redox de la surface, le soufre, le fer et le cuivre dans l'océan pré-GOE. Nous avons obtenu, par des séries temporelles, le spectre des fluctuations isotopiques de ces éléments enregistrées dans des carottes de formations ferrifères litées. La limite inférieure du spectre donne le temps de résidence de ces éléments dans l'eau de mer et fournit donc une indication solide sur la teneur de ces éléments dans l'océan à cette période. Nous avons analysé des échantillons protérozoïques proches de la limite Archéen-Protérozoïque du Transvaal (Afrique du Sud) et d'Hamersley (Australie). Des échantillons eoaarchéens de Nuvvuagittuq (Canada) ont été récoltés mais n'ont pas pu être analysés faute de temps.

Abstract

The present-day oxidizing conditions at Earth's surface are due to the high oxygen content of the atmosphere. However, oxygen was not always stable in the terrestrial atmosphere. Two distinct periods during which oxygen increased in a step-like manner were required to reach the current atmospheric oxygen level. The first, at about 2.4 Ga, is known as the Great Oxidation Event (GOE) and is at the core of this Ph.D. thesis. The other, occurring almost two billion years later, is called the Neo-Proterozoic Oxidation Event (NOE). The GOE likely is the result of the beginning widespread emergence of large continental expanses whose subsequent erosion gradually released phosphate into the ocean. Phosphate, a nutrient essential to organic production, in turn allowed the explosion of oxygenated photosynthesis. The GOE and NOE coincide with two major changes in the history of life. Shortly after the GOE, eukaryotes appeared, while the NOE corresponds to the appearance of metazoans and the Cambrian explosion. A better grasp of the GOE hence may have important implications for the understanding of the origin and evolution of life, which is thought to have been mainly marine at this stage in Earth history. The only records of the oxygen level during these ancient times are found in terrestrial sedimentary rocks. To understand how oxygenation of the atmosphere relates to marine life, we must first understand how the ocean was connected to the atmosphere during the GOE and how the GOE affected life-dependent ocean biogeochemical cycles. To this end we focused on banded iron formations (BIF). The chemistry of these sedimentary marine rocks directly reflects the chemistry of the contemporary ocean. Deriving quantitatively the composition of the ocean from a hydrogenous sediment is a challenge almost impossible to meet, even for the modern ocean. This is why we instead determined the residence time of redox-sensitive elements (in this case sulfur, iron, and copper) in the pre-GOE ocean. We specifically targeted the periods of isotopic fluctuations in these elements as recorded in BIF cores. The lower limit of the spectrum provides the residence time of these elements in seawater, hence giving a robust indication of their contents in the pre-GOE ocean. We sampled early Proterozoic BIF near the Archean-Proterozoic boundary in Transvaal (South Africa) and Hamersley (Australia), as well as Archean BIF from Nuvvuagittuq (Canada), though the latter were not analyzed during this thesis due to shortage of time.

Remerciements

Je tiens à remercier les membres du Jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à Klaus Mezger, Stefan Lalonde, Sylvie Derenne, Nicolas Coltice et Guillemette Menot.

Janne, un immense merci pour ces années passées sous ta direction. J'ai beaucoup appris. Merci d'avoir toujours été présente, quel que soit le moment, tu as été d'une disponibilité hors du commun. Tu m'as formée, écouté et aidé, que ce soit sur la mise en place de mes protocoles, la rédaction ou les conférences. Merci de ton soutien et tes paroles motivantes dans les moments de creux.

Un très grand merci à Francis. Bien que tu ne l'aies pas été officiellement, tu as eu le rôle de co-directeur pour ma thèse et je t'en suis extrêmement reconnaissante. Merci pour cet encadrement et pour nos discussions scientifiques. Le problème du soufre nous a donné du fil à retordre, mais nos entretiens ont toujours été d'un intérêt scientifique très stimulant. Merci aussi pour toute l'aide que tu m'as apporté pour le traitement de données, les modèles et la rédaction.

Manue, comment aurais-je passé ces années sans toi ? Tu as été là pour le développement des protocoles de ma thèse, tu m'as appris à me servir de l'Element, le Neptune, l'ICAP, l'Agilent... Et le soufre, ah le soufre, tu l'as suivi d'aussi près que moi, toujours à me demander "alors, ça a marché", "alors ?" ... tu es devenue plus que mon encadrante, merci de m'avoir donné la pêche !

Je tiens à remercier Harilaos Tsikos qui m'a permis d'échantillonner sur les carottes d'Afrique du Sud. Merci pour ton accueil chaleureux au sein de ta famille et merci d'être venu deux mois travailler avec nous à Lyon. Merci à John Foden d'avoir échantillonné sur la carotte d'Australie sur laquelle j'ai travaillé. Merci aussi à l'équipe, dirigée par Steve Mojzsis, avec laquelle je suis partie à Nuvvuagittuq, un terrain coupé du monde hors du commun où j'ai beaucoup appris.

Je souhaite remercier Sylvain Pichat, sans qui jamais je n'aurais eu goût à la géochimie et jamais je n'aurais rencontré Janne. Tu m'as toujours soutenu et tu m'as aidé à me frayer mon chemin pendant mes études. Merci beaucoup.

Nicolas Coltice, Klaus Mezger et Bruno Reynard, vous m'avez beaucoup apporté lors de l'échange que nous avons eu pendant mon comité de thèse. Merci de votre écoute, vos questions et vos conseils très précieux pour ce qui était de la suite de ma thèse.

Merci aussi à Florent Arnaud-Godet pour tes aides sur les machines et en salle blanche. Merci à Philippe Telouk pour m'avoir aidé sur les spectromètres de masse.

Papa, Maman, Louis, sans votre soutien et vos conseils, ma thèse n'aurait pas été la même. Merci pour les weekends de détente à la maison. Merci pour les bouffées d'air dont ces escapades aux quatre coins du monde. Merci pour les weekends à Lyon bricolage. Je pense aussi à mes grands-parents, mes cousins et ma tata, Mamireille, PapiGuy, MamieAn-

nick, Maëlis, Florian, Tataly, Jeremy et Laëtitia, qui m'ont fait passer de très bons moments au cours de cette thèse.

Ma Lulu, merci pour ton soutien, tes câlins, nos discussions scientifiques, nos papotages dans le bureau, les weekends à Zurich et les after-work d'été. Tu as été bien plus que ma co-bureaux, et ce n'est pas une fin pour nous !

Théo, que faire sans ta bonne humeur du matin, ton humour quotidien, nos débats sanglants de musique ou de société, et nos soirées risotto/Prosecco ? Merci pour ton aide "Fractionnement" ou "Neptune Plus", et surtout pour toute ton amitié.

Un grand merci à Jean-Loup, pour ton amitié, ton soutien lors des moments les plus difficiles. Merci aussi pour ton aide sur le script Latex.

Un ENORME merci à vous tous, collègues et amis du laboratoire, pour votre accueil, les discussions et débats du midi en salle conviviale. Hervé, Bruno, Vincent, Marie-Jeanne, Guillemette, Mathieu, Manue, Gilles, Razvan, Eleanore, Clémentine, Anne-Céline, Bernard, Caroline, Laurence, Naïma, Ema, Stéphane, Chloé ! Merci à vous d'avoir bien voulu manger mes gâteaux ;p.

Merci à Mélie pour les soirées crêpes, les goûters couture, nos footings petit-dèj', et ton humour. Merci à Quentin pour tes quizz en salle blanche, mon petit larbin, ainsi que ces merveilleux massages. Merci à vous deux pour tout nos câlins !

Merci à mes co-bureaux qui se sont succédés et qui ont participé à la bonne ambiance que j'ai vécu tout au long de cette thèse : Mélanie, Marion, Lucie, Jean-Loup, Eloise, Chloé, Marie-Jennifer, François, Damian, Heleen, Jean. Je pense aussi à mes co-autres-bureaux, Delphine, Xue-Ying, Valérie et Elsa.

Nadège, merci beaucoup pour ta présence et nos discussions en salle blanche.

Claire, Dada, Ivan, Manu, Sylvain, Chloé, Arnould, Corentin, Céline, Véro, merci pour ces sorties en bar avec vous, au Condorcet ou autre, qui ont enjolivé mes soirées.

Je pense aussi à mes collègues d'enseignement, Manu Martelat, Vero Gardien, Cyril Langlois, Béatrice Cavalier, Claire Morelli, Claude Colombier et Jean-Philippe Perillat, avec qui j'ai beaucoup échangé, merci pour votre bonne humeur et vos conseils.

Merci à la troupe d'Incidence de m'avoir laissé participer au projet. Alix, Lena, Lucas, Laurine et Elsa, j'ai passé de très bons moments avec vous. Alix et JD, merci pour les soirées jeux et dégustation.

Un immense merci à mes amis qui sont restés à mes côtés pendant ces années, quel que soit la distance qui nous séparait ! Merci à Jean G., Ulysse PS., Céline M., Julie L, et Thibault G., pour vos mails du matin et nos weekends de retrouvailles à Paris, Lyon ou Aix. Merci Hélène P. pour ton sourire quotidien. Merci à mes voisins et anciens-colloc' Mathilde C. et Thibault L. pour nos dîners, nos gâteaux, nos piques-niques et votre bonne humeur ! Merci à mes nouveaux voisins, Octavie P. et Mathieu B., pour ces petits apéros' bien sympathiques. Merci à Maëlis A., Jean-Alexis H., Marine RC., Alexandre A., Marion M., Perrine L., Florent F., Florian L., Adrien B. pour ces très bons moments lors de nos

retrouvailles occasionnelles.

Pour finir, un merci infini à la merveilleuse personne que j'ai rencontré au début de cette thèse, et qui depuis n'a pas cessé de me soutenir et de me faire rire, merci Arnould.

Sommaire

Sommaire	xi
1 Introduction	1
Introduction générale	2
1.1 Les enveloppes fluides au Précambrien	3
1.2 Projet de thèse	8
2 Contexte géologique	19
2.1 Géologie du Précambrien	20
2.1.1 Nature des terrains précambriens	20
2.1.2 La dynamique des enveloppes solides précambriennes	21
2.2 Spécificités des roches étudiées : les BIF	26
2.3 Caractéristiques des terrains étudiés et échantillonnage	33
2.3.1 BIF de la province du Transvaal, Afrique du Sud	33
2.3.2 BIF de la province d’Hamersley, Australie	39
2.3.3 BIF de la province du Supérieure, Canada	40
3 Matériels et méthodes	41
3.1 Préparation des échantillons	42
3.1.1 Échantillonnage métrique	42
3.1.2 Échantillonnage centimétrique	43
3.2 Protocoles chimiques	44
3.2.1 Dissolution des échantillons	46
3.2.2 Purification chimique des éléments	48
3.2.2.1 Purification chimique du fer	48
3.2.2.2 Élimination du fer	50

3.2.2.3	Purification chimique du cuivre	53
3.2.2.4	Purification chimique du soufre	56
3.2.2.5	Synthèse de la procédure sur des standards de roche dopés	58
3.2.3	Validité de la procédure sur des échantillons	58
3.3	Analyses spectroscopiques	61
3.3.1	Mesures isotopiques du Fe-Cu-S	61
3.3.1.1	Principe des mesures isotopiques par MC-ICP-MS	61
3.3.1.2	Biais de mesures et corrections	63
3.3.1.3	Méthodes et paramètres de mesure	68
3.3.1.4	Reproductibilité des mesures analytiques	70
3.3.2	Mesures de concentration des éléments majeurs et traces	71
3.3.2.1	Principe de mesures élémentaires à l'ICP-AES et l'ICP-MS	71
3.3.2.2	Traitements des données	74
3.3.2.3	Reproductibilité, justesse, et propreté des analyses	75
4	Conditions redox de l'océan pré-GOE	77
4.1	Introduction	78
4.2	Résultats	80
4.2.1	Éléments majeurs et mineurs des formations ferrifères étudiées	80
4.2.2	Terres rares des formations ferrifères étudiées	81
4.2.3	Analyses en composantes principales des formations ferrifères étudiées	84
4.3	Discussion	87
4.3.1	Les BIF : des proxys de la chimie de l'eau de mer ?	87
4.3.2	Les patterns de terres rares des BIF : des traceurs des environnements redox anciens	88
4.4	Conclusions	93
5	Dynamique du fer océanique pré-GOE et formation des BIF étudiées par les isotopes du fer	95
5.1	Introduction	96
5.2	Résumé des principaux résultats de l'article	96
5.3	Article : <i>Dynamics of oceanic iron prior to the Great Oxygenation Event</i>	97
5.4	Données isotopiques de fer à l'échelle centimétrique	162
6	Les isotopes du cuivre et sa dynamique dans l'océan pré-GOE	165
6.1	Introduction	166
6.2	Résultats	173
6.3	Spéciation du cuivre pré-GOE	178
6.4	Concentration du cuivre océanique pré-GOE	185
6.5	Dynamique du cycle du cuivre pré-GOE	188

7 Conclusions	193
Annexe A Isotopes et fractionnements isotopiques naturels	I
A.1 Isotopes du fer, cuivre et soufre	I
A.2 Fractionnements isotopiques dépendants - indépendants de la masse et notation δ	III
A.2.1 Terminologies et notations	III
A.2.2 Les fractionnements dépendants de la masse	V
A.2.3 Les fractionnements indépendants de la masse	X
Annexe B Les modèles de boîte des cycles biogéochimiques	XIII
Annexe C Séparation des éléments sur colonnes chromatographiques	XV
C.1 Le fonctionnement des résines échangeuses d'ions	XV
C.2 Les capacités des résines échangeuses d'ions	XVIII
Annexe D Les complications de la purification chimique du soufre	XIX
D.1 Problèmes de nature des échantillons géologiques	XIX
D.2 Tests de séparation Ca - S : précipitation du Ca	XX
D.3 Tests de séparation Ca - S : séparation sur colonne	XXII
D.4 Tests de séparation Ca - S : couplage précipitation - colonne	XXVI
D.5 Tests d'oxydation du soufre	XXIX
D.6 Tests de séparation Ca-S : séparation sur colonne, éluions avec alcool	XXXIV
Annexe E Correction des interférences isobariques	XXXIX
Annexe F Les méthodes d'analyses de données	XLI
F1 Modèle d'âge relatif à partir du cobalt	XLI
F2 Analyses statistiques	XLII
F2.1 Tests statistiques	XLII
F2.2 Analyse en composantes principales	XLIII
Annexe G Tableaux de résultats	XLV

CHAPITRE 1

Introduction

Problématique générale

L'apparition des eucaryotes au cours du Précambrien (4.56 - 0.54 Ga), présumée autour de ~ 2.3 Ga, a été un des événements biologiques marquants de l'évolution du vivant. Parallèlement, les enveloppes fluides ont connu une transformation majeure vers 2.33 Ga : le Grand Évènement Oxydant (GOE pour "Great Oxydation Event"). Bien que les enveloppes fluides et l'environnement géologique précambriens aient été beaucoup étudiés, la composition précise de l'océan archéen et protérozoïque reste une question débattue et peu contrainte. L'étude de la chimie de l'océan autour du GOE serait alors d'une importance majeure pour la compréhension de l'évolution de la vie. Dans le but d'étudier l'impact du GOE sur la composition de l'eau de mer, **cette thèse porte sur la chimie de l'océan avant l'oxygénation de l'atmosphère**. Ainsi, ce projet se focalise sur l'étude d'éléments indispensables au bon fonctionnement du vivant, mais aussi sensibles à l'état d'oxydation et, de fait, appropriés pour l'étude des conditions redox environnementales : le fer (Fe), le cuivre (Cu) et le soufre (S). Dans les archives géologiques, les formations ferrifères litées sont de très bons proxys de l'eau de mer. Il s'agit de roches sédimentaires océaniques archéennes issues d'une précipitation chimique. L'étude des variations des fractionnements isotopiques de Fe, Cu et S dans les formations ferrifères litées pré-GOE a pour but d'obtenir des informations quantitatives sur des paramètres du cycle biogéochimique de ces éléments à cette époque. L'obtention des périodes de ces variations est nécessaire pour encadrer les concentrations de ces éléments dans l'océan au Protérozoïque inférieur. Si ces valeurs sont suffisamment fiables, elles offriront des éléments nouveaux à la compréhension du métabolisme des espèces qui pouvaient vivre dans les océans anciens et à son évolution en réponse aux changements atmosphériques et océaniques.

Dans ce premier chapitre, on parlera tout d'abord de la mise en place, de la composition et de l'évolution précambrienne des enveloppes fluides, atmosphère et hydrosphère. Dans un second temps, nous verrons en quoi ce projet de thèse se propose d'apporter de nouvelles connaissances concernant l'hydrosphère pré-GOE, et par quels moyens.

1.1 Les enveloppes fluides au Précambrien

Pour des raisons principalement historiques, les études en Sciences de la Terre se sont longtemps intéressées au Phanérozoïque (0.54-0 Ga, Fig. 1.1), dont l'étymologie se rattache au grec "animaux visibles". Les premières recherches en Europe occidentale concernaient les terrains géologiques datant de cette période qui regorgent de fossiles. Le Phanérozoïque ne représente pourtant que 12 % de l'histoire de la Terre, laissant, à cette époque, 88 % non étudiés. Ce n'est qu'à partir de la seconde moitié du XX^{ème} siècle que certaines recherches ont concerné le Précambrien (4.56-0.54 Ga, Fig. 1.1).

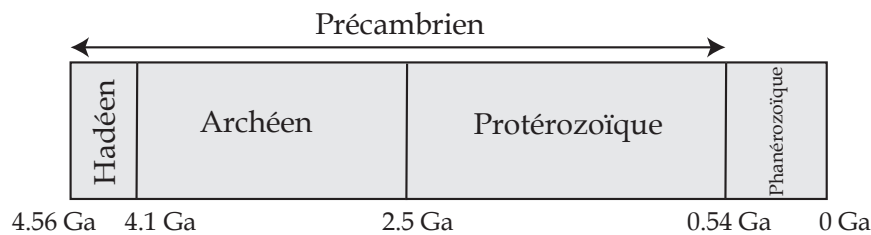


FIGURE 1.1 – Echelle des temps géologiques simplifiée. Le Précambrien couvre plus de 88 % de l'histoire de la Terre.

L'existence d'une atmosphère et d'une hydrosphère primitives au Précambrien fait actuellement consensus. La thermométrie basée sur le titane et la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) des zircons de Jacks Hills d'Australie ont fourni les premiers indices de la présence d'eau liquide à 4.2 Ga (Luth et al., 1964 ; Mojzsis et al., 2001). Les éléments volatils constitutifs de ces enveloppes fluides ont vraisemblablement une origine commune datant de l'accrétion de la Terre. Les hypothèses principales de leur provenance sont :

- Le dégazage primordial de la planète au cours duquel les éruptions volcaniques ont pu libérer de grandes quantités d'éléments volatils par dégazage de minéraux hydratés.
- Les apports cométaires des zones externes du système solaire (ceinture de Kuiper ou nuage de Oort), riches en éléments volatils.
- Le dégazage des minéraux hydratés des micrométéorites.

Le traçage de l'origine des volatils terrestres par les isotopes de l'hydrogène permet d'évaluer la probabilité de ces différentes hypothèses. Hartogh et al. (2011) ont proposé que le dégazage des volatils de micrométéorites, couplé à l'apport de volatils des comètes de type Hartley 2, pourrait être à l'origine de l'hydrosphère et l'atmosphère terrestres.

L'atmosphère actuelle est composée en majorité de 80 % d'azote (N_2), 20 % d'oxygène (O_2) et 300 ppm de dioxyde de carbone (CO_2). Sa pression totale est de 1 bar, combinant

0.8 bar d'azote, 0.2 bar d'oxygène, et 0.3 mbar de dioxyde de carbone. Que sait-on de l'atmosphère précambrienne ?

- La pression partielle atmosphérique d'azote n'a pas beaucoup changé au cours de l'histoire de la Terre. Marty et al. (2013) ont reporté une pression d'azote à l'Archéen entre 0.5 et 1.1 bar. Plus récemment, Mallik et al. (2018) ont obtenu des valeurs de l'ordre de 1.1 à 1.2 bar.
- La présence de minéraux réduits, comme l'uraninite (Grandstaff, 1980), et de roches sédimentaires dont le dépôt nécessite un environnement réduit, comme les BIF (cf. section 2.2), ont attesté de la privation d'oxygène de l'atmosphère archéenne. A l'inverse, leur raréfaction au Protéorozoïque tout comme la présence de sédiments oxydés, comme les "red beds" (Eriksson et Cheney, 1992 ; Knoll et Holland, 1995 ; Song et al., 2017), ont révélé l'arrivée d'oxygène atmosphérique. Une oxygénation majeure a eu lieu vers 2.3 Ga, nommée le Grand Évènement Oxydant (GOE pour "Great Oxygenation Event"). Une des premières estimations de l'évolution de l'oxygène atmosphérique est représentée sur la figure 1.2 A.
- A l'Archéen, les gaz à effet de serre devaient être plus abondants qu'aujourd'hui pour compenser la faible luminosité solaire ("faint young Sun paradox", d'après Sagan et Mullen (1972)). Kasting (1987) a reporté une pression partielle en CO₂ de 1 bar il y a 4.5 Ga, 1000 fois supérieure à la valeur actuelle. Une des premières estimations de l'évolution du CO₂ atmosphérique est en figure 1.2 B. Lowe et Tice (2004) ont évalué la présence de méthane comme gaz à effet de serre principal conjointement avec le CO₂ entre 2.9 et 2.7 Ga. En dehors de cette période, le CO₂ est resté le gaz à effet de serre majeur.

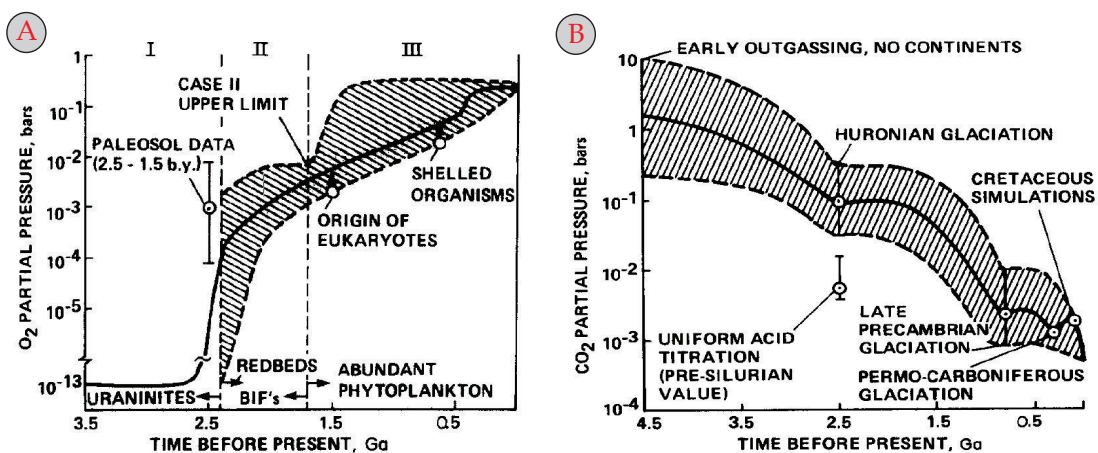


FIGURE 1.2 – A) Estimation de la pression partielle en oxygène au cours du temps. B) Estimation de la pression partielle en dioxyde de carbone au cours du temps. La ligne pleine est la meilleure estimation des simulations, l'aire hachurée représente le champ possible de variations de pression partielle (figures de Kasting (1987)).

Tout comme l'atmosphère, l'océan était anoxique dans les deux premiers milliards d'années de l'histoire de la Terre, mais aussi ferrugineux (Fig. 1.3 A) (Kato et al., 1996 ; Li et al., 2013). En effet, l'abondance des formations ferrifères litées à l'Archéen (Klein, 2005) atteste d'un environnement où le fer était abondant (cf. section 2.2). L'oxygénation de l'atmosphère a permis l'érosion de sulfates continentaux conduisant à la nature sulfidique de l'océan profond protérozoïque (Anbar et Knoll, 2002 ; Habicht et al., 2002 ; Planavsky et al., 2012), bien que l'extension spatiale des conditions euxiniques (anoxiques et sulfidiques) soit encore débattue (Reinhard et al., 2013). Quant à l'océan superficiel, il s'est oxydé au contact de l'atmosphère. Ce n'est qu'au début du Phanérozoïque que l'océan profond est devenu oxique (Fig. 1.3 B) (Anbar et Knoll, 2002 ; Planavsky et al., 2011 ; Lowenstein et al., 2014). Différents moyens d'études ont été utilisés pour retrouver les concentrations en ions dissous archéens. Gutzmer et al. (2001) ont examiné par exemple des veines hydrothermales archéennes de la formation du Transvaal en Afrique du Sud alors que De Ronde et al. (1997) ont utilisé des inclusions fluides de formations sédimentaires peu métamorphisées de Barberton en Afrique du Sud. Une de ces inclusions, salée, a été interprétée comme étant de l'eau de mer : elle contenait 4 fois plus de NaCl que l'océan moderne, 20 fois plus de calcium, et 10 fois moins de sulfates. Les fluides piégés pourraient représenter des conditions archéennes, mais pas nécessairement celles de l'océan à l'échelle globale, ce qui rend l'étude des ions dissous dans l'eau de mer précambrienne difficile par cette méthode.

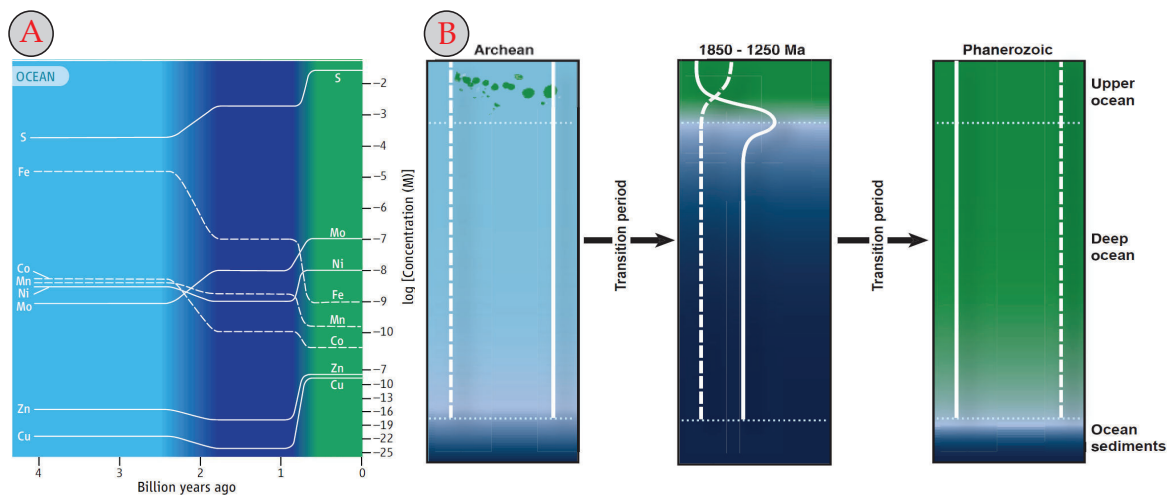


FIGURE 1.3 – A) Variation des concentrations océaniques en S, Mo, Ni, Fe, Mn, Co, Zn et Cu au cours du temps. Le bleu ciel représente un océan anoxique, le bleu foncé, anoxique et sulfidique, et le vert, oxique. B) Coupes schématiques de l'océan pour les grandes phases de l'évolution redox océanique. La ligne pleine représente l'abondance du fer en fonction de la profondeur, la ligne pointillée représente l'abondance d'oxygène en fonction de la profondeur (figures de Anbar et Knoll (2002) et Anbar et al. (2007)).

Au cours du Précambrien, l'atmosphère et l'hydrosphère ont connu des variations

climatiques majeures. Les études des compositions isotopiques en oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) en silicium ($\delta^{30}\text{Si}$) de cherts du Paléoarchéen ont révélé des températures atmosphériques entre 55 et 85°C (Knauth et Lowe, 1978 ; Knauth et Lowe, 2003 ; Robert et Chaussidon, 2006). Ces résultats sont en adéquation avec l'étude d'évaporites indiquant des températures de surface de $70 \pm 15^\circ\text{C}$ entre 3.5 et 3.2 Ga (Lowe et Tice, 2004). Cette étude a également révélé des valeurs inférieures à 60°C après 2.9 Ga (Lowe et Tice, 2004). Au cours de cette diminution globale de température depuis le début de l'Archéen, deux refroidissements importants relevés par le $\delta^{30}\text{Si}$ interviennent à 1.8 Ga et 2.4 Ga : ils coïncident à des épisodes de glaciations décrits respectivement par Yeo (1981) et Evans et al. (1997). Une troisième glaciation précambrienne de 2.9 Ga est retracée par Young et al. (1998). Ces glaciations témoignent de températures de surface inférieures à 20°C (Kasting, 1987).

D'autre part, c'est aussi au sein même de ces enveloppes fluides, et particulièrement l'océan, que la vie est apparue. Préserver les traces de vie primitive dans les archives géologiques est complexe, car les terrains précambriens sont considérablement altérés par la diagenèse ou le métamorphisme. Bien que dans le Protérozoïque il soit plus commun de prouver l'existence de la vie par la présence de microfossiles avérés, explorer l'Archéen à la recherche d'indices de vie se résume à l'utilisation des principaux indicateurs (proxies) suivants, bien qu'ils ne soient pas acceptés par toute la communauté scientifique :

- Des indices de fractionnements isotopiques (cf. annexe A). Le carbone organique biogénique présente une composition isotopique en carbone ($\delta^{13}\text{C}$) relative au standard VPDB ("Vienna Pee Dee Belemnite") très appauvrie, de l'ordre de -15 to -35 ‰ (Trumbore et Druffel, 1995). Une des plus anciennes traces de vie isotopique remonte à 3.8 Ga : un $\delta^{13}\text{C}$ de -25 ‰ a été rapporté pour des globules de graphites sédimentaires métamorphiques de la ceinture supracrustale d'Isua, au sud-ouest du Groenland (Schidlowski et al., 1979 ; Rosing, 1999). Par ailleurs, en analysant des inclusions de graphite dans les zircons de Jack Hills de 4.1 Ga, Bell et al. (2015) ont mesuré une composition isotopique de carbone appauvrie de -24 ‰. Néanmoins, selon la source de carbone, les processus abiotiques de synthèse de carbone organique peuvent mener à des compositions isotopiques en carbone très appauvries (McCollom et al., 2010), révélant que cette signature isotopique peut être générée par des processus inorganiques.
- Des stromatolites. Ce sont des structures organo-sédimentaires d'aspect laminaire dont la formation est associée à l'activité des communautés microbiennes. De nombreux stromatolites ont été retrouvés à l'Archéen. Les plus anciens communément acceptés proviennent de la formation Dresser dans le craton de Pilbara en Australie et datent de 3.48 Ga (Walter et al., 1980 ; Vankranendonk et al., 2008). Une découverte récente fait état de stromatolites de 3.7 Ga de la ceinture supracrustale d'Isua (Nut-

man et al., 2016). Toutefois l'architecture et les fractales des stromatolites archéens auraient pu être formées par précipitation chimique et par des réarrangements par diffusion (Grotzinger et Rothman, 1996).

- Des structures s'apparentant à des microfossiles bactériens. Ce sont généralement des filaments ou cocoïdes de dizaines de micromètres préservés dans des sédiments carbonatés ou siliceux. Les premiers microfossiles putatifs ont été retrouvés dans la formation de Dresser et remontent à 3.49 Ga (Ueno et al., 2001). Le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique associé à ces microfossiles se situe entre -25 et -30 ‰, une signature isotopique de carbone organique biogénique. Cependant, en étudiant ces structures dites de microfossiles, Brasier et al. (2002) ont soutenu qu'elles pouvaient être des artéfacts formés à partir de graphite amorphe au sein des multiples générations de veines métallifères hydrothermales. Garcia-Ruiz et al. (2003) ont montré par ailleurs qu'il était possible de synthétiser de manière abiotique des filaments morphologiquement similaires à ceux supposés être des microfossiles archéens.

Concernant les principales étapes de l'évolution de la vie au Précambrien, certains proxies indiquent la présence de cyanobactéries photosynthétiques à des âges supérieurs à 2.7 Ga (Buick, 2008 ; Rasmussen et al., 2008 ; Planavsky et al., 2014). Il s'en est suivi l'apparition des eucaryotes, datée par horloge moléculaire à 2.3 Ga (Hedges et al., 2004), mais dont les fossiles ne remontent qu'à 1.6 Ga (Knoll, 2014). Cette apparition fut contemporaine de la première augmentation majeure de l'oxygène atmosphérique. Quant à la diversification de la vie et l'apparition des métazoaires, elle a certainement eu lieu entre 791 et 528 millions d'années (Ma) (Lee, 1999 ; Peterson et al., 2004). Elle est plus connue sous le nom "d'explosion cambrienne" et elle aurait coïncidé avec le deuxième palier majeur de l'évolution de l'oxygène atmosphérique (Chen et al., 2015). La synthèse de ces premières traces de vie archéennes et protérozoïques est représentée sur la frise de la figure 1.4.

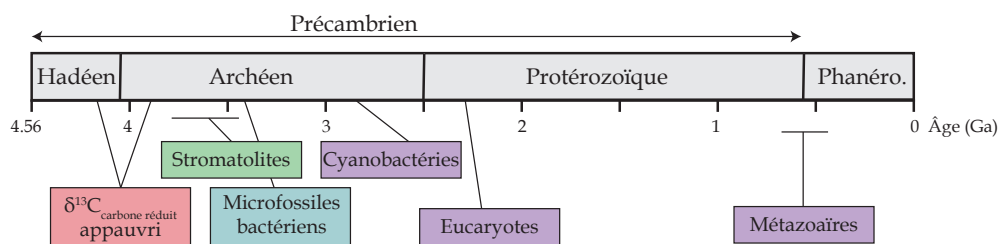


FIGURE 1.4 – Principales évolutions de la vie primitive (frise inspirée de Knoll et al. (2016)).

Au fil de l'évolution de ces enveloppes fluides, un évènement chimique majeur a marqué le Précambrien, c'est le Grand Evènement Oxydant. L'enrichissement des connaissances actuelles de la chimie de l'océan pré-GOE devrait offrir des éléments nouveaux à la compréhension du métabolisme des espèces qui pouvaient vivre dans les océans contemporains et à son évolution en réponse aux changements atmosphériques et océaniques.

1.2 Projet de thèse

Des arguments géologiques et biologiques ont permis à Cloud (1968) de référencer une augmentation d'oxygène atmosphérique au Paléoprotérozoïque. Cet évènement, connu sous le nom de Grand Evènement Oxydant (GOE pour 'Great Oxidation Event'), n'est plus contesté depuis que Farquhar et al. (2000) ont montré que le fractionnement indépendant de la masse (MIF pour "Mass Independent Fractionation") des isotopes du soufre (S-MIF) a disparu entre 2.09 et 2.45 Ga (Fig. 1.5). Il est caractérisé par le $\Delta^{33}\text{S}$, représentant la déviation des fractionnements isotopiques du soufre à la droite de fractionnement de masse (cf. annexe A) du $\delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$:

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - 1000((1 + \delta^{34}\text{S}/1000)^{\lambda_{33-34}} - 1) \quad (\text{Eq.1})$$

avec $\lambda_{33-34} = 0.515$ empirique, mesuré par Hulston et Thode (1965) sur des échantillons météoritiques et terrestres (Farquhar et Wing, 2003). Les rayonnements UV ont provoqué la photodissociation de SO_2 et SO atmosphériques en sulfates et soufre natif à l'origine du S-MIF (Farquhar et al., 2001). Sa disparition dans les sulfures et sulfates sédimentaires témoigne de l'arrêt de la photodissociation de ces gaz atmosphériques. C'est l'absorption des UV par l'ozone qui a empêché cette réaction, attestant de l'existence d'une proportion relativement importante d'oxygène dans l'atmosphère. Avant 3.4 Ga, ces anomalies atteignent 12 ‰, ce qui correspond à une pression partielle en oxygène (P_{O_2}) inférieure à 10^{-5} PAL (Present Atmospheric Level) (Pavlov et Kasting, 2002). Après 2.45 Ga, le $\Delta^{33}\text{S}$ diminue jusqu'à des proportions bien inférieures à 2 ‰, ce qui équivaut à une pression partielle en oxygène inférieure à 10^{-2} PAL. Puis, à partir de 2 Ga, le S-MIF disparaît, ce qui annonce une pression partielle en oxygène supérieure à 10^{-2} PAL (Farquhar et Wing, 2003).

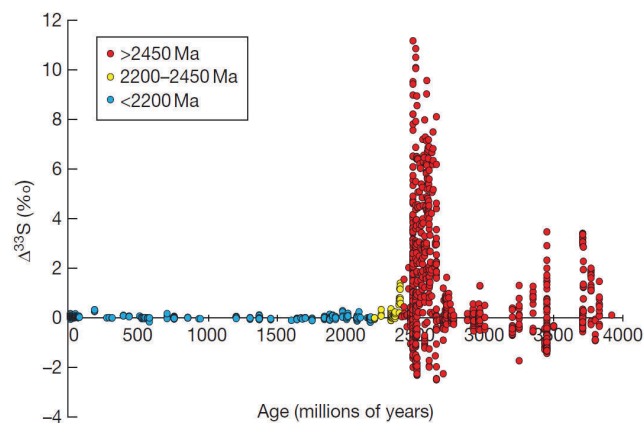


FIGURE 1.5 – Représentation du $\Delta^{33}\text{S}$ au cours du temps (figure de Lowenstein et al. (2014)).

La persistance d'uraninite détritique et l'existence des formations ferrifères litées, deux phénomènes apparemment impossibles dans les conditions oxydantes de l'atmosphère et de l'hydrosphère modernes, montrent aussi que l'oxygène était bien moins abondant dans

l'atmosphère archéenne (Grandstaff, 1980 ; Klein, 2005). Des changements de préservation dans l'enregistrement sédimentaire d'éléments sensibles à l'oxydation tel que le chrome et ses isotopes (Frei et al., 2009 ; Konhauser et al., 2011) ainsi que ceux du molybdène (Scott et al., 2008), sont cohérents avec les preuves apportées par les isotopes du soufre.

Il semble que cette oxygénation se soit étendue sur une période géologiquement brève. Bekker et al. (2004) ont repéré, dans le Transvaal, la présence du S-MIF vers 2.47 Ga et sa disparition autour de 2.32 Ga, offrant un intervalle de 150 Ma pour situer le GOE. D'autres indices de l'Huronian et du Transvaal affinent cet intervalle entre 2.46 et 2.31 Ga (Bleeker et al., 2013 ; Ketchum et al., 2013 ; Rasmussen et al., 2013). Luo et al. (2016) ont daté l'augmentation irréversible de l'oxygène à 2.33 Ga. Gumsley et al. (2017) ont précisé la temporalité du GOE : deux oscillations ont eu lieu à 2.43 et 2.37 Ga, avant l'arrivée plus définitive d'un dernier pulse vers 2.31 Ga. Une représentation plus générale de l'évolution de la pression partielle de l'oxygène atmosphérique est donnée figure 1.6, sur laquelle on note distinctement le GOE comme une évolution majeure de l'oxygène atmosphérique.

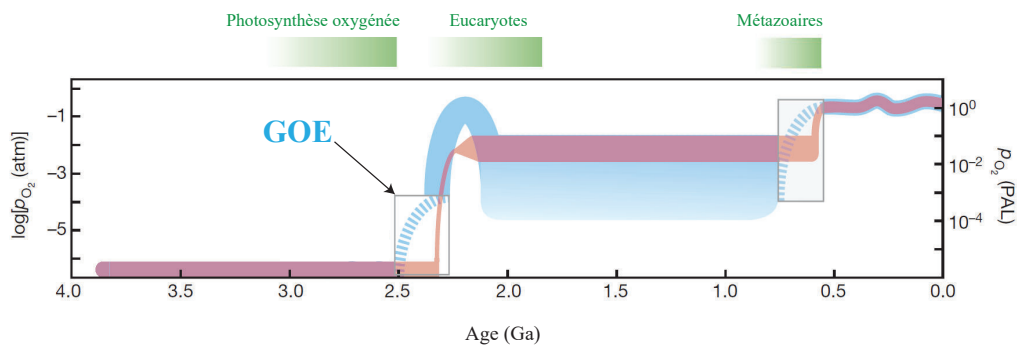


FIGURE 1.6 – Evolution de l'oxygène atmosphérique au cours du temps. La courbe rose montre le modèle classique à deux paliers d'oxygénation de l'atmosphère, alors que la courbe bleue représente un modèle émergent. Les zones vertes représentent les grandes étapes d'évolution de la vie au Précambrien (figure modifiée d'après Lyons et al. (2014)).

L'identification des causes de cet événement ne fait pas encore consensus, que ce soit l'hypothèse de l'augmentation des sources d'oxygène atmosphérique ou celle de la diminution de ses puits. On l'attribue parfois à une explosion du phytoplancton. Grâce à la datation du dernier ancêtre commun des eucaryotes vers 2.3 Ga (Hedges et al., 2004), Butterfield (2015) ont énoncé la problématique suivante : est-ce le GOE qui est la cause de la genèse des eucaryotes, où est-ce une conséquence de cette genèse via la photosynthèse oxygénée ? Par ailleurs, Rasmussen et al. (2008) ont trouvé des indices affirmant la présence de cyanobactéries photosynthétiques vers 2.7 Ga. Pourquoi ce délai de 0.5 Ga entre l'apparition de la photosynthèse et l'oxygénation de l'atmosphère ? Planavsky et al. (2014) ont répondu à cette question en argumentant que tout l'oxygène créé entre 2.7 et 2.3 Ga était directement utilisé pour oxyder des espèces réduites de l'océan, hypothèse appuyée par l'étude de Lalonde et Konhauser (2015).

Par ailleurs, il se peut que le GOE soit une conséquence du pic de croissance de la croûte continentale à 2.7 Ga (Gaillard et al., 2011 ; Lee et al., 2016). Flament et al. (2011) ont expliqué la divergence du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans le manteau et dans les carbonates marins comme étant le résultat d'un début d'érosion chimique, reflétant elle-même l'émergence permanente des continents. Cette hypothèse fournit un mécanisme acceptable pour le renouvellement des nutriments, et notamment du phosphate, nécessaire à la production biologique océanique à l'origine de l'oxygène atmosphérique (Campbell et Allen, 2008). Elle permet aussi d'expliquer les changements de composition isotopique en zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$) dans les BIF entre 2.6 et 2.1 Ga par le rôle des micro-organismes qui ont profité de l'émersion des continents pour les coloniser (Pons et al., 2013).

Kump et al. (2001), Holland (2009) et Gaillard et al. (2011) ont soutenu que l'apparition de l'oxygène atmosphérique, liée à cette émergence continentale, était la conséquence d'un changement de nature et d'état redox des émissions volcaniques. D'autres auteurs ont affirmé que la cause du GOE résidait dans l'émergence des continents en elle-même. Les changements de composition chimique de la croûte terrestre de mafique à felsique ont entraîné la diminution des réductants crustaux, ce qui a réduit les puits d'oxygène (Lee et al., 2016 ; Smit et Mezger, 2017). Husson et Peters (2017) ont estimé, quant à eux, que cette émergence continentale a favorisé l'accumulation et le stockage de sédiments et, par conséquent, celle du carbone organique, d'où une augmentation d'oxygène atmosphérique.

Cet évènement majeur a transformé la chimie des enveloppes fluides. Dans l'atmosphère, le méthane a diminué drastiquement et la couche d'ozone a commencé à se former (Catling, 2014). Dans l'océan, la surface est devenue oxydée, l'érosion continentale a apporté des nutriments, d'où une explosion de la productivité biologique. C'est la sortie définitive des continents des eaux qui a permis la naissance d'un monde moderne avec une chaîne trophique basée sur la photosynthèse oxygénée. Une question reste toutefois en suspens : **quelle était la composition de l'océan au Paléoprotérozoïque ?**

Les concentrations en fer, soufre et cuivre de l'eau de mer juste avant le GOE et l'émergence des continents (Flament et al., 2008 ; Pons et al., 2013) pourraient nous aider à enrichir nos connaissances en matière d'évolution de la vie. L'intérêt de connaître des paramètres des cycles biogéochimiques du fer, du soufre et du cuivre pré-GOE se fonde sur les deux raisons suivantes :

- En tant qu'éléments présentant de multiples états d'oxydation, on s'attend à des changements majeurs de leurs concentrations et compositions isotopiques dans l'océan entre les époques pré- et post-GOE. Le fer existe sous les états d'oxydation (-II) à (+VII), dont le (0), (+II) et (+III) sont les plus communs, appelés respectivement fer natif, ferreux et ferrique. La différence majoritaire entre les deux formes ioniques

prédominantes sont leur solubilité : Fe^{2+} est soluble alors que Fe^{3+} ne l'est pas. Le soufre présente cinq principaux états d'oxydation différents : sulfures (-II), soufre natif (0), thiosulfates (+II), sulfates (+IV) et persulfates (+VI). Au sein des cycles biogéochimiques du soufre, les sulfures (H_2S) et les sulfates (SO_4^{2-}) sont prédominants. Ces états sont solubles sous formes ioniques, mais peuvent précipiter en se complexant avec certains éléments. Le cuivre a plusieurs états d'oxydation de (0) à (+IV), dont le natif (0), le cuivreux (+I) et le cuivrique (+II) sont les plus communs.

- Ils ont tous trois des rôles indispensables en biologie. Le fer est un composant des protéines procaryotes et eucaryotes (Kleczkowski et Garncarz, 2012 ; Kaplan et Ward, 2014). On retrouve le cuivre principalement dans les protéines eucaryotes (Ochiai, 1983 ; Festa et Thiele, 2011), et le soufre est présent dans les acides aminés procaryotes et eucaryotes (Toohey, 1990).

Les flux et les compositions isotopiques des entrées et des sorties du cycle du soufre océanique actuel sont représentés sur la figure 1.7 (cf. annexe B sur les modèles de boîte). Le bilan net des entrées en termes de flux se résume aux rivières et aux poussières atmosphériques (Ono et al., 2003). Les sorties ne représentent que 70 % des entrées. Le sulfate s'accumule donc lentement dans l'océan actuel (Walker et Brimblecombe, 1985). Son temps de résidence de 15 Ma (Walker et Brimblecombe, 1985) est supérieur au temps de mélange de l'océan, ce qui le rend homogène à l'échelle de ce réservoir. La composition isotopique actuelle de l'eau de mer est donc estimée à $\delta^{33}\text{S}_{\text{océ}} \sim 21\text{‰}$ (Peterson et Fry, 1987 ; Thode, 1991).

Avant le GOE, l'érosion continentale était négligeable, ce qui réduisait significativement les apports en sulfates à l'eau de mer. L'océan étant ferrugineux, les sulfures hydrothermaux précipitaient directement sous forme de pyrite proche du point d'émission, ne rentrant pas dans le système océan. Seuls quelques échanges avec les espèces atmosphériques de soufre faisaient rentrer du soufre dans l'eau de mer. La précipitation de pyrite dans les sédiments, minime, constituait la sortie principale de soufre (Walker et Brimblecombe, 1985 ; Ono et al., 2003). La composition isotopique océanique archéenne devait être moins riche en soufre lourd, avec un $\delta^{33}\text{S}_{\text{océ}} \sim 0\text{‰}$ (Thode et Goodwin, 1983 ; Walker et Brimblecombe, 1985). Habicht et al. (2002) ont énoncé que la concentration en sulfates à l'Archéen était inférieure à 0.2 mmol/L, alors que De Ronde et al. (1997) l'ont estimé à 2 mmol/L à 3.4 Ga. La valeur de 0.08 mmol/L et le temps de résidence de 200 000 ans, suggérés par Jamieson et al. (2012) pour le Néoarchéen, indiqueraient que le réajustement du soufre suite aux événements perturbateurs (activité volcanique, orogénèse, oxygénation de l'atmosphère) devait se faire bien plus rapidement avant le GOE qu'aujourd'hui.

Les flux et les compositions isotopiques des sources et des sorties du cycle du fer océanique actuel sont représentés sur la figure 1.8. A son entrée dans l'océan oxique actuel, le Fe^{2+} réagit directement pour former du Fe^{3+} , insoluble, d'où le faible temps de résidence

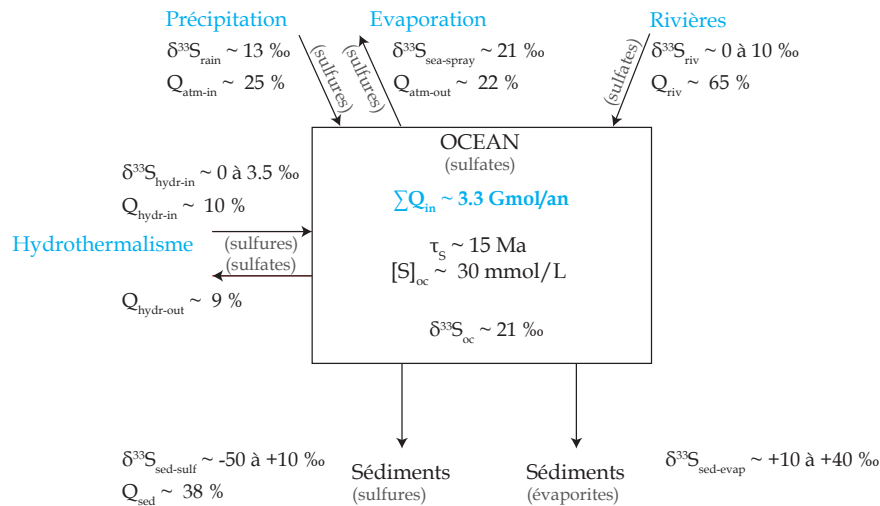


FIGURE 1.7 – Modèle de boîte simplifié actuel pour le cycle océanique du soufre. Sources d’après Ivanov (1981), German et Von Damm (2003) et Fike et al. (2015) et sorties d’après Kellogg et al. (1972), Walker et Brimblecombe (1985), Thode (1991) et German et Von Damm (2003). Données de flux de Ivanov (1981), Walker et Brimblecombe (1985), Ono et al. (2003) et Canfield et Farquhar (2009), temps de résidence de Walker et Brimblecombe (1985), concentrations dans l’océan de Walker et Brimblecombe (1985) et Canfield et Farquhar (2009) et compositions isotopiques de Peterson et Fry (1987), Thode (1991) et Paytan et al. (1998).

estimé entre 2 et 600 ans (Johnson et al., 1997 ; De Baar et De Jong, 2001 ; Moore et al., 2004 ; Tagliabue et al., 2016). Ce temps étant inférieur au temps de mélange de l’océan, le $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{océ}}$ n’est donc pas homogène. L’oxydation du fer II en fer III crée un fractionnement isotopique $\delta^{56}\text{Fe}$ de +2.9 ‰. La précipitation du Fe^{2+} en oxyhydroxyde induit un fractionnement de -1.4 ‰ (Johnson et al., 2008). Par ailleurs, des estimations de concentration en fer ont donné des valeurs faibles entre 0.35 et 0.81 nmol/L, cohérentes avec un temps de résidence court.

Avant le GOE, l’océan était anoxique et ferrugineux, et le fer, alors sous forme ferreuse, était soluble et abondant. L’océan, avant 2.3 Ga, était affecté par le dépôt d’oxydes de fer, alors qu’entre 2.3 et 1.8 Ga, il s’agissait plutôt de précipitations de sulfures de fer (Rouxel et al., 2005). La formation de ces sulfures, dans un océan profond réduit, a fait suite à l’arrivée de sulfates issus de l’érosion continentale (Canfield, 1998 ; Habicht et al., 2002). Pré-GOE, l’érosion continentale étant négligeable pré-GOE, l’hydrothermalisme était la source principale de fer, les sorties étant essentiellement les sédiments, comme les BIF, ou la ré-injection dans les rides. Peu d’estimations précises de concentration de fer archéen ont été réalisées, bien qu’il soit admis que cette dernière soit bien plus élevée qu’à l’actuel. Le contenu en fer a été évalué à 50 $\mu\text{mol/L}$ au Protérozoïque inférieur (Holland, 1984) et à des valeurs supérieures à 100 $\mu\text{mol/L}$ à l’Archéen (Sumner, 1997). Quant aux temps de résidence pré-GOE, il existe peu d’appréciations.

Les divers flux et compositions isotopiques des sources et sorties du cycle du cuivre océanique actuel sont représentés sur la figure 1.9. Tout comme le fer, le cuivre dissous

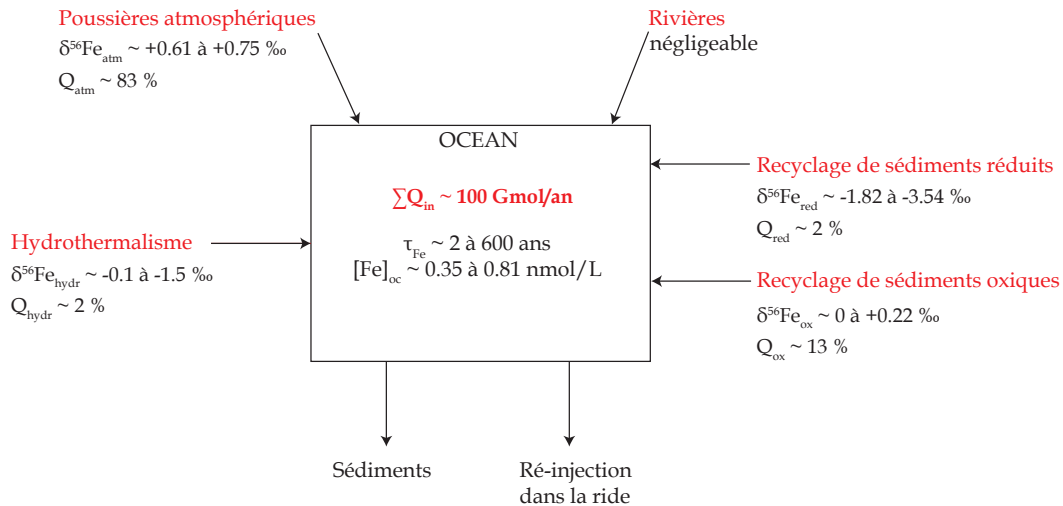


FIGURE 1.8 – Modèle de boîte simplifié actuel pour le cycle océanique du fer. Sources et sorties d’après Boyle et al. (1977a), Raiswell (2006) et Conway et John (2014) et flux d’après Conway et John (2014). Temps de résidence et concentrations d’après De Baar et De Jong (2001), Moore et al. (2004) et Tagliabue et al. (2016). Compositions isotopiques d’après Raiswell et Canfield (2012). Review d’après Dauphas et al. (2017).

dans l’océan présente des concentrations assez faibles, de l’ordre de 0.5 à 1.8 nmol/L. Il est principalement oxydé, sous forme de complexe soluble CuCl^+ , d’où la concentration d’autant plus négligeable en Cu^{2+} libre de 10^{-11} à 10^{-14} mol/L (Coale et Bruland, 1988). Le cuivre des hydroxydes est isotopiquement plus léger de 0.3 à 0.5 ‰ que celui de l’eau de mer (Little et al., 2014 ; Takano et al., 2014). Le temps de résidence est estimé entre 5400 ans au plus long (Boyle et al., 1977b ; Tribovillard et al., 2006 ; Little et al., 2014) et 2000 ans au plus court (Takano et al., 2014). Il est légèrement supérieur au temps de mélange de l’océan, d’où une homogénéisation du cuivre à l’échelle du réservoir, dont la composition isotopique est évaluée entre 0.6 et 0.8 ‰ (Takano et al., 2014)

Le cycle du cuivre pré-GOE est très peu connu. Tout comme le soufre, sa concentration devait être faible car ses sources étaient limitées par l’absence d’érosion continentale. Saito et al. (2003) ont estimé sa concentration à l’Archéen vers 10^{-22} mol/L pour le Cu(II) et 10^{-12} mol/L pour le Cu(I). Très peu de recherches ont porté sur la quantification des paramètres du cycle biogéochimique du cuivre archéen (Chi Fru et al., 2016).

Mais comment obtenir les concentrations pré-GOE océaniques de ces éléments ?

On ne peut pas utiliser l’étude des sédiments détritiques, dont la composition n’est pas un proxy de celle de l’eau de mer. L’étude de sédiments chimiques, dont les éléments ont précipité directement depuis l’eau de mer comme les BIF, est plus adaptée. L’hypothèse principale de l’origine de ces sédiments est qu’ils précipitent à partir d’oxyhydroxydes de fer, dont la formation est provoquée par une oxydation locale du Fe^{2+} océanique (cf. section 2.2). Ces roches sont donc un excellent proxy de la composition de l’eau de mer

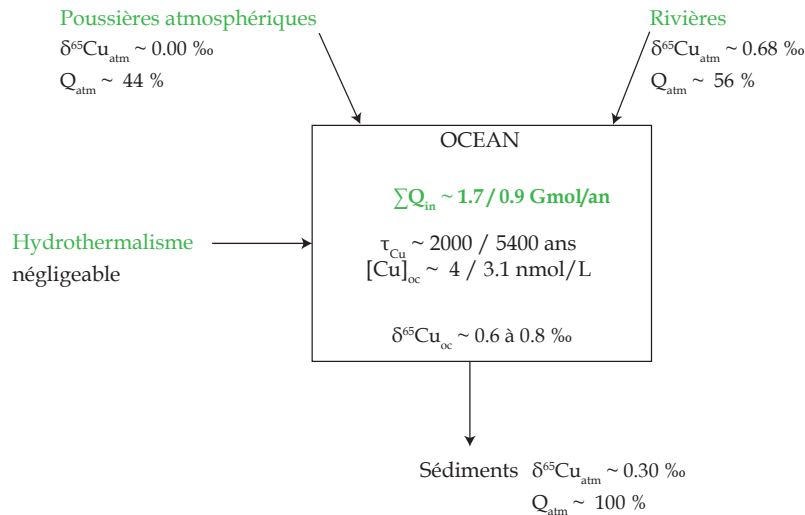


FIGURE 1.9 – Modèle de boîte simplifié actuel pour le cycle océanique du cuivre. Sources et sorties d'après Boyle et al. (1977b), Little et al. (2014) et Takano et al. (2014). Données d'après Little et al. (2014) et Takano et al. (2014).

et se révèlent très utiles pour évaluer la composition chimique de l'océan pré-GOE. La concentration d'un élément dans l'eau de mer est cependant très difficile à déduire de sa concentration dans les sédiments qui en dérivent. La hauteur de la colonne d'eau, la position du minimum d'oxygène, et la dilution par les éléments détritiques sont mal contraintes. La diagenèse et le métamorphisme ont affecté la géochimie des dépôts sédimentaires avec une intensité mal connue. Les différences observées dans les teneurs en Ni (Konhauser et al., 2009), Cr (Frei et al., 2009) et P (Planavsky et al., 2010a) avant et après le GOE (Fig. 1.3 A) suffisent pour établir l'existence de cet évènement, mais ne peuvent pas être utilisées pour valider une valeur de concentration pour l'océan contemporain. Pour obtenir les concentrations pré-GOE, on utilise plutôt les compositions isotopiques, et ici plus spécifiquement celles du Fe, Cu et S des sédiments ferrifères. Des précisions sur les isotopes de ces éléments ainsi que sur les fractionnements isotopiques sont données en annexe A. En effet, les variations isotopiques sont une bonne alternative. L'exemple du soufre est emblématique. Le $\delta^{34}\text{S}$ des sédiments oxydés est un témoin remarquable du $\delta^{34}\text{S}$ océanique. Le $\delta^{34}\text{S}$ des barytes contenues dans les argiles des grands fonds océaniques présente un exemple d'enregistrement temporel très stable, très régulier et de haute résolution. Plusieurs décalages de plus de 4 ‰ en moins de trois millions d'années sont visibles entre des paliers très stables sur une durée de plus de 100 millions d'années (Paytan et al., 2004) (Fig. 1.10), attestant d'un temps de résidence d'environ 2-3 Ma. Beaucoup d'études ont été menées sur l'évolution du $\delta^{56}\text{Fe}$ des pyrites et des black shales (Rouxel et al., 2005 ; Kurzweil et al., 2015 ; Chi Fru et al., 2016), et également sur des BIF (Rouxel et al., 2005 ; Johnson et al., 2008 ; Bekker et al., 2010 ; Planavsky et al., 2012), mais aucune n'a étudié la période des variations des fractionnements isotopiques dans le but d'obtenir le temps de résidence du fer dans l'océan à l'Archéen.

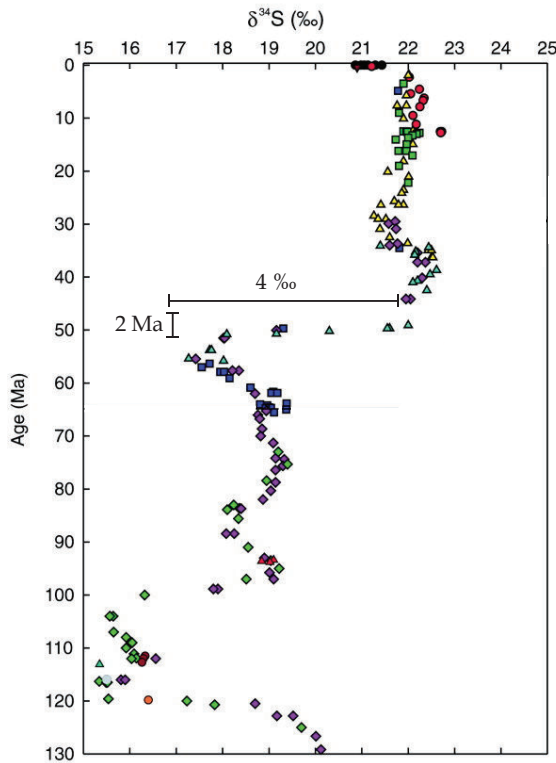


FIGURE 1.10 – Reconstruction des variations isotopiques du soufre des sulfates de l'eau de mer pendant les derniers 30 Ma par des mesures sur des barytes (figure modifiée d'après Paytan et al. (2004)).

Les fluctuations isotopiques des éléments dans l'eau de mer pourraient se décomposer en une somme de signaux périodiques à la manière des séries de Fourier. Selon le temps de résidence de l'élément dans l'océan, seules les fluctuations d'une durée supérieure à ce dernier seront enregistrées dans les sédiments. Le temps de résidence joue un effet de filtre passe-bas : les fluctuations des apports n'apparaîtront pas dans le sédiment si leur échelle de temps est plus courte que le temps de résidence, alors que les fluctuations longues apparaîtront (cf. annexe B). **La plus petite période de variation isotopique retrouvée dans le registre des sédiments chimiques correspond au temps de résidence de l'océan.** Obtenir ce temps τ_i de l'élément i dans l'océan offrirait une approximation de la concentration en i dans l'eau de mer. En supposant que l'on peut donner une estimation des flux élémentaires sortants connaissant la vitesse de sédimentation, la valeur $\tau_i = Q_i / (dQ_i/dt)$ (avec Q_i le nombre total d'atomes de i dans l'océan et dQ_i/dt , le flux de cet élément à l'océan) permettrait de déduire une valeur approximative de la concentration de i dans l'eau de mer.

Ces travaux de thèse proposent donc d'établir des séries temporelles de compositions isotopiques de S, Fe et Cu sur des carottes de formations ferrifères d'Afrique du Sud (2.4 Ga) et d'Australie (2.5 Ga) afin de déterminer le spectre de longueurs d'onde des variations isotopiques. Dans le but d'obtenir ces informations, la question de l'échelle spatiale de l'échantillonnage est primordiale. Trois échelles ont été considérées : une centimétrique, une métrique et une de l'ordre de la centaine de mètres (cf. section 3.1). Utiliser des isotopes plutôt que des concentrations élémentaires est nécessaire pour minimiser les effets des variations des compositions minéralogiques. Nous utiliserons les informations

sur les temps de résidence déduites des spectres de ces séries pour en déduire le niveau de concentration dans l'océan avant le GOE. Le fer dans un océan réducteur, riche en Fe(II) soluble, devrait avoir un long temps de résidence. Le soufre dans un océan anoxique non sulfidique pré-GOE, devrait montrer, quant à lui, un court temps de résidence. Par effet de masse, le Cu devrait approximativement évoluer avec l'espèce dissoute dominante, soit Fe(II) avant le GOE, S(II) au Protérozoïque, ou le sulfate au Phanérozoïque.

L'objectif de cette thèse est de préciser la composition chimique de l'océan avant le GOE. L'obtention des périodes de variations isotopiques du Fe, Cu et S est nécessaire pour encadrer les concentrations en fer, cuivre et soufre dans l'océan pré-GOE. Si ces valeurs sont suffisamment robustes, elles devraient offrir des éléments nouveaux à la compréhension du métabolisme des espèces vivantes dans les océans anciens. Par ailleurs, elles devraient aussi apporter des réponses en matière d'évolution de la vie suite aux changements atmosphériques et océaniques.

Structure du manuscrit de thèse

Suite à cette première partie introductive, la seconde partie de ce manuscrit se focalise sur l'**environnement géologique** des roches étudiées. Le contexte géologique général du Précambrien est décrit, ainsi que les caractéristiques et connaissances générales des formations ferrifères précambriennes. Ensuite, le cadre géologique local des échantillons de cette étude est détaillé. La troisième partie de ce manuscrit contient les **méthodes expérimentales et analytiques** employées pour l'obtention des données élémentaires et isotopiques souhaitées. Dans un premier temps, les méthodes de préparation des échantillons, en vue des manipulations chimiques, sont décrites. Ensuite, les méthodes analytiques de préparations chimiques et d'analyses spectroscopiques sont détaillées. Les problèmes analytiques rencontrés quant aux mesures isotopiques du soufre sont aussi exposés. Par conséquent, une importante partie de ces travaux de thèse, détaillée en annexe, a eu pour but de **développer une méthode** de mesure isotopique du soufre d'échantillons pauvres en soufre par spectrométrie de masse à multicollecion de source à plasma, qui n'a pas abouti. Dans une quatrième partie, l'évaluation des **conditions redox de l'océan pré-GOE** est discutée. Nous verrons comment les analyses élémentaires des éléments majeurs, traces et des terres rares peuvent nous apporter des informations quant aux conditions environnementales contemporaines à la formation des roches étudiées. La cinquième partie cible la dynamique du fer avant le Grand Évènement Oxydant. Les compositions isotopiques du fer et l'analyse de leurs variations temporelles apportent des **informations quantitatives nouvelles sur les paramètres du cycle biogéochimique du fer** avant le GOE. En outre, cette étude propose une hypothèse alternative à certains postulats sur le dépôt des formations ferrifères litées. Quant à la sixième partie, elle concerne la **dynamique du cuivre pré-GOE**. Malgré un faible rapport signal sur bruit, et de fait, le peu de variabilité des données isotopiques de cuivre de nos échantillons, on s'applique à rechercher des informations sur les caractéristiques chimiques océaniques de cet élément avant le GOE. Ce manuscrit s'achève par une discussion générale suivie des perspectives associées à ces travaux de thèse.

CHAPITRE 2

Contexte géologique

Résumé du chapitre : *Ce chapitre décrit les caractéristiques du cadre géologique précambrien de cette étude. La nature des terrains précambriens ainsi que leur dynamique de mise en place sont évoquées. Une attention particulière est portée sur les spécificités des roches précambriennes étudiées, les formations ferrifères litées (BIF pour "Banded Iron Formations"), et leurs modèles de formation. La localisation et les caractéristiques des provinces du Transvaal, d'Hamersley et du Supérieure, d'où proviennent les échantillons de cette thèse, sont détaillées.*

2.1 Géologie du Précambrien

Les cratons, ou boucliers, désignent les régions de croûte continentale précambrienne (Fig. 2.1). Les plus vieux connus sont Isua au Groënland, formé à partir de 3.8 Ga (Rosing et al., 1996), Pilbara en Australie et Kaapvaal en Afrique du Sud, formés à partir de 3.5 Ga (Buick et al., 1995 ; Poujol et al., 2003). La Province du Supérieure et le Bouclier scandinave et d'autres cratons, se sont, quant à eux, formés plus tardivement à l'Archéen.

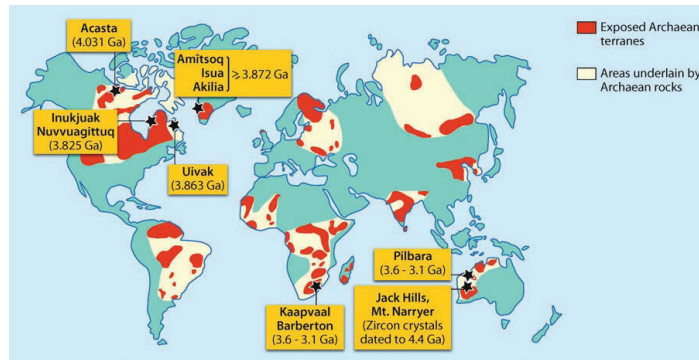


Figure 2.1 – Principaux affleurements de croûte continentale archéenne (figure de Gargaud et al. (2013)).

2.1.1 Nature des terrains précambriens

Les terrains archéens sont composés de trois sous-ensembles : le socle granito-gneissique, les ceintures de roches vertes et les granites tardifs (Hanson, 1981).

La croûte continentale archéenne réside dans le socle granito-gneissique ou TTG (Tonalite-Trondhjemite-Granodiorite) qui regroupe des roches plutoniques métamorphiques de composition tonalitique à granitique, riches en feldspaths sodiques et calciques (Martin et al., 1983). Les TTG diffèrent de la croûte continentale actuelle par leur richesse en sodium. Elles sont presque toutes archéennes, d'un âge supérieur à 2.7 Ga, les plus âgées étant les gneiss d'Acasta, datant de 4.031 Ga (Bowring et al., 1989 ; Bowring et Williams, 1999 ; O'Neil et al., 2008). Les traces de croûte continentale les plus anciennes de 4.4 Ga proviennent de datations Pb-Pb par microsonde électronique sur des zircons de la province de Jack Hills en Australie (Wilde et al., 2001 ; Harrison et al., 2008).

Les ceintures de roches vertes apparaissent sous forme d'affleurements allongés, enveloppant des dômes de socle archéen (Fig. 2.2). Elles sont constituées par des terrains volcaniques et sédimentaires métamorphisés, à savoir :

- des roches basiques à ultrabasiques, dont des basaltes, gabbros, serpentinites constituant la croûte océanique précambrienne, et des komatiites (roches volcaniques ultrabasiques associant des cristaux d'olivines et de pyroxènes en texture spinifex) (Villaume et Rose, 1977 ; Hanson, 1981 ; Nisbet et Arndt, 1982) ;

- des BIF ("banded iron formations", roches sédimentaires alternant des couches riches en oxydes de fer et des couches riches en silicates-carbonates de fer, cf. section 2.2) (James, 1954 ; Mel'nik, 1982) ;
- d'autres roches sédimentaires comme des cherts, des carbonates, des "black shales", des conglomérats, des sédiments gréseux... (Anhaeusser, 2014).

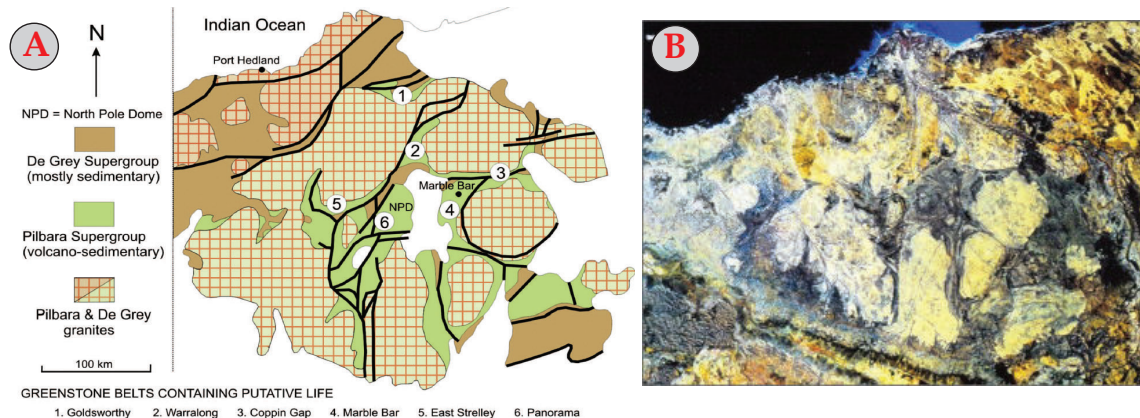


Figure 2.2 – Ceinture supracrustale de Pilbara, nord-ouest de l'Australie. Les échelles sont les mêmes pour A et B. A : schéma structural de Wacey (2012). B : image satellite de Anhaeusser (2014). Les ceintures de roches vertes entourant les dômes de TTG sont nettement visibles.

Les différences chimiques et structurales entre les croûtes archéennes et actuelles indiquent que les mécanismes de mise en place étaient différents de ceux qui sont à l'œuvre de nos jours.

Les terrains protérozoïques présentent une transition entre les roches archéennes et actuelles. Les TTG ont laissé place aux granites calco-alcalins, les komatiites se sont raréfiées et les proportions de basaltes ont augmenté. En ce qui concerne les sédiments, le Protérozoïque a enregistré une diminution des dépôts de formations ferrifères litées et d'uraninite, laissant place à des paléosols oxydés.

2.1.2 La dynamique des enveloppes solides précambriennes

Mise en place de la croûte océanique archéenne

Les premières étapes de formation de la Terre, accréation et différenciation, ont permis de mettre en place la croûte océanique archéenne. La différenciation noyau-manteau a été datée par le système hafnium-tungstène (^{182}Hf - ^{182}W) à 60 Ma après le début de l'accréation par Lee et Halliday (1995) et Lee et Halliday (1996). Plus récemment, Yin et al. (2002) et Kleine et al. (2002) ont daté cette différenciation dans les premiers 30 millions d'années de l'histoire de la Terre, grâce à des estimations plus précises des paramètres de calcul. La différenciation a contribué à la production de chaleur interne, tout comme l'énergie libérée par accréation (Birch, 1952 ; Kaula, 1979) et l'énergie radioactive (Urey, 1951 ; Wasserburg et al., 1964). La contribution thermique des éléments radioactifs a été principalement

basée sur des désintégrations de courte période, comme $^{26}\text{Al} \rightarrow ^{26}\text{Mg}$ (demi-vie 0.75 Ma) et $^{60}\text{Fe} \rightarrow ^{60}\text{Ni}$ (demi-vie 1.5 Ma).

Cette chaleur interne a permis le maintien d'un océan magmatique (Hofmeister, 1983). Alors qu'il se refroidissait, sa cristallisation a engendré des minéraux de densité supérieure à celle du liquide résiduel, créant des cumulus en base de ce dernier. Quant à sa surface, son refroidissement a été plus rapide du fait de son contact avec l'hydrosphère : des minéraux anhydres (pyroxène et olivine) se sont altérés en minéraux hydratés (talc et serpentine), formant une lithosphère océanique superficielle stable (Miller et al., 1991 ; Boyet et al., 2003) (Fig. 2.3). La croûte océanique archéenne s'est formée dans les 100 premiers millions d'années après l'accrétion.

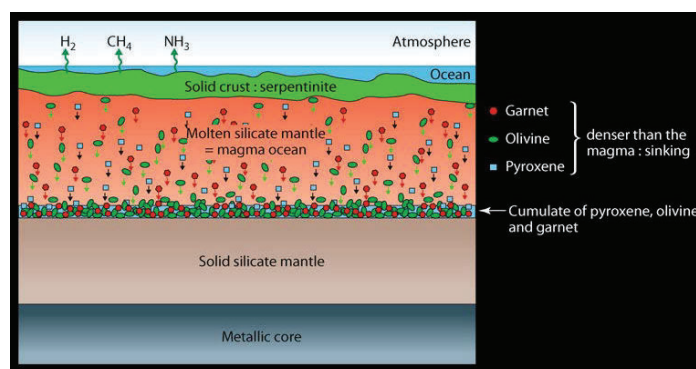


Figure 2.3 – Coupe schématique de l'océan magmatique hadéen et formation de la croûte océanique (figure de Gargaud et al. (2013)).

Mise en place de la croûte continentale archéenne

L'analogie entre les compositions chimiques des TTG et des adakites actuelles a fourni des informations complémentaires pour comprendre la formation de la croûte continentale précambrienne. Les premières études ont porté sur des adakites sud-chiliennes (Fig. 2.4 A), roches volcaniques felsiques, de composition andésitique à rhyolitique, riches en Na₂O avec un rapport K₂O/Na₂O ~ 0.5 les rapprochant des trondhjemites de rapport inférieur à 0.5 (Barker et Millard, 1979) (Fig. 2.4 D1 et D2).

Ces roches se sont formées à l'aplomb de zone de subduction de croûte océanique d'âge inférieur à 20 Ma où des fragments de dorsales s'enfonçaient dans le manteau (Fig. 2.4 A et B). D'après Martin (1999), seule la fusion partielle dont le résidu était une amphibolite à grenat, a permis d'obtenir un liquide adakitique. Le champ de stabilité de cette fusion partielle s'est donc limité à un domaine pression-température restreint (zone grisée Fig. 2.5). La subduction d'une croûte océanique jeune (de 5 à 20 Ma) et chaude, a engendré un géotherme traversant cette zone grisée et a permis la formation de laves adakitiques à partir de la fusion partielle de croûte océanique et de manteau péridotitique (Fig. 2.5, coupe 2). Martin (1999) en a déduit un modèle de formation des TTG (Fig. 2.5, coupe 1) : à

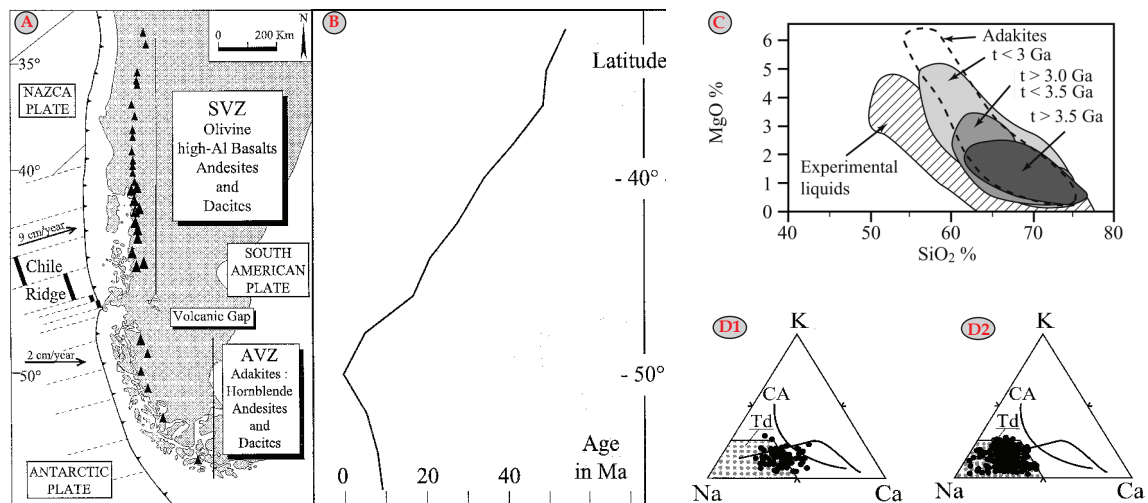


Figure 2.4 – A : carte schématique du sud du Chili soulignant la jonction triple entre les plaques Nasca - Antartique et Sud-Américaine et la distribution du volcanisme actif (SVZ pour Zone Volcanique du Sud et AVZ pour Zone Volcanique Australe). B : âge de la lithosphère océanique sous l'arc volcanique en fonction de la latitude. C : diagramme MgO vs. SiO₂ avec la répartition des adakites en pointillé et des TTG en différentes teintes grisées. D : adakites (D1) et TTG (D2) réparties dans le triangle de K-Na-Ca. Td pour "trondhjemitic differentiation trend", Ca pour "calc-alkaline trend" (figures modifiées d'après Martin (1999) et Martin et Moyen (2002)).

l'Archéen, une subduction jeune avec fusion partielle de la croûte subduite a engendré des TTG (géotherme 1, fusion superficielle de croûte océanique sans manteau péridotitique, plagioclase stable). Avec le temps, le géotherme s'est refroidi, la croûte océanique ne fondait plus et c'est le coin de manteau péridotitique qui est entré en fusion partielle créant des laves basaltiques (géotherme 3, fusion profonde de péridotites, plagioclase instable).

Mise en place des ceintures de roches vertes et tectonique archéenne

La tectonique archéenne est encore un sujet très débattu. Bien que la croûte océanique archéenne, plus épaisse que l'actuelle, aurait eu tendance à ne pas rentrer en subduction, Sleep et Windley (1982) ont spécifié que ce n'est pas pour autant que cette dernière était bloquée. En effet, il existe des marqueurs de tectonique horizontale à l'Archéen, notamment des chevauchements majeurs mis en évidence par sismique réflexion (Ludden et al., 1993). L'hypothèse que les TTG se soient formées par fusion partielle du slab subducté est en accord avec cette dynamique.

Cependant, les cratons portent la marque d'un second style de tectonique, verticale, plus spécifique : la sagduction (Sleep et Windley, 1982 ; Barbey et Martin, 1987). Les ceintures de roches vertes (Fig. 2.2), d'étroites bandes volcano-sédimentaires entourant les dômes de TTG, se seraient mises en place par sagduction, phénomène contrôlé par des forces de gravité. Les roches volcaniques archéennes (komatiites), plus denses, se sont mises en place sur le socle granito-gneissique (TTG). La flexure des TTG par ces komatiites

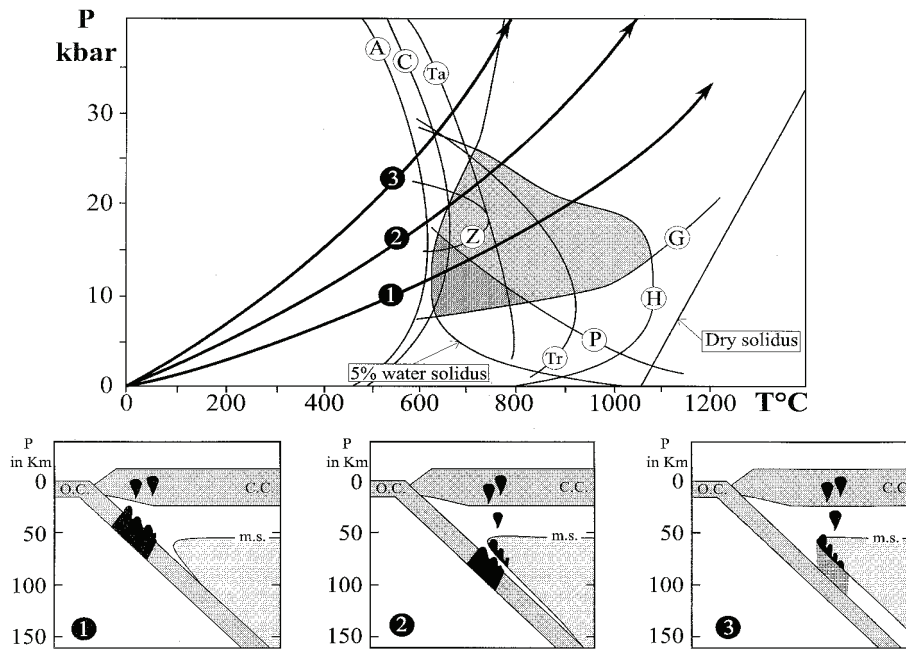


Figure 2.5 – Diagramme pression-température et coupes synthétiques de zones de subduction résumant les conditions de genèse des magmas basaltiques actuels (3), adakitiques actuels (2) et des TTG (1). Les champs de stabilité du grenat et du plagioclase sont marqués par les lignes G et P. H = hornblende-out ; A = anthophyllite-out ; C = chlorite-out ; Ta = talc-out ; Tr = tremolite-out ; Z = zoésite-out (figure de Martin (1999)).

a formé des bassins dans lesquels les sédiments archéens ont pu se déposer (Gorman et al., 1978 ; Barbey et Martin, 1987) (Fig. 2.6 A). C'est un phénomène créant deux sortes de diapirs : les descendants de roches denses (komatiites), et les ascendants de roches de faible densité (TTG), qui ont formé ces dômes gneissiques observés en surface (Fig. 2.2).

La production de chaleur à l'Archéen était plus de deux fois supérieure à la production de chaleur actuelle (Brown, 1985 ; Van Schmus, 1995). Afin d'évacuer cette chaleur, la longueur totale des rides médio-océaniques devait être plus importante que celle des rides actuelles. Cela implique que les plaques, délimitées par ces rides, étaient plus nombreuses et plus petites qu'aujourd'hui (De Wit et Hart, 1993) (Fig. 2.6 B).

Évolution des croûtes archéennes et mise en place des terrains protérozoïques

L'évolution entre les terrains archéens et protérozoïques s'est opérée de manière graduelle au début du Protérozoïque. Le refroidissement de la Terre a provoqué des changements tectoniques majeurs. Le premier a résidé dans la transition vers des subductions froides, provoquant la disparition des magmas à l'origine des TTG, remplacés par des magmas calco-alcalins. Le second a consisté en la disparition graduelle des komatiites issues de la fusion du manteau à fort taux, laissant place à des magmas basaltiques plus classiques dont le taux de fusion est plus faible. La disparition de ces roches très denses a provoqué la perte du moteur de la tectonique verticale de sagduction, phénomène de moins de moins répandu au Protérozoïque. L'apparition des conditions oxydantes au début du

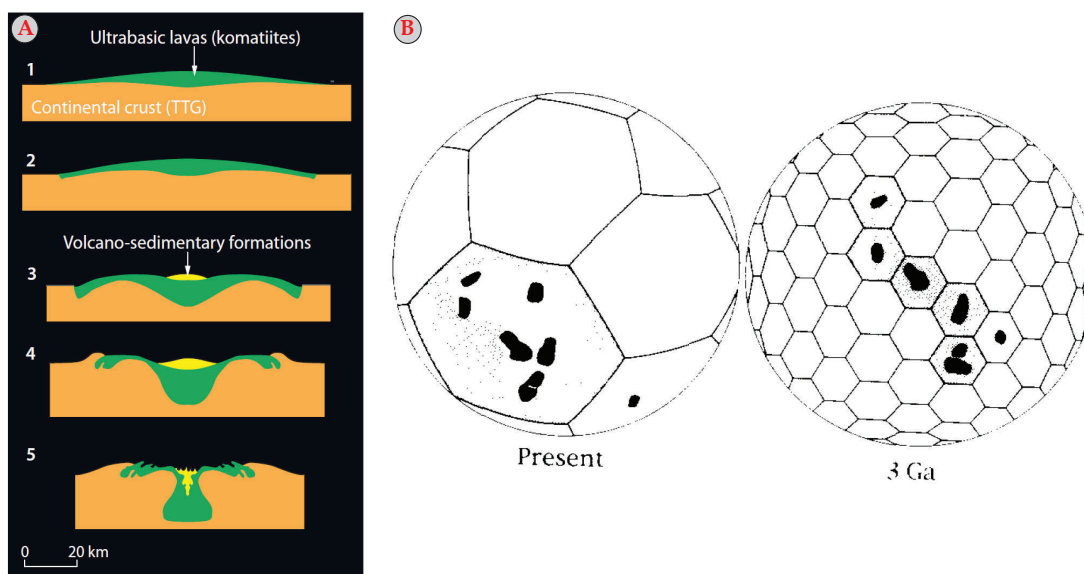


Figure 2.6 – A : coupes schématiques représentant la tectonique verticale de sagduction pendant laquelle se mettent en place les ceintures de roches vertes et les dômes de TTG (figure de Gargaud et al. (2013) d’après Gorman et al. (1978)). B : comparaison de la taille des plaques lithosphériques actuelles et archéennes. La forme hexagonale actuelle correspond à la taille de la plaque africaine. En noir sont représentées les aires minimales de roches archéennes africaines (figure de De Wit et Hart (1993)).

Protérozoïque et donc de l’érosion continentale, a joué un rôle majeur sur le changement de régime sédimentaire, provoquant la disparition graduelle des BIF, des uraninites, l’apparition de paléosols oxydés...

Modèles de croissance de croûte continentale au précambrien

La croissance de la croûte continentale est difficile à estimer, d’où l’existence de plusieurs modèles d’accroissement (Fig. 2.7). Tous soutiennent une augmentation de volume et de surface de la croûte continentale au cours du temps. Hurley et Rand (1969), Allègre et Rousseau (1984) et Condie et Aster (2010) ont proposé une augmentation du taux de croissance assez graduelle seulement à partir de la fin de l’Archéen, alors que Armstrong (1981), Taylor et McLennan (1985), Belousova et al. (2010) et Dhuime et al. (2012) ont considéré une croissance crustale plus ancienne, rapide à l’Archéen et plus lente au Protérozoïque. Pour tous les modèles, à la fin du Précambrien, plus de 90 % de la croûte continentale est formée.

Quel que soit le modèle, la croûte continentale formée était majoritairement immergée sous l’océan jusqu’à l’Archéen tardif (Flament et al., 2008 ; Pons et al., 2013), malgré quelques exceptions comme les roches du sub-Warrawoona, le plus ancien bloc émergé connu (Buick et al., 1995).

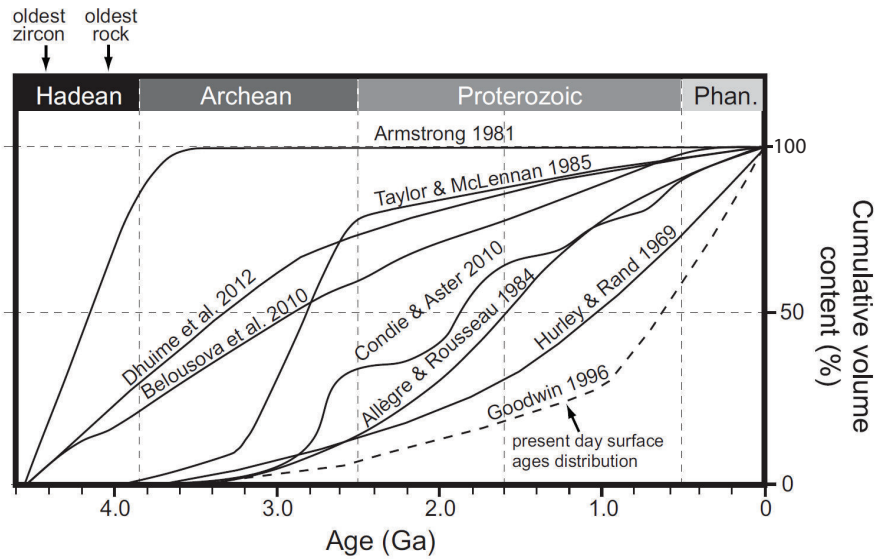


Figure 2.7 – Modèles de croissance crustale de Hurley et Rand (1969), Armstrong (1981), Allègre et Rousseau (1984), Taylor et McLennan (1985), Belousova et al. (2010), Condie et Aster (2010) et Dhuime et al. (2012), comparés à la distribution des âges des surfaces actuelles de Goodwin (1996) (figure de Cawood et al. (2013)).

2.2 Spécificités des roches étudiées : les BIF

Les recherches de cette thèse se concentrent sur l'analyse de formations ferrifères litées, nommées BIF pour Banded Iron Formation. La majorité de ces roches date de 3.5 à 1.8 Ga, avec deux épisodes isolés à 3.8 et 0.6 Ga. Ces dépôts sont donc spécifiques des périodes archéenne et paléoprotérozoïque, bien qu'un des épisodes sporadiques ait été recensé à la frontière avec le Phanérozoïque (Fig. 2.8).

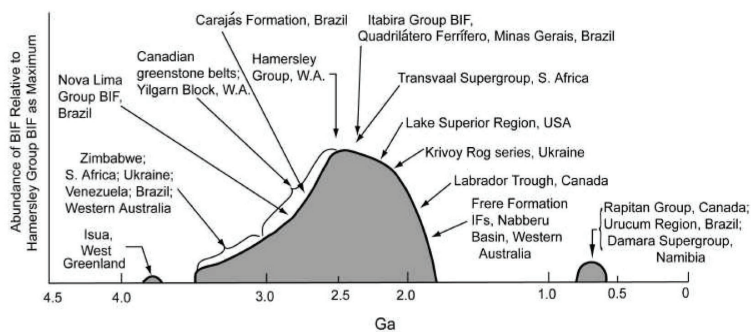


Figure 2.8 – Diagramme figurant l'abondance des BIF précambriens en fonction du temps. Les abondances sont estimées relativement aux BIF d'Hamerlsey (figure de Klein (2005)).

Les BIF sont des sédiments océaniques laminés dans lesquels se succèdent des couches riches en fer et riches en silice (Fig. 2.9a). La minéralogie des BIF se décompose en quatre faciès (James, 1954 ; Beukes, 1973 ; Mel'nik, 1982 ; Bekker et al., 2014) : les oxydes (magnétite et hématite), les silicates (greenalite, stilpnomelane, riebeckite, mineostite...), les

carbonates (sidérite et ankérite) et les sulfures, très peu abondants (pyrite). Cette complexité a contraint Beukes (1973) à créer une classification des BIF et des roches associées en fonction de leurs abondances minéralogiques. Avec plus de 75 % de silicates, ce sont des cherts, et si l'abondance en minéraux argileux ou carbonates dépasse 20 %, on parle de shales ou carbonates (Fig. 2.9b).

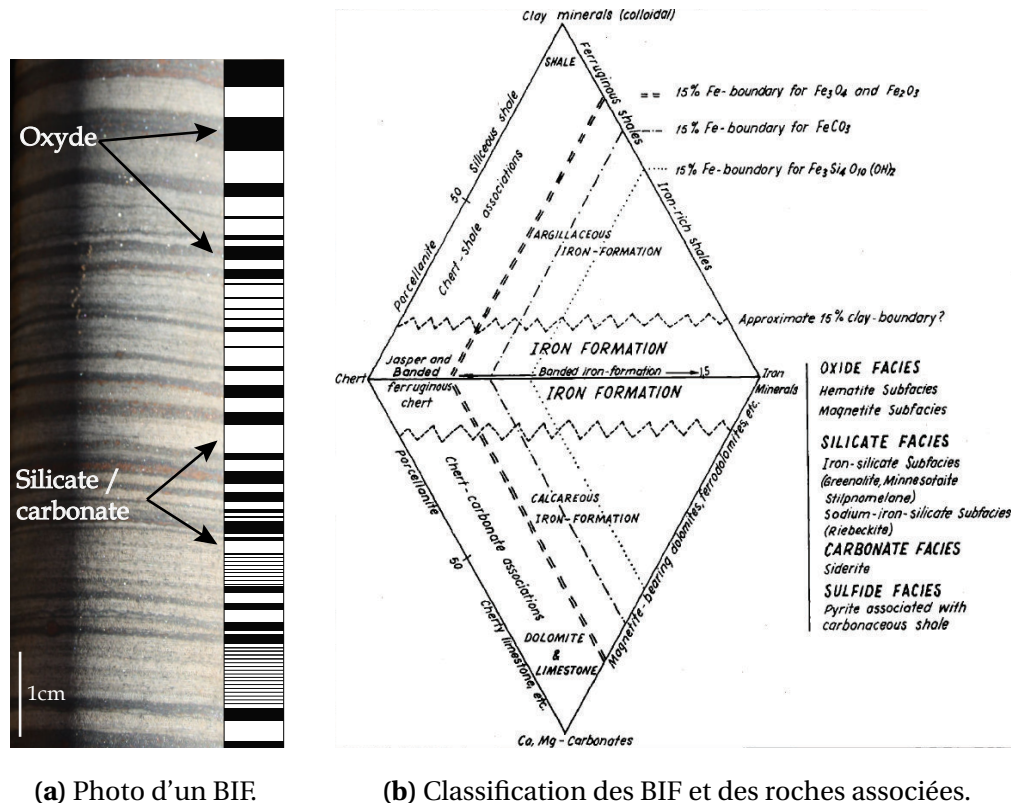


Figure 2.9 – Structure et nomenclature des BIF. a : litage schématisé par des bandes noires et blanches représentant respectivement les lits d'oxydes et les lits de carbonates / silicates. b : classification représentée selon un diagramme dont les quatre pôles sont les argiles, les carbonates, les minéraux ferriques et les cherts (figure de Beukes (1973)).

Selon leur environnement de dépôt, les BIF ont été classifiés selon deux groupes : Algoma et Supérieur (Gross, 1980). Les premiers, associés à des terrains volcaniques, ont généralement une répartition de faible envergure, alors que les seconds sont retrouvés sur de larges étendues de plateforme continentale, sans influence volcanique.

En tant que sédiments chimiques dont la distribution spatio-temporelle est large, les BIF seraient de bons traceurs de l'évolution chimique des océans (Fryer, 1977 ; Fryer, 1983 ; Miller et O'Nions, 1985 ; Derry et Jacobsen, 1990). En effet, ces dépôts contiennent peu d'aluminium (< 1 wt %) et d'éléments incompatibles réfractaires (Ti, Zr, Th, Hf et Sc < 20 ppm), ce qui atteste du caractère négligeable de leur composante détritique (Haugaard et al., 2016). L'aluminium est, en effet, un composant majoritaire des sédiments détritiques à grains fins, les argiles des grands fonds, et les éléments incompatibles réfractaires sont

caractéristiques des sédiments détritiques se déposant à la proximité des continents. Cependant, comme tous les sédiments, leur composition chimique peut être affectée par la diagenèse et le métamorphisme. Néanmoins, Kranendonk et al. (2003) ont conclu que les distributions relatives (patterns) des terres rares ne sont pas impactées par la diagenèse. De même, Dauphas et al. (2004a) ont affirmé que les isotopes du fer ne sont pas influencés par les événements métamorphiques au sein des BIF.

Cloud (1973) a formulé les questions suivantes :

- D'où viennent le fer et la silice dont la précipitation forme des BIF ?
- Comment le fer précipite-t-il ?
- A quoi sont dus les litages successifs observés dans les BIF ?

L'érosion continentale achemine le fer à l'océan actuel, soit via des poussières atmosphériques, soit par les rivières. La majorité du fer océanique actuel est issue des poussières atmosphériques car la plupart du fer venant des rivières précipite dans les estuaires (Boyle et al., 1977a). Les autres sources sont la re-mobilisation, essentiellement biologique (Raiswell, 2006), des sédiments oxydés ou réduits des marges continentales, et l'hydrothermalisme (Raiswell et Canfield, 2012). Quant au flux entrant de silice, il résulte principalement de l'altération continentale dont les produits sont acheminés par les rivières et les poussières éoliennes, avec une composante mineure d'hydrothermalisme (Mortlock et al., 1993 ; Tréguer et al., 1995 ; Hamade et al., 2003). A l'Archéen, très peu de terres étaient émergées (Buick et al., 1995 ; Flament et al., 2008 ; Pons et al., 2013), l'océan était réduit (Knoll et Holland, 1995), laissant l'hydrothermalisme pour principale source de fer et de silice (Sugitani, 1992).

Pour que le fer reste dissous dans l'océan, il est nécessaire qu'il soit sous forme ferreux (état d'oxydation II, Fe^{2+}), le fer ferrique étant insoluble (état d'oxydation III, Fe^{3+}). Le fer dissous abondait dans l'océan archéen, moyennant donc (i) des conditions réduites (Holland, 1984), (ii) une faible concentration en sulfate (Habicht et al., 2002), et (iii) un fort flux hydrothermal de fer (Kump et Seyfried, 2005).

La seconde question de Cloud (1973) portait sur l'origine de la précipitation du fer dans les BIF. A partir d'un océan anoxique ferrugineux (Kato et al., 1996 ; Li et al., 2013), les BIF ne pouvaient précipiter que si le fer s'oxydait sous sa forme Fe(III) . Trois modèles traditionnels ont été proposés et opposent oxydation biologique et abiotique. Le premier consiste en une oxydation inorganique en oxyhydroxyde de fer via de l' O_2 produit par des cyanobactéries (Cloud, 1973). Le second modèle, totalement abiotique, utilise les UV pour photo-oxyder le fer (Cairns-Smith, 1978 ; Braterman et al., 1983). Le dernier explique la possibilité d'oxyder le fer par des phototrophes en conditions anoxiques (Widdel et al., 1993). Posth et al. (2011) ont résumé ces trois modèles sur la figure 2.10.

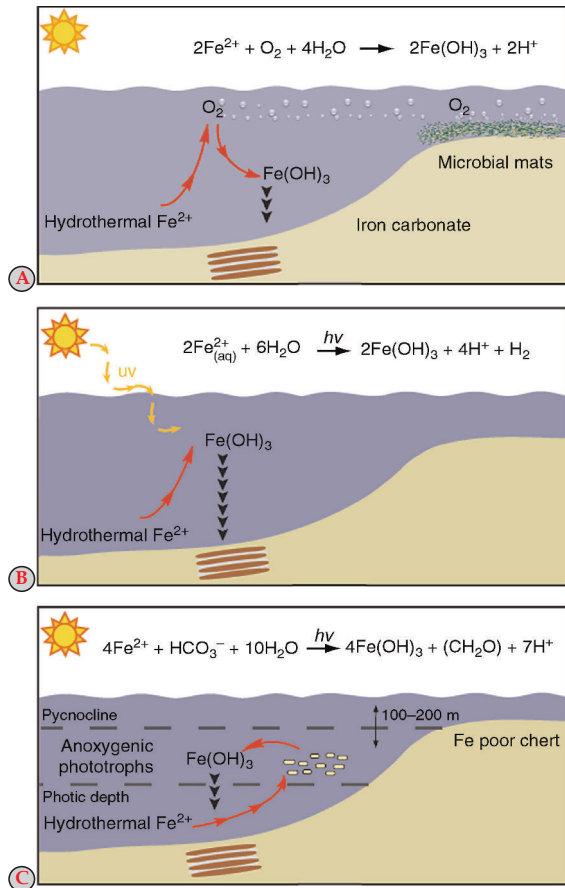


Figure 2.10 – Modèles traditionnels de dépôt des BIF par la formation et précipitation d’oxyhydroxydes de fer. a : oxydation biologique indirecte du fer par de l’oxygène produit par des cyanobactéries. b : photooxydation de Fe(II) par les UV. c : oxydation biologique directe du fer par des phototrophes (figure de Posth et al. (2011)).

Basé sur ces modèles, Klein (2005) a tenté de comprendre les variations d’abondance des BIF au cours du temps (Figs. 2.8 et 2.11). A l’Archéen, le fer hydrothermal s’accumulait dans l’océan sous forme réduite, soluble, Fe(II). Le fer s’est oxydé et a précipité selon un des trois mécanismes décrits par Posth et al. (2011) (Fig. 2.10). Au Protérozoïque inférieur, l’atmosphère est devenue oxydante, tout comme la surface des océans. L’oxydation du fer était alors plus répandue dans la colonne d’eau, empêchant le fer réduit de s’accumuler, d’où la diminution des dépôts de BIF. Au Protérozoïque moyen, il n’y avait plus assez de fer soluble dans les océans pour former des formations ferrifères litées. Lors de l’épisode de "Terre boule de neige" vers 0.6 Ga (Kirschvink, 1992 ; Hoffman et Schrag, 2002), une couche de glace en surface de l’océan a isolé l’hydrosphère de l’atmosphère oxydante, laissant le Fe(II) s’accumuler dans l’océan permettant la formation de BIF. Ce mécanisme s’étend au Protérozoïque inférieur, où des épisodes "boules de neige" auraient favorisé certains dépôts de BIF, notamment ceux d’Hotazel en Afrique du Sud (Kirschvink et al., 2000).

D’autres auteurs ont soutenu qu’au Protérozoïque moyen, ce n’est pas l’apparition de l’oxygène dissous dans l’océan qui a provoqué la précipitation du fer, mais l’arrivée des sulfates issus de l’érosion continentale formant des sulfates de fer (Canfield, 1998 ; Habicht et al., 2002). Ces différents modèles se basent sur la précipitation primaire d’oxyhydroxydes de fer ou de greenalites dont la diagénèse produit magnétite, sidérite, la plupart des ferro-

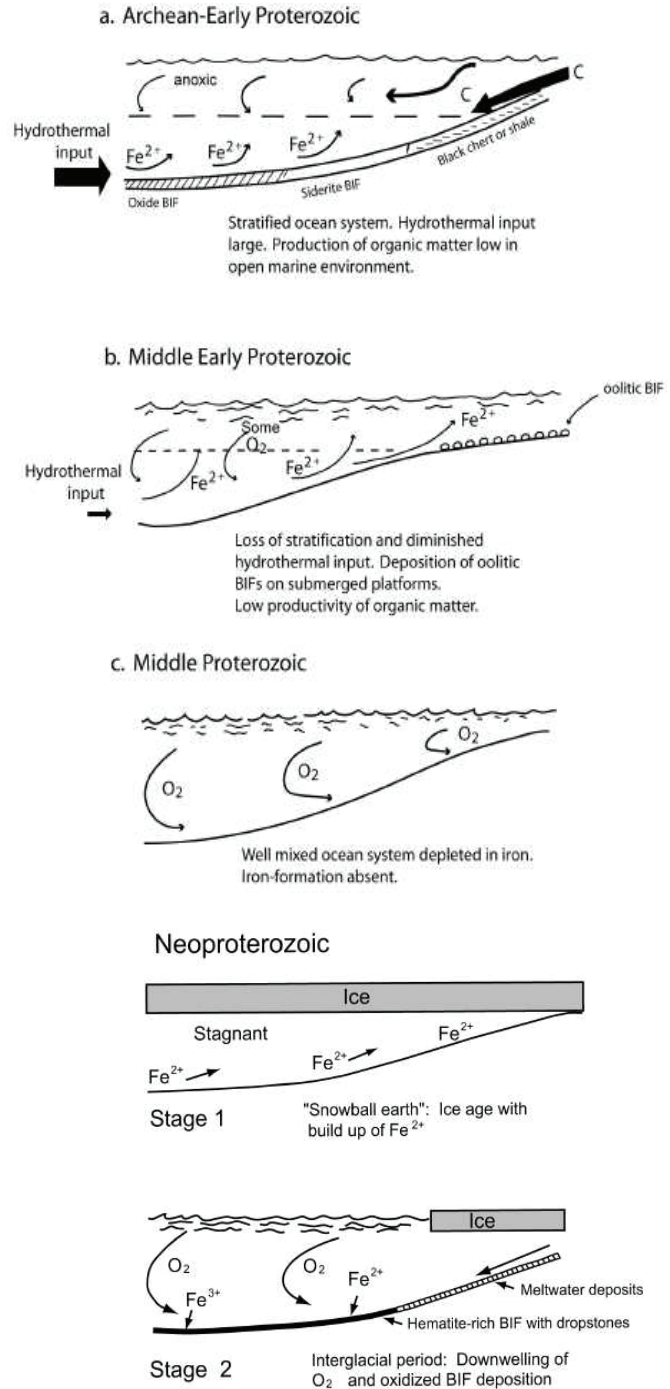


Figure 2.11 – Modèles de formation des BIF selon les périodes justifiant leur abondance au cours du temps (Fig.2.8). a : Archéen, océan stratifié dont les eaux profondes sont riches en fer et réduites, importante accumulation de Fe(II). b : Protérozoïque inférieur, oxygénation de l'océan de surface, moindre accumulation de Fe(II). c : Protérozoïque moyen, océan totalement oxygène, pas d'accumulation de Fe(II). d : Néoproterozoïque, le dépôt des BIF de 0.6 Ga serait provoqué par une couche de glace isolant les océans de l'atmosphère, le rendant plus réduit, d'où une accumulation du Fe(II) (figure de Klein (2005)).

silicates, ankérite et pyrite (Ayres, 1972 ; Perry et al., 1973 ; Klein, 2005 ; Konhauser et al., 2005 ; Johnson et al., 2008 ; Johnson et al., 2018). Magnétite et sidérite sont composées de Fe(II) et Fe(III), et ont pu être formées par réduction bactérienne (DIR pour "Dissimilatory Iron Reduction") des oxyhydroxydes de Fe(III) (Lovley et al., 2004 ; Johnson et al., 2005 ; Konhauser et al., 2005 ; Johnson et al., 2008 ; Halama et al., 2016). D'autres hypothèses ont depuis vu le jour, comme la précipitation directe abiotique des minéraux constitutifs des BIF, dont les oxydes de fer (Sun et al., 2015 ; Li et al., 2017). L'origine biogène ou abiotique

des BIF ne fait toujours pas consensus.

Dans les cratons, les formations ferrifères sont intimement associées à des shales, des cherts, des carbonates (Fig. 2.9b), et à des terrains volcaniques. D'après l'étude de Simonson et al. (1993) sur les bassins d'Hamersley et du Transvaal, les environnements de dépôt des BIF et des carbonates étaient liés : les carbonates sédimentaient dans les eaux superficielles proximales du bassin alors que les BIF se déposaient dans les parties plus distales. Klein et Beukes (1989) et Sumner (1997) ont émis l'hypothèse que des épisodes de transgression et régression marine pouvaient provoquer l'alternance des dépôts de BIF et de carbonates (Fig. 2.12). Lors d'un épisode régressif, la zone photique a pu atteindre la plateforme continentale. La productivité biologique était alors élevée, d'où la précipitation de plateformes carbonatées et le transport abondant en carbone à l'océan, annihilant le dépôt de BIF. Lors d'un épisode transgressif, la zone photique était bien plus haute. La productivité était donc faible, tout comme l'apport de carbone, permettant la précipitation de BIF et de cherts.

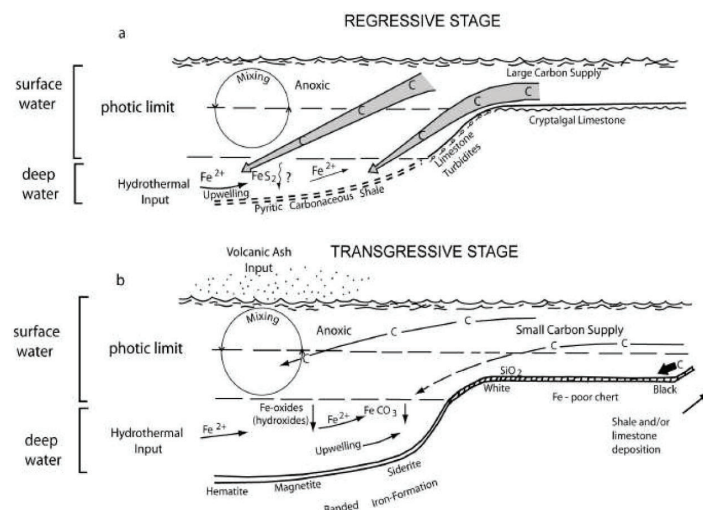


Figure 2.12 – Représentation schématique de l'environnement de dépôt des BIF en fonction des phases de transgression et de régression du niveau marin. a : phase de régression. b : phase de transgression (figure de Klein (2005)).

L'association des formations ferrifères litées aux dépôts volcaniques conforte la relation entre les épisodes magmatiques majeurs et la sédimentation de BIF. Barley et al. (1997) ont relevé qu'une province magmatique géante était contemporaine et potentiellement liée aux BIF de la province d'Hamersley. L'abondance des BIF paléoprotérozoïques, selon eux, ne reflète pas l'augmentation graduelle de l'oxygène mais plutôt une augmentation de la teneur en fer et en silice de l'eau de mer pendant des pulses d'activités magmatique et hydrothermale. Une étude plus générale a défini quatre périodes de magmatisme intense fortement corrélées aux BIF précambriens (Isley et Abbott, 1999) (Fig. 2.13).

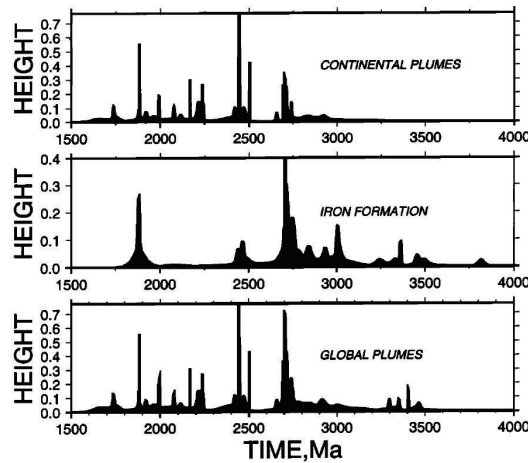


Figure 2.13 – Evolution temporelle de l'occurrence des BIF, des plumes continentaux (somme de l'abondance des dykes, basaltes de plateau et sills) et des plumes globaux (somme de l'abondance des plumes continentaux et des komatiïtes). Il existe une corrélation entre les épisodes de volcanisme et le dépôt des BIF (figure de Isley et Abbott (1999)).

La troisième question de Cloud (1973) concernait l'origine des bandes des formations ferrifères litées. La première hypothèse a porté sur la cyclicité saisonnière : deux micro-bandes successives seraient identifiées comme des varves annuelles de bassins fermés (Trendall, 1973 ; Garrels, 1987 ; Jacobsen et Pimentel-Klose, 1988 ; Morris, 1993). Selon cette idée, les "upwellings" apportaient du fer dans des bassins chargés en silice, et la silicification était provoquée par l'évaporation saisonnière du bassin. Plus récemment, Posth et al. (2008) ont suggéré que le mécanisme de litage était biologique, déclenché par des variations de température. Leurs expériences en laboratoire ont montré qu'une température optimale de 20-25°C favoriserait la précipitation d'oxydes de fer, alors que des températures plus faibles ou plus élevées faciliteraient la précipitation abiotique de silice. Selon Steinhoefel et al. (2009), les litages étaient obtenus par variation de l'activité hydrothermale. Quand celle-ci était faible, la quantité de Fe(II) rendue dans la zone oxiqne était infime, et par conséquent, peu d'oxyhydroxydes de fer précipitaient. La matière organique, alors en excès, réduisait entièrement le fer lors de la diagenèse, laissant place aux carbonates de fer. Lorsque l'activité hydrothermale était forte, la quantité de fer atteignant la zone oxiqne était plus importante, d'où l'abondance de la précipitation d'oxyhydroxydes de fer. La matière organique, ici en facteur limitant, ne réduisait que partiellement le fer, laissant la possibilité de former de la magnétite en plus des carbonates de fer.

2.3 Caractéristiques des terrains étudiés et échantillonnage

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des BIF provenant de quatre carottes : trois de la province du Transvaal en Afrique du Sud et une de la province d'Hamersley en Australie. D'autres échantillons ont été récoltés sur des affleurements de la province du Supérieure au Canada, mais n'ont pas pu être analysés au cours de cette thèse faute de temps.

J'ai moi-même récolté les échantillons du Transvaal et du Supérieure lors de deux missions de terrain de trois semaines chacune, la première en Afrique du Sud auprès de Harilaos Tsikos, et la seconde au nord-est de la Baie d'Hudson auprès de Stephen Mojzsis et de son équipe. Les échantillons d'Hamersley nous ont été envoyés par un collaborateur de l'université d'Adélaïde, John Foden, à la fin de ma deuxième année de thèse. A ce stade de mon travail, il ne m'était plus possible d'effectuer une mission de terrain, faute de temps.

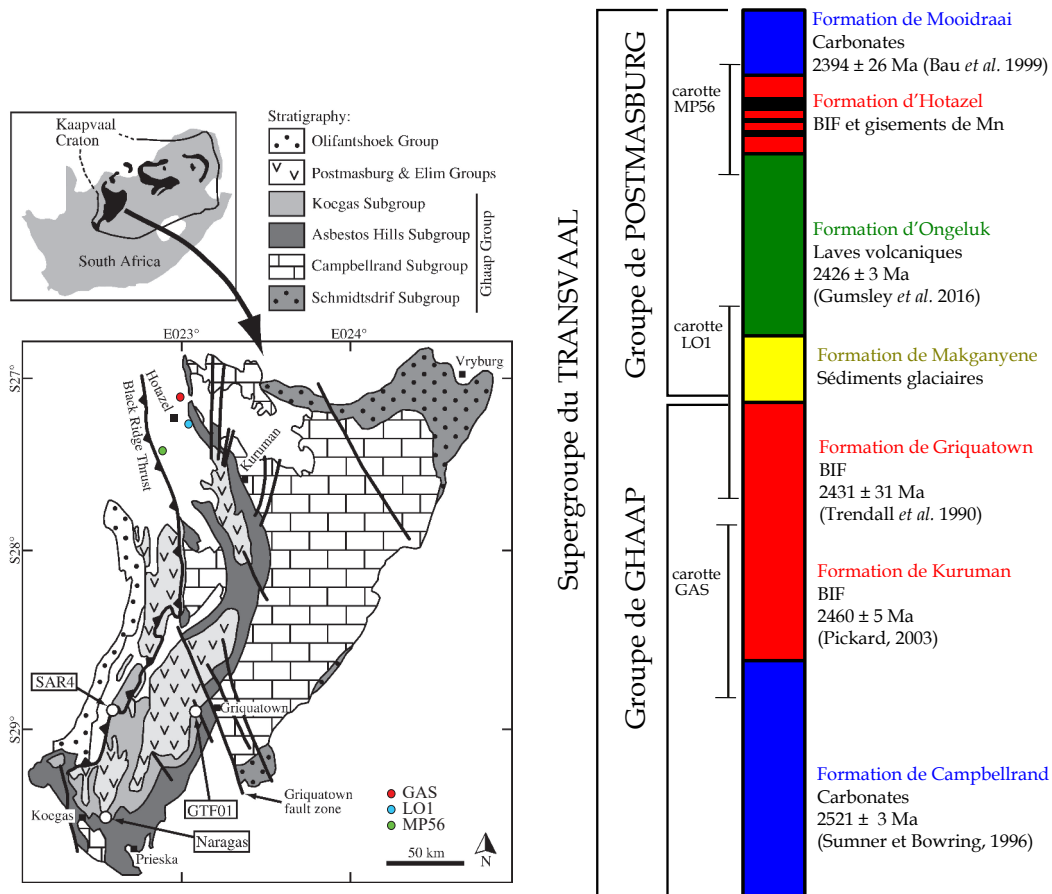
2.3.1 BIF de la province du Transvaal, Afrique du Sud

Trois carottes nommées GAS, LO1 et MP56 proviennent du supergroupe du Transvaal, du bassin ouest du Grinqualand, dans le craton de Kaapvaal en Afrique du Sud. Elles appartiennent respectivement aux formations de Kuruman, Griquatown et Hotazel. La carte géologique du bassin est représentée sur la figure 2.14a.

Le supergroupe du Transvaal s'étend du nord au nord-est de l'Afrique du Sud. A sa base, la plateforme carbonatée de Campbellrand, de plus de 1500 mètres d'épaisseur, date de 2.521 Ga et s'étend sur plus de 190 000 km² (Beukes, 1987 ; Sumner et Bowring, 1996). Elle fait partie du groupe de Ghaap avec les BIF des formations de Kuruman et Griquatown, datant respectivement de 2.460 et 2.431 Ga (Trendall et al., 1990 ; Pickard, 2003). Le groupe de Postmasburg repose sur le groupe de Ghaap et sa base est composée de diamictites signant un épisode glaciaire : la formation de Makganyene. Cette dernière est recouverte par des laves andésitiques de la formation d'Ongeluk, datées dernièrement à 2.426 Ga (Gumsley et al., 2017). Le troisième dépôt de BIF du Transvaal surmonte la formation d'Ongeluk : c'est la formation d'Hotazel (Tsikos et al., 2003). Enfin, le groupe de Postmasburg est chapeauté par les carbonates de la formation de Moidraai, datés de 2.394 Ga (Bau et al., 1999). La stratigraphie du bassin ouest du Grinqualand est représentée figure 2.14b.

L'échantillonnage a été effectué à partir de carottes du "Kalahari Manganese field" de la mine South 32 à Hotazel. Des fragments de 10 à 20 cm de long ont été collectés tous les 1 à 5 mètres.

Trente-deux échantillons de la formation d'Hotazel ont été récoltés sur la carotte MP56 de la ferme de Middelpaats (362.46 - 458.80 mètres de profondeur). Trois unités majeures composent cette carotte : des BIF, des gisements de manganèse et des horizons transitionnels de lutites riches en hématite (appelé "hématite-lutite" par la suite). Ces BIF sont



(a) Carte géologique du bassin ouest du Grinqualand, craton du Kaapvaal. Les localisations des trois carottes sont précisées par des cercles de couleurs rouge, bleu et vert, respectivement pour GAS, LO1 et MP56 (figure modifiée d'après Schröder *et al.* (2011)). **(b)** Séquence stratigraphique et âges des différentes formations du supergroupe du Transvaal. Les âges des unités sont de Trendall *et al.* (1990), Sumner et Bowring (1996), Bau *et al.* (1999), Pickard (2003) et Gumsley *et al.* (2017).

Figure 2.14 – Cadre géologique des échantillons de la province du Transvaal.

majoritairement composés de micro-bandes de l'ordre du millimètre ou du centimètre. Leur minéralogie principale combine du quartz micro-cristallin et de la magnétite en proportions sensiblement équivalentes. Les secondes phases minérales les plus abondantes sont l'ankérite et la calcite. Les silicates de fer, quant à eux, sont moins abondants, et sont représentés majoritairement par de la greenalite. Les gisements de manganèse montrent des proportions variables de braunite et d'hématite, alors que les horizons transitionnels d'hématite-lutite sont dominés par de l'hématite et des carbonates de manganèse. Une photo représentative de chaque unité est présentée figure 2.15 et la stratigraphie détaillée de la carotte est schématisée figure 2.16.

Trente-cinq échantillons de la formation de Griquatown ont été récoltés sur la carotte LO1 de la ferme de London (122.35 - 355.60 mètres de profondeur). LO1 est majoritairement composée de BIF riches en faciès carbonatés. Ces BIF sont soit granulaires, soit crypto-cristallins et combinent principalement sidérite, ankérite, magnétite et quartz. Avec

la profondeur, les bandes de silice deviennent de plus en plus riches en riebeckite. La stratigraphie détaillée de la carotte est schématisée figure 2.17, et une photo représentative de cette carotte est donnée figure 2.15.

Quarante-huit échantillons de la formation de Kuruman ont été récoltés sur la carotte GAS de la ferme de Gasesa (0 à 522.70 mètres de profondeur). GAS est majoritairement composée de BIF présentant des micro-bandes de l'ordre du millimètre au centimètre. La phase minérale incorporant le fer est majoritairement la magnétite ici. La pétrologie de cette carotte est sensiblement similaire à celle d'Hotazel, bien que les silicates de fer soient plus abondants ici, représentés par la greenalite et la riebeckite. La stratigraphie détaillée de la carotte est schématisée figure 2.18, et une photo représentative de cette carotte est donnée figure 2.15.

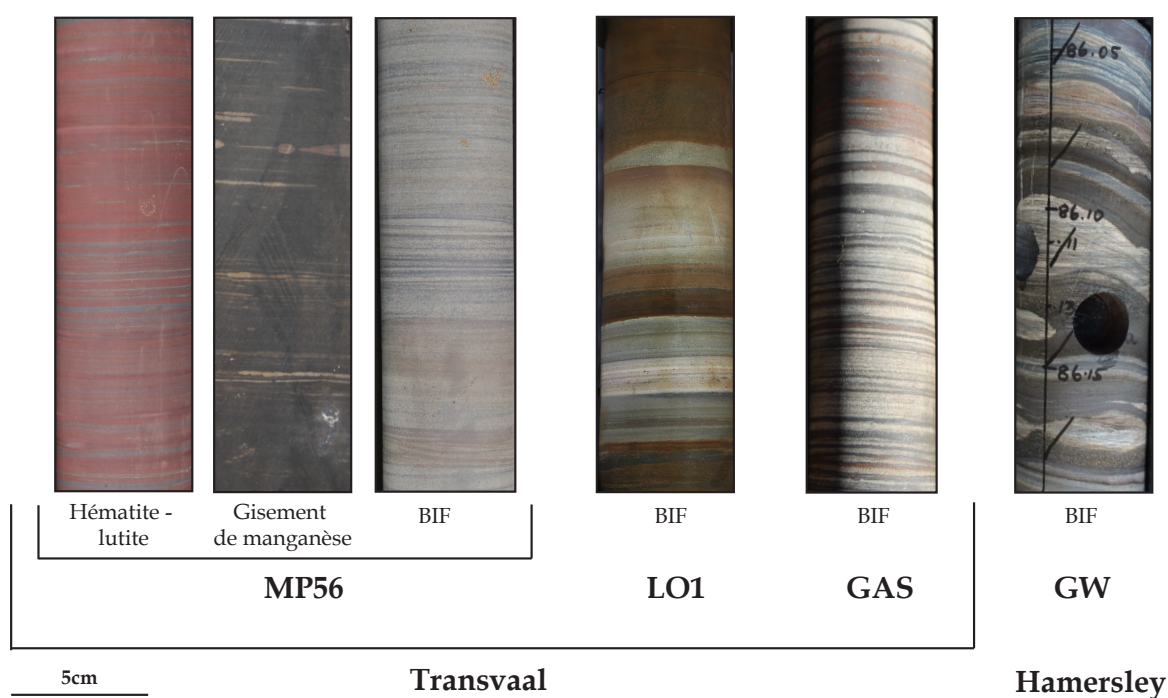


Figure 2.15 – Photos d'échantillons des carottes MP56, LO1, GAS et GW (photos de Fanny Thibon et John Foden).

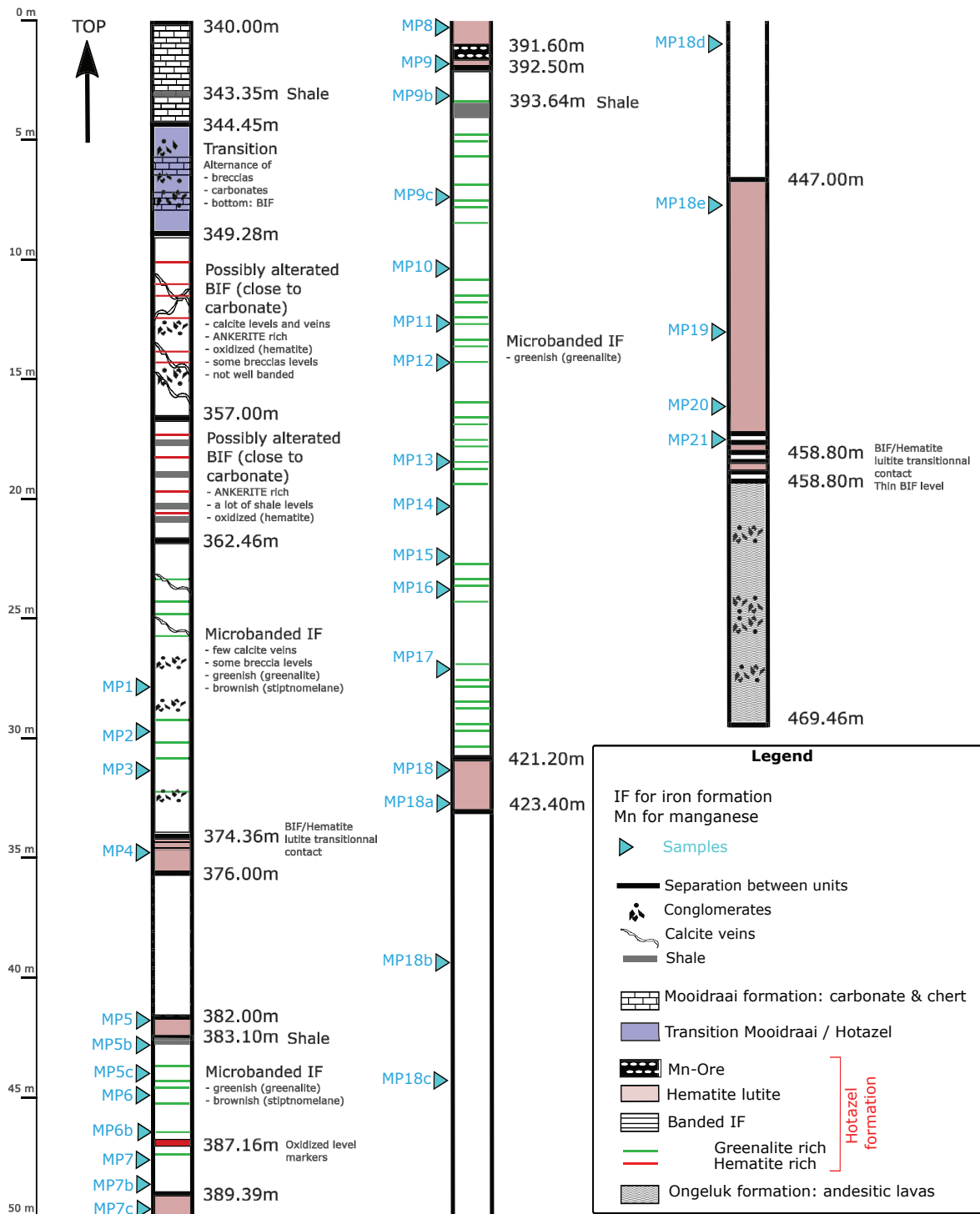


Figure 2.16 – Stratigraphie de la carotte MP56 avec la position des échantillons.

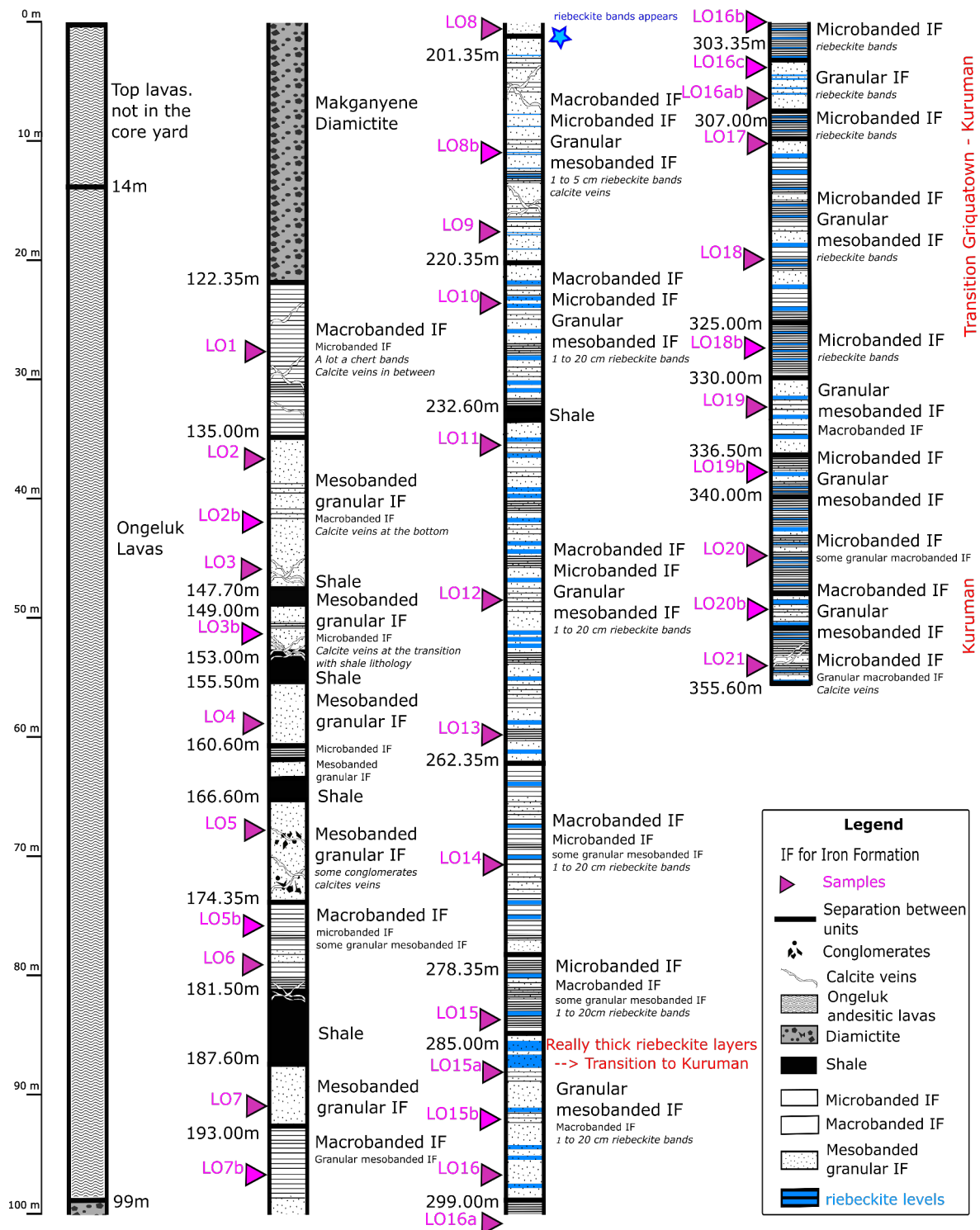


Figure 2.17 – Stratigraphie de la carotte LO1 avec la position des échantillons.

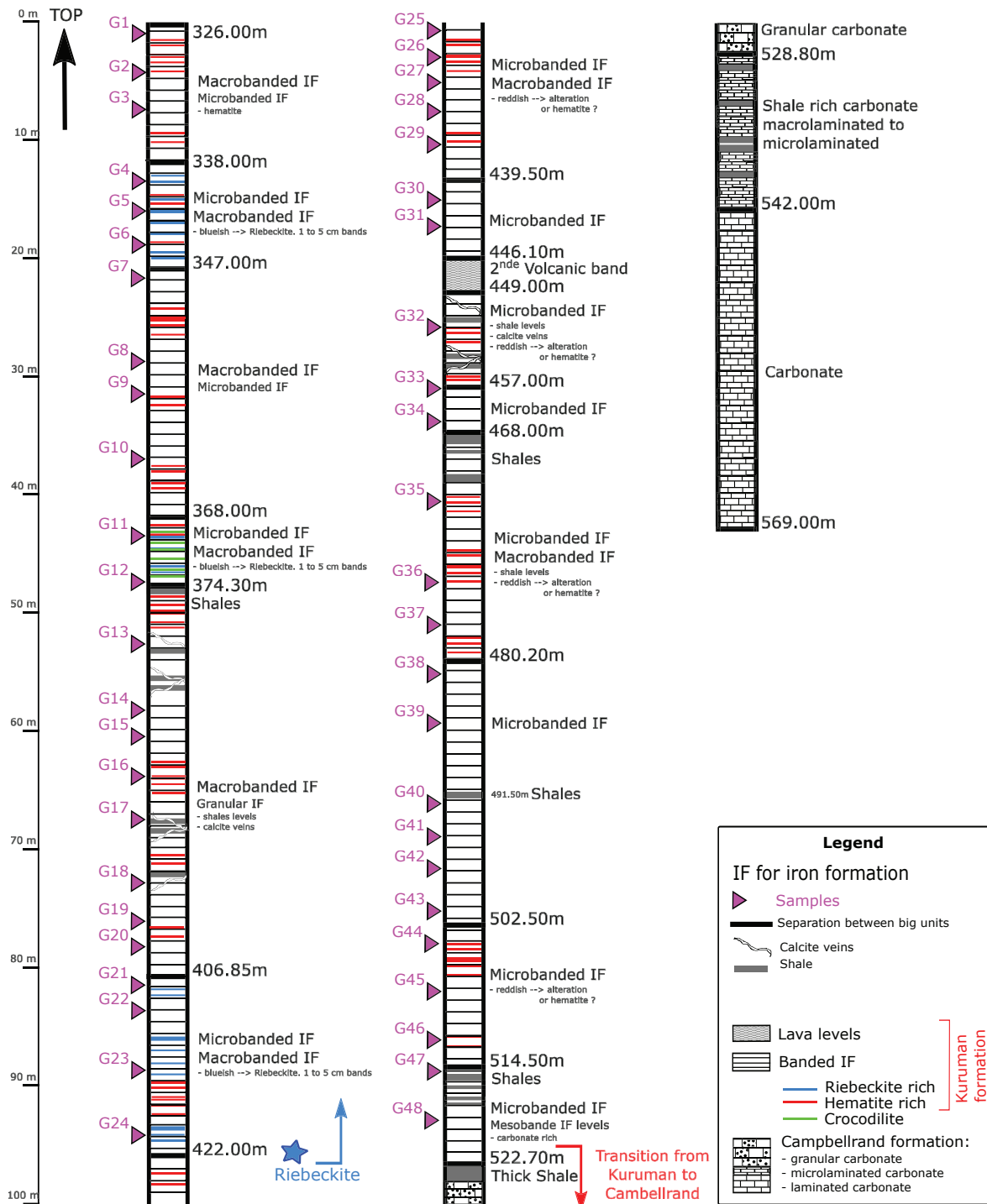


Figure 2.18 – Stratigraphie de la carotte GAS avec la position des échantillons.

2.3.2 BIF de la province d'Hamersley, Australie

La carotte GW provient de la formation ferrifère de Brockman du groupe d'Hamersley dans le craton de Pilbara en Australie. Elle contient des BIF de la formation de Joffre Member. Sa localisation au sein du bassin d'Hamersley est située figure 2.19. Les BIF de Joffre Member, d'environ 400 mètres d'épaisseur, représentent le plus large dépôt de BIF connu (Haugaard et al., 2016). Cette formation fait partie des 80 000 km² de BIF du groupe d'Hamersley, qui appartiennent eux-mêmes au supergroupe de Mount Bruce, datant du Néoarchéen - Paléoprotérozoïque (Pickard, 2002 ; Trendall et al., 2004). A la base du supergroupe de Mount Bruce, le groupe néoarchéen de Fortescue repose sur le socle archéen de Pilbara (Trendall et al., 2004 ; Haugaard et al., 2016). Pickard (2002) et Trendall et al. (2004) ont daté la formation de Joffre Member entre 2461±5 et 2445±5 Ma, au moyen de datations uranium-plomb (U-Pb) sur zircons, présumés dérivés d'épisodes volcaniques contemporains.

Quarante-et-un échantillons de BIF de Joffre Member ont été récoltés sur la carotte GW (40 à 101 mètres de profondeur) tous les 1 à 5 mètres. Le carottage a été effectué par George Williams, financé par "l'Australian Research Council", et l'échantillonnage, par John Foden de l'université d'Adelaïde. GW est majoritairement composée de BIF présentant des micro-bandes de l'ordre du millimètre au centimètre. L'assemblage minéralogique typique, dans l'ordre d'importance, est constitué de quartz, magnétite, riebeckite, ankérite, hématite et stilpnomélane (Haugaard et al., 2016). La localisation et position stratigraphique de la carotte au sein du groupe d'Hamersley sont représentées figure 2.19, et une photo représentative de cette carotte est donnée figure 2.15.

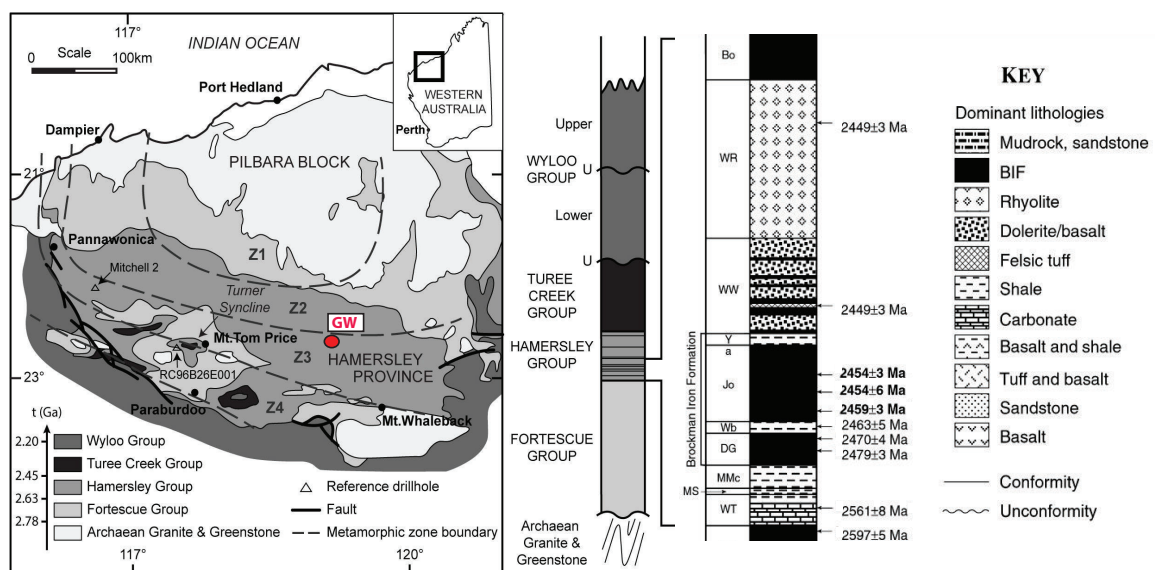


Figure 2.19 – Carte géologique et stratigraphie du bassin d'Hamersley. La carotte GW appartient au Joffre Member ("Jo") dont la localisation est indiquée par un symbole rouge (figure modifiée d'après Pickard (2002) et Eglseder et al. (2017)).

2.3.3 BIF de la province du Supérieure, Canada

Des BIF de la province du Supérieure ont été échantillonnés lors d'une mission de terrain au nord-ouest de la Baie d'Hudson au Canada, près d'Inukjuak (Fig. 2.20a). Ce travail de terrain a été permis grâce au support financier de CRiO (Collaborative for Research in Origins), dirigé par Stephen Mojzsis (Professeur à l'Université de Colorado, Boulder). Le campement principal était proche de Porpoise Cove Hut, situé dans la ceinture supra-crustale de Nuvvuagittuq (nommée NSB sur la figure 2.20b). D'autres enclaves supra-crustales de la région ont aussi été explorées, notamment celle d'Ukaliq (nommé USB sur la figure 2.20b). Ces ceintures sont composées (i) de roches méta-sédimentaires comme des quartzites et des BIF, (ii) de méta-basaltes (amphibolites), (iii) des sills ultramafiques, (iv) des intrusions gabbroïques et (v) des intrusions de TTG (tonalite–trondjémite–granodiorite) (O'Neil et al., 2007 ; Cates et Mojzsis, 2009 ; Mloszewska et al., 2012). Ces ceintures supra-crustales d'environ 3.8 Ga (Cates et Mojzsis, 2007) sont enveloppées par des TTG plus récentes (3.65 Ga), nommées CTG (Central Tonalitic Gneisses), la suite de Voizel (3.55 Ga) et la suite de Boizard (2.7 Ga) (Fig. 2.20b) (O'Neil et al., 2007). La stratégie d'échantillonnage a été de récolter les BIF les moins altérés de la ceinture de Nuvvuagittuq (Fig. 2.20c) et de l'enclave supra-crustale d'Ukaliq. Quinze échantillons ont été obtenus : huit dans l'ouest de la NSB, quatre au nord de l'USB et trois au sud de l'USB. Comme annoncé en début de cette partie, ces échantillons n'ont pas pu être analysés au cours de cette thèse, faute de temps.

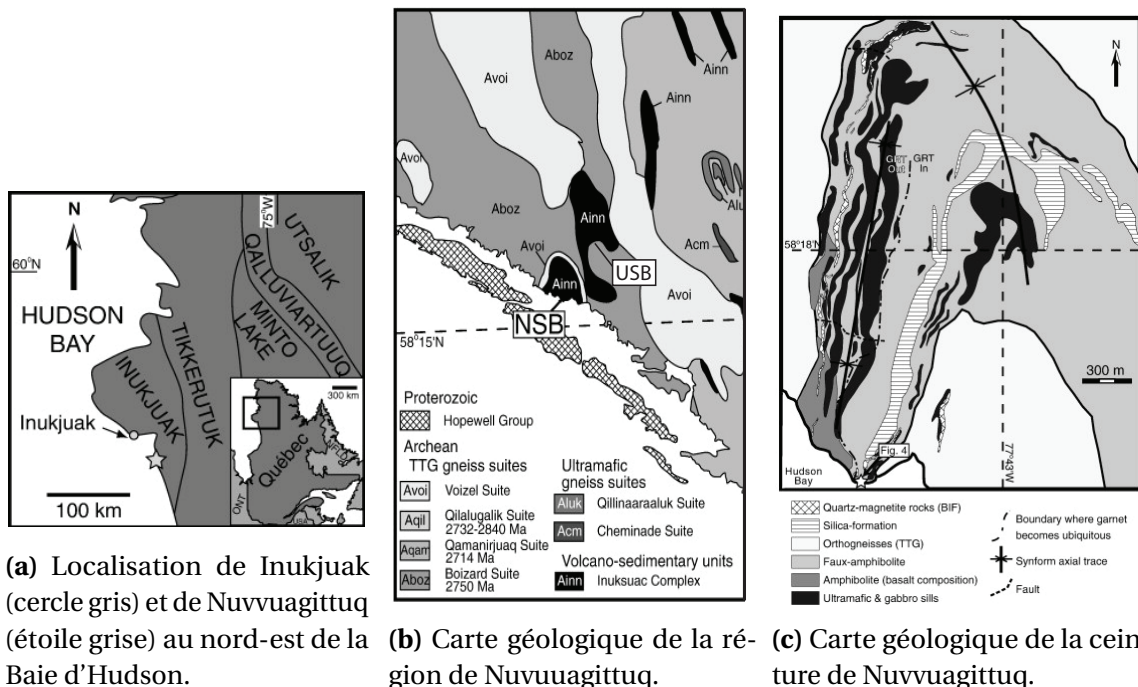


Figure 2.20 – Cartes simplifiées de la géologie régionale de Nuvvuagittuq. NSB pour ceinture supra-crustale de Nuvvuagittuq, USB pour ceinture supra-crustale d'Ukaliq (figures de Cates et Mojzsis (2009)).

CHAPITRE 3

Matériels et méthodes

Résumé du chapitre : *Les matériels et les méthodes analytiques utilisés pour répondre aux objectifs de cette thèse sont précisés dans ce chapitre. Une première section se focalise sur la manière dont les échantillons sont préparés en vue des traitements chimiques. Une seconde section s'attache aux préparations chimiques elles-mêmes. Cela concerne (i) la dissolution des échantillons en vue des analyses d'éléments majeurs et traces, et des séparations chimiques requises pour les analyses isotopiques, et (ii) les méthodes de purification du fer, du cuivre et du soufre, et la manière dont elles ont été combinées pour ce projet. Une dernière section décrit les techniques d'analyses élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse.*

3.1 Préparation des échantillons

Afin d'établir les périodes des variations temporelles des rapports isotopiques du fer (Fe), cuivre (Cu) et soufre (S), il a été nécessaire d'échantillonner les carottes à plusieurs échelles spatiales. Les échantillons, des fragments de 10 à 20 cm de long collectés tous les 1 à 5 mètres sur des carottes de plus de 100 mètres, offrent des échelles de l'ordre du mètre, de la dizaine de mètres, et de la centaine de mètres. Dans le but de pouvoir déceler des périodes de variations encore plus courtes, un échantillonnage à une échelle centimétrique a également été réalisé.

Les 156 demi-cylindres des carottes récoltées en Afrique du Sud et en Australie ont été séparés en deux quarts de cylindre dans le but de préparer ces échantillonnages à différentes échelles (Fig. 3.1.)

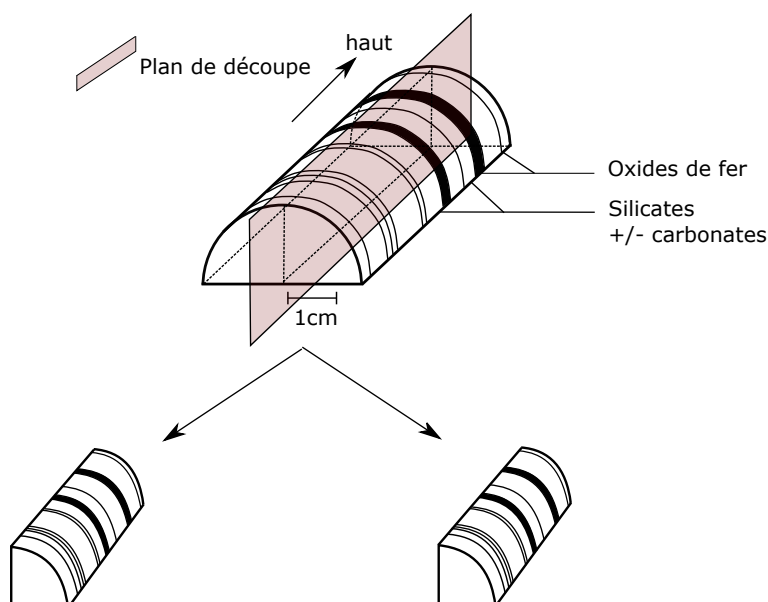


FIGURE 3.1 – Schématisation de la découpe des demi-carottes en vue des échantillonnages métrique et centimétrique.

3.1.1 Échantillonnage métrique

Chaque échantillon (quart de cylindre) a été réduit en poudre à l'aide de mortiers (Fig. 3.2). Afin d'éviter tout type de contamination, le protocole suivant a été appliqué :

- Le mortier a été nettoyé à l'éthanol et à l'eau distillée.
- Une portion de l'échantillon a été broyée, et la poudre qui en a résulté, jetée. Cette étape a été répétée trois fois. Elle a pour but de nettoyer et conditionner le mortier.
- Le reste de l'échantillon a ensuite été broyé, et la poudre obtenue a été stockée dans des tubes en poly-propylène propres.

- A la fin, le mortier a de nouveau été nettoyé avec plusieurs lavages d'éthanol et d'eau distillée.

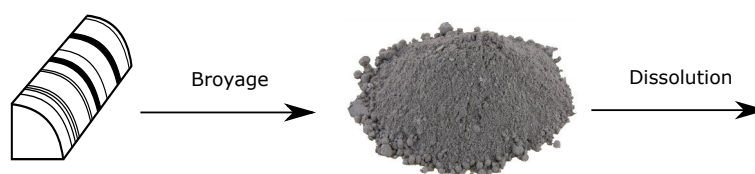


FIGURE 3.2 – Schématisation de la préparation des échantillons à l'échelle métrique.

Cet échantillonnage permet une homogénéisation de l'échantillon sur une dizaine de centimètres, effaçant les effets de variations minéralogiques des micro-bandes.

3.1.2 Échantillonnage centimétrique

Quatre sous-échantillonnages ont été réalisés sur 20 quarts de cylindre de la carotte LO1 (échantillons LO1 à LO20), formant un total de 80 échantillons à l'échelle centimétrique. Ces sous-échantillonnages ont été effectués à l'aide de forets diamantés de 0.3 cm de diamètre montés sur une micro-foreuse. Ces forets offrent une bonne résistance face à des roches très dures comme les BIF, bien qu'ils soient tout de même hors d'usage après trois à cinq micro-forages. Les quatre micro-carottages par quart de cylindre ont été opérés à 1.5 cm de distance les uns des autres (Fig. 3.3). Les micro-carottes et la poudre ainsi produites ont ensuite été gardées dans des tubes en poly-propylène propres.

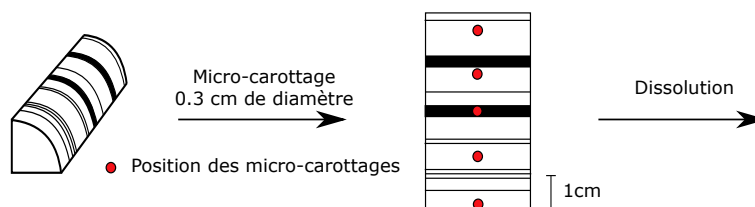


FIGURE 3.3 – Schématisation de la préparation des échantillons à l'échelle centimétrique.

Afin de connaître les potentielles contaminations engendrées par le foret diamanté, un cristal de quartz pur SiO_2 a également été échantillonné par cette méthode. Sa composition chimique élémentaire a ensuite été analysée. Pour la plupart des éléments mineurs et traces, les contaminations sont négligeables (< 0.01 ng). Pour le Ce, Al, Mn, Co et Mo la contamination reste inférieure à 1 ng. Les éléments dont la contamination est importante sont le Ni (7 μg), le Cr (50 ng), le Cu (20 ng), le B et le Ba (4 ng), et l'Y et le V (1.5 ng). L'importance de la contamination en cuivre par le foret nous a empêché d'obtenir les compositions isotopiques de cuivre pour les échantillons d'échelle centimétrique.

3.2 Protocoles chimiques

Démarche d'élaboration et de validation du protocole

Les micro-carottes et la poudre des échantillonnages centimétriques et métriques ont été dissous. La détermination de leurs concentrations élémentaires a été réalisée à partir d'une fraction (aliquote) de cette solution. Pour mesurer les rapports isotopiques de fer, cuivre et soufre, ces éléments doivent d'abord être purifiés et séparés du reste de l'échantillon en solution grâce à des résines échangeuses d'ions sur des colonnes chromatographiques. Pour des explications sur le fonctionnement et les caractéristiques des résines échangeuses d'ions, se reporter à l'annexe C. Dans la mesure où les BIF sont pauvres en cuivre et soufre, et que les échantillons à l'échelle centimétrique ont des masses limitées par le micro-carottage, les masses purifiées de ces éléments ne seraient pas assez élevées pour les analyses spectroscopiques si les purifications étaient réalisées à partir de deux aliquotes différentes. Par conséquent, nous avons élaboré un protocole analytique intégré par lequel les purifications du cuivre et du soufre ne se font qu'avec un seul prélèvement de la roche dissoute. On parle de "purification couplée". Quant au fer, il abonde dans les BIF, une infime aliquote suffit alors pour détenir assez de fer pour les analyses spectroscopiques. Une seconde difficulté pour les purifications de cuivre et soufre réside dans l'importante quantité de fer de la matrice des échantillons pouvant saturer les résines utilisées pour les purifications. **Sans tenir compte de la silice qui s'évapore avec l'acide fluorhydrique à la dissolution, les BIF de cette étude ont une capacité en cations de 1.8 micro-équivalents (meq) pour 100 mg. Après l'élimination du fer, les échantillons présentent en moyenne 0.31 meq pour 100 mg.** Ces capacités sont utiles pour définir les volumes de résines nécessaires aux purifications chimiques souhaitées. Pour des explications sur le calcul des micro-équivalents et les limites de saturation des résines, se reporter à l'annexe C.

La stratégie de développement a donc été premièrement de vérifier la faisabilité de la purification du fer à partir d'une petite aliquote (cf. section 3.2.2.1). Ensuite, mes recherches ont porté sur l'élimination du fer du reste de l'échantillon sans perdre pour autant du cuivre et du soufre (cf. section 3.2.2.2). Une fois la majorité du fer éliminée, la faisabilité de la séparation du cuivre, tout en essayant de garder le soufre dans le reste de l'échantillon, a été testée (cf. section 3.2.2.3). Enfin, la purification du soufre a été testée sur ce résidu (cf. section 3.2.2.4). Cette stratégie est résumée sur la figure 3.4.

A chaque étape, il a été nécessaire de vérifier trois exigences pour satisfaire à une mesure de compositions isotopiques sans biais :

- Aucune matière ne doit être perdue. Il faut contrôler le rendement, c'est-à-dire les masses de fer, cuivre et soufre retrouvées à la fin de la procédure par rapport à leurs masses initiales. Pour ce faire, des solutions standards de concentrations connues

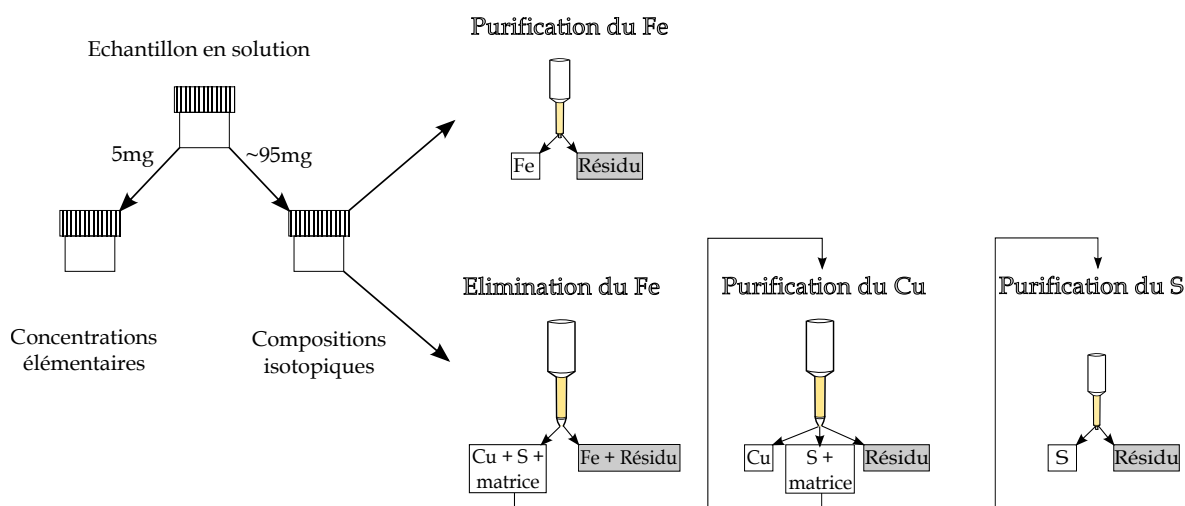


FIGURE 3.4 – Schématisation de la stratégie analytique.

ont été utilisées.

- La procédure ne doit pas induire un fractionnement isotopique, c'est à dire que la composition isotopique de l'échantillon ne doit pas varier au cours de la procédure. Cette condition a été vérifiée à l'aide des standards de référence de compositions isotopiques connues en fer, cuivre et soufre. Ceux utilisés dans les calculs des δ (cf. annexe A) sont communément (i) IRMM-14 pour le $\delta^{54}\text{Fe}$, (ii) SRM-NIST 976 pour le $\delta^{65}\text{Cu}$, et (iii) VCDT pour le $\delta^{34}\text{S}$. D'autres solutions de standards mono-élémentaires, préalablement calibrées à ces standards de référence, ont été utilisées dans cette étude : Alfa-Aesar lot 61301051 (AA_S) pour le soufre (Albalat et al., 2016), et Alfa-Aesar lot 61300818 (AA_Cu) pour le cuivre. **Nous exprimerons dans ce manuscrit $\delta^{54}\text{Fe}$ par rapport à l'IRMM-14, $\delta^{65}\text{Cu}$ par rapport au NIST-976, et $\delta^{34}\text{S}$ par rapport à AA_S (Tab. 3.1).**

Solution	$\delta^{54}\text{Fe}_{\text{IRMM}}(*^{\text{r}})$	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}(*^{\text{r}})$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AA-S}}(*)$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{VSCT}}(^{\text{r}})$
IRMM 14	0.00			
NIST 976		0.00		
AA-Cu		0.29 +/- 0.09		
AA-S			0.00	4.89 +/- 0.14

TABLEAU 3.1 – Compositions isotopiques en ‰ des solutions de calibration utilisées au cours de l'élaboration du protocole expérimental par rapport aux compositions isotopiques des standards utilisés dans cette thèse (*) ou de référence (^r).

- Aucune contamination ne doit être apportée. Pour vérifier cette condition, la composition élémentaire de blancs de procédure a été analysée, c'est à dire que le même protocole a été réalisé, mais sans échantillon.

Afin d'évaluer la qualité des données par la suite, trois critères ont été examinés, à savoir la fidélité, la justesse et la sensibilité (Grappin., 1976).

- La fidélité est caractérisée par deux critères : la répétabilité, lorsque les conditions expérimentales sont identiques, e.g. lors d'une même session de mesure ; et la **reproductibilité**, lorsque les conditions expérimentales sont différentes, e.g. entre plusieurs sessions de mesure. La reproductibilité, ou précision, représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus avec la même méthode sur une matière identique dans des conditions différentes.
- La **justesse** représente l'étroitesse de l'accord entre la vraie valeur et le résultat moyen qui serait obtenu en appliquant le procédé expérimental un grand nombre de fois.
- La **sensibilité**, ou résolution, d'un appareil est la plus petite variation de mesure qu'il peut détecter.

La reproductibilité et la justesse des données sont obtenues par mesures répétées d'un matériel de référence au cours de plusieurs sessions d'analyses. Le matériel de référence doit être chimiquement semblable aux échantillons de l'étude. Pour les BIF de ce projet, **le standard de roche externe approprié est IF-G-1 (IWG-GIT)**, un BIF de 3.8 Ga de la ceinture supracrustale d'Isua, à l'ouest du Groenland. La justesse des données élémentaires a donc été établie en comparant nos mesures élémentaires aux compositions élémentaires de référence (Tab. 3.2) de Govindaraju (1995). La justesse des données isotopiques a été établie en comparant nos mesures aux compositions isotopiques en fer publiées (Tab. 3.3). Aucune mesure isotopique de soufre ou de cuivre n'a été publiée pour ce matériel de référence.

Toutes les préparations chimiques ont été réalisées en salle blanche, une salle de manipulation sous pression évitant l'entrée d'air et de particules extérieures et donc minimisant les risques de contaminations chimiques. La température y est contrôlée entre 20 et 21°C afin de ne pas faire varier les calibrations concernant les volumes d'éluants pour certaines chromatographies. Les réactifs employés sont purs : H₂O milliQ, acides fluorhydrique (HF), chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO₃) distillés, eau oxygénée 30 % (H₂O₂) Suprapur®. L'indice *conc.* est utilisé pour les acides concentrés. Toute manipulation se pratique dans de la vaisselle en Téflon (Savilex - PFA), elle-même nettoyée par des bains successifs des différents acides distillés.

3.2.1 Dissolution des échantillons

Nous avons dissous entre 50 à 100 mg de matière pour les échantillons à l'échelle centimétrique, et environ 100 mg de poudre pour les échantillons à l'échelle métrique.

Elément	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe			
Conc.	11340	794	700	11071	325	390950			
2 σ	747	401	/	700	65	980			
Elément	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y
Conc.	0.3	84	2	4	29	22.5	10	20	9
2 σ	1	140		24	6	32	6	14	6
Elément	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Conc.	0.7	1.5	2.8	4	0.4	1.8	0.4	0.39	0.74
2 σ	/	66	1.2	1.6	0.16	0.44	0.12	0.14	0.08
Elément	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	
Conc.	0.11	0.8	0.2	0.63	0.09	0.6	0.09	0.02	
2 σ	0.1	0.1	0.1	0.08	0.1	0.6	0.04	/	

TABLEAU 3.2 – Composition élémentaire du standard de roche IF-G-1 publiée par Govindaraju (1995). Conc. pour concentration en ppm ($\mu\text{g/g}$).

Référence	$\delta^{56}\text{Fe}$ (‰)	2 σ (‰)	$\delta^{57}\text{Fe}$ (‰)	2 σ (‰)
Busigny et al. (2014)	0.637	0.049	0.943	0.100
Dauphas et al. (2007)	0.715	0.110	1.125	0.282
Rouxel et al. (2005)	0.64	0.06	0.96	0.09
Dauphas et al. (2004a)	0.666	0.038	0.976	0.209

TABLEAU 3.3 – Compilation des compositions isotopiques de fer publiées pour le géostandard IF-G-1

Après une première tentative de mise en solution des échantillons à l'aide d'une solution d' $\text{HF}_{\text{conc.}}$ et d' $\text{HNO}_3_{\text{conc.}}$ en proportion 4 : 1, la dissolution n'a pas été complète, plus spécifiquement concernant les phases d'oxydes de fer. L'acide fluorhydrique dissout les silicates en SiF_6^{2-} (Liang et Readey, 1987), les élimine de la solution en créant des complexes gazeux SiF_4 , et forme en parallèle des sels de fluorures insolubles (CaF_2 , MgF_2 , KF , MnF_2 ...). L'acide nitrique, quant à lui, s'attaque aux traces de matière organique dans l'échantillon. Dans un second temps, la reprise de l'échantillon en HCl 6N permet de le resolubiliser.

Cette méthode a entraîné deux problèmes : la dissolution partielle de l'échantillon, et un état d'oxydation non contrôlé de ses éléments. En effet, il était essentiel pour les préparations chimiques qui ont suivi, que les ions comme le fer et le cuivre soient sous forme oxydée. L'acide nitrique étant un fort oxydant, les proportions de la première attaque ont été adaptées pour une meilleure oxydation de l'échantillon ($\text{HF}_{\text{conc.}}$ et $\text{HNO}_3_{\text{conc.}}$ en proportions égales). Afin de dissoudre les oxydes et d'optimiser une seconde fois l'oxydation de la solution, une deuxième attaque a été réalisée à l'aide d'un réactif puissant et très oxydant, l'eau régale ($\text{HCl}_{\text{conc.}}$: $\text{HNO}_3_{\text{conc.}}$ en proportion 2 : 1). Enfin la reprise de l'échantillon a été réalisée avec de l' HCl 6N, tout en vérifiant la limpidité de la solution pour

s'assurer de la dissolution complète de l'échantillon. Ces différentes étapes, les temps de chauffage et les volumes utilisés, sont résumés sur la figure 3.5. Une fois l'échantillon dissous, une aliquote de 5 mg a été soustraite de la solution en vue des analyses élémentaires, le reste étant gardé pour les préparations chimiques précédant des analyses isotopiques.

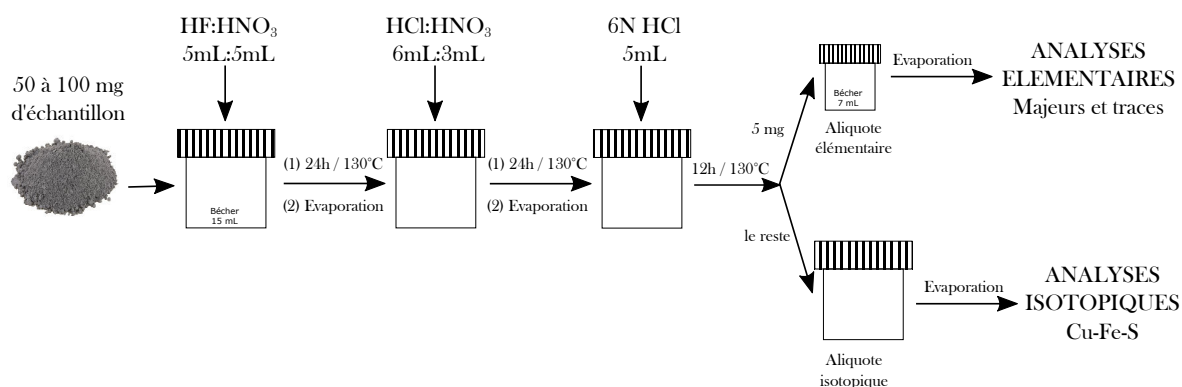


FIGURE 3.5 – Schématisation des étapes de dissolution des échantillons.

3.2.2 Purification chimique des éléments

3.2.2.1 Purification chimique du fer

Deux pour cent de la solution destinée aux analyses isotopiques ont été prélevés pour purifier le fer, représentant environ 400 μg de fer. Cette petite fraction est largement suffisante pour une mesure de composition isotopique de fer qui requiert 0.9 μg .

La purification chimique du fer sur colonne est étudiée depuis que Kraus et Moore (1953) ont révélé l'affinité du fer pour une résine anionique sous forte normalité d'HCl. Plusieurs groupes ont développé des méthodes basées sur ce principe (Strelow, 1980 ; Beard et Johnson, 1999 ; Kehm et al., 2003 ; Rouxel et al., 2003 ; Dauphas et al., 2004b ; Poitrasson et al., 2004). La méthode utilisée au cours de cette thèse s'appuie sur les protocoles de séparation chimique de Dauphas et al. (2004a) et Rouxel et al. (2005) et les études concernant les résines anioniques de Kraus et Nelson (1958) et Faris et Buchanan (1964) (Fig. 3.6).

Plus de 99.90 % du Fe(III) est retenu sur une résine anionique pour une normalité d'HCl égale ou supérieure à 6N, alors que sa forme réduite n'est pas retenue. Il est alors indispensable que le fer soit sous sa forme oxydée : cette oxydation débute lors de la dissolution avec l' HNO_3 et l'eau régale, et est assurée par l'ajout d' H_2O_2 lors de la procédure de purification du fer. En milieu HNO_3 et en milieu faiblement concentré en HCl, le Fe(III) a une faible affinité pour la résine.

Le bon fonctionnement de la méthode de purification du fer (Tab. 3.4) a été vérifié de façon suivante. Dix micro-grammes de la solution d'IRMM-14, standard de fer de composition isotopique connue, ont été chargés sur la résine AG1-X8 (100-200 mesh). En

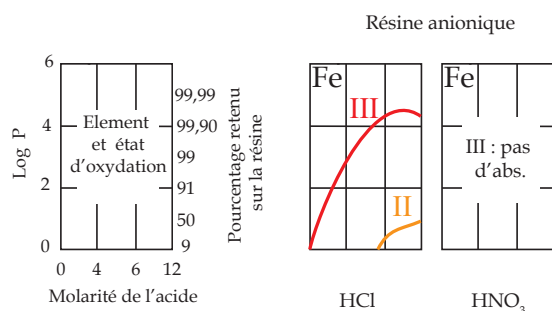


FIGURE 3.6 – Comportement du fer en résine anionique en milieu HCl ou HNO₃, avec P le coefficient de partage entre l'éluant et la résine (modifié d'après Kraus et Nelson (1958) et Faris et Buchanan (1964)).

collectant les fractions "fer" et "matrice", nous avons vérifié d'une part le bon rendement de la séparation, et d'autre part que la méthode n'entraînait pas de fractionnement isotopique. Le rendement est de 103 % (Fig. 3.7). Des valeurs supérieures à 100 % sont généralement dues aux incertitudes des volumes utilisés lors de la procédure, combinées aux incertitudes de mesures élémentaires.

Etape	Eluant	Volume (mL)
Conditionnement	HCl 6N + 0.1 % H ₂ O ₂	5
Chargement de l'échantillon	HCl 6N + 0.1 % H ₂ O ₂	0.5
Elution de la matrice	HCl 6N + 0.1 % H ₂ O ₂	2.5
Elution du fer	HNO ₃ 0.5N	5

TABEAU 3.4 – Procédure de séparation du fer sur 1 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh).

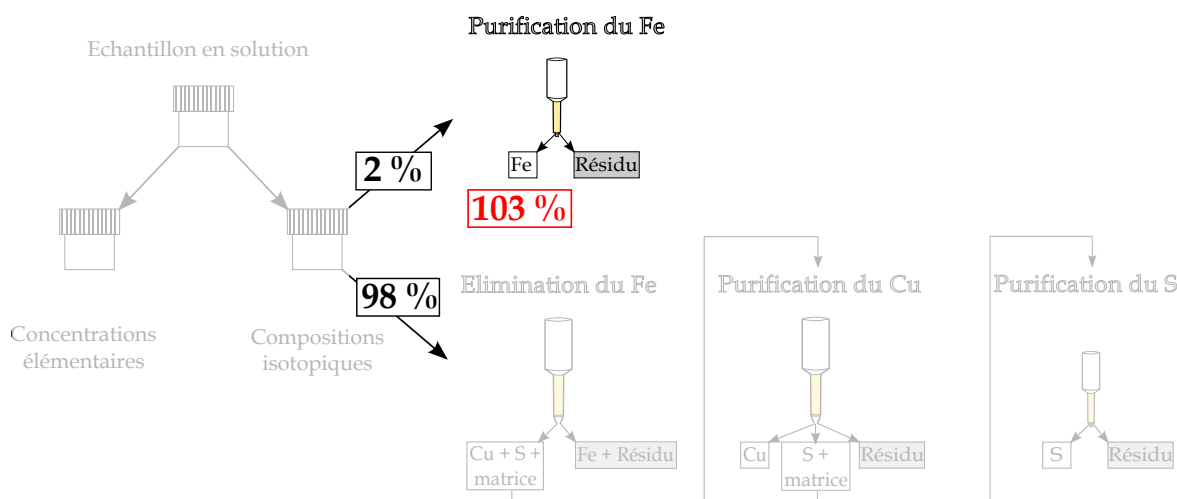


FIGURE 3.7 – Résumé schématique du rendement de la purification chimique du fer pour une solution de 10 µg de fer sur 1 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh).

Le rapport isotopique de l'IRMM-14 ayant subi le protocole de purification est iden-

tique à celui attendu (Fig. 3.8). Aucun fractionnement isotopique n'est donc induit par cette procédure. De plus, un blanc a été réalisé et confirme la pureté de cette méthode. **Aucune matière n'est perdue, la procédure n'induit pas de fractionnement isotopique, et aucune contamination n'est apportée, ce qui valide la méthode de purification chimique du fer sur les solutions standards.**

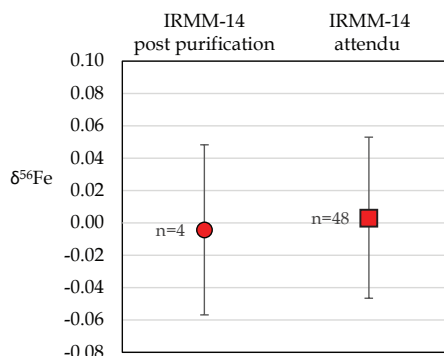


FIGURE 3.8 – Résultats isotopiques de la purification chimique du fer pour 10 µg d'IRMM-14. La valeur post-purification (symbole rond rouge) est obtenue avec la solution issue de la procédure de séparation sur colonne, et la valeur attendue est issue de la solution de standard de fer pure qui n'est pas passée par cette procédure (symbole carré rouge). $\delta^{56}\text{Fe}$ en ‰, barres d'erreur en 2σ , n le nombre de répétitions de mesures isotopiques.

La résine AG1-X8 a la possibilité de retenir 1.2 meq/mL. Le seuil de 30 % de la capacité d'échange d'une résine à ne pas dépasser lors du chargement d'une solution (cf. annexe C.2) représente ici 0.36 meq/mL. Quant aux échantillons de cette étude, ils ont une charge ionique totale de 1.8 meq pour 100 mg, soit 0.04 meq pour l'aliquote de 2 % prélevée pour la séparation du fer. Par conséquent, 1 mL de résine est largement suffisant pour éviter la saturation.

3.2.2.2 Élimination du fer

Après la purification du fer, les 98 % restants de la solution destinée aux analyses isotopiques ont été utilisés pour élaborer une purification couplée de cuivre et de soufre. Pour 100 mg d'échantillon, les masses de cuivre les plus faibles sont de l'ordre de quelques dizaines de ng, et celles du soufre, de l'ordre du µg. Sachant qu'une mesure isotopique de cuivre a besoin de 50 à 300 ng, et qu'une mesure de soufre requiert de 1 à 8 µg, la chimie couplée est primordiale afin de récolter un maximum de cuivre et de soufre pour les analyses isotopiques.

La première étape était de savoir dans quelle fraction le soufre est élué lors de la procédure de purification du cuivre de Maréchal et al. (1999), et si cette fraction est différente de celle du cuivre. Dès lors, seule une purification du soufre aurait été nécessaire par la suite. Le premier obstacle concernait la saturation de la résine AGMP-1 utilisée dans cette procédure. *Sa capacité d'échange est de 1 meq/mL et elle est généralement employée avec 1.8 mL de résine, soit une capacité de 1.8 meq. Le seuil de 30 % de la capacité d'échange d'une*

résine à ne pas dépasser se résume ici à 0.54 meq. Cependant, les échantillons de cette étude contiennent en moyenne une charge ionique totale de 1.8 meq. En éliminant plus de 85 % du fer, cette charge ionique descendrait en deçà de 0.54 meq. Par conséquent, nous avons cherché à élaborer une méthode d'élimination de plus de 85 % du fer de l'échantillon tout en le séparant du cuivre et du soufre.

Plusieurs procédures d'élimination du fer des BIF ont été détaillées dans la thèse de Pons (2011), comme l'extraction du fer par éther diisopropylique $C_3H_7-O-C_3H_7$, ou la précipitation du fer par la soude ou par l'ammoniaque. Aucun de ces procédés n'a été concluant. Pons (2011) a alors créé une méthode de chromatographie utilisant de très longues colonnes améliorant la résolution des séparations, tout en étant sous flux d'azote pour augmenter la cinétique d'éluion. Nous avons cherché un moyen d'éliminer le fer avec un dispositif expérimental plus simple. Pour ce faire, plusieurs tests ont été réalisés, énumérés ci-dessous :

1. **Test de précipitation à NH_4OH .** Le soufre peut-il être séparé du fer par précipitation à l'ammoniaque 25 % Suprapur® ? Lors d'un premier essai, de l'HCl 2N a été ajouté à un échantillon de BIF contenant 37 mg de fer et 10 μ g de soufre, puis de l'ammoniaque a été introduit jusqu'à obtenir un pH de 8 pour que les hydroxydes précipitent (Charlot, 1983). Cependant, la moitié du soufre a co-précipité (Fig 3.9). Le soufre a probablement été piégé sous forme de sulfure de fer réduit FeS, précipitant à partir d'un pH de 5 (Charlot, 1983). Le second essai a donc débuté par une oxydation de la solution dans le but d'éviter la précipitation de FeS, puis s'est poursuivi par l'ajout d'ammoniaque. Cependant, ici aussi, la moitié du soufre a co-précipité avec le fer (Fig. 3.9). **Ces tests n'ont pas fonctionné.**

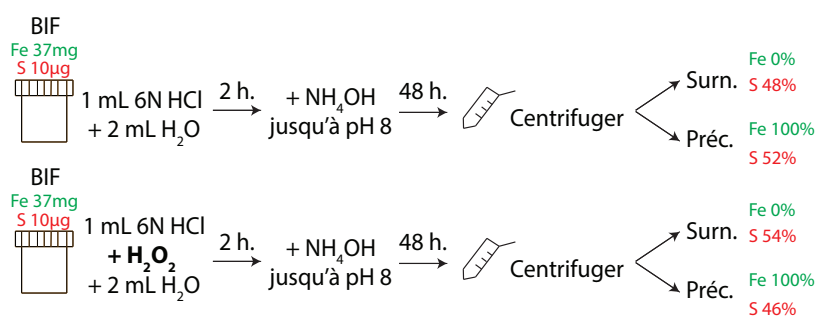


FIGURE 3.9 – Tests de précipitation du fer d'un BIF et de sa séparation avec le soufre. Les chiffres donnés en % sont les rendements.

2. Chromatographie d'échange d'ions.

- a) **Adaptation de la méthode classique de purification du fer.** Une solution de 20 mg de fer, 0.5 mg de soufre et 10 μ g de cuivre (masses simulant les échantillons) a été créée à partir de solutions mono-élémentaires de fer, cuivre et soufre.

La procédure classique de purification du fer a été reprise avec de plus gros volumes de résine (3 mL, AG1-X8 (100-200 mesh)), tout en augmentant les volumes d'éluant en conséquence. Puis, nous avons observé où s'éluait le soufre et le cuivre. Les fractions "matrice" et "fer" ont été sous-collectées tout les 2 mL afin d'élaborer des courbes d'éluion (Fig. 3.10 A). En collectant les lavages, nous avons aussi vérifié que tous les ions avaient été recueillis lors de la procédure. Nous avons retrouvé 99.84 % du fer dans la fraction "fer" et 99.89 %

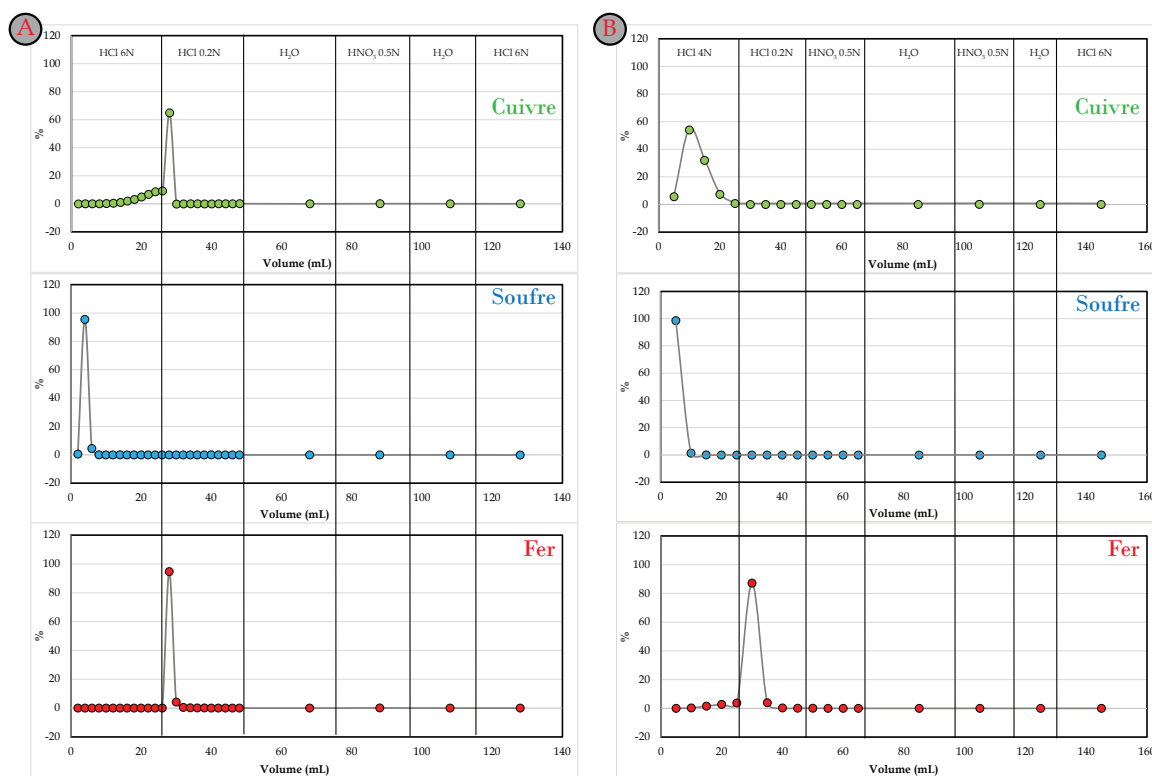


FIGURE 3.10 – Courbes d'éluion pour la procédure adaptée de la purification du fer avec l'éluion de la matrice en HCl 6N (A), et pour la procédure présentée tableau 3.5, avec éluion de la matrice en HCl 4N (B). En vert, le cuivre, en bleu le soufre et en rouge le fer.

du soufre dans la fraction "matrice". Fer et soufre ont donc bien été séparés. Cependant, seulement 25 % du cuivre a été collecté dans la fraction avec le soufre. **Cette solution ne permet donc pas d'éliminer le fer tout en gardant le cuivre et le soufre dans la même fraction.**

- b) **Modification de la normalité d'éluion de la procédure classique.** Le Cu(II) est retenu à plus de 50 % en milieu HCl 6N, d'où son éluion avec le fer (Fig. 3.11). Pour une normalité d'HCl de 4N, l'affinité du cuivre pour la résine est bien moindre, et le fer reste retenu à plus de 99 % (Fig. 3.11). Cette même procédure a alors été réalisée en ne changeant que la normalité de l'HCl à 4N pour éluer la fraction "matrice" (Tab. 3.5). Les courbes d'éluion sont présentées sur la figure 3.10 B.

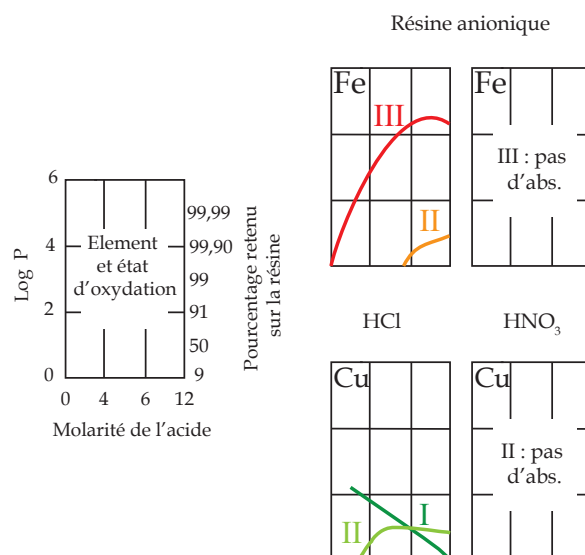


FIGURE 3.11 – Comportement du fer et du cuivre en résine anionique en milieu HCl ou HNO₃. Modifié d'après Kraus et Nelson (1958) et Faris et Buchanan (1964), avec P le coefficient de partage entre l'éluant et la résine.

Etape	Eluant	Volume (mL)
Conditionnement	HCl 4N + 0.1 % H ₂ O ₂	10
Chargement de l'échantillon	HCl 4N + 0.1 % H ₂ O ₂	1
Elution de la matrice, S et Cu	HCl 4N + 0.1 % H ₂ O ₂	24
Elution du fer	HCl 0.2N + 0.1 % H ₂ O ₂	20
Lavages	H ₂ O / HNO ₃ 0.5 N / (H ₂ O / HCL 6N) × 2	15 / 15 / (20 / 20) × 2

TABLEAU 3.5 – Procédure d'élimination du fer sur 3 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh).

La totalité du soufre a été collectée dans la première fraction (99.96 %) et 99.64 % du cuivre a bien été élué avec le soufre. Quant au fer, il n'a été éliminé qu'à 91.5 % (Fig. 3.12). *Le cuivre et le soufre étant collectés avec le reste de la matrice, la charge ionique restante de l'échantillon est alors d'environ 0.47 meq, ce qui reste inférieur à 0.54 meq, représentant 30% de la capacité d'échange maximale pour 1.8 mL de résine AGMP-1. Cette procédure a donc été retenue pour l'élimination de la majorité du fer en vue de la purification chimique du cuivre (Tab. 3.5).*

3.2.2.3 Purification chimique du cuivre

Pour la suite des tests de la procédure couplée de purifications chimiques, une solution de standards isotopiques de fer, cuivre et soufre a été utilisée, nommée "StdSol" (Tab. 3.6). La masse de fer de "StdSol" est semblable à celle des BIF, tandis que les masses de cuivre et de soufre de cette solution sont supérieures à celles contenues dans les BIF afin de pouvoir

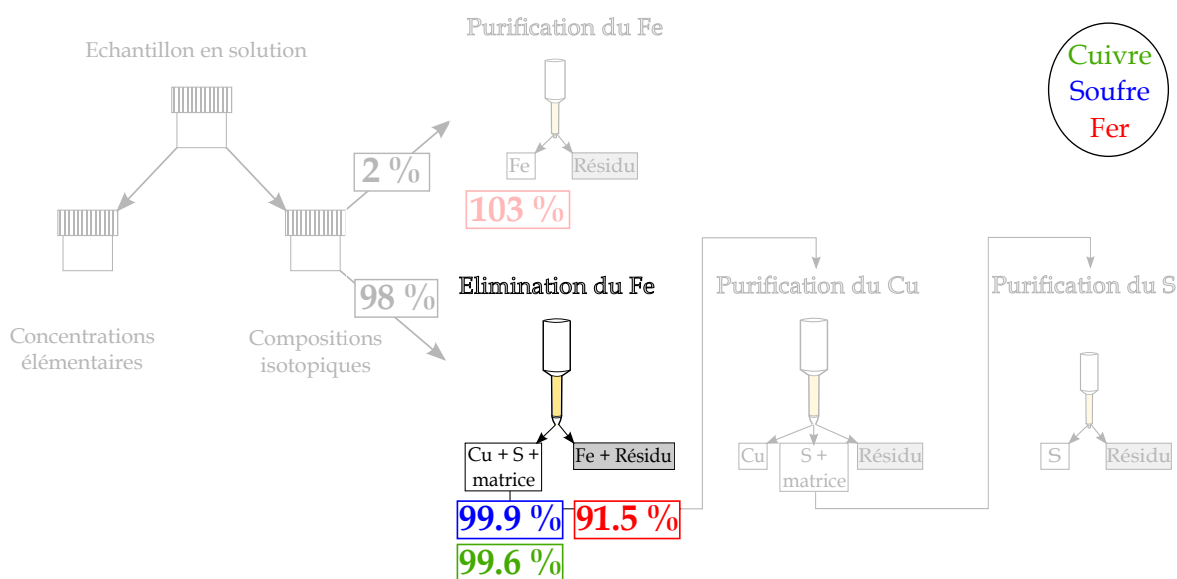


FIGURE 3.12 – Résumé schématique des rendements de l'élimination du fer pour une solution de 20 mg de fer, 0.5 mg de soufre et 10 μg de cuivre sur 3 mL de résine anionique AG1-X8 (100-200 mesh).

les mesurer de manière optimale.

	masse	solution de référence	composition isotopique
Fe	> 20 mg	solution mono-élémentaire	/
Cu	10 μg	AA-Cu - standard isotopique	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = 0.29 \pm 0.9\text{‰}$
S	0.2 mg	AA-S - standard isotopique	$\delta^{34}\text{S}_{\text{AA-S}} = 0.00\text{‰}$

TABLEAU 3.6 – Masses, natures et compositions isotopiques du fer, cuivre et soufre utilisées dans la solution standard "StdSol" créée à partir de standards de référence.

La méthode de séparation du cuivre utilise 1.8 mL de résine anionique AGMP-1 (Maréchal et al., 1999) (Tab. 3.7). Comme expliqué dans la section précédente, la charge ionique de l'échantillon ne dépasse pas le seuil de 30% de la capacité d'échange de cette résine après élimination de plus de 85% du fer. Une deuxième procédure identique est nécessaire afin de purifier le cuivre des traces des autres éléments potentiellement élués avec le cuivre.

Une solution "StdSol" a subi la purification du cuivre après l'élimination du fer décrite en section précédente. Les fractions "matrice" (M), "cuivre" (Cu) et "poubelle" (P) ont été récoltées, dans le but de vérifier (i) le rendement et la composition isotopique du cuivre, (ii) dans quelle fraction tombe le soufre et (iii) que le fer restant a bien été éliminé dans la poubelle. Le rendement de cuivre obtenu est de 106%, et celui du soufre dans la fraction "M" est de 102% (Fig. 3.13). Cette fraction "M" est appelée par la suite "SM" pour "soufre et matrice".

La composition isotopique du standard ayant subi la procédure de purification est de $0.31\text{‰} \pm 0.15$, approchant la valeur de référence attendue (Fig. 3.14). Ces tests ont été dupliqués : les résultats sont similaires ($r = 99\%$ et $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = 0.30\text{‰} \pm 0.10$).

1) Séparation 2) Purification

Etape	Eluant	Volume (mL)
Remobilisation	H ₂ O	10
Lavages (répétés 3 fois)	HNO ₃ 0.5N	7
	H ₂ O	3
Conditionnement		7
Chargement de l'échantillon		1
Elution de la matrice (M)	HCl 7N + H ₂ O ₂ 0.001 %	10
Elution du cuivre (Cu)		20
Lavages (poubelle (P) avec Fe, Zn ...)	HNO ₃ 0.5N	10
	H ₂ O	10
	HNO ₃ 0.5N	10

TABLEAU 3.7 – Procédure de séparation et purification chimique du cuivre sur 1.8 mL de résine anionique AGMP-1 (de Maréchal et al. (1999)).

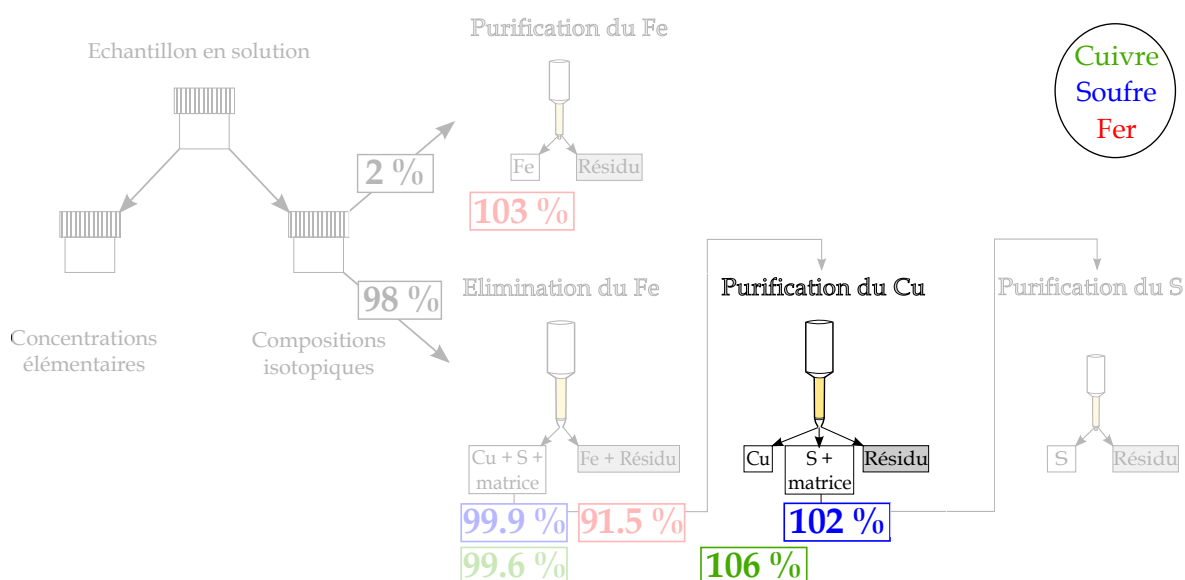


FIGURE 3.13 – Résumé schématisé des rendements de la séparation du cuivre et du soufre pour une solution de 20 mg de fer, 0.5 mg de soufre et 10 µg de cuivre sur 1.8 mL de résine anionique AGMP-1.

Par ailleurs, la totalité du fer restant a bien été retrouvée dans la fraction "poubelle" (P). Cette procédure permet donc de purifier le cuivre et de le séparer du soufre pour des solutions standards.

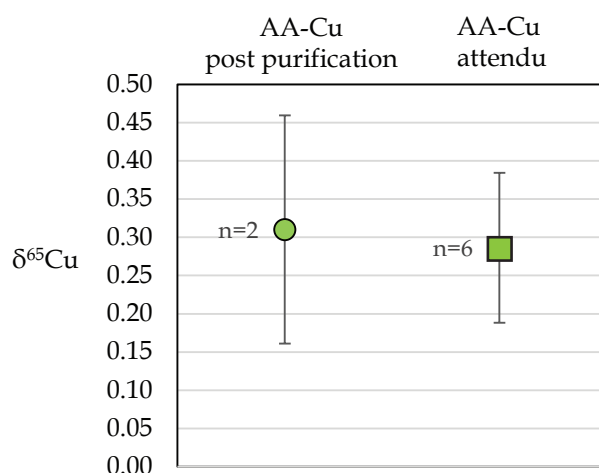


FIGURE 3.14 – Résultats isotopiques de la purification chimique du cuivre pour 10 µg du standard AA-Cu après l'élimination du fer et la procédure de séparation du cuivre. La valeur post-purification (symbole rond vert) est obtenue avec la solution issue de la procédure de séparation sur colonne, et la valeur attendue est issue de la solution de standard de cuivre pure qui n'est pas passée par cette procédure (symbole carré vert). $\delta^{65}\text{Cu}$ en ‰, barres d'erreur en 2σ , n le nombre de répétitions de mesures isotopiques.

3.2.2.4 Purification chimique du soufre

La purification du soufre de Albalat et al. (2016) a été testée sur la fraction (SM) de la solution "StdSol" ayant subi l'élimination du fer et la purification du cuivre. La procédure de purification du soufre s'opère sur 0.8 mL de résine AG1-X8 (200-400 mesh) selon les étapes du tableau 3.8. L'échantillon doit subir au préalable une oxydation à l' $\text{HNO}_3_{\text{conc}}$ pour que le soufre soit sous forme sulfate. La matrice est éluée avec de l' HNO_3 0.03N et le soufre est ensuite collecté avec de l' HNO_3 0.5 N. *La résine AG1-X8 a la possibilité de retenir 1.2 meq/mL, soit 0.96 meq pour 0.8 mL. Le seuil de 30 % de sa capacité d'échange à ne pas dépasser lors du chargement d'une solution représente ici 0.29 meq. La charge ionique de 100 mg d'échantillon, auquel la totalité du fer a été soustraite, représente 0.31 meq, ce qui reste proche du seuil de chargement de la résine. Il serait envisageable d'augmenter le volume de résine à 1 mL dans le cas où une saturation serait observée.*

Etape	Eluant	Volume (mL)
Lavage	H ₂ O	10
	HCL 6N	20
	H ₂ O	40
Chargement de l'échantillon		0.25
Elution de la matrice (M)	HNO ₃ 0.03N	10
Elution du soufre (S)	HNO ₃ 0.5N	5

TABLEAU 3.8 – Procédure de chimie du soufre sur 0.8 mL de résine AG1-X8 (200-400 mesh), de Albalat et al. (2016)

Les fractions "matrice" (M) et "soufre" (S) sont collectées. Le rendement obtenu est

bon (98.5 %, Fig. 3.15) et la composition isotopique de la fraction "soufre" (S) mesurée est comprise dans l'intervalle d'erreur de celle attendue (Fig. 3.16). Cet essai a été dupliqué sur ces mêmes standards : rendement et composition isotopique sont corrects ($r = 100\%$ et $\delta^{33}\text{S}_{\text{mesuré}} = -0.19\text{‰} \pm 0.10$).

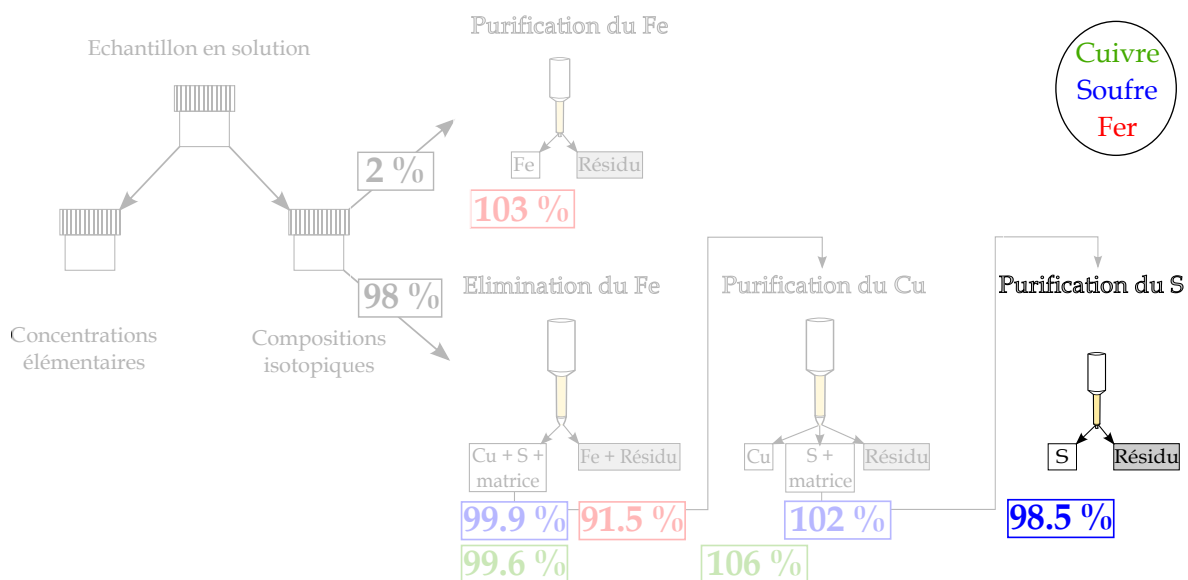


FIGURE 3.15 – Résumé schématique des rendements la séparation du soufre sur les fractions (SM) ayant subi l'élimination du fer et la purification du cuivre, pour une solution de 20 mg de fer, 0.5 mg de soufre et 10 μg de cuivre sur 0.8 mL de résine anionique AG1-X8 (200-400 mesh).

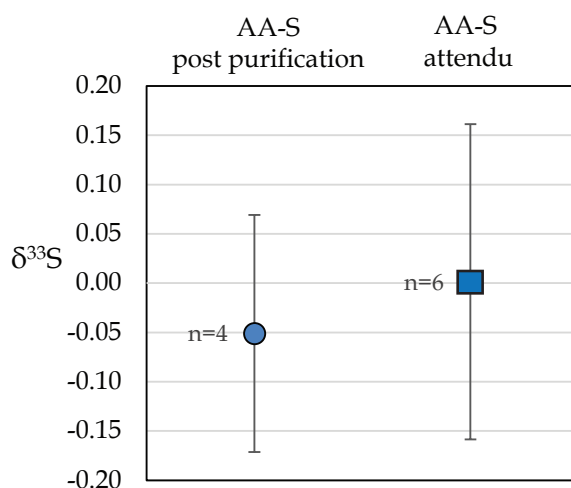


FIGURE 3.16 – Résultats isotopiques de la purification chimique du soufre pour 0.2 mg de standard AA-S après élimination du fer et purification du cuivre. La valeur post-purification (symbole rond bleu) est obtenue avec la solution issue de la procédure de séparation sur colonne, et la valeur attendue est issue de la solution de standard de soufre pure qui n'est pas passée par cette procédure (symbole carré bleu). $\delta^{33}\text{S}$ en ‰, barres d'erreur en 2σ , n le nombre de répétitions de mesures isotopiques.

A ce stade, cette procédure couplée de purifications du fer, du cuivre et du soufre fonctionne pour les solutions standards. L'étape suivante consiste à vérifier cette procédure sur des matrices de type BIF.

3.2.2.5 Synthèse de la procédure sur des standards de roche dopés

Dans le but de valider cette procédure pour des matrices de type BIF, 100 µg de standard isotopique de soufre (AA-S) et 5 µg de standard isotopique de cuivre (AA-Cu) ont été utilisés pour doper 50 mg de BIF-test, un standard de roche interne de la carotte LO1. Les masses de dopage sont bien supérieures aux masses de soufre et de cuivre dans 50 mg de BIF-test (respectivement 1.1 µg et 13 ng). Par ailleurs, des blancs pour toute la procédure ont aussi été réalisés afin de vérifier qu'elle n'induit pas de contamination. Aucune contamination n'a été décelée. Les rendements mesurés pour le cuivre et le soufre du BIF-test sont respectivement de 120 % et 96 % (Fig. 3.17). Ils sont bons compte tenu des incertitudes des volumes utilisés lors de la procédure, combinées aux incertitudes de mesures élémentaires.

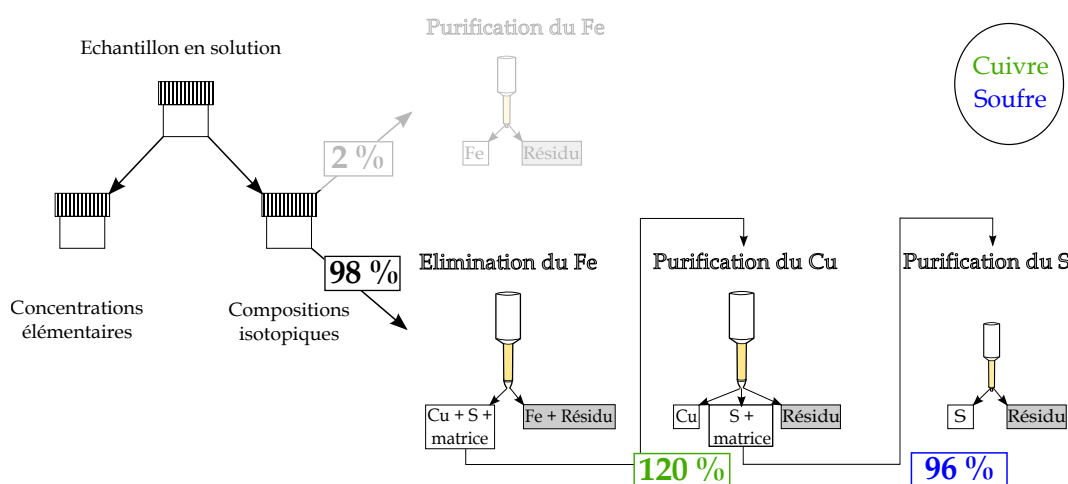


FIGURE 3.17 – Synthèse des rendements de la procédure de chimie couplée opérée sur le BIF test dopé en soufre et cuivre.

Les compositions isotopiques du BIF-test dopé se situent dans les gammes de valeurs attendues pour ces standards en cuivre et soufre (Fig. 3.18). **Ces résultats valident la méthode.**

3.2.3 Validité de la procédure sur des échantillons

Afin de valider cette méthode pour des matrices de type BIF, non dopées, les mêmes procédures ont été réalisées sur le standard de roche interne BIF-test pur, et le standard de roche externe IF-G, de concentrations et de rapport isotopique en fer connus ($\delta^{56}\text{Fe} = 0.64\text{‰}$). Tout au long de cette thèse, un blanc de chimie, un BIF-test et un IF-G ont subi

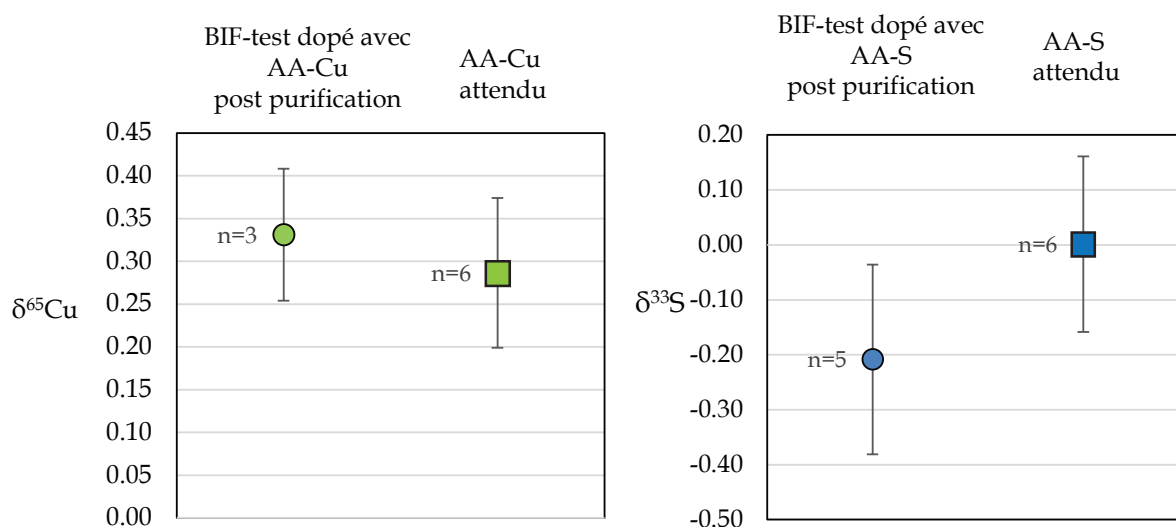


FIGURE 3.18 – Résultats isotopiques de la purification chimique du cuivre et du soufre pour le BIF-test dopé avec 100 µg de soufre (AA-S) et 5 µg de cuivre (AA-Cu). Les valeurs post-purification (symboles ronds) sont obtenues avec les solutions issues de la procédure de séparation sur colonne, et les valeurs attendues sont issues des solutions de ces standards purs qui ne sont pas passées par ces procédures (symboles carrés). δ en ‰, barres d'erreur en 2σ , n le nombre de répétitions de mesures isotopiques.

ces procédures tous les 20 échantillons, dans le but de vérifier la propreté, la justesse et la reproductibilité à long terme de cette méthode.

Reproductibilité et justesse de la purification du fer

Les moyennes des compositions isotopiques en fer des 17 IF-G et 16 BIF-test mesurées au cours de cette thèse sont présentées sur le tableau 3.9.

Echantillon	N	$\delta^{56}\text{Fe}$ mesuré		$\delta^{57}\text{Fe}$ mesuré		$\delta^{56}\text{Fe}$ attendu	$\delta^{57}\text{Fe}$ attendu
		moyenne	2σ	moyenne	2σ		
IF-G	17	0.62	0.10	0.92	0.16	0.64	0.94
BIF-test	16	-0.74	0.13	-1.08	0.18	/	/

TABLEAU 3.9 – Compositions isotopiques en fer de IF-G et BIF test mesurées au cours de cette thèse. N nombre de duplicats de procédure de purification totale, $\delta^{56}\text{Fe}$ et $\delta^{57}\text{Fe}$ en ‰. Les compositions attendues sont extraites de l'étude de Busigny et al. (2014).

Les compositions isotopiques mesurées de IF-G sont tout à fait en accord avec celles attendues. La reproductibilité de la procédure est de ± 0.10 à ± 0.13 ‰ pour $\delta^{56}\text{Fe}$, soit environ ± 0.05 ‰ par amu (atomic mass unit). Par ailleurs, les concentrations en fer des blancs de procédures sont inférieures à la limite de détection pour la plupart d'entre eux, excepté trois dont les contaminations sont de 13, 35 et 80 ng de fer, ce qui reste négligeable par rapport à la quantité chargée sur la colonne de l'ordre de 400 µg de fer (moins de 0.02 % de la totalité du fer de l'échantillon).

Reproductibilité et justesse de la purification du cuivre

La moyenne des compositions isotopiques en cuivre des 19 IF-G mesurés au cours de cette thèse est présentée sur le tableau 3.10. Le BIF-test ne contient malheureusement pas assez de cuivre pour que sa composition isotopique puisse être mesurée.

Echantillon	N	$\delta^{65}\text{Cu}$ mesuré	
		moyenne	2σ
IF-G	19	-0.23	0.20

TABLEAU 3.10 – Compositions isotopiques en cuivre de IF-G mesurées au cours de cette thèse. N nombre de duplicats de procédure de purification totale, $\delta^{65}\text{Cu}$ en ‰

La justesse des mesures n'a pas pu être vérifiée par rapport au standard IF-G, car aucune donnée isotopique de cuivre de ce standard n'a été publiée. La justesse a donc été contrôlée à l'aide de la solution standard de référence NIST 976, passée à chaque session de mesures ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.00 \pm 0.15$). Quant à la reproductibilité, elle est de l'ordre de 0.10 ‰ par amu. Des échantillons avec des matrices aussi riches que les BIF ont une reproductibilité correcte avec cette méthode.

Les concentrations en cuivre des blancs sont inférieures à la limite de détection pour la plupart, excepté trois dont les contaminations se sont élevées à 2, 4 et 7 ng de cuivre, ce qui reste bien inférieur à la quantité de cuivre dans les béchers de l'ordre de 7 μg (moins de 0.1 % de la totalité du cuivre de l'échantillon).

Reproductibilité et justesse de la purification du soufre

Lors de la première série de mesure des fractions "soufre" des 20 premiers BIF de cette étude, nous avons constaté que les rendements des purifications du soufre étaient variables, entre 0 et 100 %, la plupart étant inférieurs à 60 %. Même les BIF-tests ont eu des rendements en soufre inférieurs à 60 %, alors que ce dernier, dopé en soufre, avait présenté un bon rendement. Pour résumer, cette méthode de purification du soufre a fonctionné pour les standards et le BIF-test dopé, mais pas pour les échantillons. Ce problème, ainsi que les différents tests effectués dans le but de le résoudre, sont discutés en annexe D.

3.3 Analyses spectroscopiques

3.3.1 Mesures isotopiques du Fe-Cu-S

3.3.1.1 Principe des mesures isotopiques par MC-ICP-MS

Les compositions isotopiques en fer, cuivre et soufre sont mesurées au spectromètres de masse multicollection à torche à plasma MC-ICP-MS, pour "Multi Collector - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry". Ce système permet de séparer des ions selon leurs masses et de les dénombrer. Il est divisé en trois parties, la première pour l'introduction de l'échantillon (ICP), la seconde pour la séparation des particules selon leurs énergies et leurs masses (MS), et la dernière pour le dénombrement (MC) (Fig. 3.19).

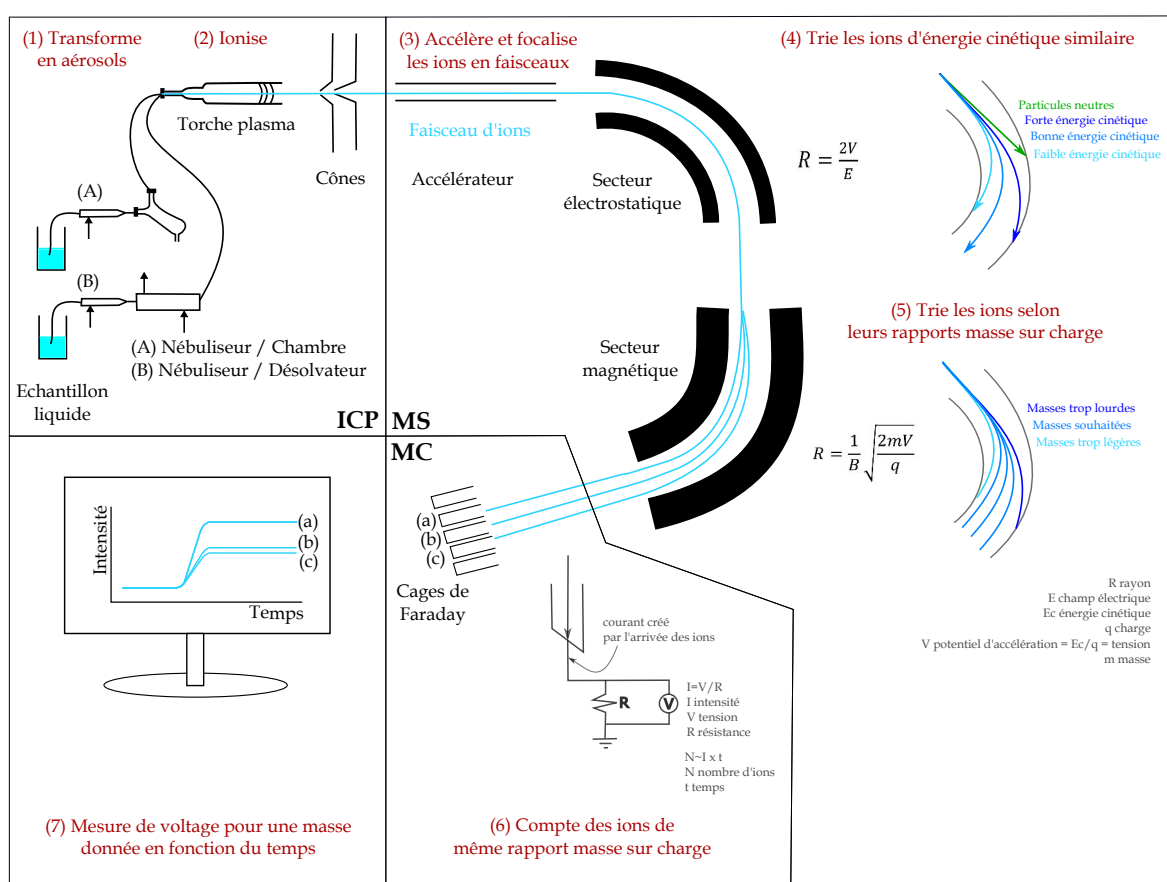


FIGURE 3.19 – Schéma des principales étapes de mesures de compositions isotopiques par MC-ICP-MS.

L'échantillon en solution, en milieu HNO_3 0.05N, est introduit en premier par un nébuleur afin de produire un aérosol. Une fois nébulisé, une chambre de nébulisation empêche la progression des gouttelettes trop volumineuses et ne laisse passer que les très fines. Cette introduction est nommée "wet" ou "humide" (Fig. 3.19, A). A la sortie du nébuleur, l'échantillon peut aussi passer à travers une membrane de désolvatation qui a pour but de casser les gouttelettes afin de produire un aérosol uniforme et infinement petit. Cette introduction est nommée "dry" ou "sèche" (Fig. 3.19, B). L'aérosol est ensuite

acheminé par un flux d'argon vers une torche à plasma d'argon (Ar) à 8000 K (Bradshaw et al., 1989 ; Halliday et al., 1995 ; Albarède et Beard, 2004). Avec la chaleur, les gouttelettes sont dans un premier temps séchées, puis atomisées, et ionisées. L'argon a un potentiel d'ionisation supérieur à tous les éléments plus lourds que lui, dont le cuivre, le fer et le soufre. Une interface constituée de deux cônes permet le passage de l'échantillon entre la partie ICP sous pression atmosphérique et la partie MS sous vide partiel. A la suite des cônes, une lentille d'extraction permet d'accélérer le faisceau d'ions, ensuite focalisé par une série de lentilles électrostatiques (Albarède et Beard, 2004). A la sortie, les ions ont des vitesses différentes selon leurs masses, qui dépendent de l'équation suivante, avec E_c l'énergie cinétique, m la masse et v la vitesse :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.1)$$

Les ions sont ensuite triés par un secteur électrostatique. Ne sortent que les ions de même énergie cinétique. Cette dernière dépend du rayon de courbure sous l'action d'un champ électrique E , avec R le rayon, V la tension, et q la charge :

$$R = \frac{2V}{E} \text{ avec } V = \frac{E_c}{q} \Rightarrow R = \frac{2E_c}{E \times q} \quad (3.2)$$

Selon le champ électrique appliqué, seuls les ions de même énergie cinétique ont le même rayon de courbure que celui du secteur électrostatique, et sont alors acheminés au secteur électromagnétique. Ce secteur modifie leurs trajectoires selon leurs rapports masse sur charge. Le rayon de courbure R des ions, dépend du champ magnétique soumis B , de la masse m , de la charge q et de la tension V :

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{q}} \quad (3.3)$$

Les faisceaux des différents isotopes s'individualisent alors à la sortie de l'électroaimant. Les collecteurs, ou cages de Faraday, sont alignés en fonction des directions du faisceau des isotopes d'intérêts. On parle de multicollection car il y a plusieurs cages. Les ions heurtent le détecteur, ce qui crée un courant dont l'intensité est mesurée. Cette intensité est directement proportionnelle au nombre d'ions. Ces informations sont résumées dans la figure 3.19.

Une caractéristique de ces analyses est la **résolution en masse** des mesures. C'est la capacité du spectromètre à discriminer des masses très proches. Elle est induite par une fente placée avant le secteur électrostatique, dont les largeurs de 250, 30 et 16 μm correspondent aux résolutions basse, moyenne et élevée (Weyer et Schwieters, 2003). Cette résolution est définie par $R = m/\Delta m$, avec m la masse d'intérêt et Δm la différence de

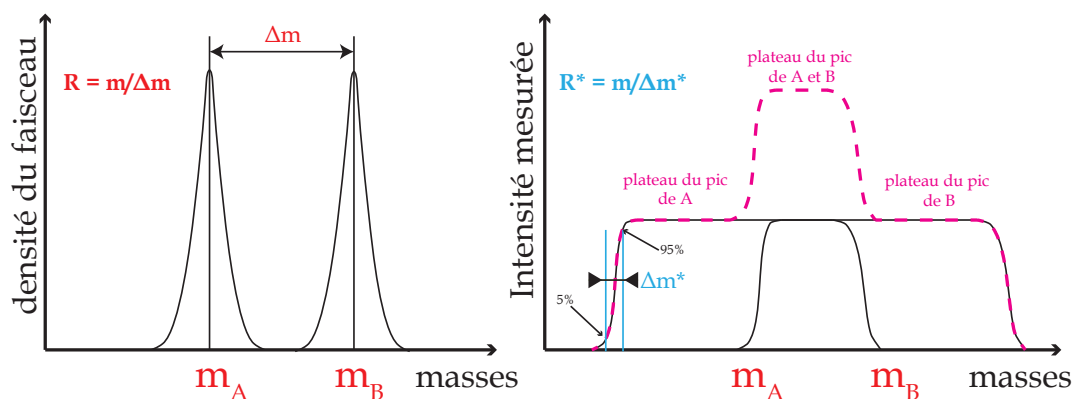


FIGURE 3.20 – Schématisation des résolutions en masse montrées sur les profils des faisceaux d'ions A et B à l'arrivée du collecteur (gauche) et les profils des intensités des pics A et B (droite).

masse entre deux pics résolus (Fig. 3.20). La résolution basse est généralement fixée avec $300 < R < 400$, la moyenne résolution, entre 3000 et 4000, et la haute entre 8000 et 9000. Le pouvoir de résolution R^* de Weyer et Schwieters (2003) se définit par :

$$R_{*5-95} = \frac{m}{\Delta m^*} = \frac{m}{m_{95} - m_5} \quad (3.4)$$

avec m la masse de l'ion, m_5 et m_{95} les masses atomiques à 5 %, respectivement 95 %, de la hauteur du pic (Fig. 3.20).

3.3.1.2 Biais de mesures et corrections

A) Biais de fractionnements non dépendants de la masse

Des isotopes de différents éléments peuvent présenter les mêmes rapports m/q et être comptés sur le même collecteur : ce sont **des interférences isobariques**. Elles sont provoquées par l'instrument ou par des impuretés présentes dans la fraction purifiée de l'élément d'intérêt. Lors de l'ionisation dans le plasma d'argon, il peut se produire des doubles ionisations induisant des interférences isobariques avec certains isotopes que l'on souhaite mesurer, comme $^{112}\text{Sn}^{++}$ dont $m/q=56$, interférant avec $^{56}\text{Fe}^+$. Les gaz atmosphériques peuvent aussi être ionisés, ce qui produit des interférences isobariques polyatomiques comme $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ de même masse que $^{56}\text{Fe}^+$. Les interférences isobariques principales des isotopes du fer, cuivre et soufre et les résolutions requises pour les discriminer sont présentées dans le tableau 3.11.

Pour les interférences non résolues, la correction suivante peut être appliquée : en considérant un élément X d'isotopes i et j , dont l'isotope i est interféré par un élément Y de même masse, possédant un isotope k non interféré, nous pouvons écrire (cf. annexe E) :

$${}^i X_{\text{corr}} = {}^i T_{\text{mes}} - {}^k Y_{\text{mes}} \times \left(\frac{{}^i Y}{{}^k Y}_{\text{ref}} \right) \times \left(\frac{M_{{}^i Y}}{M_{{}^k Y}} \right)_{\text{mes}}^f \quad (3.5)$$

Isotopes	Interférences	A	résolution requis	Isotopes	Interférences	A	résolution requis
^{54}Fe	^{54}Cr	2.37	73910	^{32}S	Ni^{++}	1.16	3952
	Pd^{++}	26.7	4373		Zn^{++}	49.89	4262
	Cd^{++}	0.89	4322		$^{16}\text{O}_2^+$	99.52	1801
	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	24.17	2122		$^{14}\text{N}^{18}\text{O}^+$	0.2	1061
	$^{40}\text{Ca}^{14}\text{N}^+$		2070		$^{15}\text{N}^{17}\text{O}^+$	0.37	1177
	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	99.24	2087		$^{14}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	0.04	842
	$^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$	0.06	1991		$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	0.01	1039
	$^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$		2991		$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}_2^+$		799
^{56}Fe	Sn^{++}	0.95	3201	^{33}S	Zn^{++}	27.81	3905
	Cd^{++}	23.79	3402		$^{14}\text{N}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$	0.2	855
	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	99.36	2503		$^{15}\text{N}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	0.08	926
	$^{38}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$	96.71	2075		$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$	99.51	1461
	$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	0.36	2479		$^{16}\text{O}_2^1\text{H}^+$	95.01	1260
	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$		1581		$^{32}\text{S}^1\text{H}^+$		3907
^{57}Fe	Sn^{++}	0.65	3561	^{34}S	Zn^{++}	18.56	6238
	Cd^{++}	28.81	3497		$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$	0.4	1297
	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$	99.35	1916		$^{17}\text{O}_2^+$	0.76	1118
	$^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^+$	0.04	2164		$^{16}\text{O}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	0.75	1000
	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$	0.06	2181		$^{33}\text{S}^1\text{H}^+$	0.01	2977
	$^{38}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$		2213		$^{32}\text{S}^2\text{H}^+$		1857
^{58}Fe	^{58}Ni	68.27	22997	^{63}Cu	Xe^{++}	0.09	2854
	Sn^{++}	14.24	3293		Te^{++}	18.71	2793
	Cd^{++}	7.66	3034		$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2^+$	99.53	1852
	$^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$	0.2	2051		$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$	99.6	2792
	$^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$	0.04	1608		$^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	7.26	3684
^{65}Cu	Xe^{++}	4.08	2711	^{65}Cu	Xe^{++}	34.49	2565
	Te^{++}	0.1	2563		Ba^{++}	5.49	4332
	Ba^{++}	9.96	3179		$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	1.43	4125
	$^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$	0.07	1694		$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$	0.07	1938
	$^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$	0.4	1622		$^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$		
	$^{32}\text{S}^{33}\text{S}^+$				$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$		
	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$				$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$		
	$^{33}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$				$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$		
	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$						

TABLEAU 3.11 – Principales espèces interférentes des isotopes du fer, soufre et cuivre. Les abondances A sont données en %. En gras sont les interférence isobariques monoatomiques, en régulier les polyatomiques, et en italique celles issues de doubles ionisations.

avec ^iT le signal total de la masse i , "mes" pour mesuré, "ref" pour référence, M pour masse et f pour facteur de fractionnement, obtenu à partir du standard interne (cf. correction du biais de masse plus loin). Ici, nous avons corrigé les interférences suivantes :

- L'interférence du $^{130}\text{Ba}^{++}$ sur le ^{65}Cu est corrigée par la mesure de la masse 69 ($^{138}\text{Ba}^{++}$). Celles du $^{130}\text{Xe}^{++}$ sur le ^{65}Cu , et du $^{126}\text{Xe}^{++}$ sur le ^{63}Cu , ont été corrigées par la mesure de la masse 65.5 ($^{131}\text{Xe}^{++}$). Les mesures étant réalisées en basse résolution, une purification parfaite lors des processus sur colonnes chromatographiques est nécessaire pour s'affranchir des espèces polyatomiques comme PO, ArNa, TiO, ArMg, SO₂, SS, SO et PO₂.

- Pour le soufre, la haute résolution permet de s'affranchir des interférences de SH et O₂ (Albalat et al., 2016), et les purifications chimiques éliminent les autres éléments pouvant interférer.
- Concernant le fer, les principales interférences polyatomiques sont résolues en haute résolution (Weyer et Schwieters, 2003). Le ⁵⁸Fe n'étant pas mesuré dans cette étude, nous ne nous intéressons pas à ses interférences. Une bonne purification élimine les éléments comme Pd, Cd et Sn. Cependant, la résolution requise pour discriminer le ⁵⁴Cr du ⁵⁴Fe est trop importante. Soit cette interférence est corrigée de la manière décrite ci-dessus (Eq. 3.5), soit il faut s'assurer que la purification chimique du fer est totale pour qu'aucune trace de chrome ne soit retrouvée. Ici, la correction de l'équation 3.5 n'a pas été effectuée, car la fourchette de masses entre le ⁵³Cr et ⁶⁰Ni (dont la mesure est nécessaire pour corriger du biais en masse, cf. ci-après) est trop importante pour la multicollection. Toutefois la caractère négligeable de cette correction peut être vérifié en contrôlant la dépendance en masse.

En effet, afin de s'affranchir de certaines corrections d'interférences, comme celle du ⁵⁴Cr sur le ⁵⁴Fe, nous contrôlons qu'il n'y ait pas de fractionnement indépendant de la masse qui vienne modifier la **dépendance en masse** en mesurant conjointement d'autres rapports isotopiques du même élément. Le cuivre ne présentant que deux isotopes, ce contrôle n'est pas possible. Quant au soufre, il est certainement affecté dans les échantillons de cette étude par des processus de fractionnement indépendant de la masse d'origine naturelle, et il n'est alors pas cohérent de réaliser ce contrôle. Pour le fer, la pente de la droite $f = \frac{\delta^{56}\text{Fe}}{\delta^{57}\text{Fe}}$ est de 0.666 pour les lois linéaires et de puissance, et 0.672 pour la loi exponentielle (cf. description des lois en annexe A). Les 156 données isotopiques de fer des échantillons étudiés se répartissent bien sur une droite (Fig. 3.21, R² = 0.997), de pente 0.678, très proche de celle de la loi exponentielle.

B) Biais de fractionnements dépendants de la masse

Des **effets de matrice** peuvent induire des fractionnements dépendants de la masse instrumentaux (Albarède et Beard, 2004). La présence rémanente, après purification, de certains éléments ou molécules organiques peut déstabiliser les conditions d'ionisation, comme la température du plasma. Lors des purifications, la résine AGMP-1 a pu relarguer un peu de molécules organiques comparé à l'AG1-X8 (100-200 et 200-400 mesh). Il a alors été nécessaire d'éliminer cette matière organique avec une attaque à l'HNO₃_{conc.} et H₂O₂ avant la mesure au MC-ICP-MS des isotopes du cuivre.

Par ailleurs, la capacité d'aspiration de l'échantillon ionisé par les cônes est biaisée : la transmission des isotopes lourds va être légèrement favorisée par rapport aux légers, induisant un **fractionnement de masse instrumental**. De plus, au cours du temps, des va-

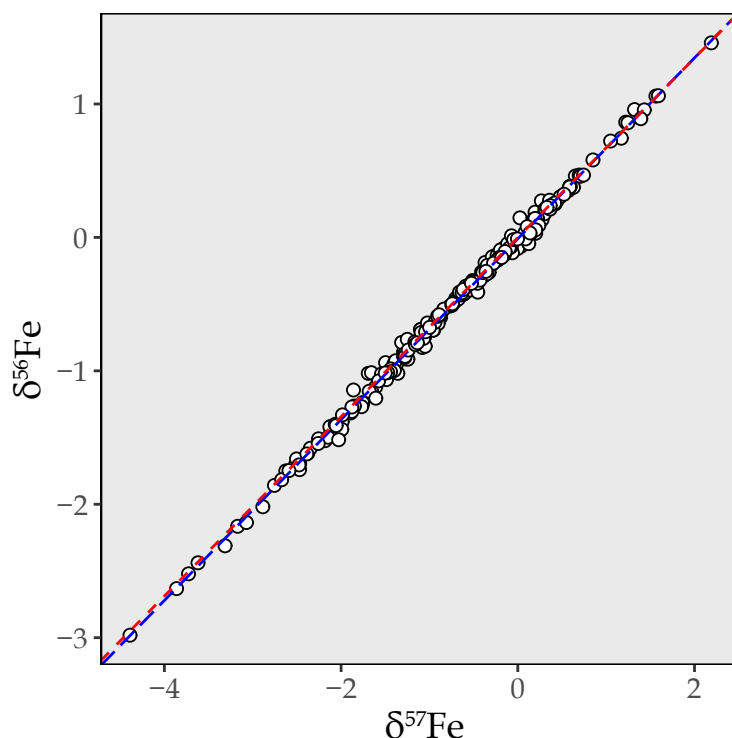


FIGURE 3.21 – $\delta^{57}\text{Fe}$ en fonction de $\delta^{56}\text{Fe}$ pour les 156 échantillons de BIF analysés. En bleu la régression linéaire de pente 0.678, en rouge la pente calculée par la loi exponentielle, 0.672.

riations de pression, température, intensité du plasma, nébulisation et d'autres paramètres peuvent varier, ce qui peut aussi provoquer un fractionnement de masse plus progressif : c'est **la dérive instrumentale**.

Ces fractionnements dépendants de la masse modifient le rapport isotopique R_{vrai} selon l'équation suivante, avec M_i et M_j les masses des isotopes i et j et f le biais de masse (Russell et al., 1978 ; Halliday et al., 1995) :

$$R_{\text{mesuré}} = R_{\text{vrai}} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^f \quad (3.6)$$

f est identique pour les fractionnements dépendants de la masse instrumentaux des différents rapports isotopiques mesurés d'un même élément. Le biais en masse instrumental est corrigé de deux manières :

- **Intercalibration échantillon-standard.** La méthode du "sample standard bracketing" ou SSB permet de corriger ce biais de masse, notamment la dérive instrumentale. Les échantillons mesurés sont encadrés de mesures d'un standard de référence de composition isotopique connue (IRMM-14 pour le fer, NIST 976 pour le cuivre et AA-S pour le soufre). Pour les isotopes i et j d'un élément X , il est alors possible de

calculer la valeur de ce dernier corrigée de la dérive par :

$$\delta^i X = \left(\frac{(iX/jX)_{\text{ech}}^n}{0.5 \times (iX/jX)_{\text{std}}^{n-1} + 0.5 \times (iX/jX)_{\text{std}}^{n+1}} \right) \times 1000 \quad (3.7)$$

n désigne la mesure de l'échantillon "ech", et $n+1$ et $n-1$ les mesures précédentes et suivantes des standards "std". La dérive entre deux standards est supposée linéaire. Selon l'espacement des mesures de standard du SSB, les coefficients de 0.5 peuvent varier.

- **Ajout d'un standard interne.** Une seconde correction du biais en masse instrumental est réalisée, et corrige de surcroît le biais de masse matricielle, grâce à l'évaluation du facteur de fractionnement f . D'après l'équation 3.6, nous pouvons calculer f , le biais de fractionnement instrumental selon l'équation :

$$f = \frac{\ln\left(\frac{R_{\text{vrai}}}{R_{\text{mesuré}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_i}{M_j}\right)} \quad (3.8)$$

En pratique, f est calculé avec des isotopes d'un autre élément de masse très proche de celles des isotopes d'intérêts. Pour ce faire, une solution de composition isotopique connue (R_{vrai}), appelée standard interne, est ajoutée à chaque échantillons et à chaque standards d'inter-calibration mesurés (Maréchal et al., 1999). Un standard interne de zinc est utilisé pour les isotopes du cuivre, et un de nickel est utilisé pour les isotopes du fer. Dans le cas des mesures de $\delta^{65}\text{Cu}$, f s'estime alors comme suit :

$$f_{\text{Cu}} \simeq f_{\text{Zn}} = \frac{\ln\left(\frac{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{vrai}}}{{}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{mesuré}}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{66}}{M_{64}}\right)} \quad (3.9)$$

En connaissant ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{vrai}}$, et en mesurant ${}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn}_{\text{mesuré}}$, les rapports de cuivre mesurés peuvent être corrigés de la manière suivante, en considérant que les fractionnements dépendants de la masse induits sont identiques pour des masses proches (Maréchal et al., 1999) :

$$\frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}_{\text{vrai}}} = \frac{{}^{65}\text{Cu}}{{}^{63}\text{Cu}_{\text{mesuré}}} \times \left(\frac{M_{65}}{M_{63}}\right)^{f_{\text{Zn}}} \quad (3.10)$$

L'utilisation du zinc pour les corrections des biais de fractionnements instrumentaux des rapports isotopiques du cuivre oblige, de plus, à corriger les intensités des isotopes du zinc de leurs interférences isobariques possibles, comme le nickel et les doubles ionisations du baryum et du xénon. Pour les compositions isotopiques du fer, nous opérons de manière similaire avec le rapport ${}^{61}\text{Ni}/{}^{60}\text{Ni}$ d'un standard

interne de nickel, élément de masse proche de celle du fer. En ce qui concerne le soufre, seul le SSB est réalisé pour corriger la dérive et le fractionnement de masse instrumentale. Seuls le silicium et le chlore, deux éléments de masses proches du soufre, permettraient de faire fonctionner la correction par ajout d'un standard interne. Cependant la fourchette des masses est trop importante pour être mesurée par les multicollecteurs utilisés.

3.3.1.3 Méthodes et paramètres de mesure

Les rapports isotopiques de fer sont mesurés pour des solutions à 0.9 mg/L par multicollecteur Thermo Scientific™ Neptune Plus™, utilisant la fente de moyenne résolution ($R \sim 3000$) en plasma humide avec des cônes "Sampler" X et "Skimmer" H (H pour normal et X pour résolution améliorée) (Anoshkina et al., 2017). Dans d'autres configurations (plasma sec et cônes X) et avec des conditions optimales, des concentrations aussi basses que 0.05 mg/L peuvent être mesurées (Beard et Johnson, 1999 ; Belshaw et al., 2000 ; Beard et al., 2003 ; Weyer et Schwieters, 2003). Pour s'affranchir des interférences polyatomiques, la moyenne résolution est nécessaire. La figure 3.22 représente les pics mesurés des isotopes du fer, du nickel et des interférences dans de bonnes conditions de mesure. Pour une solution à 0.9 mg/L, l'intensité optimale pour le ^{56}Fe est de 14V. Le plateau de mesure permettant d'obtenir les intensités des isotopes du fer sans interférence, tout comme la fourchette de la montée de pic, sont de 0.010 unité de masse soit 180 ppm ($R^* = \Delta m^*/m$). La configuration des collecteurs est donnée dans le tableau 3.12.

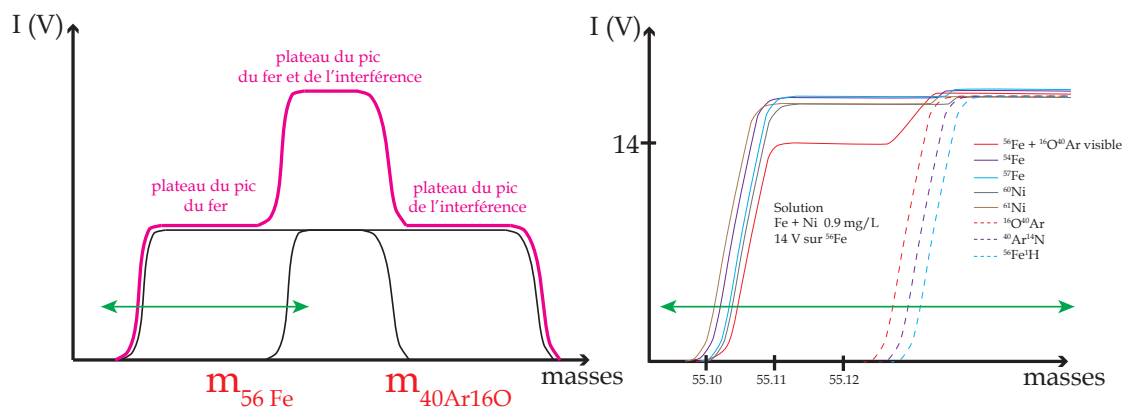


FIGURE 3.22 – Schéma des formes de pics d'intensité pour les mesures isotopiques de fer. Lignes pleines pour la solution standard et lignes pointillées pour une solution d' HNO_3 0.05N. La double flèche verte du graphique de gauche représente l'échelle des abscisses du graphique de droite.

Les rapports isotopiques de soufre sont mesurés à 1 mg/L par multicollecteur Thermo Scientific™ Neptune Plus™, mais en plasma sec contrairement au fer, utilisant la fente haute résolution ($R \sim 9000$) avec des cônes *full jet* ("Sampler" X et "Skimmer" X) (Albalat et al., 2016). Les cônes standards ("Sampler" H et "Skimmer" H) peuvent être utilisés pour des concentrations introduites de 8 mg/L. Pour s'affranchir des interférences polyatomiques, la

masses	62	60	57	56	54
Fe+			2.1	91.8	5.8
Ni+	3.6	26.2			
Cr+					2.3
Sn++	5.8	32.6	0.6	0.9	
Cd++			29.7	24.1	0.9
Pd++					26.5
collecteurs	H3	H1	L1	L2	L4

TABLEAU 3.12 – Configuration des collecteurs du Neptune pour les mesures isotopiques de fer. Les abondances des éléments sont en %. Les éléments d'intérêts sont surlignés en bleu, et les interférences simples ou doubles charges monoatomiques sont surlignées en gris. Elles ne sont pas corrigées car la dépendance en masse a été vérifiée (Fig. 3.21)

haute résolution est nécessaire. La figure 3.23 représente les pics mesurés des isotopes du soufre et de ses interférences dans de bonnes conditions de mesures. Dans ces conditions, des rapports isotopiques de soufre peuvent être mesurés avec des concentrations aussi basses que 0.5 mg/L. Pour une solution à 1 mg/L, l'intensité optimale pour le ^{33}S est de 30V. Le plateau de mesure permettant d'obtenir les intensités des isotopes du fer sans interférences, tout comme la fourchette de la montée de pic, est de 0.005 unité de masse soit 150 ppm ($R^* = \Delta m^*/m$). La configuration des collecteurs est donnée dans le tableau 3.13.

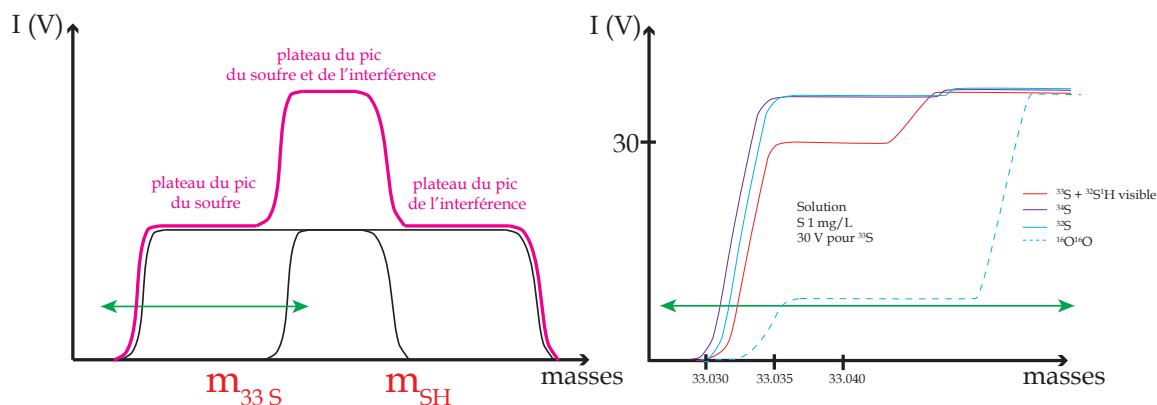


FIGURE 3.23 – Schéma des formes de pics d'intensité pour les mesures isotopiques de soufre. Lignes pleines pour la solution standard et ligne pointillée pour HNO_3 0.05N. La double flèche verte du graphique de gauche représente l'échelle des abscisses du graphique de droite.

Les rapports isotopiques de cuivre sont mesurés à 0.3 mg/L par multicollecteur Nu-InstrumentTM 500-HRTM, mais en plasma humide. Les cônes utilisés sont standards, et la résolution est fixe ($R \sim 300$) (Maréchal et al., 1999). Il n'y a pas d'interférence polyatomique composée seulement de gaz atmosphériques et instrumentaux (O, Ar, N, H...). Si la purification est optimale, la basse résolution est suffisante (Fig. 3.24). Dans de bonnes conditions, des rapports isotopiques de cuivre peuvent être mesurés avec des concentrations aussi

masses	34	33	32
S +	4.3	0.8	94.9
Ni ⁺⁺			0.9
Zn ⁺⁺	18.7	27.9	
collecteurs	H4	C	L4

TABLEAU 3.13 – Configuration des collecteurs du Neptune pour les mesures isotopiques de soufre. Les abondances des éléments sont en %. Les éléments d'intérêts sont surlignés en bleu, et les interférences simples ou doubles charges monoatomiques sont surlignées en gris. Elles ne sont pas corrigées car la mesure en haute résolution permet de s'en affranchir.

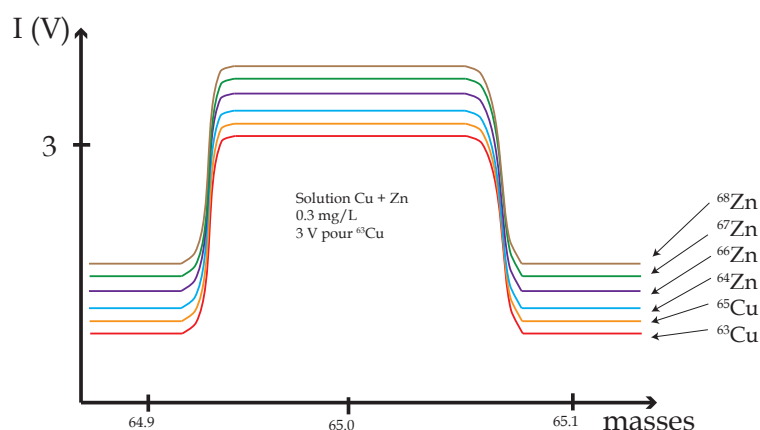


FIGURE 3.24 – Schéma des formes de pics d'intensités pour les mesures isotopiques de cuivre.

basses que 0.05 mg/L. Pour une solution à 0.3 mg/L, l'intensité optimale pour le ⁶³Cu est de 3V. La configuration des collecteurs est donnée dans le tableau 3.14.

3.3.1.4 Reproductibilité des mesures analytiques

Les reproductibilités et les justesses de protocoles chimiques sont mentionnées dans la section précédente. Pour vérifier la reproductibilité et la justesse des mesures spectroscopiques seules, les standards de "SSB", IRMM-14 et NIST-976, ont été utilisés. A chaque sessions analytiques, ces solutions ont été mesurées plusieurs dizaines de fois. Les résultats sont représentés sur la figure 3.25. Les moyennes de l'IRMM-14 à chaque session sont justes, entre -0.01 et +0.01 ‰ pour $\delta^{56}\text{Fe}$ et entre -0.02 et +0.04 ‰ pour $\delta^{57}\text{Fe}$, et leurs dispersions sont respectivement inférieures à 0.10 et inférieures à 0.20 ‰. La reproductibilité spectroscopique tout au long de cette thèse de l'IRMM-14 est de $-0.01 \text{ ‰} \pm 0.04$ pour $\delta^{56}\text{Fe}$ et $-0.01 \text{ ‰} \pm 0.05$ pour $\delta^{57}\text{Fe}$. La reproductibilité externe totale (purifications chimiques et spectroscopiques) obtenue par mesures répétées de IF-G est de $\pm 0.10 \text{ ‰}$ pour $\delta^{56}\text{Fe}$ et $\pm 0.16 \text{ ‰}$ pour $\delta^{57}\text{Fe}$ (cf. section 3.2.3), des valeurs identiques aux reproductibilités publiées (Rouxel et al., 2005).

Pour les sessions de cuivre, les moyennes de $\delta^{65}\text{Cu}$ du NIST-976 à chaque session sont justes et varient entre -0.02 et 0.04 ‰. Les données ont de plus grandes dispersions (jusqu'à

masses	69	68	67.5	67	66	65.5	65	64	63	62
Ni+								0.9		3.6
Cu+							30.8		69.2	
Zn+		18.7		4.1	27.9			48.6		
Ba++	71.7	7.8	6.6	2.4	0.1		0.1			
Xe++						21.2	4.1	1.9	0.1	0.1
Ga+	60.1									
collecteurs	H5	H4	H3	H2	Ax	L1	L2	L3	L4	L5

TABLEAU 3.14 – Configuration des collecteurs du Nu 500 pour les mesures isotopiques de cuivre. Les abondances des éléments sont en %. Les éléments d'intérêts sont surlignés en bleu, et les interférences simples ou doubles charges monoatomiques sont surlignées en gris. Les masses mesurées pour corriger ces interférences à l'aide de l'équation 3.5 sont surlignées en orange.

± 0.20 ‰) lorsque les concentrations mesurées sont faibles (50 $\mu\text{g/L}$). La reproductibilité tout au long de cette thèse du NIST-976 sur chaque série est de ± 0.03 ‰ pour $\delta^{65}\text{Cu}$. La reproductibilité externe totale obtenue par mesures répétées de IF-G est de ± 0.20 ‰ pour $\delta^{65}\text{Cu}$ (cf. section 3.2.3).

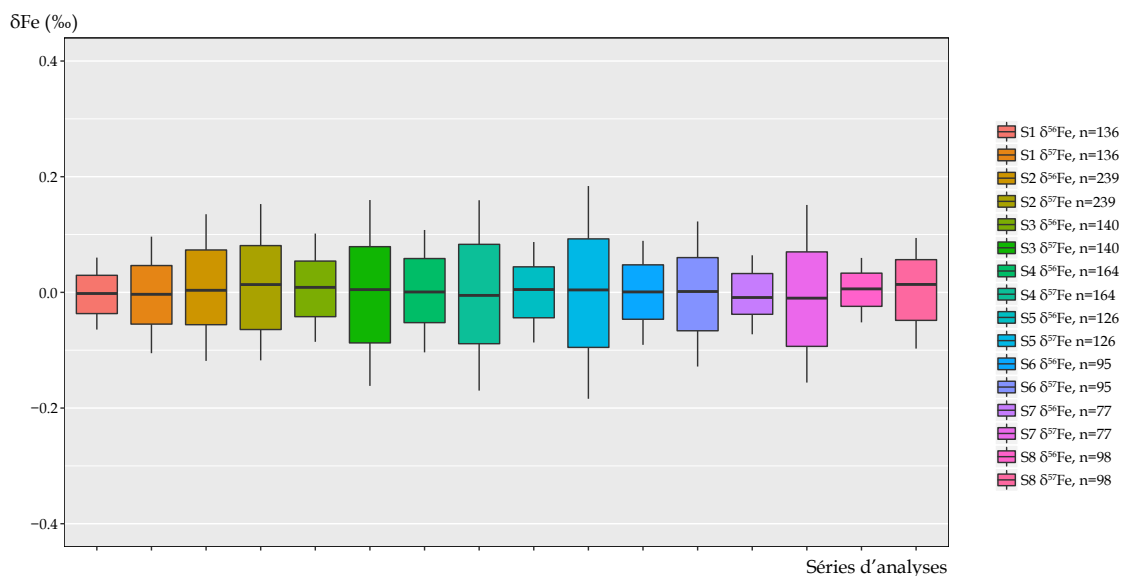
3.3.2 Mesures de concentration des éléments majeurs et traces

3.3.2.1 Principe de mesures élémentaires à l'ICP-AES et l'ICP-MS

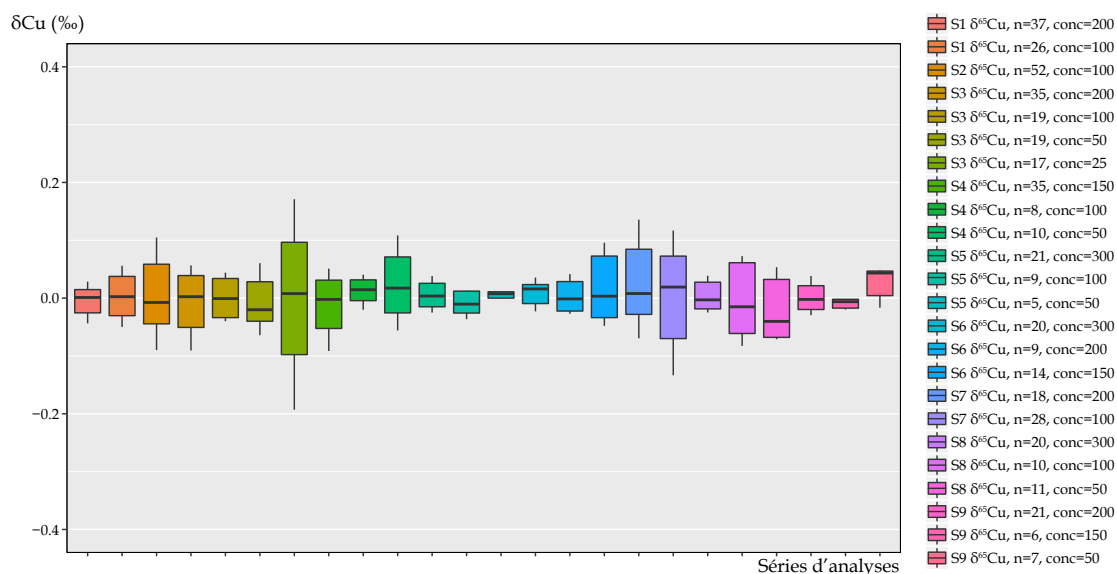
Les données de concentrations élémentaires utilisées dans cette étude ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique à torche à plasma (ICP-AES pour "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy" / ICAP 6000 Thermo Scientific™) et d'un spectromètre de masse à torche à plasma de double focalisation (ICP-MS pour "Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy" / ELEMENT-2 Thermo Scientific™).

L'ICAP a permis de mesurer les concentrations en éléments majeurs Fe, S, Mg, Mn, Al, et Ca des échantillons. Ces derniers, repris en HNO_3 0.5N, ont été introduits dans le plasma accompagnés d'un standard interne de scandium (Sc) à 10 mg/L, permettant de corriger la dérive instrumentale. Dans un ICP-AES, la solution est acheminée par un nébuliseur dans une chambre de nébulisation. Les aérosols passent ensuite par une torche à plasma, ionisant et excitant les électrolytes. L'excitation induite par ce plasma provoque une désexcitation entraînant la création de photons. Ces raies formées sont spécifiques des éléments qui se sont désexcités et sont dirigées vers une grille diffractant les faisceaux incidents en faisceaux polychromatiques. Après leurs passages par un photomultiplicateur, ils heurtent des collecteurs CID (Charge Injection Device) qui transmettent un signal en tension pour chaque raie (et donc chaque élément) jusqu'à l'interface de l'utilisateur. Les concentrations de mesures possibles varient selon les échantillons et les éléments entre 0.01 mg/L à 100 mg/L.

L'ELEMENT-2 a permis de mesurer des concentrations en éléments mineurs et traces



(a) Mesures de l'IRMM-14 sur toutes les sessions de mesures de cette étude.



(b) Mesures du NIST 976 sur toutes les sessions de mesures de cette étude. "conc." pour les concentrations des mesures des différentes sessions selon la masse de cuivre contenue dans les échantillons, en $\mu\text{g/L}$.

FIGURE 3.25 – Reproductibilité et justesse des standards isotopiques de fer IRMM-14 et de cuivre NIST-976. n nombre de répliques de mesures, S numéro de session de mesure, δ en ‰.

des échantillons (B, Al, S, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U). Ces derniers, repris en HNO₃ 0.5N, ont été introduits dans l'instrument accompagnés d'un standard interne d'indium (In) à 0.002 mg/L, permettant de corriger la dérive instrumentale. L'introduction de l'échantillon est semblable aux autres introductions utilisant des torches à plasma. Des cônes permettent de créer une interface entre le système d'introduction et le spectromètre de masse, de manière similaire à un MC-ICP-MS. Un système de fentes, placé après des lentilles de focalisation, offre la possibilité de choisir entre trois fentes de largeurs différentes, soit trois résolutions (faible R=300, moyenne R=4000, haute R=10000). La séparation en masse est permise par un secteur magnétique qui disperse les ions selon leurs masses et leurs énergies, séparant donc les isotopes. Ils passent ensuite par un analyseur électrostatique pour focaliser leurs énergies. Ils arrivent tous sur une même dynode permettant leurs conversions en électrons, dont le signal peut être transmis sans transformation (dénombrement d'électrons) ou transformé en tension (signal analogique). Les concentrations de mesures possibles varient selon les échantillons et les éléments entre 0.01 µg/L à quelques mg/L.

Dans les deux systèmes de mesure, il est nécessaire :

- de créer des droites d'étalonnage pour chaque élément d'intérêt grâce à plusieurs solutions multi-élémentaires de concentrations connues. Pour l'ICAP, c'est l'intensité des raies des éléments qui se calibre, et pour l'ELEMENT 2, ce sont les intensités recueillies pour un isotope.
- de mesurer des blancs, c'est à dire des solutions HNO₃ 0.5N dopées en standard interne (0.002 mg/L de In pour l'ELEMENT 2 et 10 mg/L de Sc pour l'ICAP). Ces blancs permettent de calculer la limite de détection.
- de mesurer les concentrations pour un standard de roche externe de composition élémentaire connue, afin d'évaluer la reproductibilité et la justesse des mesures.

Par ailleurs, une attention particulière a été portée sur les interférences potentielles de ces systèmes. L'ICAP présente trois types d'interférences : les chimiques, les physiques et les spectrales. Les interférences chimiques sont dues aux processus d'ionisation et d'atomisation. Les interférences physiques concernent la nébulisation, le transport et la désolvatation de l'échantillon. Les interférences les plus importantes pour un ICP-AES sont les spectrales. Il existent des raies pouvant en recouvrir d'autres, de la lumière parasite, des variations de fond... Ces interférences sont corrigées par des algorithmes du logiciel analytique ainsi que par le choix de raies mesurées ne présentant pas d'interférences avec d'autres raies.

Concernant l'ELEMENT 2, il possède les mêmes biais qu'un MC-ICP-MS. Des interférences de masses polyatomiques créées avec les gaz du plasma et atmosphériques existent. Afin de les réduire, notamment pour les éléments de masses élevées, l'utilisation de la

moyenne et haute résolution est nécessaire. Ici, la basse et moyenne résolution étaient suffisantes pour s'affranchir des interférences des éléments d'intérêts.

3.3.2.2 Traitements des données

Afin de pouvoir discuter ces concentrations, des traitements et corrections préalables sur les données d'intensités brutes sont nécessaires. Dans un premier temps, la dérive instrumentale est corrigée par le standard interne (In pour l'ELEMENT 2 et Sc pour l'ICAP). Les pourcentages des intensités en indium des $n^{\text{ième}}$ mesures $I_{\text{In-brute}}^n$ par rapport au signal en indium de la première mesure $I_{\text{In-brute}}^1$ sont calculés. Les intensités de tous les autres éléments $I_{i\text{-brute}}^n$ sont ensuite corrigées par ce pourcentage. Par exemple, pour la $n^{\text{ième}}$ mesure d'intensité I d'un élément i utilisant l'In comme standard interne, la formule utilisée est :

$$I_{i\text{-corrigée-dérive}}^n = I_{i\text{-brute}}^n \times \frac{I_{\text{In-brute}}^n}{I_{\text{In-brute}}^1} \times 100 \quad (3.11)$$

La deuxième étape est de transformer ces intensités en concentration avec l'utilisation des droites de calibration. A chaque session d'analyse, une gamme de standards de concentrations élémentaires connues est mesurée, d'où l'obtention des valeurs d'intensité correspondantes. Pour chaque élément, ou raie i , les coefficients a et b de la droite affine liant les intensités aux concentrations des standards de calibration "std" sont donc calculés de la manière suivante :

$$I_{i\text{-corrigée-dérive}}^{\text{std}} = a \times C_i^{\text{std}} + b \quad (3.12)$$

La concentration totale $C_{i\text{-brute}}^n$ en l'élément i du $n^{\text{ième}}$ échantillon est reliée à l'intensité mesurée par :

$$C_{i\text{-brute}}^n = \frac{I_{i\text{-corrigée-dérive}}^n - b}{a} \quad (3.13)$$

Une fois les concentrations brutes obtenues pour chaque élément de chaque échantillon, la limite de détection des éléments par le spectromètre est évaluée. Pour ce faire, des blancs sont mesurés tout les 5 à 10 échantillons. La limite de détection LD d'un élément i est calculée de la manière suivante, avec $\overline{C_{i\text{-brute}}^{\text{blancs}}}$ la moyenne des concentrations de l'élément i mesurée sur les blancs et σ l'écart type de ces concentrations :

$$LD_i = \overline{C_{i\text{-brute}}^{\text{blancs}}} + 3 \times \sigma(C_{i\text{-brute}}^{\text{blancs}}) \quad (3.14)$$

Par la suite, toutes les données de concentrations inférieures à cette limite de détection sont éliminées.

La quatrième étape corrige la dérive instrumentale de manière complémentaire à la correction au standard interne. L'intensité des standards de calibrations est mesurée, de nouveaux, trois à quatre fois au cours des sessions, de manière similaire aux échantillons. Les concentrations calculées de ces standards doivent donc correspondre à celles de départ.

Si elles sont différentes de plus de 2 %, une correction est appliquée. Pour la mesure d'un élément i de l'échantillon n à la position p , entourée de deux mesures d'un standard de concentration proche de l'échantillon Std^+ et Std^- aux positions p^+ et p^- respectivement, avec $C_{\text{vrai}}^{\text{Std}}$ la concentration attendue de ce standard, les concentrations sont pondérées de la manière suivante :

$$C_{i\text{-corr}}^n = C_{i\text{-brute}}^n \times \frac{C_{\text{vrai}}^{\text{Std}}}{C_{i\text{-brute}}^{\text{Std}^+} \times \frac{n-p^-}{p^+-p^-} + C_{i\text{-brute}}^{\text{Std}^-} \times \frac{p^+-n}{p^+-p^-}} \quad (3.15)$$

Une fois les concentrations corrigées des biais instrumentaux, en mg/L ou µg/L, nous sommes revenus aux concentrations dans les échantillons en ppb (ng/g), ppm (µg/g) ou wt % (pourcentage de poids).

Par la suite, les concentrations peuvent être utilisées pour interpréter les données. Ces corrections ont été effectuées sur un tableur Excel pour les données issues de l'ICAP, ne présentant qu'une quinzaine de raies au total pour six éléments. Pour les corrections de l'ELEMENT 2, concernant plus de 85 mesures d'isotopes, dont certaines doublées en faible et moyenne résolutions, j'ai créé un code de traitement de données utilisant le logiciel Matlab.

3.3.2.3 Reproductibilité, justesse, et propreté des analyses

Deux types de blancs sont analysés à chaque session de mesure : les blancs analytiques spectroscopiques (solution de HNO_3 0.5N dopée au standard interne) et les blancs chimiques (ayant subi les mêmes processus de dissolution que les échantillons). Nous nous assurons avec les premiers de la propreté des mesures, et avec le second de la propreté de la préparation chimique. Les concentrations des blancs de spectroscopie sont toutes inférieures à la limite de détection des outils de mesure. La composition des blancs chimiques pour certains éléments, est légèrement supérieure à la limite de détection, comme pour le Zn (contamination < 10 ng), le Cr (contamination < 20 ng), le Ti (contamination < 20 ng), le Nd (contamination < 0.2 ng) et le Cu (contamination < 0.4 ng). Ces masses restent extrêmement faibles par rapport à la concentration des échantillons, ce qui rend les blancs négligeables.

Afin d'évaluer la justesse et la reproductibilité des mesures élémentaires, la composition mesurée d'un standard externe, ici IF-G, a été comparée à la composition de référence pour ce standard. La reproductibilité externe moyenne est d'environ 10 % pour les mesures en éléments majeurs, et 30 % pour les mineurs et les traces. La plupart de cette variabilité est intrinsèque aux hétérogénéités du matériel de référence en lui-même. Les compositions mesurées sont en parfait accord avec celles publiées par Govindaraju (1995) (Fig. 3.26).

Les validations des protocoles isotopiques et élémentaires par l'évaluation des jus-

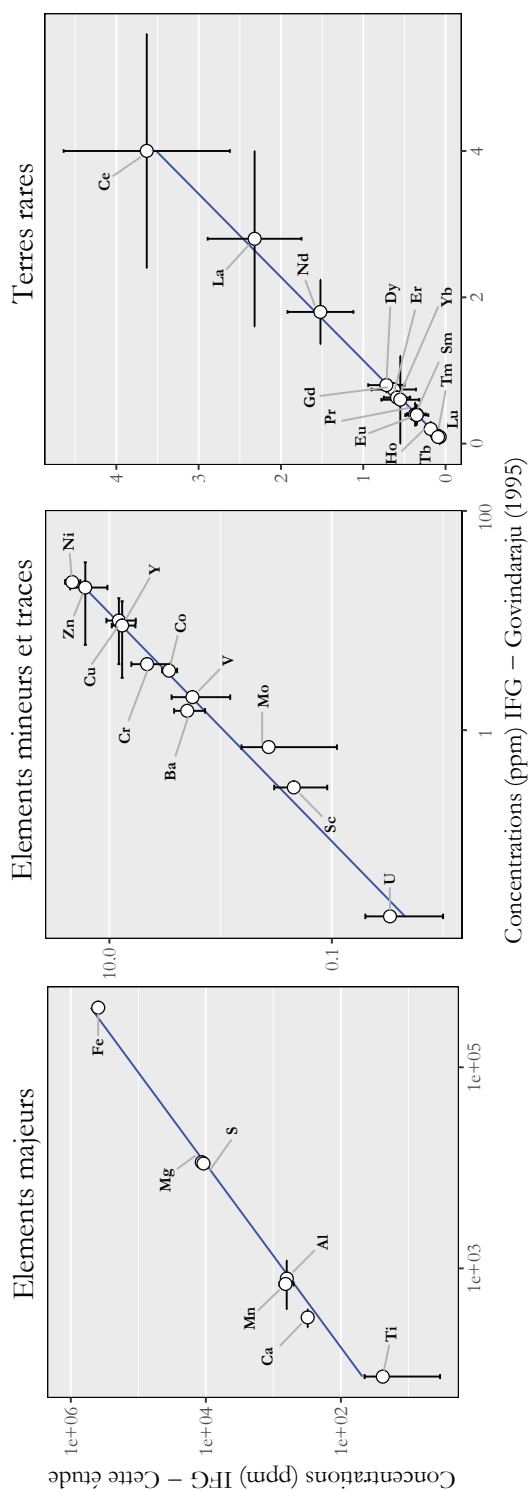


FIGURE 3.26 – Concentrations en ppm des éléments majeurs, mineurs et terres rares du standard de roche IF-G mesurées dans cette étude contre celles recommandées par Govindaraju (1995)

tesses, des reproductibilités spectroscopiques, des reproductibilités externes et blancs de procédure totale, permettent de valider la méthode.

CHAPITRE 4

Conditions redox de l'océan pré-GOE

L'objectif de cette thèse est de préciser la composition chimique de l'océan avant le Grand Évènement Oxydant. L'étude des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces des BIF échantillonnés pourrait nous permettre de mieux comprendre l'état redox de l'océan pré-GOE ainsi que les sources principales d'éléments de cet océan.

4.1 Introduction

Les formations ferrifères litées (BIF) sont de bons outils pour l'étude de la chimie de l'océan contemporain à leur formation. Ce sont des sédiments chimiques laminés riches en fer (10-40 wt %) et en silice (40-60 wt %) (Beukes, 1973). Ils sont composés de phases d'oxydes de fer, de carbonates de fer et de silicates de fer (James, 1954), précipitant de l'eau de mer au cours de l'Archéen et du Protérozoïque. Ils permettent alors d'étudier la chimie de l'océan autour du Grand Évènement Oxydant vers 2.4 Ga (Bekker et al., 2004 ; Gumsley et al., 2017).

En tant que sédiments chimiques dont la distribution spatio-temporelle est large, les BIF sont de bons traceurs de l'évolution chimique des océans (Fryer, 1977 ; Fryer, 1983 ; Miller et O'Nions, 1985 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; Anbar et Knoll, 2002). A l'Archéen et au Protérozoïque inférieur, l'océan était anoxique et ferrugineux, d'où l'abondance des dépôts de BIF (Reinhard et al., 2009 ; Kendall et al., 2010 ; Planavsky et al., 2010b). A la suite du GOE, l'océan de surface en contact avec l'atmosphère est devenu légèrement oxygéné (Farquhar et Wing, 2003 ; Holland, 2006), alors que l'océan profond est resté anoxique (Anbar et Knoll, 2002). Un des arguments en faveur de l'oxydation des océans profonds vers 1800 Ma consiste en la disparition des BIF, qui fait suite à la raréfaction du Fe(II) dans l'océan profond, oxydé en Fe(III) insoluble (Cloud, 1972 ; Anbar et Knoll, 2002 ; Lyons et al., 2009). Il existe une cause alternative à la disparition du Fe(II) de l'océan profond, celle de l'évolution vers un état sulfidique et anoxique de l'océan (Canfield, 1998 ; Anbar et Knoll, 2002 ; Habicht et al., 2002 ; Poulton et al., 2004 ; Lyons et al., 2009 ; Reinhard et al., 2009 ; Poulton et Canfield, 2011 ; Sperling et al., 2015), bien qu'il resterait ferrugineux au Protérozoïque supérieur, de 742 à 542 Ma (Canfield et al., 2008).

L'étude des concentrations en terres rares (REE pour "rare earth element") et yttrium (Y) de ces dépôts apporte, en parallèle, des informations sur les conditions redox environnementales et sur les sources et origines de certains éléments de l'océan. Les terres rares sont une série d'éléments appartenant aux lanthanides, allant du lanthane (La) pour la plus légère au lutécium (Lu) pour la plus lourde. L'yttrium est souvent inclus pour ses propriétés chimiques similaires à l'holmium (Ho), une terre rare intermédiaire, bien qu'il présente des vitesses de précipitation par adsorption sur particules deux fois plus rapides que celles de l'holmium (Nozaki et al., 1997). Les propriétés atomiques des REE+Y étant proches (rayons ioniques entre 0.85 et 1.14 nm et charges ioniques de +3), cela leur procure une réactivité similaire, donnant des spectres de terres rares normalisés au PAAS ("Post Archean Australian Shale") caractéristiques des environnements (McLennan, 1989 ; Pourmand et al., 2012)). Les spectres de terres rares de type continentaux sont "plats". La principale source des terres rares de l'océan est l'érosion continentale, acheminée par les rivières ou les poussières atmosphériques. Elles sortent du système par adsorption sur des particules qui précipitent, principalement les oxydes de manganèse ou de fer (Byrne et

Kim, 1990 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; Elderfield et al., 1990 ; German et al., 1991 ; Bau et Möller, 1993). Des sources secondaires comme l'hydrothermalisme peuvent influencer leurs répartitions : ces fluides sont riches en terres rares lourdes et ont des concentrations en europium (Eu) plus élevées (Fryer, 1983 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; James et al., 1995 ; Bau et Dulski, 1996 ; Byrne et Sholkovitz, 1996 ; Douville et al., 1999 ; Meyer et al., 2012). Lors de la formation des BIF, les terres rares sont piégées par les particules de Fe(III) qui précipitent. Elles peuvent cependant être relâchées dans l'eau interstitielle et se concentrer dans de l'apatite authigène lors de la diagenèse (Alibert, 2016), tout en gardant des spectres caractéristiques de l'eau de mer. Bien que les spectres de terres rares des rivières soient assez plats (Elderfield et al., 1990), l'interaction des eaux de rivière avec l'eau de mer dans les estuaires confère à l'eau de mer un spectre particulier. Celui-ci est enrichi en terres rares lourdes (HREE pour "heavy rare earth element") par rapport aux légères (LREE pour "light rare earth element") avec des anomalies négatives en cérium (Ce) et positive en yttrium (Elderfield et al., 1990 ; Webb et Kamber, 2000 ; Bolhar et al., 2004 ; Tostevin et al., 2016). Dans des environnements oxiques, le cérium peut s'oxyder sous forme Ce^{4+} sur des surfaces d'oxy-hydroxydes de manganèse, et être, de fait, moins disponible dans l'eau de mer pour précipiter par adsorption sur d'autres particules. Cela crée des anomalies en cérium (Ce*) négatives, qui sont alors des indicateurs d'environnements oxiques (Derry et Jacobsen, 1990 ; German et Elderfield, 1990 ; German et al., 1991 ; Byrne et Sholkovitz, 1996). Par ailleurs, des anomalies en europium (Eu*) positives marquent la présence de l' Eu^{2+} dans les environnements réduits comme les fluides hydrothermaux (Fryer, 1977 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; James et al., 1995 ; Byrne et Sholkovitz, 1996 ; Meyer et al., 2012).

L'analyse des patterns, ou spectres, de REE + Y, ainsi que l'étude de certaines de leurs anomalies, ont longtemps été utilisées pour comprendre l'origine des formations ferrifères et la chimie de l'océan primitif contemporain à leur dépôt (Fryer, 1977 ; Fryer, 1983 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; Kato et al., 1996 ; Kato et al., 1998 ; Kranendonk et al., 2003 ; Bau et Alexander, 2006 ; Planavsky et al., 2010b ; Ilouga et al., 2012 ; Mloszewska et al., 2012 ; Haugaard et al., 2016 ; Robbins et al., 2016 ; Tostevin et al., 2016). Haugaard et al. (2016) ont, par exemple, étudié les compositions en éléments majeurs et traces des BIF de la formation du Joffre Member, Hamersley. Ils en ont conclu que l'érosion oxydative continentale, contemporaine au dépôt de cette formation, était faible, et que les solutés à l'origine de la précipitation de ces BIF provenaient d'une combinaison de sources hydrothermales et volcaniques.

Dans cette étude, des échantillons de BIF du Transvaal et d'Hamersley pré-GOE (cf. section 2.3) ont été examinés afin de mieux définir leur environnement de dépôt. Notre étude se focalise sur les concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces, y compris les terres rares, obtenues sur 156 échantillons à l'échelle métrique et 80 échantillons à l'échelle centimétrique.

4.2 Résultats

Les tableaux des résultats des données de concentrations élémentaires sont donnés en annexe G, dans les tableaux 1 et 2 pour les échantillons à l'échelle centimétrique, et 3 et 4 pour les échantillons à l'échelle métrique.

4.2.1 Éléments majeurs et mineurs des formations ferrifères étudiées

On observe des patterns similaires des moyennes des teneurs en oxydes par carotte des BIF du Transvaal et d'Hamersley (Fig. 4.1 A), à savoir Al_2O_3 , MgO , CaO , MnO , Fe_2O_3 et TiO_2 . Contrairement aux compositions en fer et magnésium des quatre carottes qui sont semblables, on peut noter de légères différences concernant les autres oxydes. En effet, on note de plus en plus de calcium, de titane et de manganèse au cours de la succession GW - GAS - LO1- MP56, c'est-à-dire au cours du temps. Si l'on compare les compositions en éléments majeurs des différentes lithologies échantillonnées dans la carotte MP56 (Fig. 4.1 B), on observe peu de différence pour les abondances en aluminium, titane et magnésium. Cependant, les BIF sont les moins riches en oxydes de manganèse et de calcium, alors que les gisements de manganèse sont les plus riches, et les hématites lutites ont une composition intermédiaire. La tendance est inversée pour les oxydes de fer.

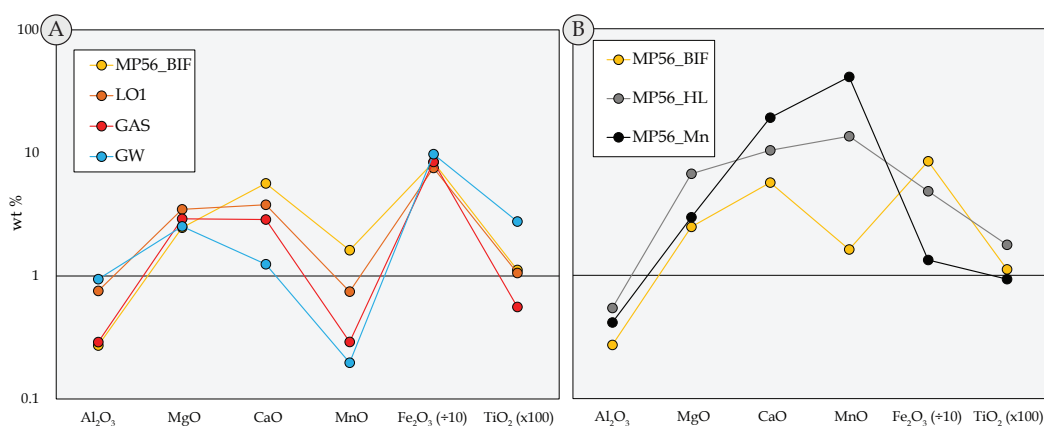


Figure 4.1 – Pourcentage en poids (wt %) d'oxydes d'éléments majeurs des échantillons à l'échelle métrique. A : moyennes réalisées sur les échantillons de BIF par carotte. Les valeurs pour les oxydes de fer ont été divisées par 10 et celles des oxydes de titane multipliées par 10 dans un but visuel. B : moyennes réalisées sur les différentes lithologies retrouvées sur la carotte MP56. "HL" pour hématite lutite et "Mn" pour gisement de manganèse.

Les mêmes types de comparaison peuvent être réalisés en matière de concentrations des éléments mineurs, comme le Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu et Zn. Les patterns des moyennes par carotte de ces éléments sont assez semblables (Fig. 4.2 A). Le cobalt est une exception car ses teneurs dans la carotte MP56 sont environ 10 fois plus importantes que dans les autres carottes. Il y a, en outre, de plus en plus de cobalt et de scandium au cours de la succession GW - GAS - LO1- MP56. En comparant ces mêmes éléments dans les lithologies

différentes de la carotte MP56 (Fig. 4.2 B), on observe que les compositions des hématites lutites et des gisements de manganèse sont similaires. Elles se différencient de celles des BIF, notamment pour les éléments comme le cobalt et le zinc qui ont des teneurs plus élevées.

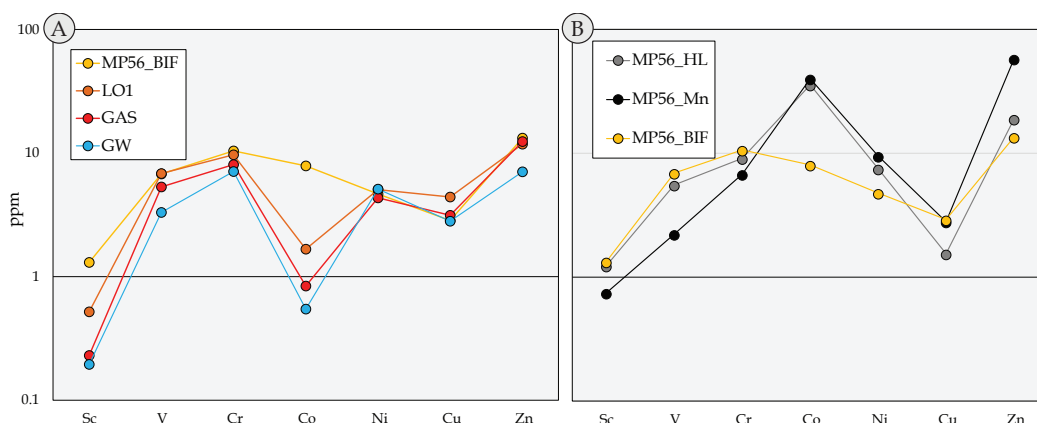


Figure 4.2 – Concentration (ppm) en quelques éléments mineurs et traces des échantillons à l'échelle métrique. A : moyennes réalisées sur les échantillons de BIF par carotte. B : moyennes réalisées sur les différentes lithologies retrouvées sur la carotte MP56. "HL" pour hématite lutite et "Mn" pour gisement de manganèse.

En comparant les échantillons à l'échelle centimétrique de la carotte LO1 à ceux de l'échelle métrique, on observe que les hétérogénéités y sont plus importantes en fer, magnésium et titane. Les variabilités en calcium, zinc et vanadium ne sont pas plus importantes qu'à l'échelle métrique. Nous n'avons pas pu comparer les éléments Al, Ni, Cr, et Cu, du fait de la contamination apportée par le foret diamanté (cf. section 3.1). Ces observations résultent des hétérogénéités minérales des macro- et micro-bandes. Elles sont moyennées sur une dizaine à vingtaine de centimètres à l'échelle métrique, alors qu'elles ne le sont pas à l'échelle centimétrique.

4.2.2 Terres rares des formations ferrifères étudiées

Nous n'observons pas ou peu de différence entre les quatre patterns de terres rares d'échantillons à l'échelle centimétrique comparés à celui de l'échelle métrique correspondante (Fig. 4.3 A et B). De plus, ces spectres ne présentent pas beaucoup de variations en fonction de la minéralogie principale de l'échantillon. En effet, ces patterns ont une tendance moyenne similaire pour les BIF, les hématites lutites et gisements de manganèse de la carotte MP56 (Fig. 4.3 G). Nous allons donc nous concentrer sur les observations réalisées sur les spectres de terres rares à l'échelle métrique. La carotte MP56 affiche une anomalie en yttrium très importante, pas d'anomalie en europium et pas d'anomalie moyenne en cérium, bien que quelques échantillons révèlent une anomalie négative (Fig. 4.3 C). La carotte LO1 (Fig. 4.3 E) présente deux anomalies positives marquées en yttrium et en europium, mais pas d'anomalie en cérium. Les teneurs en terres rares lourdes des échantillons

de la carotte GAS présentent de plus grandes variabilités que celles des légères. De plus, ces échantillons révèlent des anomalies positives en yttrium et europium (Fig. 4.3 D). Par ailleurs, les échantillons de ces trois carottes sont enrichis en HREE par rapport aux LREE. Bien que la moyenne des échantillons de la carotte GW montre aussi des anomalies positives en yttrium et europium (Fig. 4.3 F), beaucoup d'hétérogénéités sont observées pour les terres rares intermédiaires à lourdes. En effet, les anomalies en yttrium sont positives ou nulles, et même négatives pour un échantillon. Les moyennes des spectres des quatre carottes présentent toutes des anomalies en yttrium et un pattern enrichi en terres rares lourdes par rapport aux légères. On note cependant que les anomalies en europium les plus marquées caractérisent la carotte d'Hamersley. Ces anomalies sont toujours présentes dans les carottes GAS et LO1, mais disparaissent dans la carotte MP56. Au cours du temps (de GAS à MP56), une disparition des anomalies en europium pour les BIF du Transvaal est observée.

Afin de mieux visualiser les excursions positives ou négatives d'un élément dans un spectre de terres rares normalisé au PAAS, des anomalies sont définies par rapport aux terres rares adjacentes. On utilise les notations Ce^* pour les anomalies en cérium, Pr^* pour celles du praséodyme, Eu^* pour l'euporium, et Y^* pour celles de l'yttrium. Les comportements anormaux de l'yttrium par rapport à l'holmium peuvent aussi être représentés par le rapport Y/H . Ces anomalies sont calculées avec les concentrations en éléments normalisées au "Post Archean Australian Shale" (PAAS), dit "shale normalized", noté par l'indice SN, de la manière suivante :

$$Ce^* = \frac{Ce_{SN}}{\frac{1}{2}La_{SN} + \frac{1}{2}Pr_{SN}} \quad (Eq.1)$$

$$Eu^* = \frac{Eu_{SN}}{\frac{2}{3}Sm_{SN} + \frac{1}{3}Tb_{SN}} \quad (Eq.2)$$

$$Y^* = \frac{Y_{SN}}{\frac{1}{2}Er_{SN} + \frac{1}{2}Ho_{SN}} \quad (Eq.3)$$

$$Pr^* = \frac{Pr_{SN}}{\frac{1}{2}Ce_{SN} + \frac{1}{2}Nd_{SN}} \quad (Eq.4)$$

Ces anomalies sont dites positives si elles sont supérieures à 1.1 et négatives si elles sont inférieures à 0.9 car l'incertitude est de ± 0.1 . Elles sont représentées en fonction de l'âge relatif au sein de chaque carotte sur la figure 4.4. Les âges relatifs entre les échantillons ont été estimés à partir du taux d'accumulation du cobalt dans le sédiment (cf. partie 1 Annexe F et chapitre 5). Les anomalies en cérium de la carotte MP56 sont presque toutes négatives, avec une seule exception positive de 1.6. On note deux pics, soulignés par les flèches vertes, qui correspondent à deux pics inverses d'anomalies négatives en praséodyme. On observe peu d'autres anomalies en praséodyme, les variations n'étant pas de grande ampleur. Les

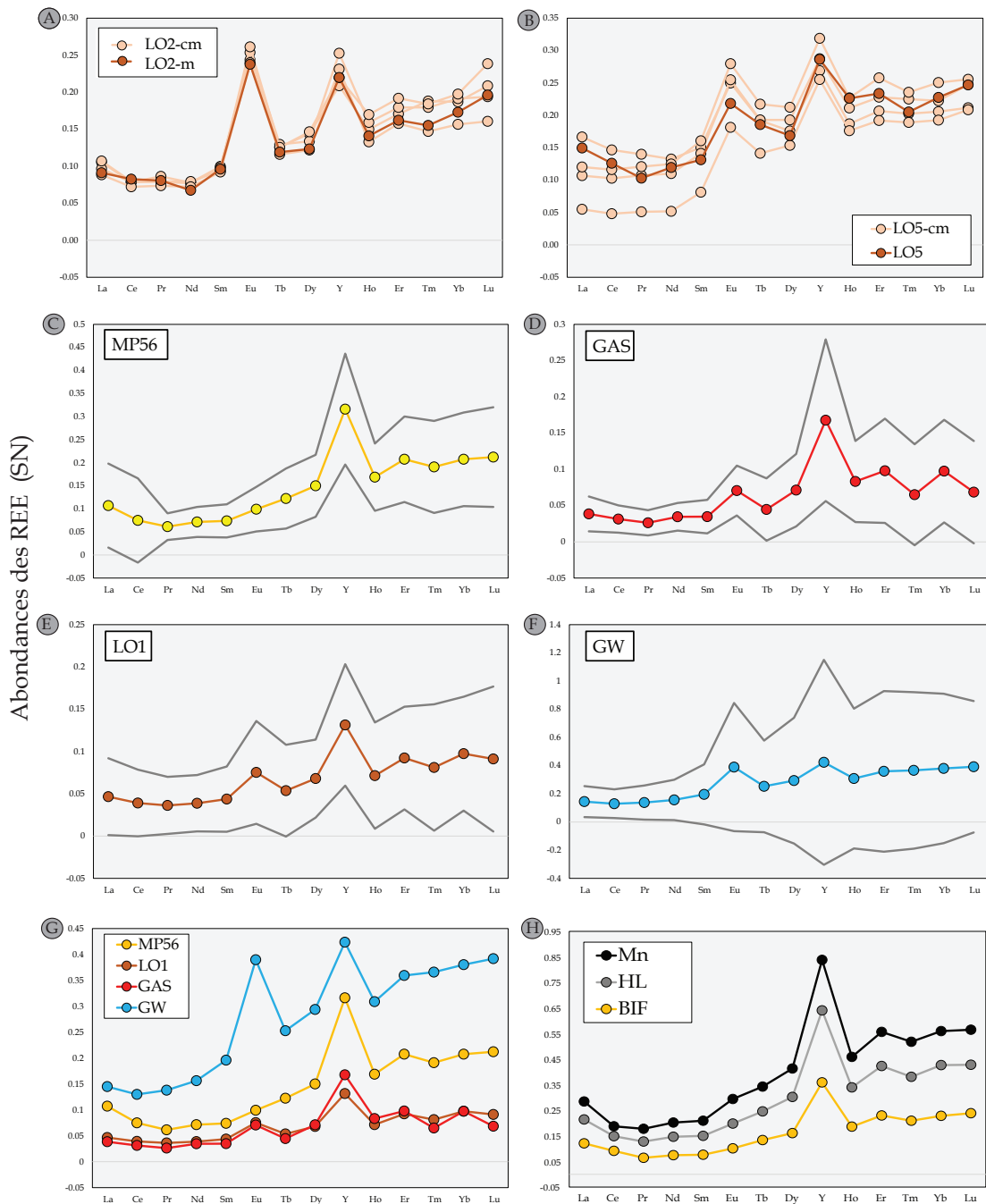


Figure 4.3 – Spectres de terres rares normalisés au PAAS (PAAS pour Post Archean Australian Shale, McLennan (1989) et Pourmand et al. (2012)), dit "shale normalized" (SN). A et B représentent deux exemples, échantillons LO2 et LO5, de spectres à l'échelle métrique comparés aux quatre spectres obtenus à l'échelle centimétrique. C à F sont les moyennes des spectres de terres rares des échantillons des quatre carottes, respectivement MP56-GAS-LO1 et GW (courbes colorées pour les moyennes, courbes grises pour les 2σ). G compare ces quatre courbes moyennes des quatre carottes sur un même graphique, et E compare les moyennes des spectres pour les trois lithologies observées dans la carotte MP56, "Mn" pour gisement de manganèse et "HL" pour hématite lutite.

BIF de la carotte MP56 n'ont pas d'anomalie en europium, alors que les autres lithologies de cette carotte en contiennent. Le rapport Pr/Yb est en moyenne de 0.3, ce qui représente un enrichissement général en HREE. Le rapport Y/Ho est généralement autour de 0.5 mais se rapproche de 0.8 vers 50 Ma, lors du pic indiqué par la flèche verte. Concernant la carotte LO1, il n'y a pas d'anomalie négative en cérium, et seules trois anomalies positives se distinguent. Les anomalies en europium sont nulles ou positives et celles en praséodyme sont nulles ou négatives. Le rapport Pr/Yb est plus variable que celui de la carotte MP56, ce qui représente plus de variabilité dans l'enrichissement en HREE. Quand au rapport Y/Ho, il reste environ vers 0.5 avec deux excursions supérieures à 1. Les observations concernant les anomalies en cérium, europium, praséodyme et le rapport Y/Ho de la carotte GAS sont similaires à celles faites pour la carotte LO1. Le rapport Pr/Yb présente, lui, moins de variations. La carotte GW d'Hamerlsey est celle qui présente le moins de variations en fonction de l'âge pour les anomalies en cérium, europium, praséodyme, et pour le rapport Y/Ho. Seul le rapport Pr/Yb varie beaucoup, sans jamais être positif, donnant des spectres généralement plats ou enrichis en HREE. Au sein d'une même carotte, on n'observe que très peu de tendance évolutive avec le temps, sauf pour l'europium dans la carotte GW, dont l'anomalie positive semble s'amoinrir vers le haut de la carotte.

4.2.3 Analyses en composantes principales des formations ferrifères étudiées

Une analyse en composante principale (ACP) a été réalisée sur les 156 échantillons à l'échelle métrique des quatre carottes. Elle a pour but d'expliquer la variance d'un jeu de données à travers la réduction du nombre de variables expliquant ces données. Pour en savoir plus sur la réalisation d'une ACP, se reporter à l'annexe F. Ici, les variables suivantes ont été prises en compte : $\delta^{56}\text{Fe}$, $\delta^{65}\text{Cu}$, Mg, Al, Mn, S, Ca, Fe, Ti, B, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Mo, Ba, U et la somme des terres rares avec une pondération de 14 (La + Ce + Pr + Nd + Sm + Eu + Gd + Tb + Dy + Ho + Er + Tm + Yb + Lu). Lors d'une précédente ACP, les terres rares avaient été étudiées indépendamment, et leurs vecteurs propres avaient des proportions similaires sur les composantes principales. Ici, nous avons donc opté pour la somme des terres rares comme variable. Les résultats sont présentés sur la figure 4.5.

On observe que les six premières composantes principales (PC) expliquent 82 % de la variabilité des données, et on atteint 90 % quand on s'intéresse aux dix premières (Fig. 4.5 D). La première composante principale représente, à elle seule, 50 % de la variabilité. La répartition des variables initiales dans l'espace des composantes principales montre que les vecteurs des REE, de l'Y, du Sc et du Ti se projettent principalement sur PC1 (première composante principale) et sont orientés dans le même sens. Les vecteurs du Fe, du δFe , du Co, du Mn, du Ca et du Mg se projettent, quant à eux, sur PC2, de manière opposée entre le Fe et δFe et les autres éléments (Fig. 4.5 C). Cela souligne une corrélation positive entre

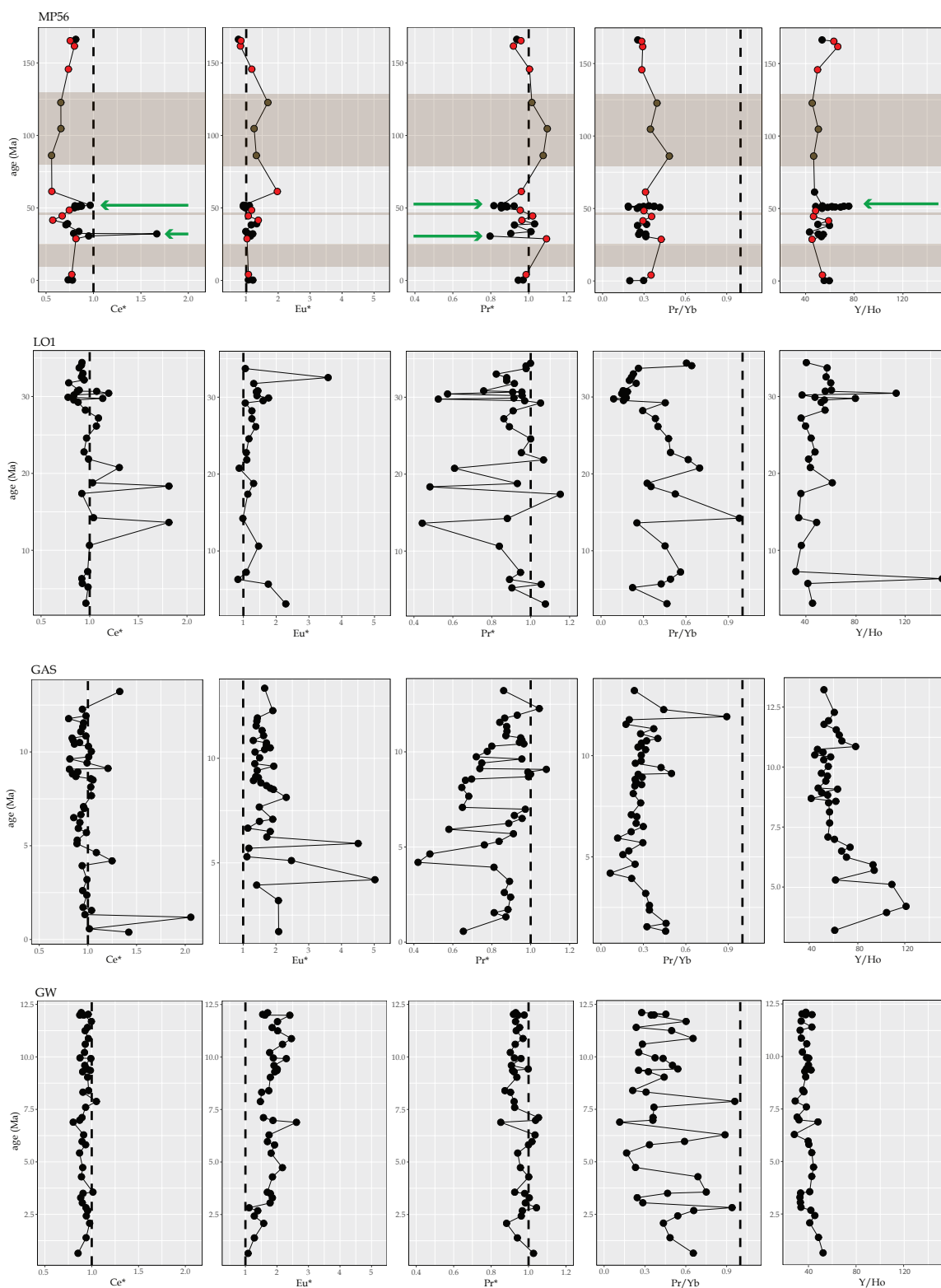


Figure 4.4 – Anomalies en cérium, europium, praséodyme et rapports Pr/Yb et Y/Ho en fonction de l'âge relatif pour chaque carotte étudiée. La méthode pour calculer l'âge relatif au sein d'une carotte est détaillée dans le chapitre suivant et l'annexe F. Les points noirs représentent les échantillons de type BIF, et les rouges correspondent aux hématites lutites. Les zones marrons correspondent aux gisements de manganèse.

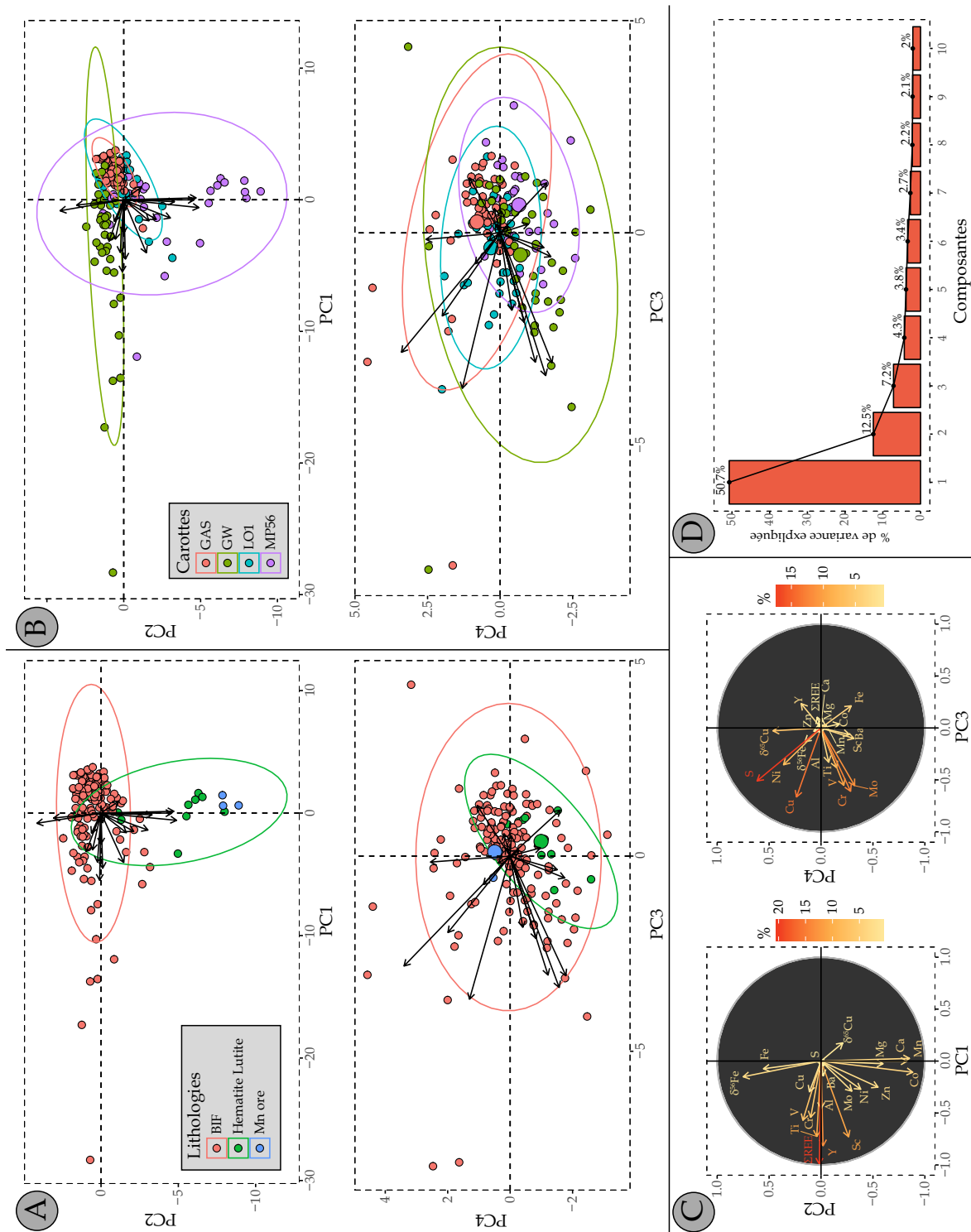


Figure 4.5 – Résultats de l’analyse en composante principale réalisée sur les 156 échantillons à l’échelle métrique des quatre carottes pour les variables citées dans le texte. A : représentation des échantillons dans l’espace des composantes principales (PC) PC1 et PC2 puis PC3 et PC4, avec des ellipses et couleurs choisies selon des groupes de lithologies différentes. B : représentation des échantillons dans l’espace des composantes principales (PC) PC1 et PC2 puis PC3 et PC4, avec des ellipses et couleurs choisies selon les carottes LO1, MP56, GW et GAS. C : représentation des vecteurs propres portant les variables dans l’espace des quatre premières composantes principales. La couleur des flèches représente le pourcentage de contribution de chaque variable pour les composantes principales. D : pourcentage de variance expliquée par les 10 premières PC.

les REE, l'Y, le Sc et le Ti sur PC1 et une corrélation négative entre le groupe des variables Fe et δFe et le groupe des variables Co, Mn, Ca et Mg sur PC2. PC3 est expliquée par les variations de Cu, Cr, Mo et S, et PC4 principalement par δCu . Concernant la représentation des échantillons dans l'espace des composantes principales (Fig. 4.5 A), on note une forte séparation des lithologies sur l'axe 2, et très peu sur les axes 1, 3, et 4, accompagné d'un fort étalement des BIF sur l'axe 1. Les carottes se différencient elles aussi sur l'axe 2 (Fig. 4.5 B), avec la carotte MP56 allant jusqu'à -5 / -10 et la carotte GAS étant stable autour de +1. On note aussi que la dispersion sur l'axe 1 est principalement due aux carottes GW et MP56, les carottes LO1 et GAS n'ayant pas beaucoup de variabilité représentée sur ces deux premiers axes. Dans l'espace établi par PC3 et PC4, ces groupes de carottes se superposent.

4.3 Discussion

4.3.1 Les BIF : des proxys de la chimie de l'eau de mer ?

Afin qu'un sédiment océanique ait des propriétés chimiques traçant l'eau de mer dans laquelle il s'est formé, il est nécessaire que ce dernier soit autigène, à savoir issu de la précipitation d'éléments dissous. Qui plus est, les marqueurs chimiques ne doivent pas avoir été affectés par la diagenèse ou le métamorphisme qui auraient pu suivre le dépôt.

Un des premiers critères permettant d'affirmer l'origine autigène des BIF de cette étude vient de la faible abondance en éléments détritiques et métasomatiques, comme l'aluminium, le titane et les HFSE ("high field strength elements"). Les HFSE sont en effet immobiles en solution aqueuse. Le scandium, aluminium et titane sont généralement utilisés pour évaluer l'abondance des phases détritiques dans les sédiments marins. La limite à partir de laquelle il est admis que les quantités de scandium ne sont pas assez grandes pour qu'il y ait un fort impact détritique sont entre 2 ppm (Bau, 1993) et 20 ppm (Haugaard et al., 2016). Dans cette étude, les échantillons présentent en moyenne 0.70 ppm de scandium, et seuls six d'entre eux ont une valeur supérieure à 2 ppm ne dépassant pas 2.73 ppm. Les valeurs maximales en aluminium sont elles aussi extrêmement faibles (≤ 0.8 wt %), tout comme celles en titane (≤ 0.055 wt %). Sur la figure 4.6, on note que les valeurs en oxyde de titane des échantillons de cette étude ne dépassent pas 0.1 wt % de TiO_2 et sont loin du pôle détritique représenté par la croûte continentale. Ces trois critères permettent d'affirmer la faible teneur en particules détritiques, et donc une origine principalement autigène des BIF étudiés.

Le second critère concerne la diagenèse et le potentiel métamorphisme subi par les roches. Afin que les BIF soient considérés comme bon proxy de l'eau de mer, il est nécessaire que les éléments et proxys chimiques étudiés (spectres de terres rares, fractionnements isotopiques...) ne soient pas affectés par ces processus. Ce critère est discuté dans la section suivante en ce qui concerne les terres rares, et dans le chapitre suivant à propos

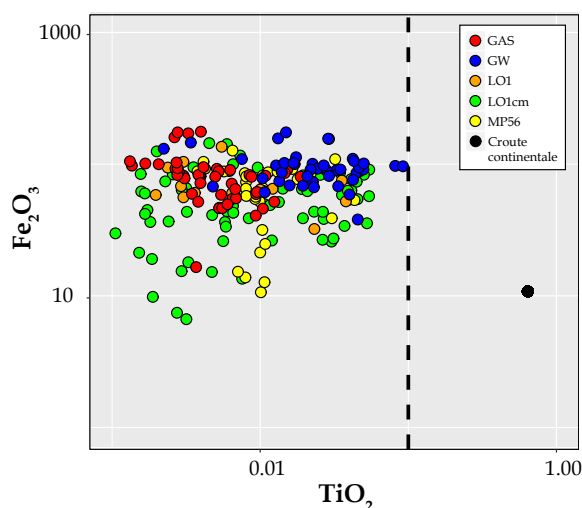


Figure 4.6 – Diagramme représentant les oxydes de fer en fonction des oxydes de titane pour tout les échantillons, en wt %. Les couleurs représentent les différentes carottes et sont légendées dans l’encart blanc. Le point noir situe le pôle détritique, modélisé par la composition de la croûte continentale de Rudnick et Gao (2003). La droite pointillée noire représente la limite à 0.1 wt % d’oxyde de titane.

des fractionnements isotopiques du fer.

Par ailleurs, les échantillons obtenus à l’échelle métrique des BIF étudiés montrent une certaine similarité en éléments majeurs et mineurs (Figs.4.1 A et 4.2 A), ce qui nous permet de conclure que l’homogénéisation des différents minéraux constituant les micro- et macro-bandes est bien réalisée dans l’échantillonnage métrique. Les variations chimiques observées au sein des carottes entre les échantillons à l’échelle métrique ne seraient donc pas seulement reliées aux variations minéralogiques des BIF (Elderfield et al., 1990 ; Bau, 1993), excepté pour les changements de lithologie comme les hématites lutites ou les gisements de manganèse (Figs.4.1 B et 4.2 B).

4.3.2 Les patterns de terres rares des BIF : des traceurs des environnements redox anciens

Deux écueils sont à prendre en compte quant à l’utilisation des terres rares des formations ferrifères archéennes et protérozoïques comme traceurs d’environnements anciens. Premièrement, les patterns (ou spectres) de terres rares observés ne sont pas nécessairement ceux de l’eau de mer contemporaine de la précipitation de ces sédiments (Graf, 1978). En effet, ces spectres sont affectés par le type et la quantité de phases détritiques contenues dans les BIF, par la solution source du fer, par l’eau de mer environnante et par le mélange de ces deux dernières solutions (Graf, 1978 ; Bau, 1993). Oonk et al. (2018) ont étudié la distribution des terres rares dans les différentes phases minérales constituant les BIF, séparées par extraction séquentielle. Les contaminants détritiques n’étant pas extraits par la digestion utilisée pour extraire les carbonates, les terres rares des minéraux carbonatés

sont les témoins les plus fiables de l'eau de mer à partir de laquelle les roches ont précipité. L'abondance des terres rares dans les phases d'oxyde de fer étant bien inférieure à celle des carbonates, les contaminations détritiques peuvent facilement impacter la distribution des terres rares. Quant aux silicates, ils contiennent le plus d'éléments détritiques, ce qui peut fortement affecter les patterns de terres rares. Les spectres des terres rares sur roche totale montrent en première approximation la variabilité de l'eau de mer, mais pourraient aussi être affectés par des éléments détritiques présents dans la roche (Oonk et al., 2018). Cette étude met en garde contre l'utilisation des patterns de terres rares de roche totale pour reconstruire les variations élémentaires de l'environnement de dépôt. Les phases détritiques des BIF étudiés au cours de cette thèse sont négligeables, on peut donc supposer que leur effet sera minime sur les spectres de terres rares de roche totale obtenus. On peut donc supposer que ces patterns représentent un signal intégré de l'histoire redox de l'eau de mer échantillonnée par le dépôt (German et Elderfield, 1990).

Oonk et al. (2018) ont étudié la distribution des terres rares dans les différentes phases minérales constituant les BIF. Ils en ont conclu que les terres rares des minéraux carbonatés, n'ayant pas été influencés par des phases détritiques, sont les témoins les plus fiables de l'eau de mer à partir de laquelle les roches ont précipité. L'abondance des terres rares dans les phases d'oxyde de fer étant bien inférieure à celle des carbonates, les contaminations détritiques peuvent facilement influencer la distribution de leurs terres rares. Quant aux silicates, ils contiennent le plus d'éléments détritiques, ce qui peut fortement affecter leur pattern de terres rares. Le signal en roche total montre en première approximation la variabilité de l'eau de mer, mais pourrait donc être affecté par le signal des éléments détritiques présents. Cette étude met en garde sur l'utilisation des pattern de terres rares de roche total pour reconstruire les variations élémentaires de l'environnement de dépôt.

Deuxièmement, les processus métamorphiques et diagénétiques peuvent aussi affecter ces spectres (Kranendonk et al., 2003). Cependant, Bau (1993) a montré que la distribution des terres rares dans les BIF n'était généralement pas affectée par la diagenèse ni le métamorphisme, compte tenues des conditions fermées du système ainsi que du faible rapport eau/roche impliqué dans ces processus (Bau, 1993).

Les patterns de terre rares actuels, normalisés au PAAS, de l'eau de mer sont caractérisés par (i) une anomalie positive en lanthane, (ii) une anomalie négative en cérium, (iii) une anomalie positive en yttrium, (iv) et un appauvrissement en terres rares légères et moyennes par rapport aux lourdes, soit un rapport $La/Yb_{SN} < 1$ (Fig. 4.7 A) (Bolhar et al., 2004 ; Bau et Alexander, 2006 ; Mloszewska et al., 2012). Cet appauvrissement est dû à l'adsorption préférentielle sur les particules des terres rares légères (Byrne et Kim, 1990). L'anomalie en yttrium est due au fractionnement de ce dernier avec l'holmium lors du transport par des complexes aqueux (Nozaki et al., 1997 ; Ilouga et al., 2012). Le cérium est une terre rare qui présente différents états d'oxydation, III et IV. S'il est sous forme III, son comportement ne change pas vis-à-vis des autres terres rares. Mais lorsqu'il est

sous forme IV, sa solubilité est moindre, il précipite rapidement et est moins abondant dans l'eau de mer, d'où une anomalie négative enregistrée (German et Elderfield, 1990). Les processus menant à cette oxydation peuvent être biologiques ou abiotiques (Byrne et Sholkovitz, 1996). Les teneurs en phosphore des échantillons étudiés étant basses (< 200 ppm), la présence d'une anomalie positive signerait plutôt un environnement oxique (Fryer, 1977 ; Fryer, 1983 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; Kato et al., 1996).

Les fluides hydrothermaux présentent d'autres types de patterns, plus plats, avec une anomalie fortement positive en europium (Fig. 4.7 B) (Fryer, 1977 ; Derry et Jacobsen, 1990 ; Byrne et Sholkovitz, 1996 ; Kato et al., 1996 ; Douville et al., 1999 ; Kranendonk et al., 2003 ; Meyer et al., 2012 ; Haugaard et al., 2016). L'europium est une terre rare présentant deux états d'oxydation, II et III. Lorsqu'il est sous forme III, il se comporte de manière similaire aux autres terres rares. Cependant, lorsqu'il est sous forme II, il est plus soluble et les fluides réduits en sont enrichis (Byrne et Sholkovitz, 1996).

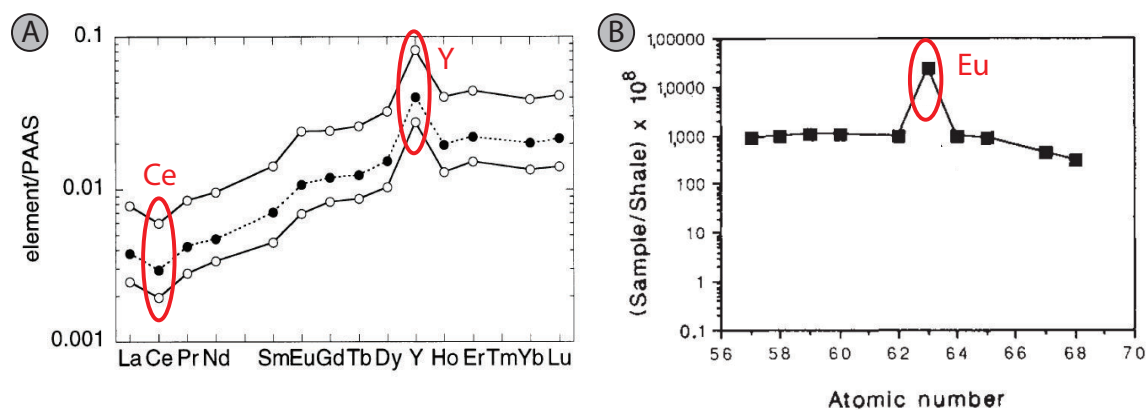


Figure 4.7 – A : spectre de terres rares, normalisé au PAAS, caractéristique de l'eau de mer actuelle, modifié d'après Webb et Kamber (2000). B : spectre de terres rares, normalisé au PAAS, caractéristique des fluides hydrothermaux, modifié d'après German et Elderfield (1990)

Les carottes GAS, GW et LO1 présentent en moyenne un léger enrichissement en terres rares lourdes (Figs. 4.3 et 4.9 C, rapport $\text{La}/\text{Yb}_{\text{SN}} = 0.45 \pm 0.43 < 1$), des anomalies positives en yttrium et europium (Figs. 4.8b, 4.9 B et D), mais pas d'anomalie négative en cérium (Figs. 4.8a et 4.9 A). Les signaux obtenus peuvent donc venir d'un couplage entre les fluides hydrothermaux (anomalies en europium), et l'eau de mer (anomalie en yttrium et enrichissement en HREE). Cependant, les anomalies en cérium ne sont pas observées pour ces carottes, ce qui signifie que cet élément n'était pas sous sa forme oxydée, indiquant une eau de mer réduite lors de la précipitation de ces BIF. Au contraire, on retrouve ces anomalies sur quelques échantillons de la carotte MP56 (Figs. 4.3 C et 4.8a et 4.9 A). Au moment du dépôt de cette carotte, les conditions redox de l'eau de mer étaient certainement légèrement plus oxydantes. L'horizon contenu dans cette carotte étant le plus proche du GOE, comparé aux carottes GAS, GW et LO1, plus vieilles, elle peut avoir enregistré le début du GEO avec ces quelques anomalies négatives en cérium. Ces observations sont en

accord avec les conclusions de Lantink et al. (2018), stipulant que la base de la formation d'Hotazel précède le GOE, mais que les horizons de gisements de manganèse de cette formation signeraient l'arrivée de l'oxygène atmosphérique. Parallèlement, toutes les carottes présentent des anomalies en yttrium (Figs. 4.8b, 4.9 B et D), caractéristiques de l'eau de mer, attestant qu'une partie du signal en terres rares de ces BIF est bien celui de l'eau de mer. Les anomalies en europium diminuent au cours du temps entre GAS, LO1 et MP56 (Fig. 4.9 D), témoignant de l'enregistrement d'un signal de moins en moins affecté par l'hydrothermalisme. Cette observation peut (i) d'une part signifier que la composition en REE de cet océan se rapproche de la composition actuelle, (ii) ou bien appuyer l'hypothèse de Kato et al. (1998) selon laquelle l'environnement de dépôt peut évoluer d'une zone proche de fluides hydrothermaux à une zone éloignée, du fait des mouvements horizontaux des plaques.

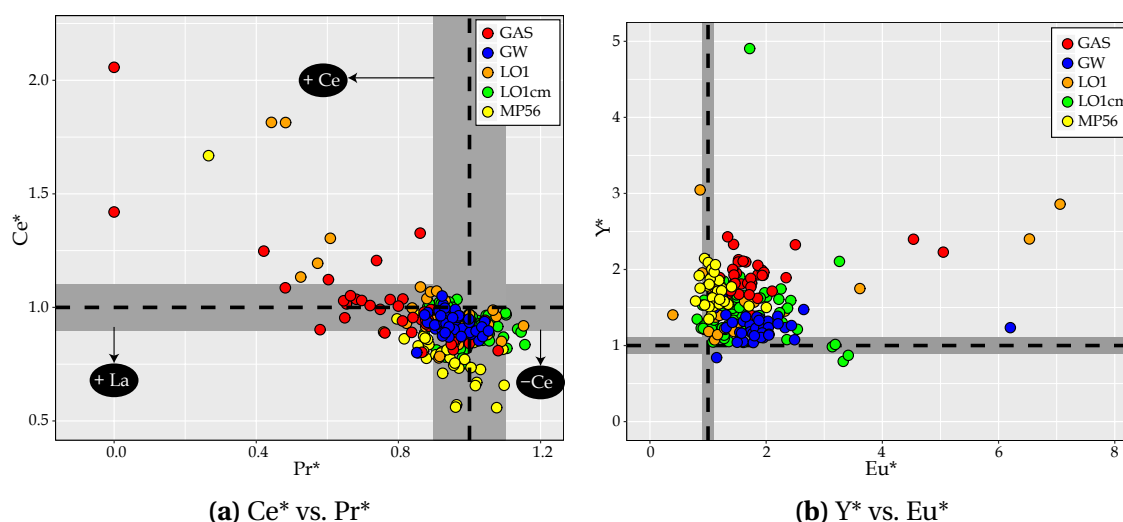


Figure 4.8 – Diagramme représentant les anomalies en cérium Ce*, praséodyme Pr*, yttrium Y* et europium Eu* pour tous les échantillons. Les couleurs représentent les différentes carottes et sont légendées dans l'encart blanc. Les plages grises représentent les zones d'absence anomalie (1 ± 0.1). "+Ce" pour anomalie positive en cérium, "+La" pour anomalie positive en lanthane, "-Ce" pour anomalie négative en cérium.

L'étude de Alibert (2016) conclut que les terres rares sont relâchées pendant la diagenèse dans l'eau interstitielle et séquestrées par de l'apatite autigène. Ici, la corrélation générale entre la somme des terres rares et le phosphore ($r = 0.68$) confirme une contribution de l'apatite sédimentaire aux terres rares de ces échantillons. Les corrélations par carotte de ces deux variables restent similaires : $r = 0.74$ pour GW, 0.72 pour GAS, 0.69 pour LO1, et 0.72 pour MP56 (Fig. 4.10). L'étude de Alibert (2016) ayant été faite sur la province d'Hamersley, le mécanisme de séquestration des REE par l'apatite aurait donc été présent aussi au Transvaal. Cette séquestration n'influence pas les spectres de terres rares, car même si les REE sont relâchées dans l'eau interstitielle et se concentrent dans de l'apatite authigène lors de la diagenèse, elles gardent des spectres caractéristiques de l'eau de mer (Alibert, 2016).

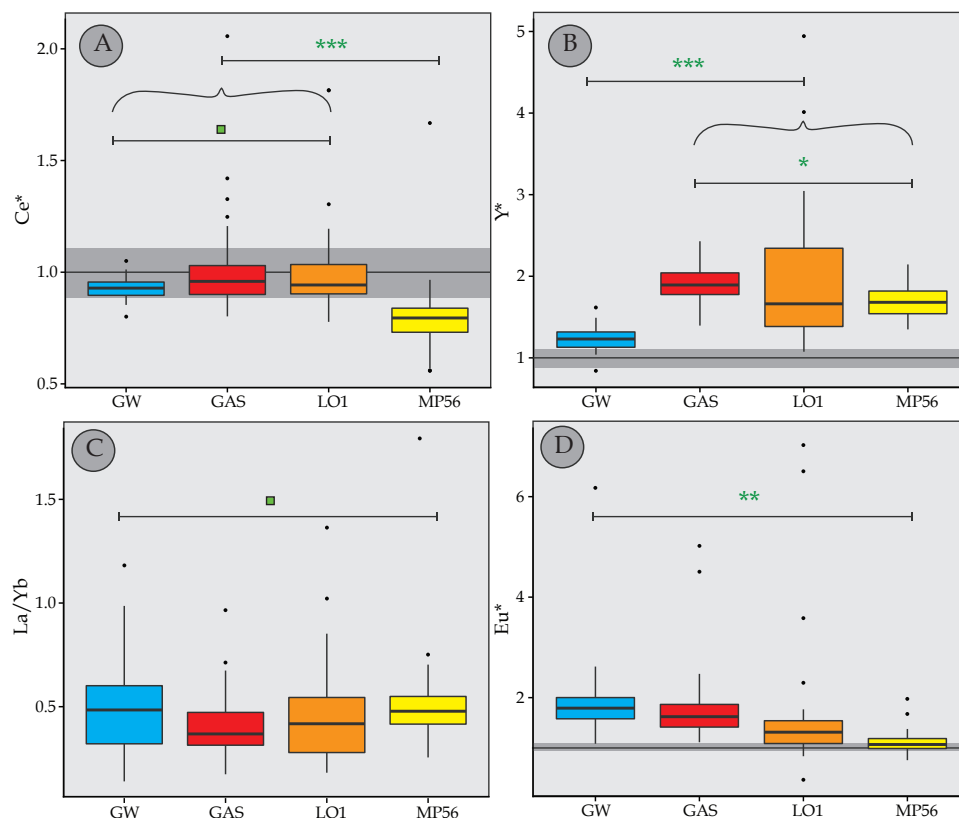


Figure 4.9 – Moyennes des anomalies en cérium Ce* (A), yttrium Y* (B) et europium Eu* (D) et moyenne du rapport La/Yb (C) par carotte. Les zones grisées représentent l'absence d'anomalies à 1 ± 0.1 . $n = 41, 48, 35$ et 32 pour respectivement GW, GAS, LO1 et MP56. *** p -values < 0.001, ** p -values < 0.01, * p -values < 0.05. □ p -values > 0.05 (se reporter à l'annexe F pour des explications sur ces tests).

Cependant cette observation nécessiterait plus de mesures en phosphore pour la carotte LO1 qui ne présente que trois points. Par ailleurs, ces teneurs très faibles en phosphore (< 150 ppm) vont à l'encontre de toute influence biologique dans la sédimentation des BIF étudiées ici.

Les échantillons de cette étude ne montrent aucune corrélation générale entre l'abondance en terres rares et celle en fer ($r = 0.04$), et celle en manganèse ($r = -0.7$), ni de corrélation par carotte entre ces variables (Fig. 4.10). Cette non corrélation entre ces variables se remarque aussi sur le cercle des composantes principales 1 et 2 de l'ACP (Fig. 4.5 C). Les principales hypothèses actuelles des sources des terres rares dans les BIF sont l'adsorption sur les particules de fer et de manganèse (Derry et Jacobsen, 1990 ; German et al., 1991 ; Bau et Möller, 1993 ; Alibert, 2016). Une corrélation entre des variables pourrait être alors attendue. L'absence de cette corrélation dans nos échantillons pourrait être la conséquence (i) de l'abondance trop importante du fer et du manganèse par rapport aux terres rares, et (ii) des autres corrélations du fer et du manganèse, masquant ainsi toute corrélation potentielle.

Par ailleurs, l'abondance des terres rares est corrélée dans cette étude au titane ($r = 0.68$)

et au scandium ($r = 0.6$) (Fig. 4.5). On retrouve ces corrélations pour chacune des carottes considérée indépendamment, sauf pour le titane de la carotte LO1 et le scandium de la carotte GAS (Fig. 4.10). Les terres rares de l'océan pourraient donc provenir des mêmes sources que le titane et le scandium, bien que la faiblesse de teneur en ces éléments limitent l'apport détritique.

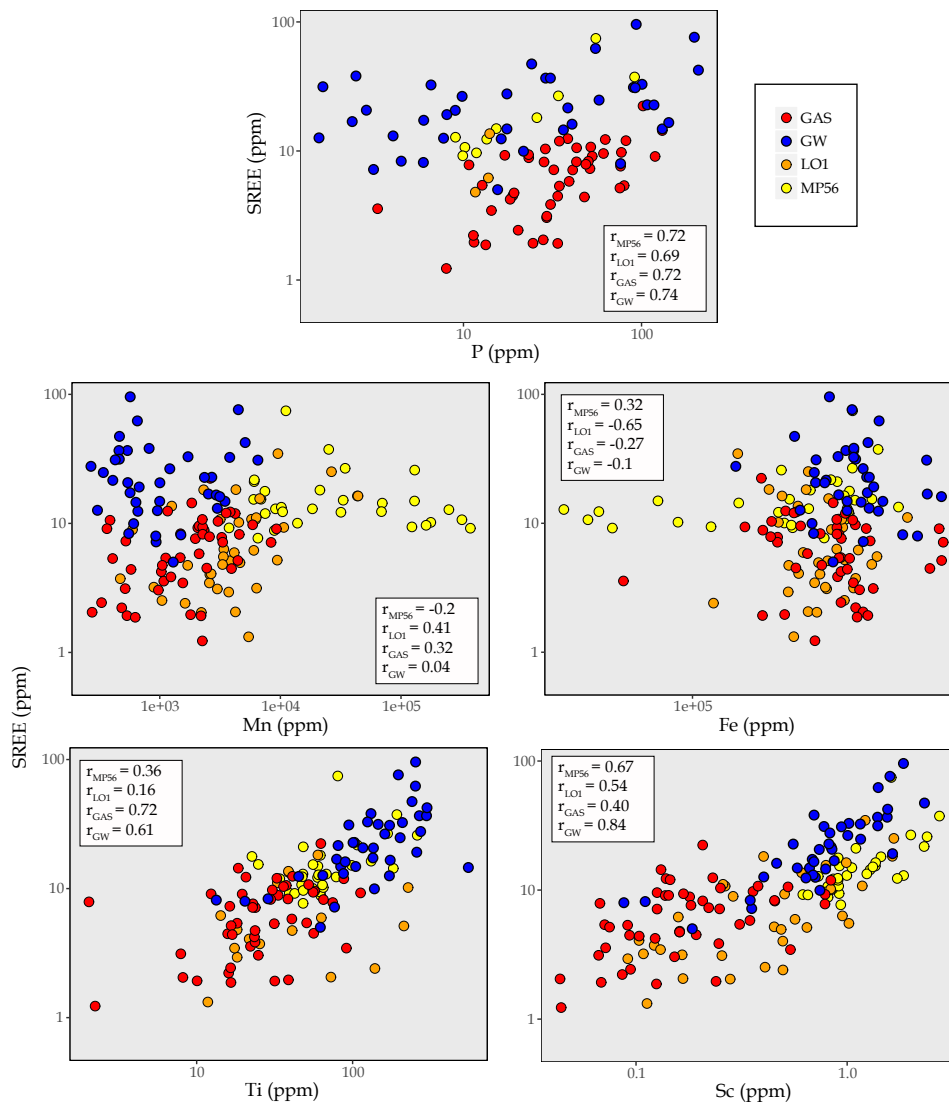


Figure 4.10 – Corrélation entre la somme des terres rares, en ordonnée, et les éléments suivants en abscisse : P, Mn, Fe, Ti et Sc. Les coefficients de corrélation r sont notés dans l'encart dans chaque graphique, pour chaque carotte (MP56, LO1, GAS, GW).

4.4 Conclusions

Cette étude a permis de souligner plusieurs caractéristiques de l'environnement redox et du dépôt des BIF étudiés. D'une part, ces BIF constituent des dépôts dont la chimie est influencée par l'eau de mer environnante et les fluides hydrothermaux, et ne sont pas

affectés par des éléments détritiques. D'autre part, l'évolution des anomalies en europium témoigne (i) soit d'une transition vers une chimie d'eau de mer se rapprochant plus de la chimie actuelle, (ii) soit de mouvements horizontaux des plaques, éloignant les BIF d'une source hydrothermale au cours du temps, entre 2521 et 2394 Ma. De plus, la carotte MP56 est la seule à présenter des anomalies négatives en cérium et enregistrerait, par conséquent, le début du GOE. Par ailleurs, les corrélations entre la somme des terres rares et le phosphore soutiennent le mécanisme de séquestration des REE par l'apatite pour les BIF du Transvaal et d'Hamerlsey. Cependant, confirmer ce postulat, des données supplémentaires en phosphore sont nécessaires.

CHAPITRE 5

Dynamique du fer océanique pré-GOE et formation des BIF étudiées par les isotopes du fer

L'étude des concentrations en éléments majeurs, mineurs et traces des BIF de cette étude nous ont permis d'apporter des précisions sur l'état redox de l'océan pré-GOE ainsi que sur les sources principales d'éléments de cet océan. Mais cela ne nous procure que très peu d'informations quantitatives sur les paramètres physiques qui régissent les cycles biogéochimiques contemporains à cette époque. L'étude des fractionnements isotopiques contribuerait à combler ces lacunes, notamment ceux du fer, qui est un élément sensible à l'état redox et particulièrement abondant dans l'océan pré-GOE.

5.1 Introduction

Dans l'océan actuel, la solubilité du fer est limitée à 0.6 nmol/L (Boyle et al., 2012 ; Conway et al., 2016) par la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe(III). Au contraire, dans l'océan pré-GOE, le fer était présent sous forme réduite Fe(II) et sa solubilité a été évaluée à plus de 100 $\mu\text{mol/L}$ à l'Archéen (Sumner, 1997), mais peu d'estimations précises de sa concentration ont été réalisées.

Une seconde question concerne l'origine abiotique ou biologique de la précipitation des BIF, encore contestée aujourd'hui (Bekker et al., 2010 ; Dauphas et al., 2017 ; Konhauser et al., 2017). Deux sujets doivent être considérés dans l'étude de la formation de ces dépôts riches en magnétite : la source de fer de l'océan pré-GOE et la réaction d'oxydation de ce fer menant à la précipitation de magnétite. Dans l'océan actuel, le fer est apporté par les poussières atmosphériques issues de l'érosion subaérienne, les rivières, le relargage des sédiments de marge continentale et l'hydrothermalisme. L'oxydation du fer dissous de l'océan pré-GOE a été expliquée, jusqu'à maintenant, de trois manières différentes : (i) une oxydation indirectement biologique par l' O_2 produit par des cyanobactéries (Cloud, 1973), (ii) une oxydation biologique par des phototrophes en conditions anoxiques (Garrels et al., 1973 ; Widdel et al., 1993), ou (iii) une photooxydation abiotique par les UV (Cairns-Smith, 1978).

Dans le but de mieux contraindre les paramètres du cycle biogéochimique du fer et de mieux comprendre la précipitation de ces sédiments précambriens, nous nous sommes focalisés sur l'étude des séquences temporelles des isotopes du fer des quatre carottes d'Afrique du Sud et d'Australie mentionnées dans ce manuscrit. Les âges relatifs entre les échantillons ont été estimés à partir du taux d'accumulation du cobalt dans le sédiment (cf. annexe F). Les taux de sédimentation obtenus sont en parfait accord avec les taux moyens estimés à partir des âges U-Pb encadrant les lithologies étudiées.

5.2 Résumé des principaux résultats de l'article

Les conclusions principales de cette étude sont résumées dans les points suivants :

- La pauvreté d'éléments détritiques dans les échantillons étudiés suggère que les BIF du Transvaal et d'Hamersley proviennent d'un dépôt distal par rapport aux continents. Cela confirme la synthèse de Flament et al. (2008) défendant la rareté des continents émergés pré-GOE.
- La pauvreté en phosphore est incompatible avec une productivité biologique élevée.
- Les temps de résidence déduits des décroissances exponentielles des séquences temporelles de $\delta^{56}\text{Fe}$ augmentent de 0.2 à 2.3 Ma dans la fourchette de 2.521 à 2.394

Ga. Parallèlement, la concentration en fer de l'eau de mer augmente de 6.4 à 37 mmol/kg.

- La précipitation massive de BIF a pu être provoquée par de grandes quantités de CO₂ atmosphérique engendrées par des éruptions subaériennes et, de fait, un apport brutal d'alcalinité à l'océan provenant de l'érosion de ces reliefs volcaniques. La précipitation de la magnétite peut être couplée à la réduction des oxydes de manganèse ou des ions carbonatés. Cette dernière possibilité implique d'importantes injections de méthane dans l'atmosphère. Bien que les processus biologiques aient pu favoriser l'oxydation du fer, ils ne sont pas nécessaires à la formation de ces dépôts.

5.3 Article : *Dynamics of oceanic iron prior to the Great Oxygenation Event*

L'article suivant est publié dans le journal *Earth and Planetary Science Letters* depuis janvier 2019. Pour télécharger la version de l'éditeur, suivre [ce lien](#).

Les suppléments sont présentés à la suite de cet article, à l'exception des tableaux de résultats, qui sont donnés en annexe G, et des figures S3 à S10, qui ont déjà été présentées dans les parties "contexte géologique" et "matériels et méthodes" de ce manuscrit. Les correspondances sont les suivantes : Fig. S3 = Fig. 2.14a, Fig. S4 = Fig. 2.14b, Fig. S5 = Fig. 2.16, Fig. S6 = Fig. 2.15, Fig. S7 = Fig. 2.17, Fig. S8 = Fig. 2.18, Fig. S9 = Fig. 2.19, Fig. S10 = Fig. 3.26.

Les différences significatives statistiques mentionnées dans cet article ont été obtenues par des tests paramétriques de comparaison de moyennes de plusieurs séries indépendantes sous le logiciel R, nommé "extension du test de Welch". Pour plus de précision sur les analyses statistiques, se reporter à l'annexe F.

Dynamics of oceanic iron prior to the Great Oxygenation Event

Fanny Thibon¹, Janne Blichert-Toft^{1,2*}, Harilaos Tsikos³, John Foden⁴, Emmanuelle Albalat¹, and Francis Albarede^{1,2}

5 ¹ Université de Lyon, Laboratoire de Géologie de Lyon, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS UMR 5276, Lyon, France

² Department of Earth, Environmental and Planetary Sciences, Rice University, Houston, TX 77005-1892, USA

³ Geology Department, Rhodes University, Grahamstown 6140, South Africa

10 ⁴ Geology and Geophysics, School of Earth and Environmental Sciences, University of Adelaide, Adelaide, SA 5005, Australia

*Corresponding author: Janne Blichert-Toft (jblicher@ens-lyon.fr; +33 6 08 13 48 49)

15 **Abstract**

We report Fe isotope compositions in banded iron formations (BIF) from three cores from the pre-GOE Transvaal Supergroup, South Africa, and one core from the pre-GOE Joffre Member of the Hamersley Group, Australia. The low abundances of detrital elements such as Al, Ti, Sc, and V suggest that these BIF were deposited in distal positions with respect to Precambrian
20 continents, while the very low P abundances are incompatible with strong biological productivity

at these localities. A combination of U-Pb chronology and cobalt accumulation rates is used to establish a high-resolution time scale and deduce chemical fluxes. The e-folding time of $\delta^{56}\text{Fe}$ variations up stratigraphy is used to determine Fe oceanic residence times and Fe concentrations as well as the dissolved carbonate content of Early Proterozoic seas. Iron oceanic residence times increased from 0.2 to 2.3 Ma during the time interval between 2521 and 2394 Ma covered by the present cores, translating into ocean Fe concentrations increasing from 6.4 to 37 mmol kg⁻¹. Massive BIF precipitation was triggered by release of CO₂ into the atmosphere and subsequent surges of alkalinity into the ocean due to the weathering of large subaerial volcanic systems. We argue that a suitable electron acceptor for Fe²⁺ oxidation to magnetite is the inorganic conversion of CO₂ (or dissolved inorganic carbon) to CH₄. In the process, H⁺ is produced, which is reinjected into oceanic hydrothermal systems liberating Fe²⁺. The couple Fe²⁺-magnetite may, in the Archean, have played the same buffering role as the couple Ca²⁺-calcite plays today. Massive injection of methane into the atmosphere would accompany BIF deposition and make the early Earth similar to modern Titan. Therefore, although biological processes may have assisted iron oxidation and precipitation, they are not a prerequisite for BIF deposition.

Keywords

Banded iron formation; great oxygenation event; iron isotopes; cobalt model age; ocean chemistry; magnetite formation

1. Introduction

Banded iron formations (BIF) are a remarkable feature of the Archean and Early Proterozoic sedimentary record. Whether they signal a particular inorganic geochemical configuration of the

ocean-atmosphere system or herald the rise of biological processes is still debated (Bekker et al., 2010; Dauphas et al., 2017; Konhauser et al., 2017). In the modern ocean, iron solubility is limited to about 0.6 nmol L^{-1} (Boyle et al., 2012; Conway et al., 2016) by Fe(III) oxyhydroxide precipitation. In contrast, prior to the Great Oxygenation Event (GOE) ~ 2.4 Gyr ago, oceanic iron was in its Fe(II) form and its solubility, in the presence of magnetite and carbonates, estimated at $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ for the Proterozoic (Holland, 1984) and $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ for the Archean (Sumner, 1997).

When trying to understand the formation of magnetite-rich deposits, two separate issues must be addressed: the source of oceanic iron, notably whether hydrothermal or by subaerial erosion; and the oxidation of Fe(II) leading to magnetite precipitation. Iron enters the modern ocean in three ways: subaerial erosion, including rivers and dust; release from margin sediments; and hydrothermal vents. Iron removal from the pre-GOE ocean by precipitation of Fe oxyhydroxides has been explained by (i) oxidation of dissolved Fe(II) in deep upwelling currents with photosynthetic oxygen produced by cyanobacteria (Cloud, 1973); (ii) metabolic oxidation of Fe(II) by anoxygenic phototrophs (Garrels et al., 1973; Konhauser et al., 2005; Widdel et al., 1993); and (iii) UV photooxidation of Fe(II) (Cairns-Smith, 1978). Ferrous iron oxidation to magnetite requires an electron acceptor, and the metabolic reduction of carbon (Garrels et al., 1973) is widely regarded as the most likely pathway. Low phosphorus contents of BIF (Bjerrum and Canfield, 2002) compared to modern pelagic sediments (Filippelli and Delaney, 1996; Moody et al., 1981), however, are inconsistent with intense biological productivity at the site of BIF sedimentation and, hence, the possibility of inorganic precipitation must be given due consideration. Here we set out to explore inorganic pathways to BIF formation on two classical sites, the Transvaal in

South Africa and the Hamersley in Australia. The present work is about possible inorganic
65 processes that may have sustained BIF sedimentation, not about the causes of the GOE itself, a
topic abundantly reviewed elsewhere (Lyons et al., 2014).

Iron isotopes have proven to be an invaluable tool in assessing metal sources and removal
processes (Dauphas et al., 2004; Johnson et al., 2008; Johnson et al., 2004; Planavsky et al., 2012;
Rouxel et al., 2005; Tsikos et al., 2010). In addition, residence times provide independent clues
70 about both causality and time scales of elemental cycles in the pre-GOE ocean. The present study
focuses on the pre-GOE iron cycle using a dynamic interpretation and e-folding times of three
pre-GOE BIF sequences from the Transvaal Supergroup, South Africa (Klein and Beukes, 1989;
Oonk et al., 2017; Tsikos et al., 2010), and a fourth sequence from the Joffre Member in the
Hamersley basin, Australia (Haugaard et al., 2016; Morris, 1993). The three Transvaal cores,
75 referred to as GAS, LO1, and MP56 from bottom to top, span the time interval between 2521 and
2394 Ma (Gumsley et al., 2017). The fourth core, GW, has been dated from 2463 to 2449 Ma
(Pickard, 2002). The geological settings and detailed descriptions of the cores are given in the
Electronic Supplement, as are sample preparations and analytical techniques. In order to obtain
the e-folding times and thereby residence times, a depth-age relation is needed for each core.
80 To accomplish this, we used literature U-Pb and Pb-Pb ages to establish a first-order time scale
and then evaluated the potential of Co deposition rates to achieve higher age resolution within
the cores. We propose that the combination of Co-derived sedimentation rates with a relatively
high-resolution record of Fe isotopes provides quantitative estimates of elemental fluxes into the
sedimentary column and, hence, Fe oceanic residence times.

85 **2. Principles of residence time analysis**

A simple model of the ocean is that of a chemical reactor with inputs (rivers, hydrothermal and diagenetic fluids) and outputs (sediments and hydrothermal sinks). Submarine alteration acts both as an input and an output. The ocean can be considered as a chemical reactor with one or multiple reaction units. The sedimentary record of concentrations is the output function.

90 Chemical engineering literature provides a strongly rooted theoretical background to the dynamic analysis of systems (Albarède, 2005; Aris, 1989; Nauman and Buffham, 1983). Each unit has an average residence time for each element, which is the ratio of the element inventory in the reservoir divided by its outgoing flux, or equivalently, the inverse of the probability of exit per unit time. The distribution of each element in this unit is homogeneous when the mixing time
95 is short relative to its residence time and heterogeneous otherwise. In the ocean, a conventional measure of the mixing time is the time for carbon in a packet of water to come back to the same point after traveling through the ocean.

The relationship between the input and output of any element is in general complex, but a well-known property of 'linear' reactors (i.e., with constant residence time τ) is how an impulse
100 function migrates through the system. If for any given element the input is an impulse function $J_{in}(t) = \delta(t)$, the output 'relaxes' as an exponential $J_{out}(t) = J_{out}(0) \exp(-t/\tau)$ (and 0 for $t < 0$). Conversely, if the output function is a sharp peak followed by an exponential decrease, the input *must* be an impulse function. The impulse function and its extension, the step function, are the only outputs that can be unambiguously identified from their output if the residence time is
105 unknown. The strategy adopted for the present work was a search for time intervals during which geochemical parameters change exponentially upward in which case they can be considered a response of the pre-GOE ocean to impulse input functions. The residence time of an element

measures its chemical 'inertia' in the ocean. It is determined by its reactivity in the ocean, e.g., with respect to biological activity and scavenging, and is proportional to its concentration in the ocean at steady-state. For samples averaging a deposition interval in excess of both the residence time and the mixing time, and provided the single reservoir approximation holds, outputs balance inputs and the ocean is 'transparent', regardless of the removal mechanism. The e-folding times of elements up sedimentary sequences carry the significance of oceanic residence times (Fig. S1). Provided sedimentation rates are known, the outgoing flux of an element of interest can also be determined, hence the mass of the element in the reservoir.

Although a system with multiple reservoirs would be a more rigorous approximation, using residence times is not inconsistent with a stratified Archean ocean (Klein and Beukes, 1989; Rouxel et al., 2005): the modern ocean itself is stratified with respect to salinity, potential temperature, and a number of elements, and yet wind-driven thermohaline circulation and vertical mixing by geostrophic eddies (Ferrari and Wunsch, 2009) ensure that for elements with a residence time longer than the mixing time (~1600 a), the ocean can be considered as well mixed. Elemental variations can be used for this purpose but are prone to variations in mineral abundances independent of the overlying water column. More robust estimates can be derived from the response to impulses in the Fe isotopic record using:

$$[\delta^{56}\text{Fe}_{\Delta t} - \delta^{56}\text{Fe}_{\infty}] = [\delta^{56}\text{Fe}_0 - \delta^{56}\text{Fe}_{\infty}] e^{-\Delta t/\tau_{\text{Fe}}} \quad (1)$$

where $\delta^{56}\text{Fe}$ is the relative $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ deviation of sample Fe relative to the IRMM14 standard, Δt is the time interval between the change in $\delta^{56}\text{Fe}$ from time $t = 0$, ∞ indicates the 'relaxed' system, i.e., when the system has reached steady-state, and τ_{Fe} is the oceanic Fe residence time. The

derivation of this equation is given in the *Electronic Supplement* (Eq. S24). A distinctive merit of
130 this approach is that the residence time derived from $\delta^{56}\text{Fe}$ variations relies exclusively on mass
balance and not on which particular mineral phase, whether magnetite, siderite or greenalite,
caused the observed relaxation of Fe isotopic compositions.

3. Time scales and sedimentation rates

In order to estimate residence times, a time scale must be set and simplifying assumptions
135 adopted, in particular minimal diagenesis. Even the most precise U-Pb ages define boundaries
between distant events, typically volcanic eruptions or limestone deposition, and therefore only
provide deposition rates averaged over long time intervals. We therefore turned to a different
chronometer of potentially higher resolution, that based on Co deposition rates. Krishnaswami
(1976) demonstrated that Mn, Co, Ni, and Cu abundances in dated pelagic clays vary with the
140 inverse of sedimentation rates, which suggests a uniform authigenic flux of these elements
superimposed on a variable deposition rate of detrital minerals. Among these elements, Co was
found to be the most reliable for inferring the deposition rates of modern sediments and
ferromanganese nodules (Dunlea et al., 2015; Halbach et al., 1983; Krishnaswami, 1976; Kyte et
al., 1993; Puteanus and Halbach, 1988; Zhou and Kyte, 1992). Detailed stratigraphic chronology,
145 notably in the Atlantic, shows that Co output to sediments has been stable within $\pm 30\%$ over the
last 100 Ma with a Co accumulation rate of $1650\text{-}2350 \mu\text{g cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$ (Dunlea et al., 2015; Kyte et
al., 1993; Zhou and Kyte, 1992).

In the modern ocean, the 40-280 yr Co residence time (Saito and Moffett, 2002; Swanner et al.,
2014) is shorter than the mixing time of the modern ocean and, hence, lateral heterogeneities

150 are expected. Such heterogeneities in the ocean exist in the upper water column, such as in the Western Atlantic (Aparicio-González et al., 2012; Noble et al., 2017), and are, as indicated by the strong correlation between Co and phosphates, essentially due biologically enhanced desorption of particles from the runoff. In contrast, dissolved Co concentrations in the deep Atlantic (Noble et al., 2017) and Pacific (Hawco et al., 2017) waters below 1000 m (~50 pM) are fairly
155 homogeneous (Bown et al., 2011; Hawco et al., 2017; Noble et al., 2017). The short residence time of Co in the ocean is ascribed to the precipitation of Co on Fe(III) and Mn hydroxides (Murray and Dillard, 1979; Swanner et al., 2014). Today, rivers bring Co to the ocean which, as shown by its strong correlation with phosphates, is quickly removed on the continental shelf by biological activity and later released from the continental shelf at the depth of the Oxygen Minimum Zone
160 (Hawco et al., 2017; Noble et al., 2017). In addition, hydrothermal plumes remove deep-ocean and hydrothermal Co, but only at close range (Noble et al., 2017). What would be the scenario for an Archean aquaplanet? In the absence of continental runoff and shelf detrital sediments, the main source of Co must be hydrothermal. Fe(OH)₃ would not be stable and Co would be scavenged by minor minerals, such as Mn oxides and sulfides. We therefore surmise that the Co
165 residence time was much longer in the Archean than today. We assume that the value of 34% of the total heat flow accounted for by hydrothermal circulation (Stein and Stein, 1994) has not changed greatly through time. As for the fluxes, heat production in the Earth has decreased by a factor of two over the last 2.4 Gyr (Van Schmus, 1995). It is expected that, correlatively, the hydrothermal Co input has also decreased by the same factor, and hence accordingly, we
170 adopted a Co accumulation rate of 3600 μg cm⁻² Ma⁻¹.

How does this estimate extrapolate back to the Archean? The lack of correlation between P and Co ($r = 0.05$, $p > 0.05$) and Fe and Co ($r = -0.38$, $p < 0.001$), and the positive correlation between Co and Mn ($r = 0.79$, $p < 0.001$), indicate that Co was scavenged from the pre-GOE ocean by abiotic processes different from their modern counterparts. Cobalt was most likely removed by

175 MnO_2 particles, which oxidize Co(II) to Co(III) (Murray and Dillard, 1979), or to a lesser extent by Fe oxyhydroxides (Musić et al., 1979). Since the process by which Co is removed from the ocean is not unambiguously understood (see discussion in Oonk et al. (2017)), we opted for combining deposition rates derived from U-Pb dating with Co contents. For the Transvaal, the chronological record is unsuitable. The U-Pb data of Gumsley et al. (2017) include imprecise and scattered U-

180 Pb ages of whole-rock carbonates from Mooidraai at the top and zircons from the Ongeluk formation (Bau et al., 1999; Fairey et al., 2013). Detrital zircons from the Makganyene Formation (Moore et al., 2012) between LO1/GAS and MP56 also yield scattered U-Pb ages. In contrast, the 400 m-thick Joffre Member of the Hamersley Group is the best dated BIF unit in the world (Arndt et al., 1991; Pickard, 2002; Trendall et al., 2004). It spans an age range of 2461 ± 5 to 2445 ± 5 Ma

185 (Pickard, 2002; Trendall et al., 2004), and Pickard (2002) propose a compacted sedimentation rate of 33 m Ma^{-1} . Based on a combination of low-Ti samples from Pecoits et al. (2009) and the present data (see *Electronic Supplement*), we consider that an average Co concentration of 0.5 ± 0.2 ppm at the low end of the correlation between Co and detrital elements (Ti, V, Sc) is representative of the BIF series over the deposition interval of the Joffre end-member. Using a

190 density of 3.3 g cm^{-3} (Webb, 2003), the resulting Co accumulation rate is $5400 \text{ } \mu\text{g cm}^{-2} \text{ Ma}^{-1}$. Given the uncertainties on the actual deposition rate and the average Co concentration, we consider that the 50% discrepancy between this estimate and the value extrapolated from modern values

is acceptable, and therefore retained the modern value of $3600 \mu\text{g cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$ with the caveat that a factor of two on residence times is a reasonable uncertainty. The sedimentation rates v , which vary inversely with Co concentrations, were calculated using the Δt formula given in the *Electronic Supplement* (Eq. S3).

4. Results

4.1. Major and trace elements

The very low Al (typically 800-2500 ppm), Ti (30-200 ppm), Sc (0.2-1.2 ppm), and V (1.5-15 ppm) abundances of the present BIF attest to the presence of only a vanishingly small fraction of a detrital component with respect to the predominant chemical precipitates. Likewise, the noticeably low P contents, typically 10-100 ppm, a range common in BIF (Bjerrum and Canfield, 2002), testify to a weak nutrient output rate. Similar conclusions were reached previously for the Transvaal Supergroup by Beukes et al. (1990). To put these elemental abundances in perspective, Rudnick and Gao (2003) report upper crust averages of 81500 (Al), 3840 (Ti), 14 (Sc), and 97 (V) ppm. The chemical characteristics of the BIF studied here reflect a distal position of the locus of sedimentation relative to continents. In order to illustrate graphically which mineral phases are dominant in BIF, a projection of the major elements onto the triangular plane CaO-FeO-(Fe₂O₃+MnO) from silica is a convenient way to represent the virtual mineralogy of the samples (Pecoits et al., 2009). In addition to quartz, all the sections plot along a magnetite-ankerite mixing line with a minor contribution of siderite (Fig. 1). The ankerite/magnetite ratio can be estimated

from $\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Fe}+\text{Mg})$ and is significantly larger in the younger MP56 and LO1 cores than in the older GAS and GW cores.

215 Cobalt and Mn seem to correlate with each other over the entire range of concentrations (Fig. 2) ($r = 0.79$, $p < 0.001$), except for the low-Mn samples ($\text{Co} < 5$ ppm and $\text{Mn} < 10,000$ ppm). For these, Co correlates with the 'detrital' elements V ($r = 0.68$, $p < 0.001$), Sc ($r = 0.74$, $p < 0.001$), and Ti ($r = 0.78$, $p < 0.001$), but not with Fe ($r = -0.01$, $p > 0.05$), Mg ($r = 0.28$, $p < 0.001$), and Ca ($r = -0.12$, $p > 0.05$). Clearly, the high-Mn ($\text{Mn} > 10,000$ ppm, mostly Mn ores and hematite-lutites) and low-Mn samples form separate groups, which is confirmed by the k -means cluster analysis of Co, Mn, Fe, Mg, Ca, V, Ti, and Sc ($p < 0.001$, Fig. 2).

The high-Mn samples are depleted in V, Sc, and Ti with respect to what a single correlation encompassing all the samples would predict. The overall Co-Mn correlation, therefore, is only driven by the Mn-rich samples. Calcium and Mg are at the high end of the low-Mn sediments.

225 The deposition rates are shown in Fig. 3 with the depth scale replaced by the relative time scales deduced from the Co contents. The time scale represented by individual samples ensures that the data are averaged over a time interval longer than the Co residence time.

4.2. Iron isotopes

The average $\delta^{56}\text{Fe}$ decreases up stratigraphy for GW, GAS, LO1, and MP56 over 70 Myr, while the range of isotopic compositions within each section increases (Fig. 4). In general, $\delta^{56}\text{Fe}$ does not correlate with any elements, except for the strong negative correlation with Mn previously observed by Kurzweil et al. (2016) (Fig. 5).

The $\delta^{56}\text{Fe}$ record of the twelve successive samples MP8 to MP17 (51.84 to 44.49 Ma, Co-based relative age from the top of the MP56 core) provides a clear example of an exponential response to an impulse function (Fig. 6). The calculated residence time τ_{Fe} equals 2.29 ± 0.77 Ma ($r^2 = 0.992$), in which the error bars include uncertainties on both $\delta^{56}\text{Fe}$ and Co concentrations. Five samples from LO16 to LO14 (29.89 to 29.23 Ma) also show a $\delta^{56}\text{Fe}$ peak with decreasing values consistent with a τ_{Fe} of 0.44 ± 0.30 Ma, while four other samples from LO18b to LO16ab (30.69 to 30.43 Ma) yield an ill-defined τ_{Fe} of 0.66 ± 0.42 Ma. Likewise, the three GAS core samples G45-G47 give a residence time of 0.15 Ma, while the five samples G34-G38 give a τ_{Fe} of 0.20 ± 0.14 Ma (Fig. S2). With the exception of the LO16 to LO14 sequence, the peak of $\delta^{56}\text{Fe}$ values are close to 0, whereas the value at $t = \infty$ is distinctly negative. As shown in Fig. 3, the sedimentation rates v , for $\delta^{56}\text{Fe}$, and the Mg output fluxes follow each other remarkably well during the exponential responses. These parameters are listed in Table 1. Unfortunately, the GW $\delta^{56}\text{Fe}$ record does not show any episode unambiguously suggestive of an impulse-like event. The sampling interval of this core clearly was too short to capture the effect of very small τ_{Fe} values.

The mean sedimentation rate of BIF is about 12 m Ma^{-1} and only few values fall outside the $1\text{--}25 \text{ m Ma}^{-1}$ interval. For the more recent MP56 core, rates below 1 m Ma^{-1} are observed, in particular for the hematite-lutite and Mn-oxide episodes. The latter values are similar to the deposition rate of modern deep-sea clays (Glasby, 1991). For the GW Joffre Member, Hamersley, the Co-inferred rates are consistent with the $3\text{--}4 \text{ m Ma}^{-1}$ deduced from U-Pb dating (Arndt et al., 1991), but lower than the estimate of 33 m Ma^{-1} (Pickard, 2002).

5. Discussion

It is widely accepted that the Transvaal BIF were deposited on top of an older carbonate platform
255 underlain by an Archean craton. The very low contents of elements associated with continental
runoff (Al, Ti, Sc, V) indicate that subaerial continental expanses did not contribute to the
sedimentary output. Likewise, since both mid-ocean ridges and ridge flanks are sinks for
phosphorus (Wheat et al., 2003), the low sedimentary output of phosphorus pointed out by
Bjerrum and Canfield (2002) attests to a small riverine contribution, at least at BIF deposition
260 localities. Taken together, these observations indicate that, whatever landmasses existed before
the GOE, they were largely submerged (Flament et al., 2008). As for the Hamersley basin, the BIF
lie on basalts and therefore were deposited on oceanic crust in a pelagic environment or on top
of oceanic plateaus.

Another caveat is that changes up the stratigraphy have an ambiguous significance: they may
265 represent changes in environmental conditions at a given locality, or, given the low
sedimentation rates, changes in latitude due to the movement of tectonic plates. Over the time
scales identified by chronology, the locations corresponding to each of the cores of this study
have migrated by 100s to 1000s of kilometers with respect to the poles.

5.1. The role of diagenesis and metamorphism

270 There is no consensus to date about which fractions of the minerals present in BIF were produced
in the water column, by diagenetic reactions with interstitial fluids, or during subsequent
metamorphism (Alibert, 2016; Haugaard et al., 2016). Two observations made at Hamersley
firmly weigh in favor of the diagenetic and metamorphic interpretation. First, the Sm-Nd isochron

of The Dales Gorge and Joffre members indicates an age of 2.14 Ga (Alibert and McCulloch, 1993),
275 i.e., about 300 Ma younger than their depositional age of 2.4 Ga (Pickard, 2002). Second, the
remanent magnetization of BIF, found to be carried by late diagenetic and low-grade
metamorphic magnetite, was acquired at $\sim 2.2 \pm 0.1$ Ga (Schmidt and Clark, 1994). At Hamersley
again, Alibert (2016) investigated and laid out the diagenetic histories of apatite, the main carrier
of rare-earth elements, greenalite, and hematite. In contrast, others (Garrels, 1987 ; Tsikos et al.,
280 2010) and to a large extent Li et al. (2017), keep the option open that some phases are primary,
notably magnetite and siderite. The same ambiguity also exists for carbon. The $\delta^{13}\text{C}$ of low-Fe
Archean carbonates is 5-10‰ lower than their modern equivalents, but, as held by Beukes et al.
(1990), Kaufman et al. (1990) , and Tsikos et al. (2003), the extent of diagenetic transformation
of carbonates and organic carbon is such that information on the origin of carbon may not be
285 reliable. The ratio C_{org}/P between organic carbon and phosphorus in BIF is on the order of 0.1-1.0
(Beukes and Klein, 1990), i.e., much lower than the factor 100 expected from the normal ratio
(the Redfield ratio) in biological material, which is about 115. This implies that, if organic carbon
represents biological material exported to the sediment, 99 to 99.9% of the original content was
lost during diagenesis.

290 Given this uncertainty, we opted to not condition the interpretation of the present data set on
the primary nature of mineral phases but rather considered the primary phase abundances as
'normative'. For $\delta^{56}\text{Fe}$, we further endorse the assessment by Dauphas et al. (2004) that, even
though diagenesis and metamorphism may perturb the mineral assemblage and Fe isotope
fractionation between minerals, the bulk-rock $\delta^{56}\text{Fe}$ still reflects the value of the sediment as a
295 whole at the time of deposition.

5.2. The Fe content of the ocean at the time of the GOE

The residence time inferred from the $\delta^{56}\text{Fe}$ BIF record can be used to estimate the Fe^{2+} concentration of the pre-GOE ocean given the following assumptions (Table 1): (i) the principal Fe^{2+} source in the pre-GOE ocean in the absence of major continental expanses is hydrothermal activity at mid-ocean ridges; (ii) pre-GOE hydrothermal activity did not differ from its modern counterpart by more than the decay of heat production of 50%; (iii) the Fe^{2+} concentration in hydrothermal fluids prior to precipitation in conduits and the hydrothermal plume has not changed over Earth history. The time τ_w between successive passages of hydrothermal water through the mid-ocean ridge system is estimated from the Mg residence time τ_{Mg} in the ocean. For the modern ocean, Mg sedimentary output is negligible and τ_{Mg} can be inferred from the observation that Mg is quantitatively stripped from seawater. This number can be estimated to 16 Ma (Elderfield and Schultz, 1996), which for the pre-GOE mid-ocean ridges with twice the modern rate of water circulation would be reduced to ~ 8 Ma.

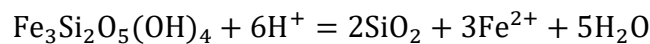
The total output of Fe from the ocean per unit time is the sum of the hydrothermal uptake and the sedimentary flux. In terms of residence times, this is equivalent to

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fe}}} = \frac{Q_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{hw}}}{M_{\text{oc}}[\text{Fe}]_{\text{oc}}} + \frac{Q_{\text{sed}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}}{M_{\text{oc}}[\text{Fe}]_{\text{oc}}} > \frac{Q_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{hw}}}{M_{\text{oc}}[\text{Fe}]_{\text{oc}}} \quad (2)$$

where M_{oc} refers to the mass of the ocean, Q to fluxes, and $[\text{Fe}]_{\text{oc}}$ to its iron concentration. The inequality indicates that τ_{Fe} decreases when the sedimentary Fe output increases (see *Electronic Supplement*, Eq. S29). The first equation can be recast as:

$$[\text{Fe}]_{\text{oc}} = \tau_{\text{Fe}} \left\{ \frac{[\text{Fe}]_{\text{hw}}}{\tau_w} + \frac{Q_{\text{sed}}}{M_{\text{oc}}} [\text{Fe}]_{\text{sed}} \right\} = \frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_w} [\text{Fe}]_{\text{hw}} + \frac{\rho_{\text{sed}}}{\rho_{\text{sw}}} \times \frac{v\tau_{\text{Fe}}}{h} [\text{Fe}]_{\text{sed}} \quad (3)$$

where ν is the mean sedimentation rate and h the mean depth of the ocean (see *Electronic Supplement*, Eq. S33). $\tau_w = M_{oc}/Q_w^{hy}$ was estimated above at 8 Ma for the pre-GOE ocean. The dimensionless number $F_{Fe} = \rho_{sed}\nu\tau_{Fe}/\rho_{sw}h$ therefore parameterizes the impact of the sedimentary output on the Fe concentration of the ocean. It is assumed that, at 350°C, 500 bars, and pH = 5, hydrothermal waters are saturated with magnetite, bornite, and chalcocite, and $[Fe]_{hw} = 5 \text{ mmol kg}^{-1}$ (Seyfried et al., 2013). This concentration should remain rather constant since the amount of cations removed by the hydrothermal alkalinity is controlled by the proton balance and temperature-dependent conditions such as $[Fe^{2+}]/[H^+]^2 = K(T)$, both dictated by the chlorinity and temperature of hydrothermal solutions (Michard, 1982). For example, greenalite could buffer hydrothermal $[Fe^{2+}]$ at a given pH and temperature (Garrels et al., 1973; Tosca et al., 2016) according to



Over 70 My, however, the seawater concentrations $[Fe]_{oc}$ (Table 1) increased up the GAS-LO1-MP56 sequence from 6.4 to 37 mmol kg^{-1} . Such values are one to two orders of magnitude higher than the 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ estimated by Holland (1984) for the Proterozoic and the 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ estimated by Sumner (1997) for the Archean with the assumption that the ocean was saturated in siderite. Such large numbers are still much smaller than those of Na (469 mmol kg^{-1}) and Cl (546 mmol kg^{-1}) for modern seawater and comparable to modern Mg and Ca concentrations. These authors suggest that Fe^{2+} exerted a strong control on ocean alkalinity and that the couple Fe^{2+} -magnetite may have played the same buffering role as the couple Ca^{2+} -calcite in the modern ocean.

5.3. $\delta^{56}\text{Fe}$ of the pre-GOE ocean

Over time scales of < 1 Ma, the mantle-like $\delta^{56}\text{Fe}$ peaks (at values ~ 0) correspond to the surge in the sedimentation rate and Mg output flux. As a way of addressing the flux of cations from subaerial continents, however small this quantity may be, we calculated the sedimentary Mg output $\rho v [\text{Mg}]_{\text{sed}}$ (see *Electronic Supplement* Eq. S26), keeping in mind that 80-87% of Mg in the modern ocean is removed by hydrothermal activity and not by sedimentation (Elderfield and Schultz, 1996). These peaks, therefore, signal the erosion of large subaerial volcanic systems. The approach to the GOE hence coincides with an expansion of the ocean iron pool, while decreasing $\delta^{56}\text{Fe}$ at $t = \infty$ indicates its stronger control by hydrothermal activity (Beard and Johnson, 2004).

The changing geochemical conditions also explain the overall decrease of average $\delta^{56}\text{Fe}$ up stratigraphy for GW, GAS, LO1, and MP56 over the 70 Myr covered by these cores, and the increasing range of isotopic compositions within each section (Fig. 4). This trend is consistent with the overall tendency described for the Archean and the Proterozoic (Dauphas et al., 2017); while iron sinks show a major shift towards control by hydrothermal uptake, the sources may progressively increase the contribution of chemical and mechanical erosion. Fluctuations of $\delta^{56}\text{Fe}$ values of up to 3.5‰ require the efficient removal of isotopically heavy Fe, presumably by precipitation of magnetite and hematite from seawater rich in Fe^{2+} (Dauphas et al., 2017; Friedrich et al., 2014).

Two methods can be used to infer the contemporaneous $\delta^{56}\text{Fe}$ of seawater. First, by rewriting Eq. (3) for ^{56}Fe and ^{54}Fe and shifting to ratios, the following equation is obtained

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} = \Delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed-oc}} = \frac{\rho_{\text{sw}} h}{\rho_{\text{sed}} v \tau_{\text{hw}}} \times \frac{[\text{Fe}]_{\text{hw}}}{[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \Delta_{\text{oc-hw}} \quad (4)$$

where Δ_{oc-hw} stands for the $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ fractionation between the deep ocean and hydrothermal water (about +1.5‰ according to Conway and John (2014)) (see *Electronic Supplement*, Eq. S48 for the derivation). For the MP8-MP17 interval, the ocean is about 0.06‰ lighter than BIF. The difference is reduced to 0.02‰ for LO1 and 0.01‰ for GAS. $\Delta^{56}\text{Fe}_{sed-oc}$ therefore is a very small value and the systematic decrease of the trend observed for $\delta^{56}\text{Fe}$ among the four cores hence largely due to decreasing seawater $\delta^{56}\text{Fe}$. This approach, however, is fraught with rather large uncertainties on the parameters involved. Alternatively, the relationship between $\delta^{56}\text{Fe}_{sed}$ and $[\text{Fe}]_{sed}$ for each phase of exponential response may be assumed to follow a Rayleigh law (see *Electronic Supplement*, Eq. S11) with

$$\delta^{56}\text{Fe}_{sed}(F) \approx \delta^{56}\text{Fe}_{sed}(F = 1) + (\alpha - 1) \ln F \quad (5)$$

where α is the sediment-seawater fractionation coefficient for $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ and F the fraction of Fe remaining in the water column:

$$F(z) = \sum_{i=z}^{i=z_{min}} [\text{Fe}]_i \Delta z_i / \sum_{i=0}^{i=z_{min}} [\text{Fe}]_i \Delta z_i \quad (6)$$

with z being the depth in the sediment column. **Figure 7**, in which we lumped together all the episodes with an exponential response of $\delta^{56}\text{Fe}_{sed}$, shows a $\Delta^{56}\text{Fe}_{sed-oc} \sim \alpha - 1$ of 0.5‰. This value is lower than the $\Delta^{56}\text{Fe}_{magnetite-Fe(II)}$ range of 1.1-1.8‰ at 22°C suggested by *ab initio* calculations (Dauphas et al., 2017) and experiments (Friedrich et al., 2014). Iron chelation by dissolved carbonates and chlorides is unlikely to account for this difference (Fujii et al., 2014). Rather, a mixture of about 1/3 siderite of probable diagenetic origin ($\Delta^{56}\text{Fe}_{siderite-Fe(II)} = -1.1‰$) and 2/3 magnetite in the sediment would reconcile the observations with the Rayleigh model and the suggestion by Li et al. (2017) that magnetite is a primary BIF mineral.

5.4. BIF precipitation and pre-GOE ocean chemistry

380 This part of the discussion will address the possibility that CO₂, and, indirectly, dissolved carbonate ions, may be the missing electron acceptor coupled with magnetite formation, instead of, or in addition to, biological activity. Before discussing the significance of the observed $\delta^{56}\text{Fe}$ variations, we first review some characteristics of the chemistry of the pre-GOE ocean. Small subaerial expanses and low levels of oxygen in the ocean must have prevented iron oxyhydroxide precipitation in estuaries (Boyle et al., 1977) and subsequent Fe release from margin sediments (German and Elderfield, 1990). In addition, the surface area of subaerial continents was smaller than today because of an overall smaller continental mass but also because a large fraction of the existing continental surface was inundated (Arndt, 1999; Buick et al., 1995; Flament et al., 2008; Kump and Barley, 2007; Pons et al., 2013). Kamber and Webb (2001) upheld a dramatic reversal of the flux of rare earth elements to the ocean from hydrothermally dominated in the Archean to continental erosion-dominated in the Phanerozoic. A direct consequence is limited weathering and therefore limited input of alkalinity to the ocean and limited carbonate precipitation. As discussed above, a limited contribution of subaerial continental expanses to BIF sedimentation also is dictated by the low Al, Ti, Sc, and V abundances of the present samples.

395 The pre-GOE sources of Fe, Mn, and other elements must, therefore, have been dominated by hydrothermal activity and erosion of episodic volcanic relief.

Even more than the geochemical cycle of any particular element, the alkalinity concept is central to our understanding of the evolution of the ocean/atmosphere system because, unlike any other parameter of the carbonate system (pH, P_{CO_2} , and ΣCO_2), it is conservative. The charge deficit of

400 anions (Cl^- , SO_4^{2-}) relative to cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) is mostly compensated by HCO_3^- and CO_3^{2-} . Present-day alkalinity

$$Alk \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{Na}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (7)$$

is a small quantity on the order of 2×10^{-3} meq L^{-1} , compared with $[\text{Cl}^-]$ and $[\text{Na}^+]$, and is the result of a delicate balance between abundant anions and cations. The main source is continental runoff
 405 and the main sinks are carbonate sedimentation and oceanic hydrothermal systems (Broecker and Peng, 1982; Edmond et al., 1979). If the ocean alkalinity is known, P_{CO_2} can be calculated at a given pH as

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{K_1 K_2 k_{\text{CO}_2}} \times [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2 = \frac{Alk}{K_1 k_{\text{CO}_2}} \frac{[\text{H}^+]^2}{2K_2 + [\text{H}^+]} \quad (8)$$

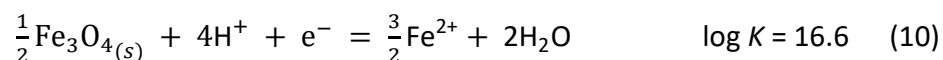
where K_1 and K_2 are the dissociation constants of carbonic acid and k_{CO_2} is the CO_2 solubility
 410 constant in seawater (see Electronic Supplement, Eq. (S51) for the derivation). This equation represents the functional dependence of P_{CO_2} on pH and an additional parameter of the oxidized carbon system. Alkalinity is preferred over $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, and dissolved inorganic carbon (DIC or ΣCO_2) because it is conservative upon exchange with the atmosphere, and, to some extent, directly recorded in sedimentary carbonates and oxides. The values of the constants were taken
 415 from Zeebe and Wolf-Gladrow (2001). For the pre-GOE ocean with mostly submerged continents, this balance must have been quite different with no or little Mg^{2+} and SO_4^{2-} :

$$Alk \approx [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \approx [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Fe}^{2+}] - [\text{Cl}^-] \quad (9)$$

Modern hydrothermal solutions bring zero or negative alkalinity to the ocean (Campbell et al., 1988; Von Damm et al., 1985). Thus, the relationship between P_{CO_2} and dissolved carbonates is

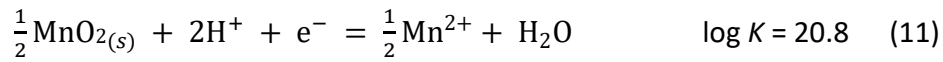
420 unknown and, to the extreme, an ocean with zero alkalinity would contain only vanishingly little dissolved carbonates. Ocean alkalinity should, therefore, be inferred from the flux of carbonates to sediments, which, unfortunately, is poorly constrained. The presence of a thick carbonate platform with stromatolites beneath the Transvaal BIF attests to the presence of the wide Campbellrand continental shelf with local sources of alkalinity due to weathering and supporting
425 intertidal biological activity. Kamber and Webb (2001) contend that the rare earth element geochemistry of these carbonates implies Nd hydrothermal input into the 2.52 Ga oceans one order of magnitude larger than continental input. Estimating alkalinity and, therefore, P_{CO_2} on a global scale, however, remains a difficult task.

The observations made in the present work lend support to the suggestion that BIF precipitation
430 may have been triggered inorganically by massive subaerial volcanic eruptions (Isley and Abbott, 1999), such as island arcs and large igneous provinces. At first, such eruptions massively increase P_{CO_2} , decrease oceanic pH, and enhance chemical erosion by CO_2 -rich rain and groundwater. Subsequently, the resulting alkalinity input (Ca, Mg, and Fe) from the continent to the ocean increases substantially and brings oceanic pH back to higher values, which in turn favor magnetite
435 precipitation. Equilibrium between solid magnetite and dissolved Fe^{2+} obeys the following reaction:

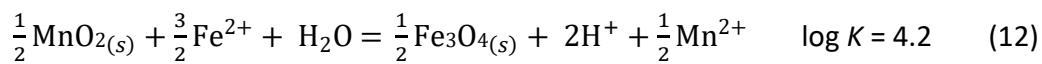


where K is the equilibrium constant at 25°C (Morel and Hering, 1993). Magnetite precipitation requires acceptors for the electrons produced by this reaction. Given the absence of nitrate and
440 sulfate in the Early Proterozoic ocean, a first possibility is suggested by the negative correlation

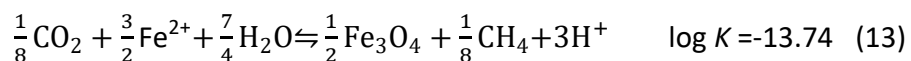
between $\delta^{56}\text{Fe}$ and Mn (Fig. 5). The reduction of $\text{MnO}_{2(s)}$, as either suspensions or sediments on the sea floor, is described by the following reaction:



Subtracting (10) from (11) shows that the presence of MnO_2 minerals at the water-sediment interface beneath an Fe^{2+} -rich water column increases magnetite precipitation under high pH conditions:



Simply because of the low Mn/Fe ratio in the environment, Mn is, however, not abundant enough to account for truly massive magnetite precipitation and the reaction is limited by the surface area of solid MnO_2 available for exchange. An alternative electron acceptor, which does not leave behind reduced carbon in BIF layers, is the methanization of HCO_3^- or CO_3^{2-} . This process, however, is best understood by introducing CO_2 and CH_4 fugacities as



or

$$\log\left(\frac{\text{CH}_4}{\text{CO}_2}\right) = 8 \left(3\text{pH} + \frac{3}{2}\log[\text{Fe}^{2+}] + \log K \right) \quad (14)$$

This relationship is plotted in Fig. 8 for different values of pH and $[\text{Fe}^{2+}]$. The plot shows that Fe^{2+} -rich seawater must be in equilibrium with a high CH_4/CO_2 atmosphere. The strong sensitivity of this ratio to small changes in pH and $[\text{Fe}^{2+}]$ is caused by the factor 8 in the last equation. Although it may look like P_{CO_2} and $[\text{Fe}^{2+}]$ work to push the reaction in the same direction, it all depends on

460 how the alkalinity of the ocean buffers the pH. For a given P_{CO_2} a low-alkalinity ocean will be acid, while the pH of a high-alkalinity ocean will be basic. The impact of volcanic eruptions can be considered to have two stages. First P_{CO_2} increases upon release of volcanic gases, and the pH of the ocean drops. Atmospheric CO_2 is neutralized by the weathering of newly emerged land surface, which increases $[\text{Fe}^{2+}]$ and therefore runoff alkalinity, and by its reactive dissolution in
465 the ocean, which pushes reaction 13 to the right. Bands of silica sparingly soluble at low pH correspond to phases of high atmospheric CO_2 pressure and low pH, whereas magnetite-rich bands correspond to the neutralization of seawater by input of runoff alkalinity.

Figure 9 compares the modern and Archean alkalinity cycles. As long as there is not enough Ca and Mg entering the ocean, the reduction of alkalinity input is not achieved by carbonate
470 precipitation, like in the modern world, but by removing carbonates as atmospheric methane. However, H^+ is produced in the process. The newly produced H^+ in the ocean is exchanged against Fe^{2+} in the oceanic hydrothermal system, e.g., through olivine alteration. While modern mid-ocean ridges are a minor alkalinity sink (Edmond et al., 1979), they were the main alkalinity source in the Archean ocean. In other words, both components of alkalinity $[\text{CO}_3^{2-}]$ and $[\text{Ca}^{2+}]$ are
475 removed from the modern ocean by the same carrier (CaCO_3), whereas in a world with smaller subaerial continental expanses, they are removed along physically distinct pathways by converting carbonates to methane and $[\text{Fe}^{2+}]$ to magnetite.

Such a mechanism only works if siderite saturation (Beukes et al., 1990; Drever, 1974) is not reached. This has been evaluated and discounted by Derry (2015) on the basis of kinetic
480 arguments. The pH of the ocean leading to siderite saturation can be estimated: From the saturation condition and Equation (8), we get

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \sim \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{P_{\text{CO}_2}} \frac{K_2}{K_1 k_{\text{CO}_2}} \text{Alk}^2 = K_s \quad \log K_s = -9.5 \quad (15)$$

or

$$P_{\text{CO}_2} \sim \frac{K_2}{K_1 k_{\text{CO}_2} K_s} \text{Alk}^2 [\text{Fe}^{2+}] = 10^{8.0} \text{Alk}^2 [\text{Fe}^{2+}] \quad (16)$$

485

where the solubility product K_s ($10^{-9.5}$) was taken from Silva et al. (2002) (see Electronic Supplement, Eq. (S55) for the derivation). Rosing et al. (2010) assumed the Archean P_{CO_2} in the presence of methanogens at $\sim 10^{-3}$ bar. Haqq-Misra et al. (2008) suggested a P_{CO_2} value of 3×10^{-2} bar. This latter value would require an unrealistic pH of 4.3, implying that siderite saturation can
490 be disregarded.

490

A large fraction of methane in the pre-GOE atmosphere has been suggested repeatedly by, among others, Kasting (1997), Kasting et al. (2001), and Lowe and Tice (2004), making it to some extent reminiscent of the atmosphere of Titan (Atreya et al., 2006; Krasnopolsky, 2014). The fate of methane, a strong greenhouse gas, may be oxidation by methanotrophs (Hayes, 1983), which
495 change it into organic products of higher molar weight subsequently forming a UV—opaque haze that condenses on the ground (Haqq-Misra et al., 2008), or simply to accumulate in the atmosphere. Carbon isotopes would be expected to be key to validate or invalidate these options. But in addition to diagenetic transformations, carbon speciation in the ocean-atmosphere system critically depends on two unknown parameters, pH and alkalinity. Finally, upon photolysis by UV,
500 atmospheric CH_4 forms a haze of heavier compounds which may be returned to sediments as kerogen (Pavlov et al., 2000).

Weathering of large subaerial systems (Isley and Abbott, 1999) may, therefore, be sufficient to induce BIF accumulation without biological or photochemical processes necessarily intervening. BIF sedimentation takes place in two steps. Methane metabolism by methanotrophs (Hayes, 505 1983) should greatly enhance magnetite precipitation but strong biological productivity at the site of BIF formation is inconsistent with the low P contents observed in the present samples. Derry (2015) suggested that P seawater concentration and productivity in the Proterozoic ocean may be limited by vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) solubility, but this mechanism should not affect the benthic flux and therefore not sediment concentrations either. This is also the case for all the 510 attempts to introduce various mechanisms of phosphate transfer through the water column, such as adsorption on iron oxide (Bjerrum and Canfield, 2002) and green rust (Zegeye et al., 2012).

6. Conclusions

515 We surmise that although evidence abounds that, at the time of the GOE, the ocean and atmosphere went through major biogeochemical upheaval, subaerial volcanic activity developing on top of shoaling continents and ensuing weathering account for the BIF $\delta^{56}\text{Fe}$ record. Several major conclusions can be drawn from the present study. First, the low abundances of detrital elements, such as Al, Ti, Sc, and V, suggest that the Transvaal and Hamersley BIF were deposited 520 in a distal position with respect to then existing Early Proterozoic continents. This observation confirms the proposition by Flament et al. (2008) that the pre-GOE surface area of subaerial continents was much smaller than today. Second, very low P abundances are inconsistent with

strong biological productivity above the present BIF formation sites. Third, cobalt accumulation rates can be used to establish a high-resolution time scale and deduce chemical fluxes consistent with U-Pb chronological evidence. Fourth, the Fe oceanic residence times inferred from the e-folding time of $\delta^{56}\text{Fe}$ increased from 0.2 to 2.3 Ma from 2521 to 2394 Ma. Fifth, during that time interval, ocean Fe concentrations increased from 6.4 to 37 mmol kg⁻¹. No inference about P_{CO_2} can be made owing to lack of information on seawater alkalinity and pH.

The most important conclusion, however, is that abiotic magnetite precipitation can be supported by massive reduction of CO₂ into CH₄. [H⁺] liberated in the process is reinjected into mid-ocean ridges thereby releasing more [Fe²⁺]. Massive BIF precipitation was triggered by release of mantle CO₂ into the atmosphere, and by the subsequent surges of alkalinity into the ocean due to the weathering of large subaerial volcanic systems. It is argued that magnetite precipitation from seawater Fe(II) was allowed by carbon dioxide, and, indirectly, by dissolved inorganic carbonate ions. In the latter case, strong methane production and injection into the atmosphere is inferred. Although biological processes, in particular methanotrophy, may have assisted iron oxidation and precipitation, they are not a prerequisite for BIF deposition.

Electronic Supplement: See separate file.

540

Acknowledgements

JBT acknowledges financial support from the Programme National de Planétologie (PNP) of the CNRS/INSU, co-funded by the CNES. FA and JBT acknowledge access to facilities provided by the

Department of Earth, Environmental and Planetary Sciences, Rice University. We are grateful to
545 Philippe Telouk and Florent Arnaud-Godet for, respectively, mass spectrometer and clean
laboratory maintenance. Insightful reviews by Lou Derry, Lee Kump, and an anonymous reviewer
led to some significant improvements of the model and the text.

Table caption

550 Table 1. Distinctive features of the five $\delta^{56}\text{Fe}$ exponential responses found in the three South
African cores, GAS, LO1, and MP56. 'Interval' gives the two samples chosen as end points;
 $\delta^{56}\text{Fe}_{BIF}(0)$ and $\delta^{56}\text{Fe}_{BIF}(\infty)$ are deduced from the exponential fit of the response; τ_{Fe} is iron
oceanic residence time, i.e., the e-folding time of the response; the dimensionless number
 $F_{\text{Fe}} = (\rho_{\text{sed}}/\rho_{\text{sw}})v\tau/h$ parameterizes the impact of the sedimentary output on the iron
555 concentration; $[\text{Fe}]_{\text{oc}}$ is the estimated iron concentration in the ocean at the pre-GOE time of the
response; v is the sedimentation rate; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}$ refers to the difference between seawater
and the sediment calculated from Eq. 4. J_{Mg} is the Mg flux, which is used as a proxy for the total
Mg output flux (see *Electronic Supplement*).

560

Figure captions

Figure 1. Ternary diagram CaO-MgO-Fe₂O₃+MnO in wt.%. The data on the present BIF samples
are plotted as filled circles with different color codes for different cores. Blue squares represent
ideal mineral phases (Pecoits et al., 2009). The data plot near the magnetite end-member with
565 variable proportions of siderite and ankerite.

Figure 2. Correlation between Mn and Co (in ppm) for the two groups defined by *k*-means cluster analysis on Co, Mn, Fe, Mg, Ca, V, Ti, and Sc. The regression coefficient is weak ($r^2 = 0.02$) for cluster 2, which represents the low-Mn samples, and strong ($r^2 = 0.6$) for cluster 1, which
570 represents the high-Mn samples.

Figure 3. Variations of $\delta^{56}\text{Fe}$, sedimentation rate ν , and Mg output flux up stratigraphy as a function of the relative ages of the four cores GW, GAS, LO1, and MP56. The three top panels are zooms of the grey stippled boxes in the corresponding bottom panels showing the exponential
575 $\delta^{56}\text{Fe}$ response of MP8-17/LO14-16/GAS34-38. $\delta^{56}\text{Fe}$, ν , and the Mg output flux correlate with each other, especially during the three $\delta^{56}\text{Fe}$ e-folding events.

Figure 4. Boxplot of $\delta^{56}\text{Fe}$ for each of the four cores GW, GAS, LO1, and MP56 arranged as a function of time with GW being furthest away from the GOE and MP56 being closest. n is the
580 number of samples measured for each core. Over the time span of 70 Myr covered by GW to MP56, the average $\delta^{56}\text{Fe}$ decreases and the range of isotopic compositions within each section increases.

Figure 5. Correlation between $\delta^{56}\text{Fe}$ and Mn concentrations for the present samples and for the
585 Griqualand West basin, Kaapvaal Craton (Kurzweil et al., 2016). The negative correlation reflects the reduction of MnO_2 by Fe^{2+} (Eq. 12).

Figure 6. Exponential response of Fe isotopic variations $\delta^{56}\text{Fe}$ in ‰ as a function of time for the subset MP17-MP8. The oceanic residence time of Fe, τ_{Fe} , is equal to the exponential argument b .
 590 $c+b$ is the value of $\delta^{56}\text{Fe}$ at time $t = 0$, while c is equal to $\delta^{56}\text{Fe}$ at $t = \infty$.

Figure 7. $\delta^{56}\text{Fe}$ as a function of $\ln F$ at depth z for all episodes with an exponential response (Fig. 6 and Fig. S2). F is the fraction of Fe remaining in the water column, with

$$F(z) = \frac{\sum_{i=z}^{i=z_{\text{min}}} [\text{Fe}]_i \Delta z_i}{\sum_{i=0}^{i=z_{\text{min}}} [\text{Fe}]_i \Delta z_i}$$
 The slope of the linear regression is equal to $\alpha-1$, where α is the sediment-seawater fractionation coefficient for $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$. The three black circles
 595 with a large leverage on r^2 were excluded from the calculation.

Figure 8. Variation of the CH_4/CO_2 fugacity ratio in the presence of magnetite as a function of oceanic pH for different values of $[\text{Fe}^{2+}]$ as described by the reaction

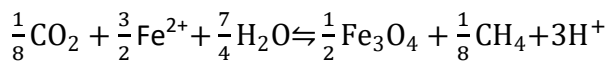


Figure 9. Comparison between two modes of alkalinity cycles. In each case the ultimate source
 600 of CO_2 is volcanic activity. In the modern world (left-hand-side boxes), the dominant source of alkalinity is the runoff and the sinks are carbonate precipitation and oceanic hydrothermal systems. In the Archean world (right-hand-side boxes), inorganic oxidation of Fe^{2+} to magnetite is allowed by CO_2 reduction to CH_4 . This mechanism produces H^+ which is exchanged for Fe^{2+} in oceanic hydrothermal systems. A return flux of reduced carbon from organic haze to the
 605 sediment (Pavlov et al., 2000) is also shown in light grey.

References

- Albarède, F., 2005. The survival of mantle geochemical heterogeneities, in: R. D. Van Der Hilst, J.D.B., J. Matas, J. Trampert (Ed.), *Structure, Composition, and Evolution of Earth's Mantle*, Geophys. Monograph Amer. Geophys. Union, Washington pp. 27-46.
- 610
- Alibert, C., 2016. Rare earth elements in Hamersley BIF minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 184, 311-328.
- Alibert, C., McCulloch, M.T., 1993. Rare earth element and neodymium isotopic compositions of the banded iron-formations and associated shales from Hamersley, western Australia.
- 615
- Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 187-204.
- Aparicio-González, A., Duarte, C.M., Tovar-Sánchez, A., 2012. Trace metals in deep ocean waters: A review. *Journal of Marine Systems* 100-101, 26-33.
- Aris, R., 1989. *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Boston.
- Arndt, N., 1999. Why was flood volcanism on submerged continental platforms so common in the Precambrian? *Precambrian Research* 97, 155-164.
- 620
- Arndt, N.T., Nelson, D.R., Compston, W., Trendall, A.F., Thorne, A.M., 1991. The age of the Fortescue Group, Hamersley Basin, Western Australia, from ion microprobe zircon U-Pb results. *Australian Journal of Earth Sciences* 38, 261-281.

Atreya, S.K., Adams, E.Y., Niemann, H.B., Demick-Montelara, J.E., Owen, T.C., Fulchignoni, M.,
625 Ferri, F., Wilson, E.H., 2006. Titan's methane cycle. *Planetary and Space Science* 54, 1177-1187.

Bau, M., Romer, R.L., Lüders, V., Beukes, N.J., 1999. Pb, O, and C isotopes in silicified Moidraai
dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa): implications for the composition of
Paleoproterozoic seawater and 'dating' the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere.
Earth and Planetary Science Letters 174, 43-57.

630 Beard, B.L., Johnson, C.M., 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other
planetary bodies. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 319-357.

Bekker, A., Slack, J.F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhauser, K.O., Rouxel, O.J., 2010.
Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic,
oceanic, and biospheric processes. *Economic Geology* 105, 467-508.

635 Beukes, N.J., Klein, C., 1990. Geochemistry and sedimentology of a facies transition — from
microbanded to granular iron-formation — in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South
Africa. *Precambrian Research* 47, 99-139.

Beukes, N.J., Klein, C., Kaufman, A.J., Hayes, J.M., 1990. Carbonate petrography, kerogen
distribution, and carbon and oxygen isotope variations in an early Proterozoic transition from
640 limestone to iron-formation deposition, Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*
85, 663-690.

- Bjerrum, C.J., Canfield, D.E., 2002. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides. *Nature* 417, 159-162.
- Bown, J., Boye, M., Baker, A., Duvieilbourg, E., Lacan, F., Le Moigne, F., Planchon, F., Speich, S.,
645 Nelson, D.M., 2011. The biogeochemical cycle of dissolved cobalt in the Atlantic and the Southern Ocean south off the coast of South Africa. *Marine Chemistry* 126, 193-206.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M., Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1313-1324.
- Boyle, E.A., John, S., Abouchami, W., Adkins, J.F., Echevoyen-Sanz, Y., Ellwood, M., Flegal, A.R.,
650 Fornace, K., Gallon, C., Galer, S., Gault-Ringold, M., Lacan, F., Radic, A., Rehkemper, M., Rouxel, O., Sohrin, Y., Stirling, C., Thompson, C., Vance, D., Xue, Z., Zhao, Y., 2012. GEOTRACES IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration. *Limnology and Oceanography: Methods* 10, 653-665.
- Broecker, W.S., Peng, T.-H., 1982. *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Palisades, N.Y.
- 655 Buick, R., Thornett, J.R., McNaughton, N.J., Smith, J.B., Barley, M.E., Savage, M., 1995. Record of emergent continental crust ~3.5 billion years ago in the Pilbara craton of Australia. *Nature* 375, 574-577.
- Cairns-Smith, A.G., 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature* 276, 807-808.

- 660 Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., Karson, J.A., 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 335, 514.
- Cloud, P., 1973. Paleoecological significance of the banded iron-formation. *Economic Geology* 68, 1135-1143.
- 665 Conway, T.M., John, S.G., 2014. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean. *Nature* 511, 212-215.
- Conway, T.M., John, S.G., Lacan, F., 2016. Intercomparison of dissolved iron isotope profiles from reoccupation of three GEOTRACES stations in the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 183, 50-61.
- Dauphas, N., John, S.G., Rouxel, O., 2017. Iron isotope systematics. *Reviews in Mineralogy and*
670 *Geochemistry* 82, 415-510.
- Dauphas, N., van Zuilen, M., Wadhwa, M., Davis, A.M., Marty, B., Janney, P.E., 2004. Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland. *Science* 306, 2077-2080.
- Derry, L.A., 2015. Causes and consequences of mid-Proterozoic anoxia. *Geophysical Research Letters* 42, 8538-8546.
- 675 Drever, J.I., 1974. Geochemical model for the origin of Precambrian banded iron formations. *GSA Bulletin* 85, 1099-1106.

Dunlea, A.G., Murray, R.W., Sauvage, J., Pockalny, R.A., Spivack, A.J., Harris, R.N., D'Hondt, S., 2015. Cobalt-based age models of pelagic clay in the South Pacific Gyre. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16, 2694-2710.

680 Edmond, J.M., Measures, C., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I., Corliss, J.B., 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: The Galapagos data. *Earth and Planetary Science Letters* 46, 1-18.

Elderfield, H., Schultz, A., 1996. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24, 191-224.

685 Fairey, B., Tsikos, H., Corfu, F., Polteau, S., 2013. U–Pb systematics in carbonates of the Postmasburg Group, Transvaal Supergroup, South Africa: Primary versus metasomatic controls. *Precambrian Research* 231, 194-205.

Ferrari, R., Wunsch, C., 2009. Ocean circulation kinetic energy: Reservoirs, sources, and sinks. *Annual Review of Fluid Mechanics* 41, 253-282.

690 Filippelli, G.M., Delaney, M.L., 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1479-1495.

Flament, N., Coltice, N., Rey, P.F., 2008. A case for late-Archaean continental emergence from thermal evolution models and hypsometry. *Earth and Planetary Science Letters* 275, 326-336.

Friedrich, A.J., Beard, B.L., Scherer, M.M., Johnson, C.M., 2014. Determination of the Fe(II)_{aq}-
695 magnetite equilibrium iron isotope fractionation factor using the three-isotope method and a
multi-direction approach to equilibrium. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 77-86.

Fujii, T., Moynier, F., Blichert-Toft, J., Albarède, F., 2014. Density functional theory estimation of
isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological
environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 553-576.

700 Garrels, R.M., 1987 A model for the deposition of the microbanded Precambrian iron formations.
Am J Sci 287, 81-106.

Garrels, R.M., Perry, E.A., Mackenzie, F.T., 1973. Genesis of Precambrian iron-formations and the
development of atmospheric oxygen. *Economic Geology* 68, 1173-1179.

German, C.R., Elderfield, H., 1990. Rare earth elements in the NW Indian Ocean. *Geochimica et*
705 *Cosmochimica Acta* 54, 1929-1940.

Glasby, G.P., 1991. Mineralogy, geochemistry, and origin of Pacific red clays: A review. *New
Zealand Journal of Geology and Geophysics* 34, 167-176.

Gumsley, A.P., Chamberlain, K.R., Bleeker, W., Söderlund, U., de Kock, M.O., Larsson, E.R., Bekker,
A., 2017. Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *Proceedings of the National Academy*
710 *of Sciences* 114, 1811-1816.

Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D., Mangini, A., 1983. Co-fluxes and growth rates in
ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas. *Nature* 304, 716-719.

Haqq-Misra, J.D., Domagal-Goldman, S.D., Kasting, P.J., Kasting, J.F., 2008. A revised, hazy methane greenhouse for the Archean Earth. *Astrobiology* 8, 1127-1137.

715 Haugaard, R., Pecoits, E., Lalonde, S., Rouxel, O., Konhauser, K., 2016. The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia: Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy. *Precambrian Research* 273, 12-37.

Hawco, N.J., Ohnemus, D.C., Resing, J.A., Twining, B.S., Saito, M.A., 2017. A dissolved cobalt plume in the oxygen minimum zone of the eastern tropical South Pacific. *Biogeosciences* 13, 5697-5717.

720 Hayes, J.M., 1983. Geochemical evidence bearing on the origin of aerobiosis, a speculative hypothesis, in: Schopf, W. (Ed.), *Earth's Earliest Biosphere. Its Origin And Evolution*. Princeton University Press, Princeton, pp. 291-301.

Holland, H.D., 1984. *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press, Princeton, N.J.

725 Isley, A.E., Abbott, D.H., 1999. Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 104, 15461-15477.

Johnson, C.M., Beard, B.L., Klein, C., Beukes, N.J., Roden, E.E., 2008. Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 151-169.

730

Johnson, C.M., Beard, B.L., Roden, E.E., Newman, D.K., Nealson, K.H., 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 359-408.

735 Kamber, B.S., Webb, G.E., 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2509-2525.

Kasting, J.F., 1997. Warming early Earth and Mars. *Science* 276, 1213-1213.

Kasting, J.F., Pavlov, A.A., Siefert, J.L., 2001. A coupled ecosystem-climate model for predicting the methane concentration in the Archean atmosphere. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 271-285.

740 Kaufman, A.J., Hayes, J.M., Klein, C., 1990. Primary and diagenetic controls of isotopic compositions of iron-formation carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 3461-3473.

Klein, C., Beukes, N.J., 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology* 84, 1733-1774.

745 Konhauser, K.O., Newman, D.K., Kappler, A., 2005. The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. *Geobiology* 3, 167-177.

Konhauser, K.O., Planavsky, N.J., Hardisty, D.S., Robbins, L.J., Warchola, T.J., Haugaard, R., Lalonde, S.V., Partin, C.A., Oonk, P.B.H., Tsikos, H., Lyons, T.W., Bekker, A., Johnson, C.M., 2017.

- Iron formations: A global record of Neoarchaeon to Palaeoproterozoic environmental history.
750 Earth-Science Reviews 172, 140-177.
- Krasnopolsky, V.A., 2014. Chemical composition of Titan's atmosphere and ionosphere: Observations and the photochemical model. *Icarus* 236, 83-91.
- Krishnaswami, S., 1976. Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 425-434.
- 755 Kump, L.R., Barley, M.E., 2007. Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago. *Nature* 448, 1033-1036.
- Kurzweil, F., Wille, M., Gantert, N., Beukes, N.J., Schoenberg, R., 2016. Manganese oxide shuttling in pre-GOE oceans – evidence from molybdenum and iron isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 452, 69-78.
- 760 Kyte, F.T., Leinen, M., Ross Heath, G., Zhou, L., 1993. Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific: Inferences from the elemental geochemistry of core LL44-GPC3. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 1719-1740.
- Li, Y.-L., Konhauser, K.O., Zhai, M., 2017. The formation of magnetite in the early Archean oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 466, 103-114.
- 765 Lowe, D.R., Tice, M.M., 2004. Geologic evidence for Archean atmospheric and climatic evolution: Fluctuating levels of CO₂, CH₄, and O₂ with an overriding tectonic control. *Geology* 32, 493.

Lyons, T.W., Reinhard, C.T., Planavsky, N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506, 307-315.

770 Michard, G., 1982. Rôle des anions mobiles dans le transport des éléments par les solutions hydrothermales. *C.R.Acad.Sci.Paris.* 195, 451-454.

Moody, J.B., Worsley, T.R., Manoogian, P.R., 1981. Long-term phosphorus flux to deep-sea sediments. *Journal of Sedimentary Research* 51, 307-312.

775 Moore, J.M., Polteau, S., Armstrong, R.A., Corfu, F., Tsikos, H., 2012. The age and correlation of the Postmasburg Group, southern Africa: Constraints from detrital zircon grains. *Journal of African Earth Sciences* 64, 9-19.

Morel, F.M.M., Hering, J.G., 1993. *Principles and applications of aquatic chemistry.* Wiley.

Morris, R.C., 1993. Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research* 60, 243-286.

780 Murray, J.W., Dillard, J.G., 1979. The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 781-787.

Musić, S., Gessner, M., Wolf, R.H.H., 1979. Sorption of small amounts of cobalt(II) on iron(III) oxide. *Microchimica Acta* 71, 105-112.

Nauman, E.B., Buffham, B.A., 1983. *Mixing in Continuous Flow Systems.* Chemical Engineering Communications, New York.

- 785 Noble, A.E., Ohnemus, D.C., Hawco, N.J., Lam, P.J., Saito, M.A., 2017. Coastal sources, sinks and strong organic complexation of dissolved cobalt within the US North Atlantic GEOTRACES transect GA03. *Biogeosciences* 14, 2715-2739.
- Oonk, P.B.H., Tsikos, H., Mason, P.R.D., Henkel, S., Staubwasser, M., Fryer, L., Poulton, S.W., Williams, H.M., 2017. Fraction-specific controls on the trace element distribution in iron
790 formations: Implications for trace metal stable isotope proxies. *Chemical Geology* 474, 17-32.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.F., Brown, L.L., Rages, K.A., Freedman, R., 2000. Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of Early Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets* 105, 11981-11990.
- Pecoits, E., Gingras, M.K., Barley, M.E., Kappler, A., Posth, N.R., Konhauser, K.O., 2009.
795 Petrography and geochemistry of the Dales Gorge banded iron formation: Paragenetic sequence, source and implications for palaeo-ocean chemistry. *Precambrian Research* 172, 163-187.
- Pickard, A.L., 2002. SHRIMP U-Pb zircon ages of tuffaceous mudrocks in the Brockman Iron Formation of Hamersley Range, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 49, 491-507.
- 800 Planavsky, N., Rouxel, O.J., Bekker, A., Hofmann, A., Little, C.T.S., Lyons, T.W., 2012. Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 80, 158-169.

- Pons, M.L., Fujii, T., Rosing, M., Quitte, G., Telouk, P., Albarede, F., 2013. A Zn isotope perspective on the rise of continents. *Geobiology* 11, 201-214.
- 805 Puteanus, D., Halbach, P., 1988. Correlation of Co concentration and growth rate — A method for age determination of ferromanganese crusts. *Chemical Geology* 69, 73-85.
- Rosing, M.T., Bird, D.K., Sleep, N.H., Bjerrum, C.J., 2010. No climate paradox under the faint early Sun. *Nature* 464, 744-747.
- Rouxel, O.J., Bekker, A., Edwards, K.J., 2005. Iron isotope constraints on the Archean and
810 Paleoproterozoic ocean redox state. *Science* 307, 1088-1091.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. 3.01 - Composition of the Continental Crust A2 - Holland, Heinrich D, in: Turekian, K.K. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1-64.
- Saito, M.A., Moffett, J.W., 2002. Temporal and spatial variability of cobalt in the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1943-1953.
- 815 Schmidt, P.W., Clark, D.A., 1994. Palaeomagnetism and magnetic anisotropy of Proterozoic banded-iron formations and iron ores of the Hamersley Basin, Western Australia. *Precambrian Research* 69, 133-155.
- Seyfried, W.E., Foustoukos, D.I., Allen, D.E., 2013. Ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges: Chemical and physical controls on pH, redox and carbon reduction reactions,
820 in: German, C.R., Lin, J., Parson, L.M. (Eds.), *Mid-Ocean Ridges. Hydrothermal interactions*

between the Lithosphere and oceans. Geophysical Monograph American Geophysical Union, Washington D.C, pp. 267-284.

Silva, C.A., Liu, X., Millero, F., 2002. Solubility of siderite (FeCO₃) in NaCl solutions. *Journal of solution chemistry* 31, 97-108.

825 Stein, C.A., Stein, S., 1994. Constraints on hydrothermal heat flux through the oceanic lithosphere from global heat flow. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 99, 3081-3095.

Sumner, D.Y., 1997. Carbonate precipitation and oxygen stratification in late Archean seawater as deduced from facies and stratigraphy of the Gamohaam and Frisco formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *American Journal of Science* 297, 455-487.

830 Swanner, E.D., Planavsky, N.J., Lalonde, S.V., Robbins, L.J., Bekker, A., Rouxel, O.J., Saito, M.A., Kappler, A., Mojzsis, S.J., Konhauser, K.O., 2014. Cobalt and marine redox evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 390, 253-263.

Tosca, N.J., Guggenheim, S., Pufahl, P.K., 2016. An authigenic origin for Precambrian greenalite: Implications for iron formation and the chemistry of ancient seawater. *GSA Bulletin* 128, 511-
835 530.

Trendall, A.F., Compston, W., Nelson, D.R., Laeter, J.R.D., Bennett, V.C., 2004. SHRIMP zircon ages constraining the depositional chronology of the Hamersley Group, Western Australia*. *Australian Journal of Earth Sciences* 51, 621-644.

840 Tsikos, H., Beukes, N.J., Moore, J.M., Harris, C., 2003. Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel Iron Formation, Kalahari Manganese Field, South Africa. *Economic Geology* 98, 1449-1462.

Tsikos, H., Matthews, A., Erel, Y., Moore, J.M., 2010. Iron isotopes constrain biogeochemical redox cycling of iron and manganese in a Palaeoproterozoic stratified basin. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 125-134.

845 Van Schmus, W.R., 1995. Natural radioactivity of the crust and mantle, in: Ahrens, T.J. (Ed.), *Global Earth Physics: a handbook of physical constants*. American Geophysical Union, Washington, pp. 283-291.

Von Damm, K.L., Edmond, J.M., Grant, B., Measures, C.I., Walden, B., Weiss, R.F., 1985. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 °N, East Pacific Rise. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2197-2220.

850 Webb, A.D., 2003. From banded iron-formation to iron ore: geochemical and mineralogical constraints from across the Hamersley province, western Australia, School of Earth Sciences. James Cook University.

Wheat, C.G., McManus, J., Mottl, M.J., Giambalvo, E., 2003. Oceanic phosphorus imbalance: 855 Magnitude of the mid-ocean ridge flank hydrothermal sink. *Geophysical Research Letters* 30.

Widdel, F., Schnell, S., Heising, S., Ehrenreich, A., Assmus, B., Schink, B., 1993. Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria. *Nature* 362, 834-836.

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Gulf Professional Publishing.

860 Zegeye, A., Bonneville, S., Benning, L.G., Sturm, A., Fowle, D.A., Jones, C., Canfield, D.E., Ruby, C., MacLean, L.C., Nomosatryo, S., 2012. Green rust formation controls nutrient availability in a ferruginous water column. *Geology* 40, 599-602.

Zhou, L., Kyte, F.T., 1992. Sedimentation history of the South Pacific pelagic clay province over the last 85 million years Inferred from the geochemistry of Deep Sea Drilling Project Hole 596.

865

Figure 1

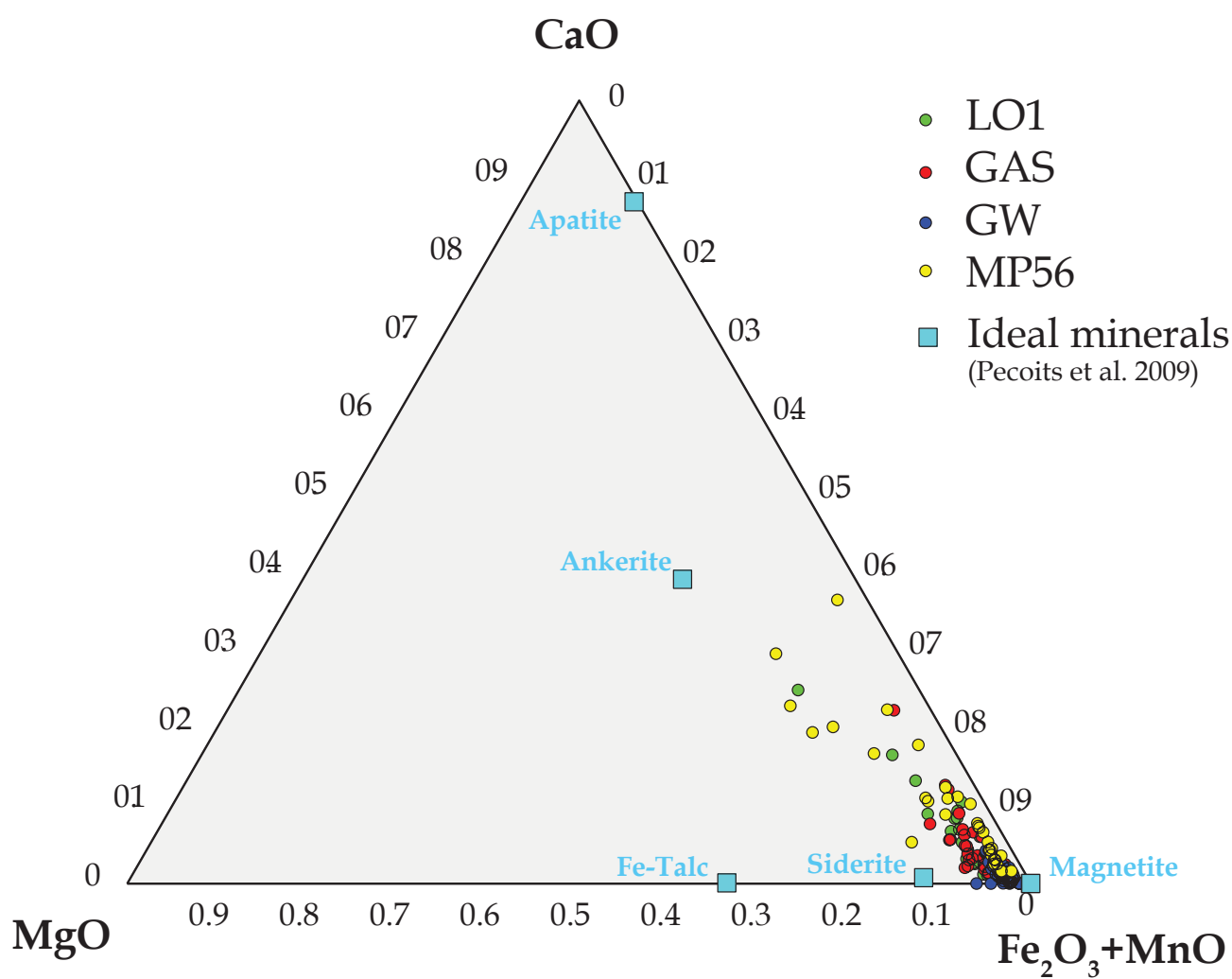


Figure 2

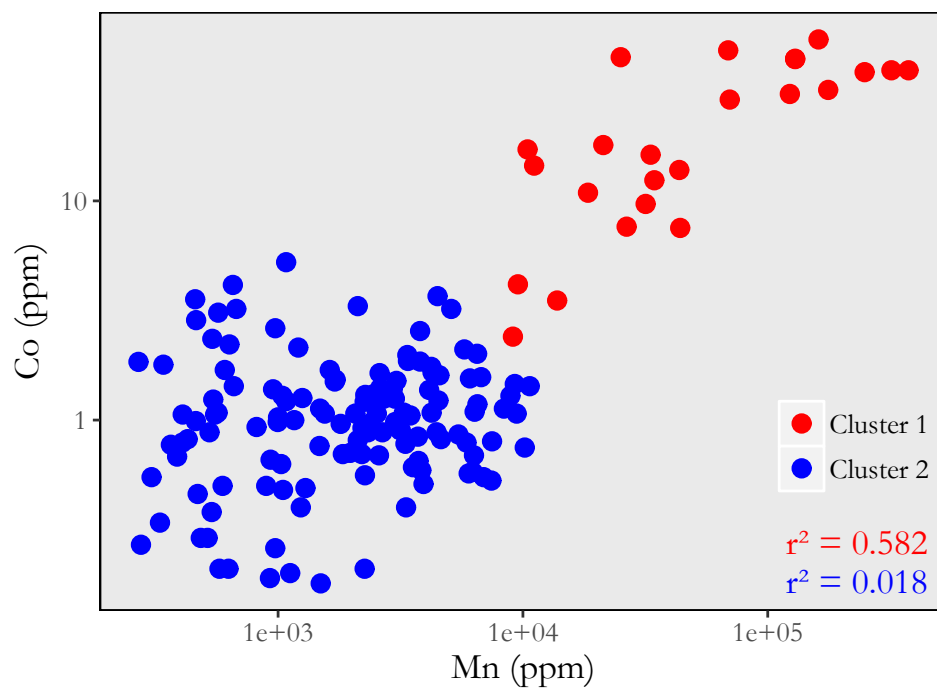


Figure 3

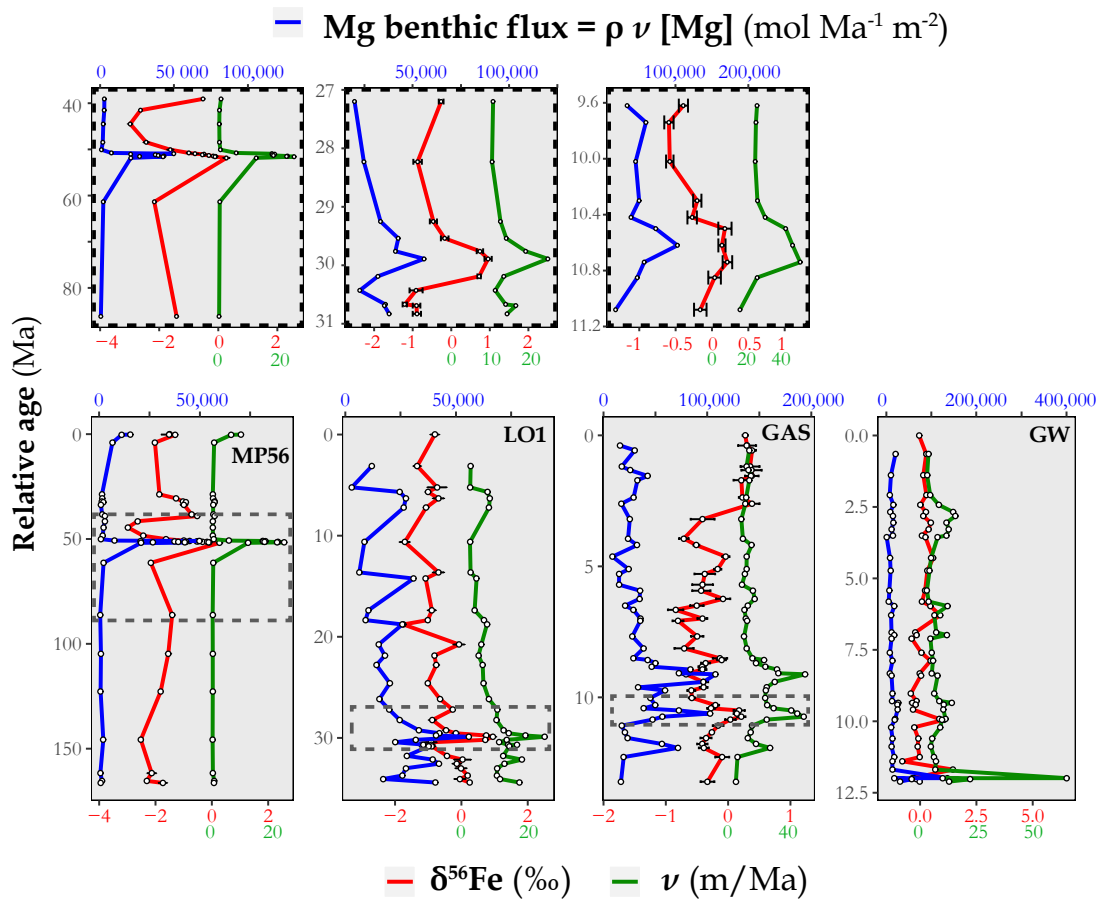


Figure 4

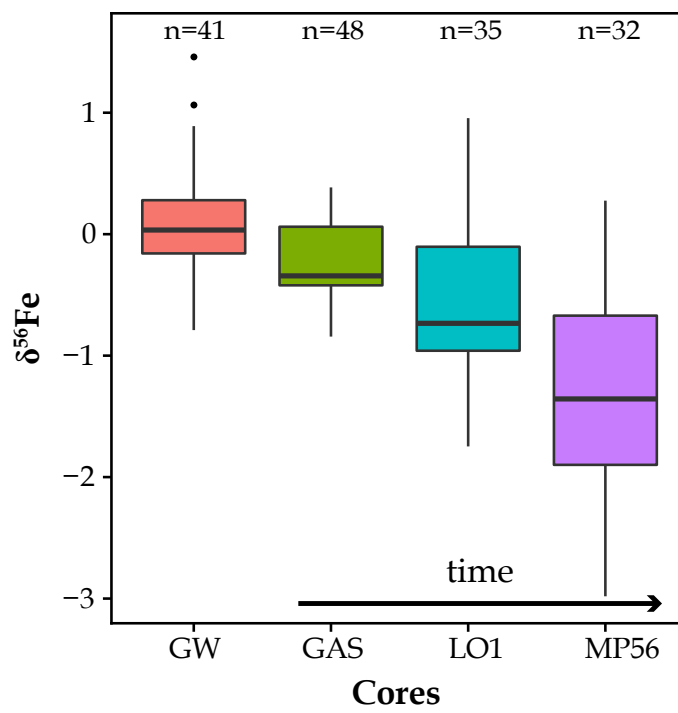


Figure 5

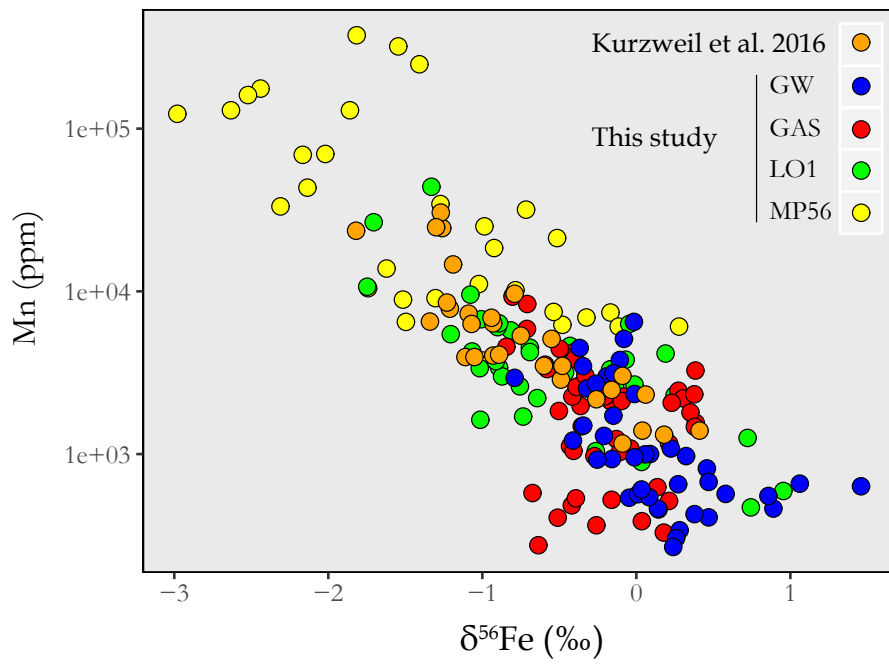


Figure 6

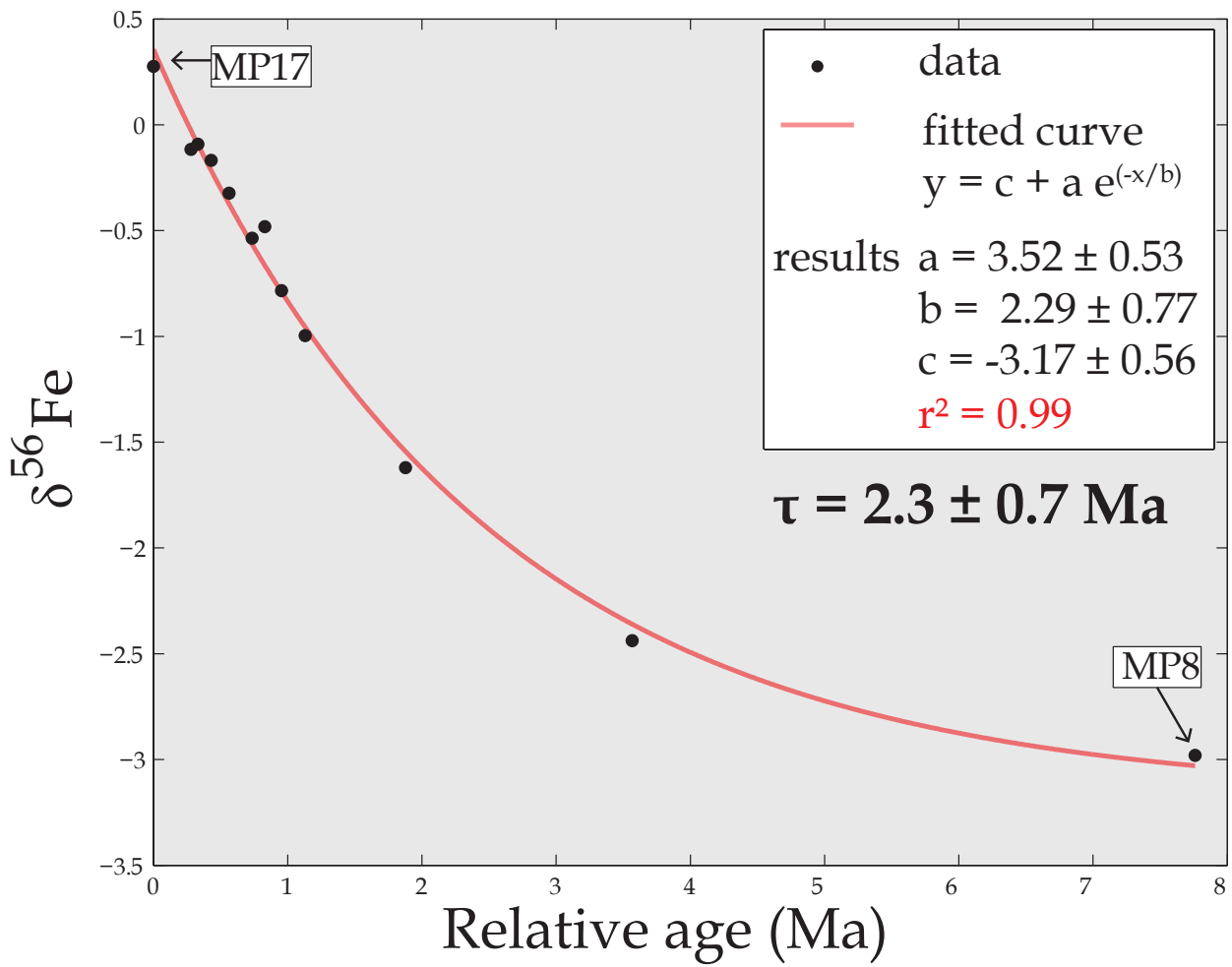


Figure 7

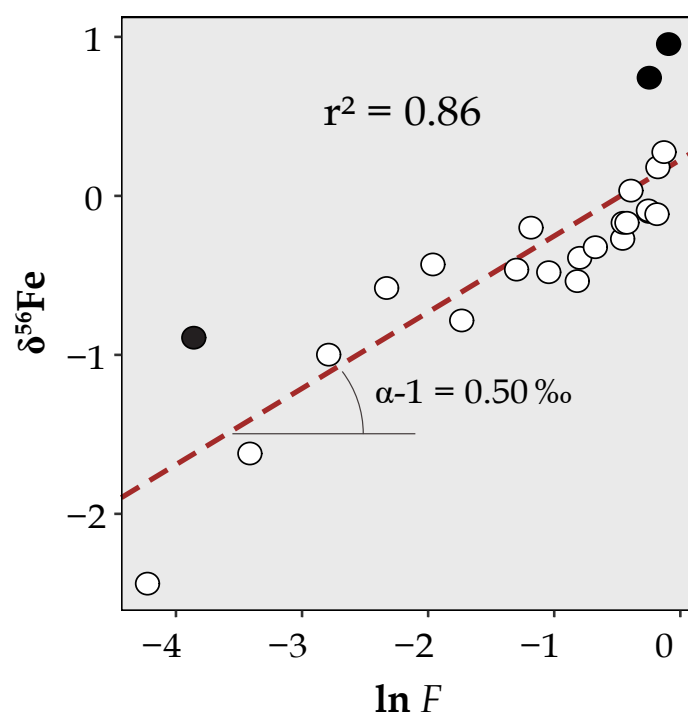


Figure 8

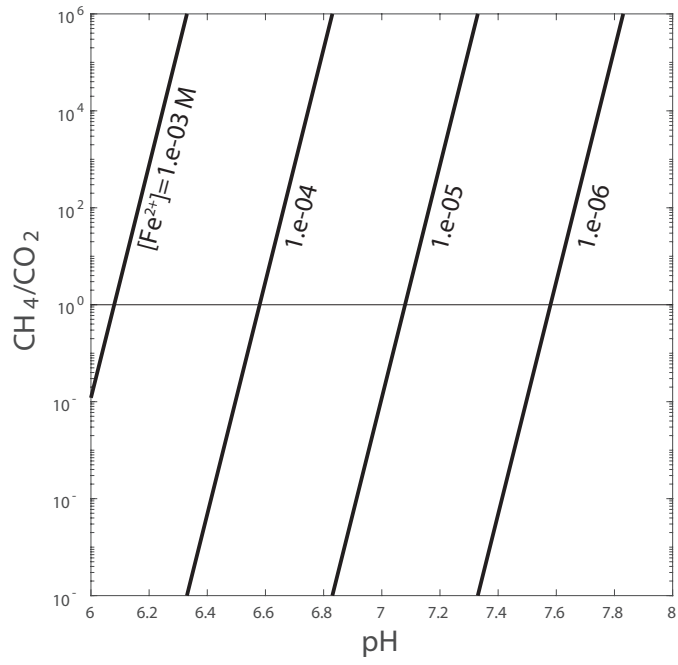


Figure 9

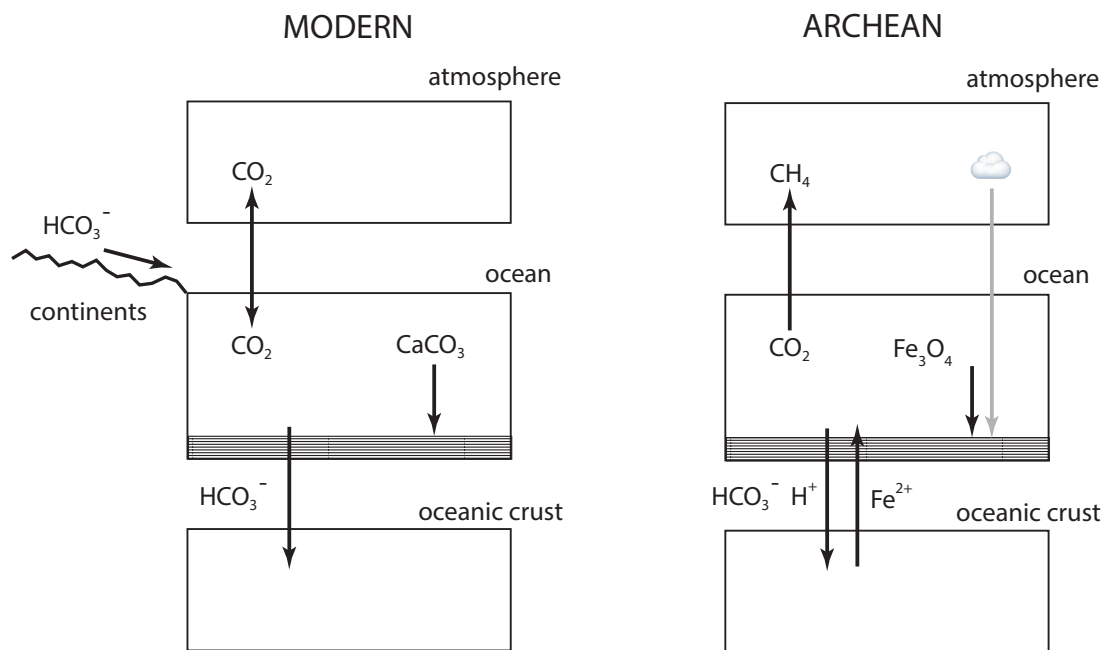


Table 1

Core	Interval	$\delta^{56}\text{Fe}_{BIF}(0)$	$\delta^{56}\text{Fe}_{BIF}(\infty)$	τ	v	F_{Fe}	$[\text{Fe}]_{\text{oc}}$	$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{scd}}$	J_{Mg}
GAS	45 - 47	-0.1	-0.4	0.15	12.4	1.6E-03	6.3E-03	-0.02	60605
GAS	34 - 38	0.1	-0.6	0.2	26.9	4.6E-03	2.2E-02	-0.01	57631
LO	16c - 18b	0.1	-1	0.66	14.3	8.1E-03	4.1E-02	-0.02	37792
LO	14 - 16	1.1	-0.9	0.44	14.9	5.6E-03	3.2E-02	-0.01	53108
MP	8 - 17	0.3	-3.2	2.3	3.6	7.2E-03	3.5E-02	-0.06	7685

Dynamics of oceanic iron prior to
the Great Oxygenation Event
Electronic Supplement

Contents

- 1 **Figures**
- 2 **Geological setting**
 - 2.1 The Transvaal Supergroup
 - 2.2 The Hamersley Province
- 3 **Analytical methods**
- 4 **Cobalt model ages**
- 5 **Rayleigh fractionation during episodes of exponential response**
- 6 **The exponential response to a $\delta^{56}\text{Fe}$ impulse**
- 7 **Benthic Mg flux equations**
- 8 **Estimating seawater Fe concentration**
- 9 **$^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ fractionation between the ocean and sediments**
- 10 **Derivation of Eq. 16**
- 11 **Table S1. Results**

1 Figures

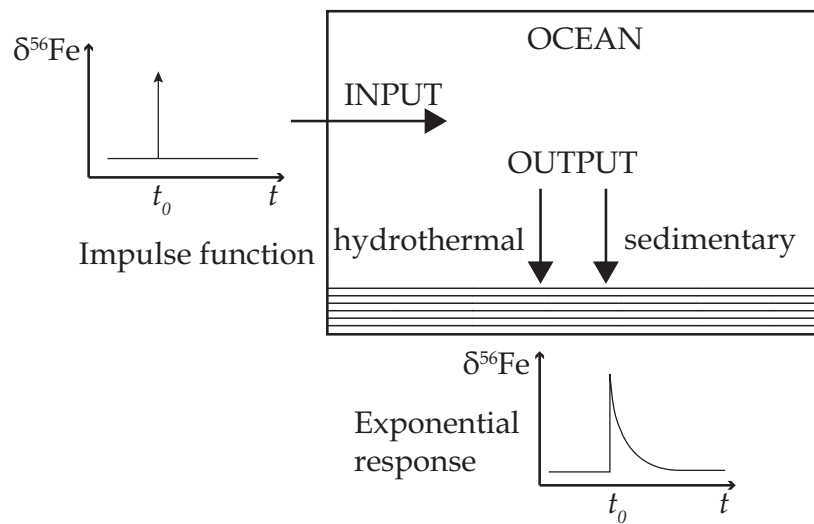


Figure S1: Response of the ocean to a $\delta^{56}\text{Fe}$ impulse input function in the sedimentary record. The e-folding time of this exponential response bears the significance of the iron residence time in the ocean.

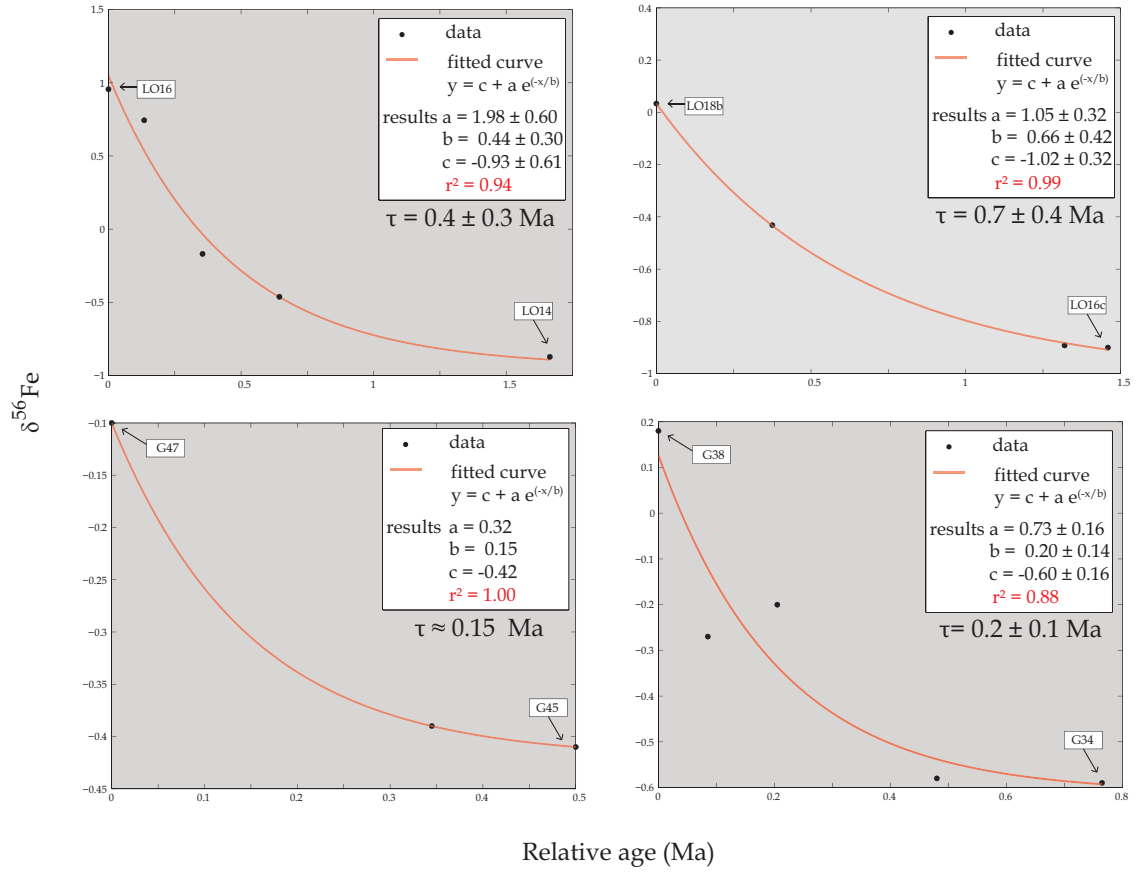


Figure S2: Exponential response of iron isotopic variations as a function of time for the subsets LO14-LO16, LO16c-LO18, G34-G38 and G45-G47. The residence time τ_{Fe} is equal to the exponential argument b . $c + a$ is the value of $\delta^{56}\text{Fe}$ at time $t = 0$, while c is equal to $\delta^{56}\text{Fe}$ at time $t = \infty$.

4 Cobalt model ages

Let us consider a layer of arbitrary thickness over a surface area of 1 cm^2 . Cobalt fluxes obey the following relationship:

$$Q_{\text{Co}} = \frac{\nu_{\text{Co}}}{\Delta t} \quad (\text{S1})$$

where Q_{Co} is the Co flux into sediment in $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ Ma}^{-1}$, ν_{Co} the Co accumulation rate in $\mu\text{g cm}^{-2}$, Δt the time interval in Ma corresponding to the thickness of the layer. Then

$$\nu_{\text{Co}} = \rho_{\text{sed}} [\text{Co}] \Delta d \quad (\text{S2})$$

where brackets indicate the concentration in ppm, Δd the thickness of the layer in meters, and ρ_{sed} the dry bulk density. Combining the two equations, we get

$$\Delta t = \frac{\rho_{\text{sed}} [\text{Co}] \Delta d}{Q_{\text{Co}}} \quad (\text{S3})$$

5 Rayleigh fractionation during episodes of exponential response

The standard Rayleigh equation for isotopic ratios is:

$$\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{oc}} = \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{oc}(F=1)} F^{\alpha-1} \quad (\text{S4})$$

where F is the fraction of residual iron in seawater after BIF sedimentation, and α the isotope fractionation coefficient defined as

$$\alpha = \frac{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{sed}}}{\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{oc}}} \quad (\text{S5})$$

Equation S4 can be rearranged as:

$$\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{sed}} = \alpha \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}} \right)_{\text{oc}(F=1)} F^{\alpha-1} \quad (\text{S6})$$

or

$$1 + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}(F) = \alpha(1 + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}}(F=1))F^{\alpha-1} \quad (\text{S7})$$

and

$$\ln(1 + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}(F)) = \ln\alpha + \ln(1 + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}}(F=1)) + (\alpha - 1)\ln F \quad (\text{S8})$$

Rearranging with first order expansions

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}(F) \sim (\alpha - 1) + \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}}(F = 1) + (\alpha - 1)\ln F \quad (\text{S9})$$

using the approximation

$$\alpha - 1 \sim \Delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed-oc}} \quad (\text{S10})$$

we finally get

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}(F) \sim \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}(F = 1) + (\alpha - 1)\ln F \quad (\text{S11})$$

The fraction F of iron left in the ocean at any given point is

$$F = 1 - f \quad (\text{S12})$$

with the fraction f of Fe accumulated in sediments to the same point is

$$f = \frac{\sum_{1\dots i} [\text{Fe}]_{\text{sed}} ([h]_i - [h]_{i-1})}{\sum_{\text{all}} [\text{Fe}]_{\text{sed}} ([h]_i - [h]_{i-1})} \quad (\text{S13})$$

6 The exponential response to a $\delta^{56}\text{Fe}$ impulse

For a reservoir with no input at time $t > 0$, conservation of the three Fe isotopes can be written:

$$\begin{aligned} \frac{d^{54}\text{Fe}}{dt} &= J_{\text{in}}^{54} - \frac{^{54}\text{Fe}}{\tau^{54}} = -\frac{1}{\tau^{54}} ({}^{54}\text{Fe} - J_{\text{in}}^{54}\tau^{54}) \\ \frac{d^{57}\text{Fe}}{dt} &= J_{\text{in}}^{57} - \frac{^{57}\text{Fe}}{\tau^{57}} = -\frac{1}{\tau^{57}} ({}^{57}\text{Fe} - J_{\text{in}}^{57}\tau^{57}) \\ \frac{d^{56}\text{Fe}}{dt} &= J_{\text{in}}^{56} - \frac{^{56}\text{Fe}}{\tau^{56}} = -\frac{1}{\tau^{56}} ({}^{56}\text{Fe} - J_{\text{in}}^{56}\tau^{56}) \end{aligned} \quad (\text{S14})$$

where J_{in} stands for the rate of input and τ^i for the residence time (the inverse of the exit probability per unit time) of isotope i in the reservoir. Steady-state ($t = \infty$) conditions

$$\frac{d^{54}\text{Fe}}{dt} = \frac{d^{56}\text{Fe}}{dt} = \frac{d^{57}\text{Fe}}{dt} = 0 \quad (\text{S15})$$

imply

$${}^{54}\text{Fe}_{\infty} = J_{\text{in}}^{54}\tau^{54}, \quad {}^{56}\text{Fe}_{\infty} = J_{\text{in}}^{56}\tau^{56}, \quad {}^{57}\text{Fe}_{\infty} = J_{\text{in}}^{57}\tau^{57} \quad (\text{S16})$$

The solutions to Eqns. S14 are

$$\begin{aligned}
{}^{54}\text{Fe} - {}^{54}\text{Fe}_\infty &= ({}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty) e^{-\frac{t}{\tau^{54}}} \\
{}^{56}\text{Fe} - {}^{56}\text{Fe}_\infty &= ({}^{56}\text{Fe}_0 - {}^{56}\text{Fe}_\infty) e^{-\frac{t}{\tau^{56}}} \\
{}^{57}\text{Fe} - {}^{57}\text{Fe}_\infty &= ({}^{57}\text{Fe}_0 - {}^{57}\text{Fe}_\infty) e^{-\frac{t}{\tau^{57}}}
\end{aligned} \tag{S17}$$

Let's now divide the first two Eqns S17 by one another:

$$\frac{{}^{56}\text{Fe} - {}^{56}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe} - {}^{54}\text{Fe}_\infty} e^{-\frac{t}{\tau^{54}}} = \frac{{}^{56}\text{Fe}_0 - {}^{56}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty} e^{-\frac{t}{\tau^{56}}} \tag{S18}$$

Let us rearrange the left-hand side of Eqn. S18

$$\begin{aligned}
\frac{{}^{56}\text{Fe} - {}^{56}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe} - {}^{54}\text{Fe}_\infty} &= \frac{\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}} - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty \frac{{}^{54}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}}}{1 - \frac{{}^{54}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}}} = \\
&= \frac{\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}} - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty + \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty \frac{{}^{54}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}}}{1 - \frac{{}^{54}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}}} = \\
&= \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty + \left[\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}} - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \frac{{}^{54}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe} - {}^{54}\text{Fe}_\infty}
\end{aligned} \tag{S19}$$

with a similar expression for the right-hand side. We now get a new form for Eqn. S18:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty e^{-\frac{t}{\tau^{54}}} + \left[\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}} - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \frac{{}^{54}\text{Fe} e^{-\frac{t}{\tau^{54}}}}{{}^{54}\text{Fe} - {}^{54}\text{Fe}_\infty} &= \\
\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty e^{-\frac{t}{\tau^{56}}} + \left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_0 - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \frac{{}^{54}\text{Fe}_0 e^{-\frac{t}{\tau^{56}}}}{{}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty} &
\end{aligned} \tag{S20}$$

Using the first equation of S17, we get

$$\begin{aligned}
\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty e^{-\frac{t}{\tau^{54}}} + \left[\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}} - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \frac{{}^{54}\text{Fe}}{{}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty} &= \\
\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty e^{-\frac{t}{\tau^{56}}} + \left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_0 - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \frac{{}^{54}\text{Fe} e^{-\frac{t}{\tau^{56}}}}{{}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty} &
\end{aligned} \tag{S21}$$

which can be rearranged as:

$$\begin{aligned}
\left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right) - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] &= \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty \frac{{}^{54}\text{Fe}_0 - {}^{54}\text{Fe}_\infty}{{}^{54}\text{Fe}} \left(e^{-\frac{t}{\tau^{56}}} - e^{-\frac{t}{\tau^{54}}}\right) \\
&+ \left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_0 - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] e^{-\frac{t}{\tau^{56}}}
\end{aligned} \tag{S22}$$

Given the subtle variations of isotopic abundances, we assume that $\tau^{54} \approx \tau^{56} \approx \tau_{\text{Fe}}$ and this equation simplifies to:

$$\left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right) - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] \approx \left[\left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_0 - \left(\frac{{}^{56}\text{Fe}}{54\text{Fe}}\right)_\infty\right] e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Fe}}}} \tag{S23}$$

or in delta notation:

$$[\delta^{56}\text{Fe} - \delta^{56}\text{Fe}_\infty] \approx [\delta^{56}\text{Fe}_0 - \delta^{56}\text{Fe}_\infty] e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Fe}}}} \quad (\text{S24})$$

7 Benthic Mg flux equations

In this work, the Mg flux is used as a proxy for the pre-GOE benthic Mg flux. For any interval i of the core

$$J_{\text{Mg}}^i = \rho_{\text{BIF}}^i v^i [\text{Mg}]^i \quad (\text{S25})$$

where J_{Mg}^i is the benthic Mg flux in $\text{mol cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$, v^i the sedimentation rate, and $[\text{Mg}]^i$ the Mg concentration in this interval. The mean Mg flux \bar{J}_{Mg} can be calculated for the entire core section as:

$$\bar{J}_{\text{Mg}} = \frac{\sum_i J_{\text{Mg}}^i \Delta t^i}{\sum_i \Delta t^i} \quad (\text{S26})$$

8 Estimating seawater Fe concentration

Let us start by writing that the total material output from the ocean is the sum of the hydrothermal uptake (hw) and sedimentary accumulation (sed):

$$Q_{\text{Fe}}^{\text{out}} = Q_{\text{hw}}^{\text{Fe}} + Q_{\text{sed}}^{\text{Fe}} \quad (\text{S27})$$

where Q stands for material fluxes. The inverse residence time of an element is the mean probability that it leaves the reservoir in a unit time. Probabilities being additive, we can write:

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fe}}} = \frac{1}{\tau_{\text{hw}}^{\text{Fe}}} + \frac{1}{\tau_{\text{sed}}^{\text{Fe}}} \quad (\text{S28})$$

Once concentrations $[\text{Fe}]$ and the mass M_{oc} of the ocean (oc) are made explicit, the equation above becomes:

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fe}}} = \frac{Q_{\text{hw}} \times [\text{Fe}]_{\text{hw}}}{M_{\text{oc}} \times [\text{Fe}]_{\text{oc}}} + \frac{Q_{\text{sed}} \times [\text{Fe}]_{\text{sed}}}{M_{\text{oc}} \times [\text{Fe}]_{\text{oc}}} \quad (\text{S29})$$

which can be rearranged as

$$\frac{1}{\tau_{\text{Fe}}} = \frac{1}{[\text{Fe}]_{\text{oc}}} \times \left(\frac{[\text{Fe}]_{\text{hw}}}{\tau_{\text{hw}}} + \frac{Q_{\text{sed}} \times [\text{Fe}]_{\text{sed}}}{M_{\text{oc}}} \right) \quad (\text{S30})$$

where $\tau_{hw} = M_{oc}/Q_{hw}$. The expression becomes

$$[\text{Fe}]_{oc} = \tau_{\text{Fe}} \times \left(\frac{[\text{Fe}]_{hw}}{\tau_{hw}} + \frac{Q_{sed} \times [\text{Fe}]_{sed}}{M_{oc}} \right) \quad (\text{S31})$$

or

$$[\text{Fe}]_{oc} = \frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [\text{Fe}]_{hw} + \frac{\tau_{\text{Fe}} Q_{sed}}{M_{oc}} [\text{Fe}]_{sed} \quad (\text{S32})$$

and finally

$$[\text{Fe}]_{oc} = \frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [\text{Fe}]_{hw} + F_{\text{Fe}} [\text{Fe}]_{sed} \quad (\text{S33})$$

where we used

$$\frac{Q_{sed}}{M_{oc}} = \frac{\rho_{sed} \nu A}{\rho_{sw} h A} \quad (\text{S34})$$

with h being the mean depth and A the surface of the ocean. The dimensionless number F_{Fe} , which describes the balance between the hydrothermal and sedimentary outputs, is given by

$$F_{\text{Fe}} = \frac{\rho_{sed} \nu \tau_{\text{Fe}}}{\rho_{sw} h} \quad (\text{S35})$$

9 $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ fractionation between the ocean and sediments

Let us rewrite Eqn. S33 for ^{54}Fe and ^{56}Fe :

$$\begin{aligned} [^{54}\text{Fe}]_{oc} &= \frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [^{54}\text{Fe}]_{hw} + F_{\text{Fe}} [^{54}\text{Fe}]_{sed} \\ [^{56}\text{Fe}]_{oc} &= \frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [^{56}\text{Fe}]_{hw} + F_{\text{Fe}} [^{56}\text{Fe}]_{sed} \end{aligned} \quad (\text{S36})$$

and divide the second equation by the first:

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{oc} = \frac{\frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [^{56}\text{Fe}]_{hw} + F_{\text{Fe}} [^{56}\text{Fe}]_{sed}}{\frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} [^{54}\text{Fe}]_{hw} + F_{\text{Fe}} [^{54}\text{Fe}]_{sed}} \quad (\text{S37})$$

This expression can be rearranged as following:

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{oc} = \frac{\frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{hw} + F_{\text{Fe}} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}} \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{hw} - F_{\text{Fe}} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}} \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{hw} + F_{\text{Fe}} \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{sed} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}}}{\frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} + F_{\text{Fe}} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}}} \quad (\text{S38})$$

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{oc} = \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{hw} + \frac{F_{\text{Fe}} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}} \left[\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{sed} - \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}} \right)_{hw} \right]}{\frac{\tau_{\text{Fe}}}{\tau_{hw}} + F_{\text{Fe}} \frac{[^{54}\text{Fe}]_{sed}}{[^{54}\text{Fe}]_{hw}}} \quad (\text{S39})$$

or

$$\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{oc}} = \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{hw}} + \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{sed}} \left[\left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{sed}} - \left(\frac{^{56}\text{Fe}}{^{54}\text{Fe}}\right)_{\text{hw}} \right]}{\tau_{\text{Fe}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S40})$$

Dividing by the $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ reference value and adding one, let us introduce the $\delta^{56}\text{Fe}$ notation:

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}} + \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{sed}} [\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}}]}{\tau_{\text{Fe}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[^{54}\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S41})$$

or

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} \approx \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}} + \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} [\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}}]}{\tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S42})$$

Fractionation between the ocean and sediment is defined as $\Delta_{\text{oc-hw}}$, which is inserted into Eqn. S42 to obtain

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}} = \Delta_{\text{oc-hw}} \quad (\text{S43})$$

or

$$\Delta_{\text{oc-hw}} = \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} [\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{hw}}]}{\tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S44})$$

and finally

$$\Delta_{\text{oc-hw}} = \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} [\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} + \Delta_{\text{oc-hw}}]}{\tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S45})$$

Now $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}}$ can be recalculated from $\Delta_{\text{oc-hw}}$ using:

$$\begin{aligned} & (\tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} + F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}) \Delta_{\text{oc-hw}} = \\ & F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} [\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} + \Delta_{\text{oc-hw}}] - F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} \delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} \end{aligned} \quad (\text{S46})$$

which gives

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} = \frac{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}} \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} \Delta_{\text{oc-hw}}}{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S47})$$

and finally

$$\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}} = \delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}} - \frac{\tau_{\text{Fe}}[\text{Fe}]_{\text{hw}} \Delta_{\text{oc-hw}}}{F_{\text{Fe}}\tau_{\text{hw}}[\text{Fe}]_{\text{sed}}} \quad (\text{S48})$$

The value of $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{oc}}$ may therefore be calculated from $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{sed}}$ if a value of $\Delta_{\text{oc-hw}}$ is assumed.

10 Derivation of Eq. 16

Alkalinity can be written as:

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}] \left(2 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right) = [\text{CO}_3^{2-}] \left(2 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right) \quad (\text{S49})$$

with $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$. Hence:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{Alk} \times K_2}{2K_2 + [\text{H}^+]} \sim \frac{\text{Alk} \times K_2}{[\text{H}^+]} \quad (\text{S50})$$

where $K_2 \ll \text{H}^+$ is assumed. We next evaluate the relationship among P_{CO_2} , $[\text{H}^+]$ and alkalinity:

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}^+]^2 \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_1 K_2 k_{\text{CO}_2}} \sim \frac{\text{Alk} \times [\text{H}^+]}{K_1 k_{\text{CO}_2}} \implies [\text{H}^+] = \frac{P_{\text{CO}_2} K_1 k_{\text{CO}_2}}{\text{Alk}} \quad (\text{S51})$$

with $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]}$ and $k_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{P_{\text{CO}_2}}$. Replacing $[\text{H}^+]$ in the $[\text{CO}_3^{2-}]$ equation gives:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \times \text{Alk}^2}{P_{\text{CO}_2} K_1 k_{\text{CO}_2}} \quad (\text{S52})$$

Under siderite saturation, we have:

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Fe}^{2+}] \frac{K_2 \times \text{Alk}^2}{P_{\text{CO}_2} K_1 k_{\text{CO}_2}} \quad (\text{S53})$$

and therefore,

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{\log K_2 - \log K_s - \log k_{\text{CO}_2} - \log K_1} \text{Alk}^2 [\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{S54})$$

with $\text{p}K_2=8.92$, $\text{p}K_s=9.5$, $\text{p}K_{\text{CO}_2}=1.5$ and $\text{p}K_1=5.86$ (Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001). Finally, P_{CO_2} is expressed as a function of $[\text{Fe}^{2+}]$ and alkalinity:

$$P_{\text{CO}_2} = 10^8 \text{Alk}^2 [\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{S55})$$

5.4 Données isotopiques de fer à l'échelle centimétrique

Nous avons ciblé les données obtenues à l'échelle métrique dans cet article, et non centimétrique. Quarante-deux données de $\delta^{56}\text{Fe}$ obtenues à l'échelle centimétrique s'ajoutent aux 156 mesures effectuées à l'échelle métrique. Ces 80 sous-échantillonnages proviennent tous de la carotte LO1. Ils n'ont pas été discutés dans cet article car ils n'apportent pas d'information supplémentaire. En observant les variations de $\delta^{56}\text{Fe}$ en fonction de la profondeur de la carotte (Fig. 5.1), on note que la variabilité principale est apportée par l'échelle métrique et non centimétrique. En effet, les dispersions des données centimétriques au sein d'un quart de carotte sont faibles, et leurs moyennes se superposent aux données obtenues à l'échelle métrique. Après ces premières observations, les expérimentations de cette thèse se sont concentrées sur l'obtention des données de $\delta^{56}\text{Fe}$ à l'échelle métrique pour les trois autres carottes MP56, GAS et GW.

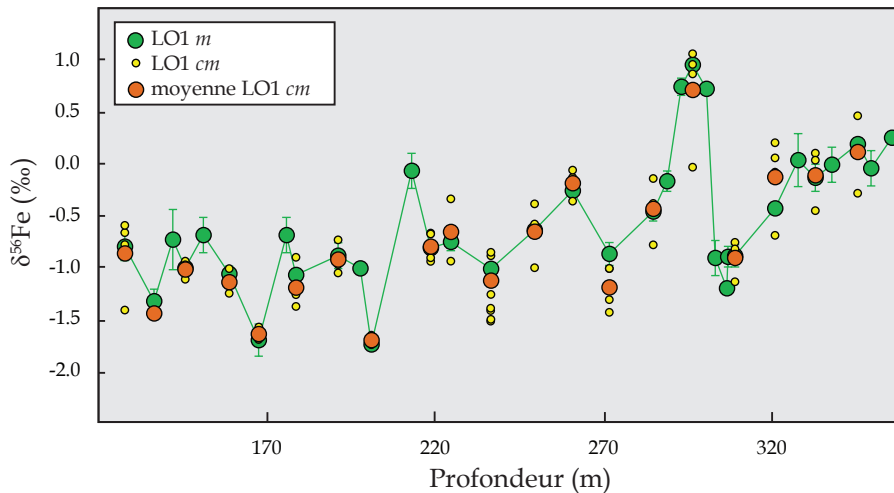


Figure 5.1 – $\delta^{56}\text{Fe}$ (en ‰) des échantillons à l'échelle métrique et centimétrique de la carotte LO1 en fonction de la profondeur (en m). Ronds verts : données à l'échelle métrique. Ronds jaunes : données à l'échelle centimétrique. Ronds oranges : moyenne des quatre données d'échelle centimétrique réalisées sur le quart de carotte correspondant d'un échantillon d'échelle métrique.

Par ailleurs, d'autres avantages sont apportés par les échantillonnages à l'échelle métrique. Ces derniers étant réalisés sur des quarts de carotte de 10 à 20 cm de longueur (cf. section 3.1), la poudre ainsi obtenue efface les hétérogénéités minérales issues des microbandes d'oxydes et de silicates/carbonates de quelques mm à quelques cm. Au contraire, ce biais minéralogique reste présent dans l'échantillonnage centimétrique. Le second écueil de l'échantillonnage centimétrique concerne la méthode d'obtention des âges relatifs à partir des concentrations en cobalt. Une des conditions nécessaires est que le temps couvert par chaque échantillon doit être supérieur à celui du temps de résidence du cobalt, afin que les fluctuations du réservoir océanique de cobalt soient moyennées par l'échantillonnage. Ce n'est certainement pas le cas pour les échantillons obtenus à

l'échelle centimétrique.

CHAPITRE 6

Les isotopes du cuivre et sa dynamique dans l'océan pré-GOE

L'étude des concentrations élémentaires a fourni des informations sur l'état redox de l'océan contemporain aux dépôts. En parallèle, l'étude des isotopes du fer a permis de remonter aux concentrations en fer de l'océan pré-GOE, mais aussi de discuter du modèle de dépôt des formations ferrifères. Obtiendrait-on des informations complémentaires en se focalisant sur un second élément de transition à multiples états d'oxydation, moins abondant : le cuivre ?

6.1 Introduction

Le cuivre est un nutriment essentiel pour le bon fonctionnement de la vie. A l'exception de certaines protéines de bactéries ou d'archées (cytochrome c-oxydase, azurine, plastocyanine, halocyanine...), la plupart des protéines porteuses de cuivre sont eucaryotes (Ochiai, 1983). Cet élément, du fait de ses propriétés redox, est très important pour les fonctionnalités de certaines enzymes. Il présente, en effet, trois principaux états d'oxydation, (0) (I) et (II).

La connaissance du cycle biogéochimique du cuivre océanique procure des informations sur les réactions impliquant ce métal dans l'océan. Ces réactions sont biologiques, abiotiques, de spéciation ou d'oxydoréduction. Elles provoquent des fractionnements entre les deux isotopes du cuivre. Le fractionnement par rapport à un matériel de référence est noté $\delta^{65}\text{Cu}$. Les fractionnements isotopiques du cuivre des sédiments nous éclairent sur la chimie de l'environnement de dépôt.

Dans l'océan actuel, le cuivre est presque totalement oxydé sous forme de Cu(II), et sa concentration totale est de 0.6 à 1.8 nM (Coale et Bruland, 1988). La complexation du Cu(II) avec des ligands baisse l'abondance du Cu(II) libre, Cu^{2+} (Coale et Bruland, 1988). Actuellement, le cuivre de l'eau de mer est complexé par des ligands inorganiques, tels que CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, et CuHCO^+ (Alberta et Sachio, 1972 ; Florence et al., 1980 ; Millero, 2005) et par des ligands organiques notamment par les acides humiques (Buffle et al., 1980 ; Yang et Van den Berg, 2009) ou les cyanobactéries (Moffett et Brand, 1996). La répartition de ces complexes varie en fonction du potentiel redox (Eh) et du pH. Les diagrammes Eh-pH, obtenus par modélisation sous différentes conditions, donnent la forme majoritaire sous laquelle se trouve le cuivre en fonction de ces deux paramètres (Fig. 6.1). Les aires de répartition des différentes formes ont été calculées pour une eau à 60°C et pour des concentrations de cuivre, chlore et sulfate proches de celles de l'eau de mer actuelle (Fig. 6.1 A) (Dekov et al., 2013). Pour une eau à 25°C, le diagramme obtenu est presque identique au précédent (Wu et al., 2016). Cependant, le modèle utilisé est incomplet puisqu'il ne prend pas en compte dans les calculs l'alcalinité et la concentration des ions carbonates alors même qu'ils interviennent pour former l'espèce majoritaire dans l'eau de mer actuelle, à pH 9 et 25°C, le CuCO_3 (Fig. 6.2 A, d'après les abondances données par Millero (2005)). Dans l'eau douce à pH 9, le cuivre libre et les sulfates de cuivre sont absents et les carbonates de cuivre dominant. A pH 6, le cuivre (II) libre représente 95 % du cuivre total (Millero, 2005). Les valeurs des constantes de complexation et des produits de solubilité de Cu(I) et Cu(II) de certaines espèces importantes pour l'eau de mer, sont listées dans le tableau 6.1. Les composés les plus insolubles sont les sulfures et phosphates de Cu(II) et les sulfures de Cu(I). La complexation est forte pour Cu(I) et Cu(II) avec les anions suivants : sulfures, sulfates, nitrates, chlorures. L'océan actuel étant oxydé, il est donc très pauvre en sulfures et riche en sulfates (Fig. 6.2

A).

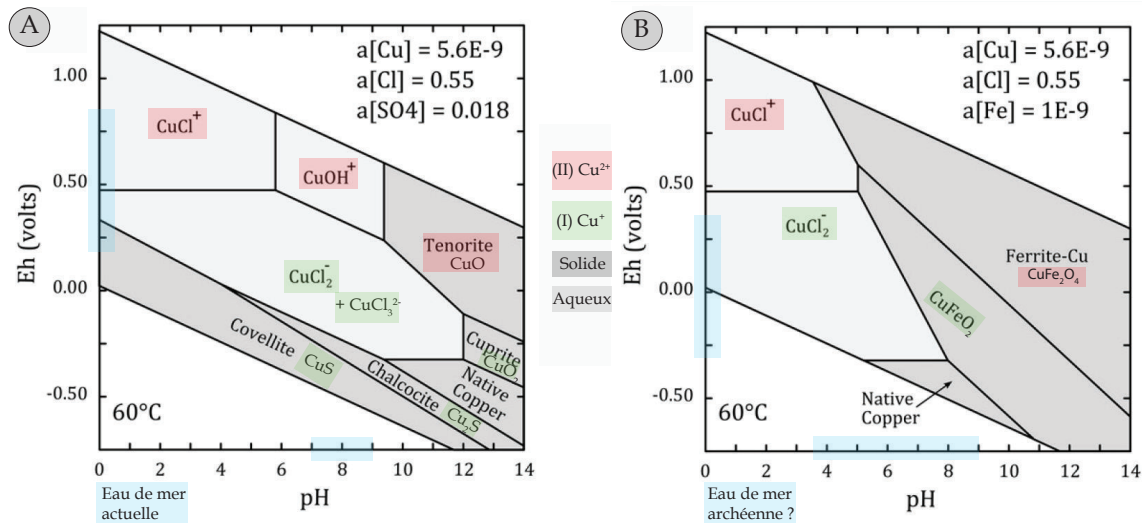


Figure 6.1 – Diagrammes Eh-pH pour les espèces du cuivre dans l'eau de mer à 60°C, en considérant les spéciations du cuivre avec le Cl, S, O et H d'une part (diagramme A), ou Cl, Fe, O et H d'autre part (diagramme B). A : conditions actuelles. B : potentielles conditions archéennes. Figure modifiée d'après Dekov et al. (2013).

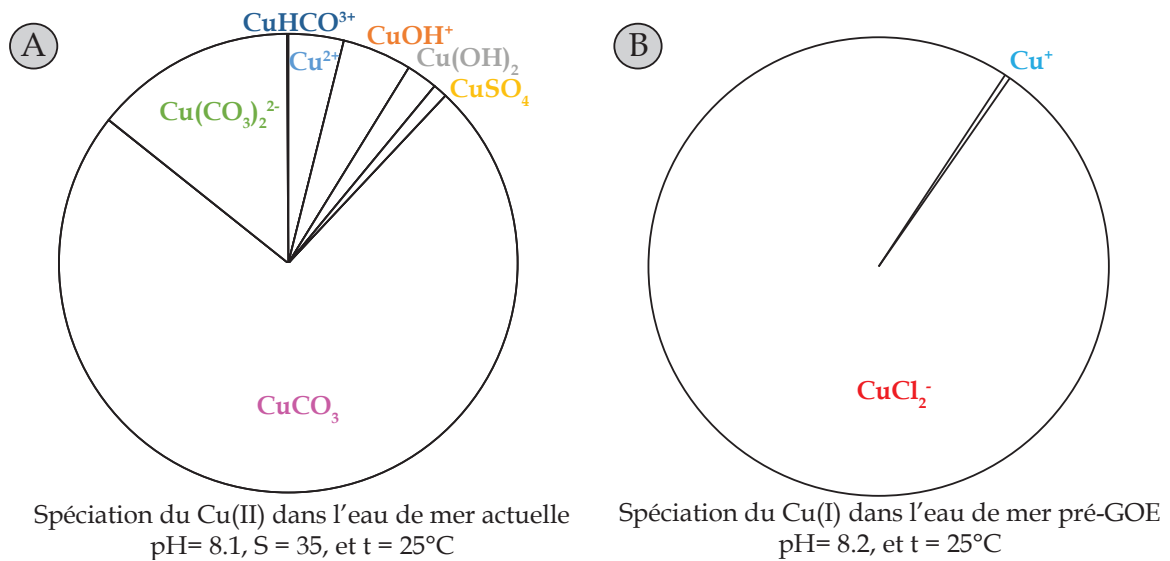


Figure 6.2 – Spéciation actuelle du cuivre (II) et archéenne du cuivre (I) dans l'eau de mer, d'après Millero (2005).

Les profils de concentration du cuivre en fonction de la profondeur sont interprétés comme étant la combinaison d'une distribution de type nutriment et de type entraînement ou "scavenging" (Fig. 6.3) (Takano et al., 2014). Les éléments dont les profils sont de type nutriment, ont des concentrations minimales en surface. Ceci est due à la consommation de l'élément par le plancton (carbone, azote, phosphore) ou à son adsorption sur les particules associées. Ces éléments sont progressivement régénérés en profondeur par l'oxydation de la matière organique. Si les concentrations sont maximales vers 1 km de profondeur, l'élé-

	Couple	pKa		Couple	pKs
Cu(II)	Cu ²⁺ / S ²⁻	5.98		Cu ²⁺ / S ²⁻	25.4
	Cu ²⁺ / HS ⁻	7		Cu ²⁺ / 2HO ⁻	19
	Cu ²⁺ / 2HS ⁻	13		3Cu ²⁺ / 2PO ₄ ²⁻	36.9
	2Cu ²⁺ / 3S ²⁻	38.29			
	Cu ²⁺ / Cl ⁻	0.95			
	Cu ²⁺ / SO ₄ ²⁻	2.3			
Cu(I)	Cu ⁺ / Cl ⁻	5		Cu ⁺ / Cl ⁻	6.7
	Cu ⁺ / NH ₃	5.9		Cu ⁺ / HO ⁻	14.7
	2Cu ⁺ / SO ₃ ²⁻	10.35		2Cu ⁺ / SO ₃ ²⁻	13.4
	Cu ⁺ / HS ⁻	11.8		2Cu ⁺ / S ²⁻	48
	Cu ⁺ / 2HS ⁻	17.6			

Table 6.1 – Produits de solubilité et constantes de complexation des espèces de cuivre (I) et (II) susceptibles de jouer un rôle sur la spéciation et les réactions du cuivre dans l'eau de mer. Les valeurs proviennent de Charlot (1983) et Saito et al. (2003).

ment est intégré dans les parties molles de la matière organique, appelées "soft parts" (e.g. les phosphates, les nitrates, le cadmium...). Au contraire, si l'élément est concentré dans les parties dures comme les coquilles, appelées "hard parts", les concentrations maximales sont retrouvées en profondeur (e.g. le silicium, le zinc, le baryum...). Il existe des intermédiaires entre ces distributions de type "hard" et "soft", comme le nickel et le sélénium. Au contraire, les distributions de type entraînement ou "scavenging" concernent les éléments concentrés en surface, apportés par les rivières ou les poussières atmosphériques, et dont la précipitation cause une diminution continue de la concentration avec la profondeur (e.g. l'aluminium...) (Millero, 2005).

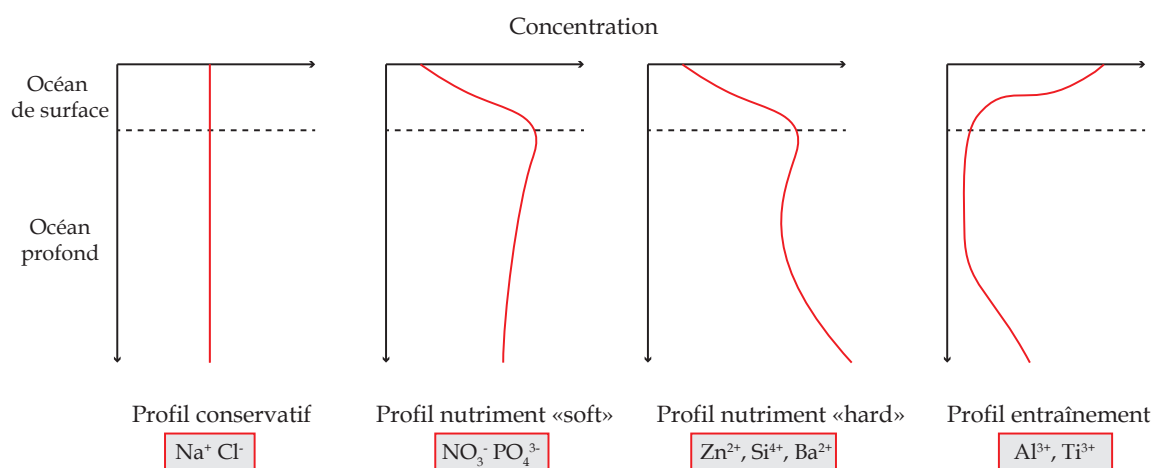


Figure 6.3 – Différents types de profils de concentrations des ions dissous dans l'eau de mer en fonction de la profondeur.

D'après Little et al. (2014), les continents sont actuellement la source principale du

cuiivre dissous dans l'océan. Le cuivre issu de l'érosion continentale est acheminé par les rivières (80 %) et par les poussières atmosphériques (20 %). Lors du mélange de l'eau douce et de l'eau de mer dans les estuaires, les particules d'oxyhydroxyde de fer flocculent et entraînent l'absorption et la précipitation d'environ 40 % du cuivre (Sholkovitz, 1978 ; Millward et Moore, 1982). L'ordre de grandeur du flux entrant par les estuaires est de l'ordre de $6 \text{ à } 8 \times 10^8$ mol par an. L'apport de cuivre par l'hydrothermalisme dans l'océan global est aujourd'hui considéré comme négligeable car ce métal est très rapidement co-précipité avec le fer et le manganèse des panaches hydrothermaux (German et Seyfried, 2014 ; Little et al., 2014). Néanmoins, le flux hydrothermal de cuivre est de l'ordre de $3 \text{ à } 13 \times 10^8$ mol par an (Elderfield et Schultz, 1996). L'ordre de grandeur du flux entrant de cuivre hydrothermal est donc du même ordre que celui des rivières. Le cuivre sort de l'eau de mer par la sédimentation. Il co-précipite principalement avec les oxydes de fer et de manganèse, ou accompagne les dépôts de sulfures par réinjections hydrothermales (German et Seyfried, 2014 ; Little et al., 2014 ; Takano et al., 2014). Son temps de résidence est de 2000 ans environ. Il est donc légèrement supérieur au temps de mélange de l'océan (1600 ans), impliquant l'homogénéité du cuivre à l'échelle de l'océan actuel (Little et al., 2014 ; Takano et al., 2014). Le $\delta^{65}\text{Cu}$ des sources de cuivre varie de -0.18 à $+1.45$ ‰ avec une valeur moyenne d'environ 0.7 ‰ (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014). Le $\delta^{65}\text{Cu}$ de l'océan profond est de 0.6 à 0.8 ‰ (Takano et al., 2014). Le $\delta^{65}\text{Cu}$ des sédiments océaniques actuels est de l'ordre de 0.3 à 0.4 ‰ (Little et al., 2014 ; Little et al., 2017). Celui des particules des estuaires actuels est compris entre -0.2 à -1 ‰ (Vance et al., 2008). Ces informations sont résumées sur la figure 6.4. Le $\delta^{65}\text{Cu}$ des entrées est différent de celui des sorties. Par conséquent, Little et al. (2017) proposent la présence d'une source appauvrie en cuivre lourd, mais n'en précisent pas la nature. Ce point sera discuté par la suite.

Cu(I) complexes	$\ln \beta - 25^\circ\text{C}$	Cu(II) complexes	$\ln \beta - 25^\circ\text{C}$
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	3.4	$\text{CuO}_{(s)}$	5.6
$\text{CuFeS}_2_{(s)}$	1.51	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	4.6
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	2.9	$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	4.1
$\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})$	2.9	$\text{CuCl}_3\text{H}_2\text{O}^-$	2.9
CuCl_2^-	2.3	$\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	4.5
CuCl_3^{2-}	0.9	$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	5.3
$\text{CuHS}(\text{H}_2\text{O})$	2.6	$\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4$	3.3
$\text{Cu}(\text{HS})_2^-$	2.4	$\text{CuHS}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	4.7
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$	2.2	$\text{CuH}_2\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_4^+$	4.7

Table 6.2 – Logarithmes du rapport des fonctions de partition réduites, $\ln \beta$, entre les isotopes ^{65}Cu – ^{63}Cu , pour certaines espèces de Cu(I) et Cu(II). Données de Fujii et al. (2014) et Moynier et al. (2017).

Le logarithme du rapport des fonctions de partition réduites $\ln \beta$ des deux isotopes du cuivre des différentes espèces de Cu(I) dissoutes sont très similaires pour les différents

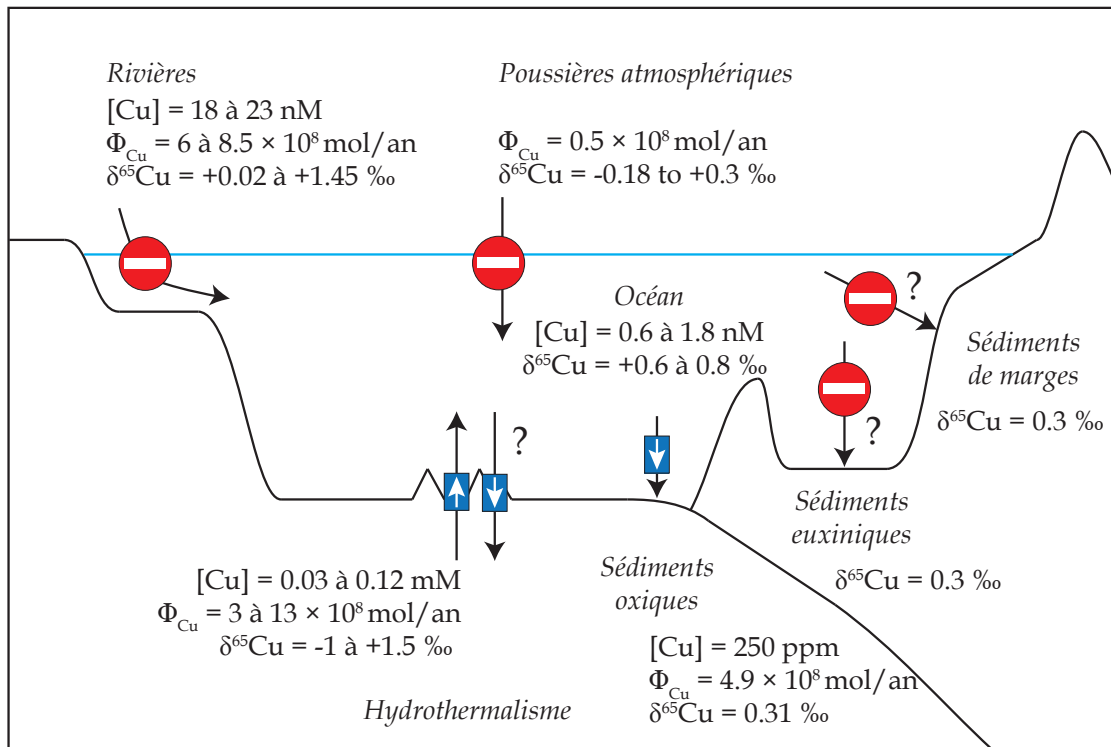


Figure 6.4 – Cycle océanique simplifié du cuivre actuel. Les flèches représentent les flux sortants et les flux entrants. Pour chaque flux, les valeurs connues de concentrations $[Cu]$ et flux Φ_{Cu} de cuivre ainsi que $\delta^{65}Cu$ sont mentionnées. Les données proviennent des études de Boyle et al. (1977b), Elderfield et Schultz (1996), Gaillardet et al. (2003), Rouxel et al. (2004), Vance et al. (2008), Little et al. (2014) et Little et al. (2017). Les signes "interdit" rouges représentent les flux absents pré-GOE. Les flèches blanches dans des encarts bleus représentent les flux présents pré-GOE.

ligands inorganiques (Fig. 6.5, Tab. 6.2). La fonction de partition d'une molécule représente les probabilités que cette molécule soit à un certain niveau d'énergie quantique. Ces fonctions sont utilisées pour calculer les fractionnements isotopiques à l'équilibre entre différentes phases. Des changements de spéciation du Cu(I) ne provoquent donc pas de fractionnements des isotopes du cuivre (Fig. 6.5, Tab. 6.2). Toutefois, les espèces de Cu(I) ont des $\ln \beta$ différents de ceux des espèces de Cu(II). Les différentes espèces de Cu(II) ont aussi des $\ln \beta$ distincts. Les réactions d'oxydoréduction du cuivre et la spéciation du Cu(II) fractionnent donc les isotopes du cuivre.

Parmi les résultats remarquables concernant les ligands dominants du Cu(II) dans l'eau de mer, l'oxyde de cuivre CuO solide est isotopiquement plus lourd de 1.5 ‰ par rapport à $CuCl(H_2O)_4^+$ et de 2.7 ‰ par rapport à $CuCl_3H_2O^-$. L'espèce majoritaire en solution, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ concentre les isotopes lourds. Le $\delta^{65}Cu$ de CuO n'est que de 0.3 ‰ supérieur à celui des complexes carbonatés. Cependant, le fractionnement s'inverse entre la cuprite (Cu_2O) ou la chalcopryrite ($CuFeS_2$) et les ions carbonates $Cu(CO_3)_2^{2-}$.

Il y a peu de fractionnement entre le cuivre des rivières et celui de l'eau de mer car les espèces majoritaires, notamment les carbonates de cuivre, de ces deux environnements sont les mêmes. Les complexes de Cu(II) organiques forment aujourd'hui une importante

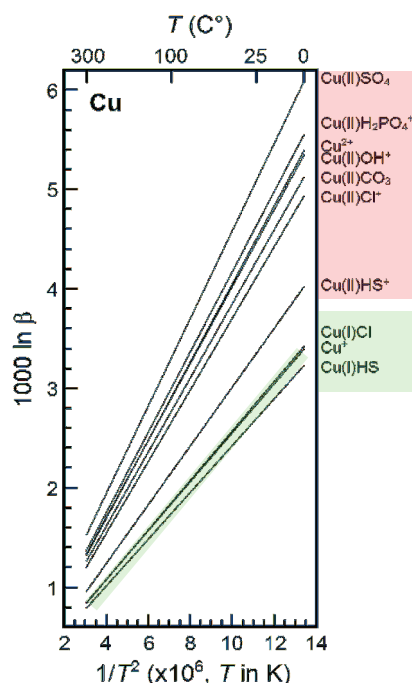


Figure 6.5 – Dépendance en température des $\ln \beta$ des espèces de cuivre (I) et (II) hydratés, dont la valeur à 25 °C est notée dans le tableau 6.2. Figure modifiée d'après Moynier et al. (2017). En rouge les espèces de Cu(II), en vert celles de Cu(I).

partie du cuivre en solution. Ces espèces présentent des $\ln \beta$ élevés, de 4 à 5.5 ‰ pour les cystéines (liaisons Cu-S) et les lactates de cuivre (liaison Cu-OH). La précipitation d'oxyde de cuivre (I) ou (II) et de chalcopryrite à partir de complexes organiques induit alors un fractionnement négatif. Des fractionnements peuvent aussi avoir lieu lors de la co-précipitation du cuivre par des particules, tel que les oxyhydroxydes de fer ou de manganèse. Le cuivre, comme de nombreux autres éléments des blocs (d) et (f), s'adsorbe à plus de 90 % à la surface des "iron-oxide-coated sands" (IOCS), au dessus d'un pH de 6 (Khaodhiar et al., 2000). Les phénomènes de spéciations et de co-précipitations, biologiques ou abiotiques, fractionnent les isotopes du cuivre dans l'eau de mer actuelle.

Que connaît-on du cycle biogéochimique du cuivre de l'océan archéen et paléoproterozoïque ? Quel était sa spéciation et quelles réactions fractionnaient ses isotopes ? Si l'on admet l'hypothèse de Flament et al. (2011), l'érosion continentale dans l'océan pré-GOE était négligeable. Flament et al. (2011) se sont intéressés à la contradiction entre différents modèles de croissance continentale. Certains témoignaient du peu de croissance avant le Néoproterozoïque, et d'autres stipulaient l'inverse. Ils ont étudié le décalage du signal de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des carbonates marins en fonction du temps, et en ont conclu qu'il était la conséquence de l'émergence des continents et non de la croissance continentale. L'hydrothermalisme est alors considéré comme seule source de cuivre océanique pré-GOE. L'océan réduit favorisait par ailleurs la forme (I) du cuivre. Les flux de sortie du cuivre de cet

océan sont la sédimentation et l'hydrothermalisme. Les symboles rouges sur la figure 6.4 indiquent l'absence de flux dans l'océan pré-GOE qui sont dominants dans l'océan actuel. Les symboles bleus indiquent, quant à eux, la présence de flux dans l'océan pré-GOE qui existent dans l'océan actuel.

Le Cu(I) peut former des complexes avec OH, Cl, SO₄, NH₃, HS et CO₃ (Tab. 6.1 et Millero (2005)). Toutefois, 100 % du cuivre est complexé aux ions chlorures dans l'eau de mer à un pH de 8.2 (Millero, 2005) (Fig. 6.2 B). Les espèces de cuivre dominantes de l'océan pré-GOE auraient alors été CuCl(aq), CuCl_{2(aq)}⁻, CuCl_{3(aq)}²⁻ et CuCl_{4(aq)}³⁻ (Xiao et al., 1998 ; Liu et al., 2002). Si des sulfures avaient été présents dans cet océan réduit, des sulfures de cuivre auraient pu précipiter (Tab. 6.1). Dans l'eau douce à pH 6 et 9, le Cu(I) est libre à 95 % et complexé avec les chlorures à 5 % (Millero, 2005). La répartition des complexes du cuivre (I) varie en fonction de l'Eh et du pH (Fig. 6.1 B). La répartition des espèces a été obtenue par modélisation pour une eau 60°C, en considérant une importante concentration en fer et en l'absence de sulfates, ce qui se rapproche des conditions océaniques pré-GOE. Saito et al. (2003) ont examiné les spéciations du cuivre en solution en fonction des concentrations en fer et sulfures de l'eau de mer. Ils ont évalué les teneurs en Cu(II) libre à l'Archéen vers 10⁻²² mol/L, et celles en Cu(I) libre, à 10⁻¹⁸ mol/L. Les concentrations estimées des complexes de sulfures de cuivre en solution sont plus importantes. Elles sont de 10⁻²² mol/L pour le Cu(II), et de 10⁻¹² mol/L pour le Cu(I). Dans les BIF, le cuivre est sous forme de sulfures, chalcopryrite ou chalcocite. Ces sulfures peuvent précipiter directement de l'eau de mer ou bien s'être incorporés dans les sédiments par circulation de fluides hydrothermaux (Appel, 1979).

Parmi les fractionnements des isotopes du cuivre qui opèrent dans l'océan archéen, l'oxyde de cuivre Cu₂O est isotopiquement plus lourd de 1.1 ‰ par rapport au complexe de cuivre dominant, CuCl₂⁻. La chalcopryrite, quant à elle, est plus légère de 0.8 ‰ (Tab. 6.2). Le δ⁶⁵Cu de l'eau de mer peut alors ne pas être modifié selon la proportion d'oxyde de cuivre ou de chalcopryrite qui précipite. En parallèle, l'adsorption du cuivre sur les oxydes de fer peut aussi avoir lieu au Paléoprotérozoïque, notamment lors de la précipitation des BIF. Ce ne sont donc pas les réactions de spéciation mais plutôt celles de précipitation ou d'oxydoréduction qui fractionneraient le cuivre dans l'océan pré-GOE.

Dans le but de déterminer les paramètres du cycle biogéochimique du cuivre pré-GOE, nous nous sommes focalisés sur l'étude des séquences temporelles des isotopes du cuivre des quatre carottes d'Afrique du Sud et d'Australie mentionnées dans ce manuscrit (cf. chapitre 2 section 2.3). Les âges relatifs entre les échantillons ont été estimés à partir du taux d'accumulation du cobalt dans le sédiment (cf. partie 1 Annexe F et chapitre 5).

6.2 Résultats

Les données de $\delta^{65}\text{Cu}$ des échantillons à l'échelle métrique sont listées dans les tableaux 3 et 4 en annexe G. Compte tenu de la contamination en cuivre lors du broyage des échantillons à l'échelle centimétrique (cf. chapitre 3 partie 3.1.2 pour l'étude de cette contamination), leurs $\delta^{65}\text{Cu}$ n'ont pas été mesurés. Les méthodes de préparation chimique et d'analyses isotopiques du cuivre sont décrites de manière détaillée dans le chapitre 3. Pour résumer, les échantillons à l'échelle métrique ont été broyés, puis dissous. Le cuivre a été séparé du reste de l'échantillon en solution par colonne chromatographique échangeuse d'ion, d'après la méthode de Maréchal et al. (1999). Les $\delta^{65}\text{Cu}$ ont ensuite été mesurés par MC-ICP-MS.

Les variations du $\delta^{65}\text{Cu}$ des carottes GW, GAS, LO1, et MP56, en fonction de l'âge relatif, sont représentées sur la figure 6.6 A. La vitesse de sédimentation v et le flux benthique de sortie du magnésium (appréciation du flux de cations des continents) y sont figurés en parallèle. On utilise le cobalt pour estimer les âges relatifs séparant les échantillons. C'est un élément dont le flux autigène est uniforme et se superpose au flux détritique irrégulier des argiles actuelles (Krishnaswami, 1976). Le chronomètre de cobalt a été utilisé avec succès pour des sédiments et des nodules de fer et de manganèse (Halbach et al., 1983 ; Puteanus et Halbach, 1988 ; Zhou et Kyte, 1992 ; Kyte et al., 1993 ; Dunlea et al., 2015). Nous avons déjà appliqué cette méthode sur les BIF pour estimer leur vitesse de sédimentation. On obtient les âges relatifs Δt de la manière suivante (voir eq. S3, *Electronic Supplement* du chapitre précédent) :

$$\Delta t = \frac{\rho_{\text{sed}} [\text{Co}] \Delta d}{Q_{\text{Co}}} \quad (\text{Eq.1})$$

avec ρ_{sed} la masse volumique des sédiments, $[\text{Co}]$ la concentration en cobalt des sédiments, Δd la distance entre deux échantillons et Q_{Co} le flux de cobalt aux sédiments. Les valeurs de $[\text{Co}]$ et Δd sont mesurées dans cette étude, ρ_{sed} et Q_{Co} proviennent d'estimation d'études précédentes (Krishnaswami, 1976 ; Zhou et Kyte, 1992 ; Kyte et al., 1993 ; Dunlea et al., 2015). Pour une discussion détaillée sur ce chronomètre et ces estimations, se reporter au chapitre précédent. Les vitesses de sédimentation v sont calculées avec les distances entre les échantillons et les âges relatifs estimés. Quant au flux benthique de sortie du magnésium, on l'estime par $\rho_{\text{sed}} v [\text{Mg}]_{\text{sed}}$. La seule source de magnésium océanique provient des rivières qui acheminent les produits de l'érosion continentale (Elderfield et Schultz, 1996 ; Tipper et al., 2006). Le flux de magnésium dans les sédiments permet donc d'estimer de manière relative le flux de cations provenant des continents, tout en sachant que plus de 80 % du magnésium marin est extrait de l'océan par les systèmes hydrothermaux.

Nous avons peu de données de $\delta^{65}\text{Cu}$ pour la carotte MP56. En effet, les données

obtenues pour certains échantillons de cette carotte ne sont pas exploitables, pour cause de soucis de fonctionnement inhabituels du MC-ICPMS. Les deux autres carottes d'Afrique du Sud, néanmoins, présentent une symétrie en miroir des signaux de $\delta^{65}\text{Cu}$, de Co et donc de v (Fig. 6.6 A). La carotte GW ne montre que très peu de variations de vitesse de sédimentation et de flux benthique, alors que les isotopes du cuivre varient entre 0 et -1 ‰. On n'observe pas de tendance générale à l'augmentation ou à la diminution du $\delta^{65}\text{Cu}$ au cours du temps (Fig. 6.6 A). En ciblant les évolutions exponentielles utilisées pour calculer les temps de résidence ("e-folding"), on note une anti-corrélation avec la vitesse de sédimentation pour les carottes MP56, LO1 et GW (Fig. 6.6 B).

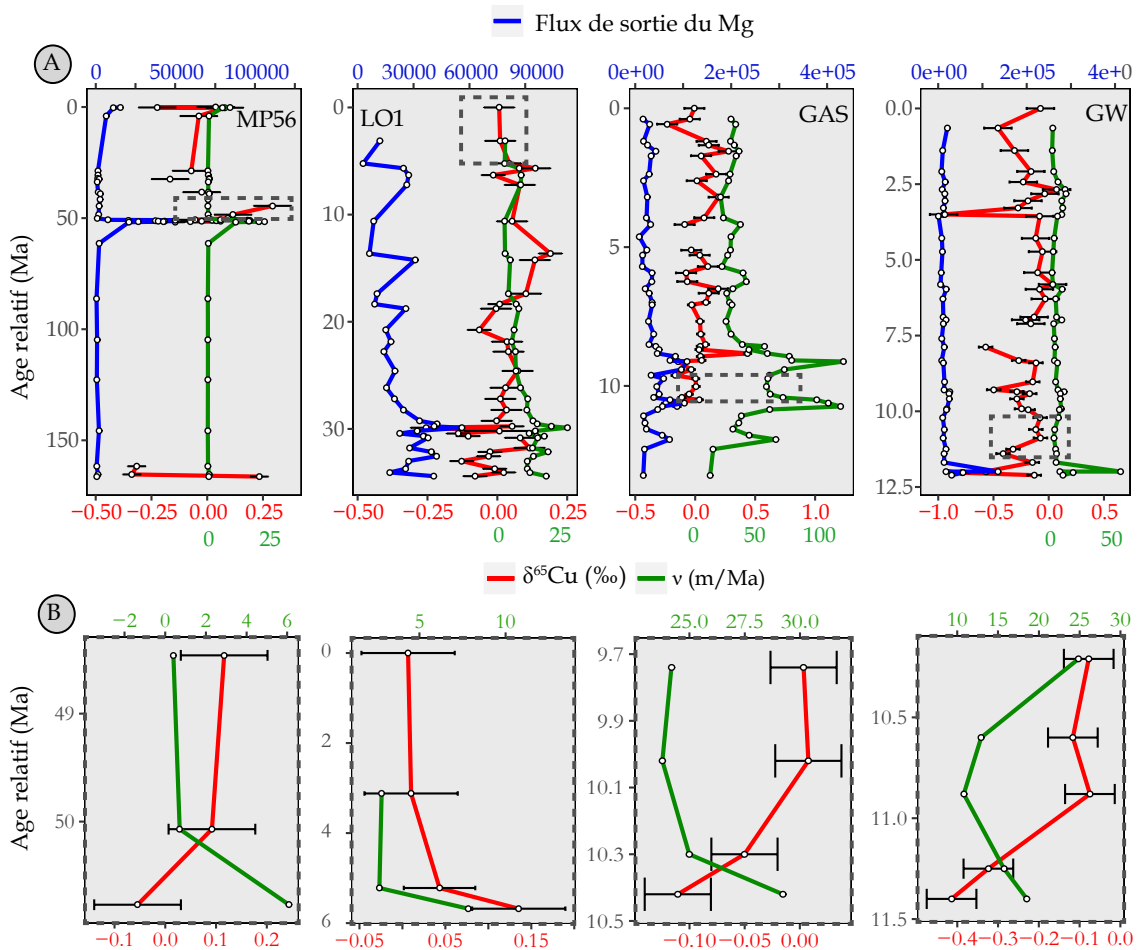


Figure 6.6 – Variations de $\delta^{65}\text{Cu}$, du taux de sédimentation v et du flux benthique de magnésium en fonction des âges relatifs de chaque carotte. Les quatre encarts du bas sont les zones délimitées par des cadres pointillés gris dans les panels du haut correspondants. Ils représentent les réponses exponentielles ("e-folding") de $\delta^{65}\text{Cu}$ des intervalles MP9-MP9C, LO1-LO3, GAS34-GAS37 et GW32-GW36. Le $\delta^{65}\text{Cu}$ est anticorrélé à la vitesse de sédimentation pendant les "e-folding" évènements, sauf pour la carotte LO1.

Le $\delta^{65}\text{Cu}$ moyen par carotte diminue avec le temps dans les carottes d'Afrique du Sud de GAS à MP56 (Fig. 6.7). Cependant ces différences ne sont pas significatives (extension du test de Welch, p -value = 0.35). Toutefois, les valeurs de $\delta^{65}\text{Cu}$ de la carotte d'Australie

sont significativement inférieures à celles des carottes d'Afrique du Sud (extension du test de Welch, p -value < 0.001). On relève donc une différence de fractionnement isotopique du cuivre entre différentes localisations, mais pas au cours du temps. La plupart des données de $\delta^{65}\text{Cu}$ sont comprises entre -0.5 ‰ et 0.5 ‰. Les amplitudes des variations sont bien moindres que celles des isotopes du fer.

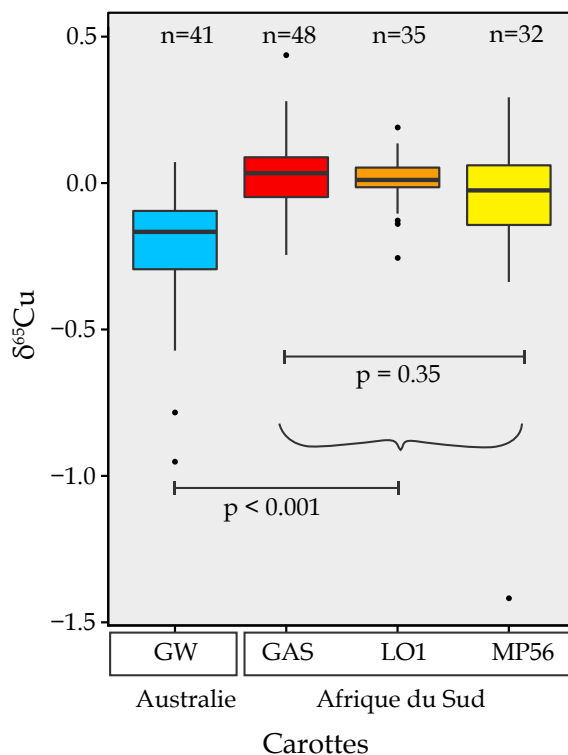


Figure 6.7 – Diagramme en boîte des $\delta^{65}\text{Cu}$ de chaque carotte GW, GAS, LO1 et MP56, arrangées en fonction du temps, GW et GAS étant les plus éloignées du GOE et MP56 la plus proche. La seule différence significative observée est entre la carotte GW et le groupe de carotte GAS-LO1-MP56, c'est-à-dire entre les différentes localisations.

De manière similaire à la méthode suivie pour obtenir les temps de résidence du fer dans l'océan pré-GOE, on peut obtenir ceux du cuivre (cf. chapitre 5). Il s'agit de repérer les intervalles de temps pendant lesquels $\delta^{65}\text{Cu}$ varie de manière exponentielle. Ces intervalles représentent des réponses aux fonctions impulsions de cuivre dans l'océan pré-GOE (cf. Fig. S1 chapitre 5). Ces estimations se réalisent à partir de l'équation suivante (se reporter au chapitre précédent pour sa dérivation, *Electronic Supplement* eq. S24) :

$$[\delta^{65}\text{Cu}_{\Delta t} - \delta^{65}\text{Cu}_{\infty}] = [\delta^{65}\text{Cu}_0 - \delta^{65}\text{Cu}_{\infty}]e^{-\Delta t/\tau_{\text{Cu}}} \quad (\text{Eq.2})$$

avec Δt l'intervalle de temps entre les variations de $\delta^{65}\text{Cu}$ depuis $t = 0$, ∞ le système à l'état stationnaire, et τ_{Cu} le temps de résidence du cuivre océanique. Les signaux exponentiels ("e-folding") repérés dans les carottes sont représentés sur la figure 6.8. Toutefois, l'amplitude des variations de $\delta^{65}\text{Cu}$ est plus faible que celle des $\delta^{56}\text{Fe}$, et le nombre de

points caractérisant ces événements de "e-folding" est moindre. Un des écueils à prendre en compte porte sur l'effet de la diagenèse précoce sur les fractionnements isotopiques du cuivre. Albarède (2004) a répertorié des variations de -0.94 à -2.83 ‰ dans les premiers mètres de sédiments argileux profonds du Pacifique Central. Cependant ici, nous n'avons pas d'aussi grandes variations de fractionnement isotopique du cuivre, laissant penser que la diagenèse n'a pas affecté le signal. Deux "e-folding" de $\delta^{65}\text{Cu}$ de la carotte GW permettent d'évaluer un temps de résidence similaire, chacun contraint par cinq mesures : 0.22 ± 0.06 Ma (intervalle GW6-GW10, $r^2 = 0.97$) et 0.29 ± 0.09 Ma (intervalle GW32-GW36, $r^2 = 0.94$). Dans l'unité GAS, quatre mesures montrent une croissance exponentielle, donnant un temps de résidence de 0.15 ± 0.04 Ma (intervalle G34-G37, $r^2 = 0.98$). Ce temps de résidence augmente au cours du temps pour les échantillons d'Afrique du Sud : il est de 0.31 ± 0.06 Ma pour la carotte LO1 (intervalle LO1-LO3, $r^2 = 1$) et 0.41 ± 0.14 Ma pour la carotte MP56 (intervalle MP9-MP9c, $r^2 = 1$). Pour chacune des carottes étudiées, ces temps sont du même ordre de grandeur.

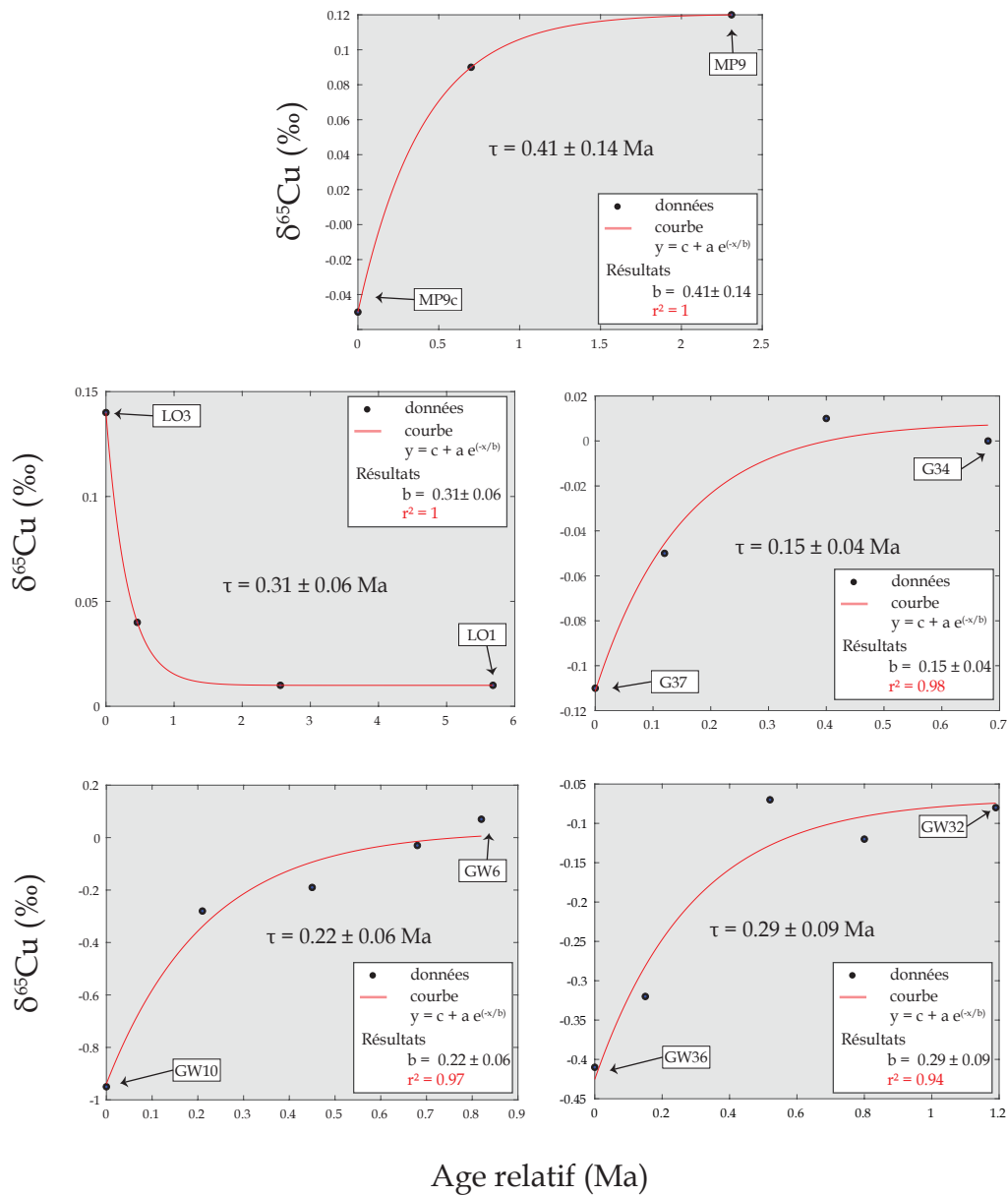


Figure 6.8 – Réponses exponentielles des variations isotopiques de cuivre $\delta^{65}\text{Cu}$ en ‰ en fonction de l'intervalle de temps. Le temps de résidence est égal à l'argument b de la fonction de modélisation.

6.3 Spéciation du cuivre pré-GOE

Afin de connaître la spéciation du cuivre dans l'océan pré-GOE, on peut étudier l'abondance relative des complexes de cuivre en fonction d'éléments présents dans l'eau de mer. Nous avons réalisé ces études avec les ions chlorures, majoritaires avant le GOE, et les sulfures, abondants dans les sites hydrothermaux.

Spéciation des chlorures de cuivre

Cuivre oxydé

Les réactions de complexation entre les espèces Cu(II) et les ions chlorures sont les suivantes :



avec β les constantes de stabilité des réactions, pouvant s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \beta_{\text{CuCl}^+} &= \frac{[\text{CuCl}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]} & \Rightarrow [\text{CuCl}^+] &= \beta_{\text{CuCl}^+} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-] \\ \beta_{\text{CuCl}_2} &= \frac{[\text{CuCl}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} & \Rightarrow [\text{CuCl}_2] &= \beta_{\text{CuCl}_2} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \\ & & [\text{CuCl}_2] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_2}}{\beta_{\text{CuCl}^+}} [\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-] \\ \beta_{\text{CuCl}_3^-} &= \frac{[\text{CuCl}_3^-]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^3} & \Rightarrow [\text{CuCl}_3^-] &= \beta_{\text{CuCl}_3^-} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^3 \\ & & [\text{CuCl}_3^-] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_3^-}}{\beta_{\text{CuCl}_2}} [\text{CuCl}_2][\text{Cl}^-] \\ & & [\text{CuCl}_3^-] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_3^-}}{\beta_{\text{CuCl}^+}} [\text{CuCl}^+][\text{Cl}^-]^2 \end{aligned}$$

La concentration totale en Cu(II) est la somme de toutes ses espèces en solution, à savoir :

$$\sum \text{Cu(II)} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^+] + [\text{CuCl}_2] + [\text{CuCl}_3^-] \quad (\text{Eq.6})$$

Afin d'exprimer la proportion d'une des espèces par rapport au cuivre (II) total en fonction des ions chlorures, on peut alors remplacer chacun des quatre termes de l'équation ci-dessus avec les équations impliquant les β . On obtient :

$$\begin{aligned}\sum \text{Cu(II)} &= [\text{Cu}^{2+}](1 + \beta_{\text{CuCl}^+}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3) \\ \sum \text{Cu(II)} &= [\text{CuCl}^+] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}^+}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}^+}[\text{Cl}^-]} \\ \sum \text{Cu(II)} &= [\text{CuCl}_2] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}^+}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2} \\ \sum \text{Cu(II)} &= [\text{CuCl}_3] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}^+}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3}\end{aligned}$$

Cuivre réduit

De manière similaire, les calculs sont réalisés pour les espèces de chlorures de cuivre (I). Les équations de complexation sont les suivantes :



avec β les constantes de stabilité des réactions, pouvant s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned}\beta_{\text{CuCl}} &= \frac{[\text{CuCl}]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]} & \Rightarrow [\text{CuCl}] &= \beta_{\text{CuCl}}[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \\ \beta_{\text{CuCl}_2^-} &= \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} & \Rightarrow [\text{CuCl}_2^-] &= \beta_{\text{CuCl}_2^-}[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2 \\ & & [\text{CuCl}_2^-] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_2^-}}{\beta_{\text{CuCl}}}[\text{CuCl}][\text{Cl}^-] \\ \beta_{\text{CuCl}_3^{2-}} &= \frac{[\text{CuCl}_3^{2-}]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^3} & \Rightarrow [\text{CuCl}_3^{2-}] &= \beta_{\text{CuCl}_3^{2-}}[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^3 \\ & & [\text{CuCl}_3^{2-}] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_3^{2-}}}{\beta_{\text{CuCl}_2^-}}[\text{CuCl}_2^-][\text{Cl}^-] \\ & & [\text{CuCl}_3^{2-}] &= \frac{\beta_{\text{CuCl}_3^{2-}}}{\beta_{\text{CuCl}}}[\text{CuCl}][\text{Cl}^-]^2\end{aligned}$$

La concentration totale en Cu(I) est la somme de toutes ses espèces en solution, à savoir :

$$\sum \text{Cu(I)} = [\text{Cu}^+] + [\text{CuCl}] + [\text{CuCl}_2^-] + [\text{CuCl}_3^{2-}] \quad (\text{Eq.10})$$

Afin d'exprimer la proportion d'une des espèces par rapport au cuivre (I) total en fonction

des ions chlorures, on peut alors remplacer chacun des quatre termes de l'équation ci-dessus avec les équations impliquant les β . On obtient :

$$\sum \text{Cu(I)} = [\text{Cu}^+](1 + \beta_{\text{CuCl}}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)$$

$$\sum \text{Cu(I)} = [\text{CuCl}] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}}[\text{Cl}^-]}$$

$$\sum \text{Cu(I)} = [\text{CuCl}_2] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2}$$

$$\sum \text{Cu(I)} = [\text{CuCl}_3] \frac{(1 + \beta_{\text{CuCl}}[\text{Cl}^-] + \beta_{\text{CuCl}_2}[\text{Cl}^-]^2 + \beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3)}{\beta_{\text{CuCl}_3}[\text{Cl}^-]^3}$$

Les spéciations du cuivre (I) et (II) en fonction de la concentration des ions chlorures sont représentées sur la figure 6.9, pour différentes valeurs de β de la littérature.

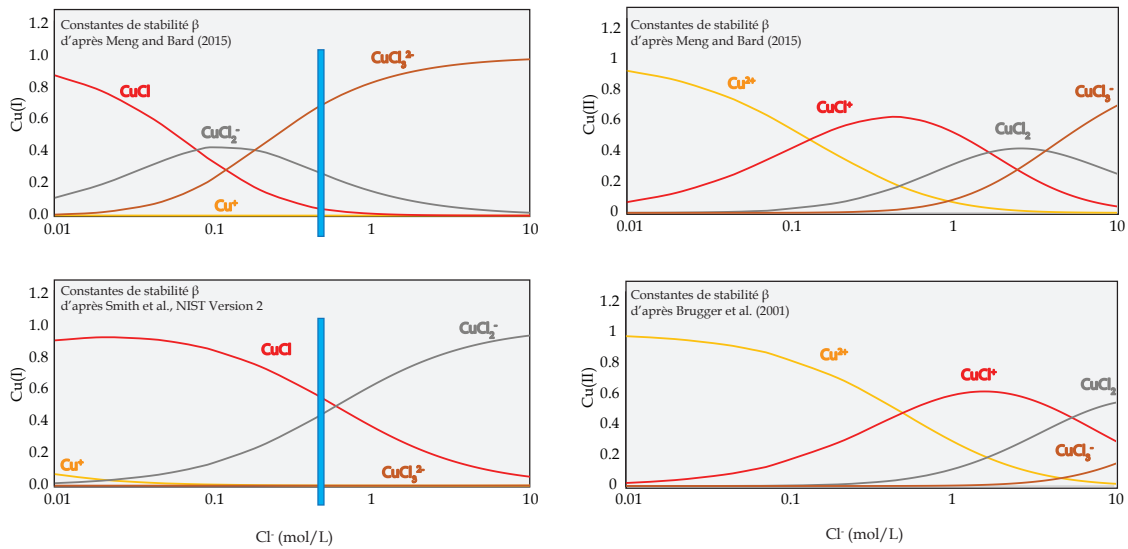
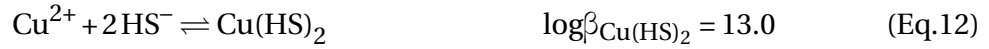


Figure 6.9 – Distribution des complexes de chlorure de Cu(I) en fonction de la concentration en ions chlorures (mol/L) pour une température de 25°C. Les sources des constantes de stabilité utilisées sont mentionnées sur chaque graphique. Les barres bleues indiquent les potentielles conditions pré-GOE : le cuivre sous forme (I) et des concentrations en ions chlorures de l'ordre de 0.55 mol/kg.

Spéciation des sulfures de cuivre

Cuivre oxydé

De manière similaire, les calculs sont réalisés pour les espèces de sulfures de cuivre (II). Les équations de complexation sont les suivantes :



avec β les constantes de stabilité des réactions, pouvant s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \beta_{\text{CuHS}^+} &= \frac{[\text{CuHS}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HS}^-]} & \Rightarrow [\text{CuHS}^+] &= \beta_{\text{CuHS}^+} [\text{Cu}^{2+}][\text{HS}^-] \\ \beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2} &= \frac{[\text{Cu}(\text{HS})_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{HS}^-]^2} & \Rightarrow [\text{Cu}(\text{HS})_2] &= \beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2} [\text{Cu}^{2+}][\text{HS}^-]^2 \\ & & [\text{Cu}(\text{HS})_2] &= \frac{\beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2}}{\beta_{\text{CuHS}^+}} [\text{CuHS}^+][\text{HS}^-] \end{aligned}$$

La concentration totale en Cu(II) est la somme de toutes ses espèces en solution. Si l'on ne considère que les sulfures ici, on obtient :

$$\sum \text{Cu(II)} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuHS}^+] + [\text{Cu}(\text{HS})_2] \quad (\text{Eq.13})$$

Afin d'exprimer la proportion d'une des espèces par rapport au cuivre (II) total en fonction des ions sulfures, on peut alors remplacer chacun des quatre termes de l'équation ci-dessus avec les équations impliquant les β . On obtient :

$$\begin{aligned} \sum \text{Cu(II)} &= [\text{Cu}^{2+}](1 + \beta_{\text{CuHS}^+}[\text{HS}^-] + \beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2}[\text{HS}^-]^2) \\ \sum \text{Cu(II)} &= [\text{CuHS}^+] \frac{(1 + \beta_{\text{CuHS}^+}[\text{HS}^-] + \beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2}[\text{HS}^-]^2)}{\beta_{\text{CuHS}^+}[\text{HS}^-]} \\ \sum \text{Cu(II)} &= [\text{Cu}(\text{HS})_2] \frac{(1 + \beta_{\text{CuHS}^+}[\text{HS}^-] + \beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2}[\text{HS}^-]^2)}{\beta_{\text{Cu}(\text{HS})_2}[\text{HS}^-]^2} \end{aligned}$$

Si l'on souhaite exprimer ces rapports en fonction de la somme des sulfures cette fois-ci, et non des ions sulfures seuls, ils dépendent aussi du pH.

$$\begin{aligned} K_s &= \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 7 \\ \sum \text{S} &= [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-] \left(1 + \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{HS}^-}\right) \\ [\text{HS}^-] &= \frac{\sum \text{S}}{1 + \frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{HS}^-}} = \frac{\sum \text{S}}{1 + \frac{\text{H}^+}{K_s}} \end{aligned}$$

or $\frac{H^+}{K_s} \ll 1$. Donc le pH n'aura presque pas d'influence et on peut considérer $\Sigma S \sim [HS^-]$.

Cuivre réduit

De manière similaire, les calculs sont réalisés pour les espèces de sulfures de cuivre (I). Les équations de complexation sont les suivantes :



avec β les constantes de stabilité des réactions, pouvant s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \beta_{CuHS} &= \frac{[CuHS]}{[Cu^+][HS^-]} & \Rightarrow [CuHS] &= \beta_{CuHS}[Cu^+][HS^-] \\ \beta_{Cu(HS)_2^-} &= \frac{[Cu(HS)_2^-]}{[Cu^+][HS^-]^2} & \Rightarrow [Cu(HS)_2^-] &= \beta_{Cu(HS)_2^-}[Cu^+][HS^-]^2 \\ & & [Cu(HS)_2^-] &= \frac{\beta_{Cu(HS)_2^-}}{\beta_{CuHS}}[CuHS][HS^-] \end{aligned}$$

La concentration totale en Cu(I) est la somme de toutes ses espèces en solution. Si l'on ne considère que les sulfures ici, on obtient :

$$\Sigma Cu(I) = [Cu^+] + [CuHS] + [Cu(HS)_2^-] \quad (Eq.16)$$

Afin d'exprimer la proportion d'une des espèces par rapport au cuivre (I) total en fonction des ions sulfures, on peut alors remplacer chacun des quatre termes de l'équation ci-dessus avec les équations impliquant les β . On obtient :

$$\begin{aligned} \Sigma Cu(I) &= [Cu^+](1 + \beta_{CuHS}[HS^-] + \beta_{Cu(HS)_2^-}[HS^-]^2) \\ \Sigma Cu(I) &= [CuHS] \frac{(1 + \beta_{CuHS}[HS^-] + \beta_{Cu(HS)_2^-}[HS^-]^2)}{\beta_{CuHS}[HS^-]} \\ \Sigma Cu(I) &= [Cu(HS)_2^-] \frac{(1 + \beta_{CuHS}[HS^-] + \beta_{Cu(HS)_2^-}[HS^-]^2)}{\beta_{Cu(HS)_2^-}[HS^-]^2} \end{aligned}$$

Les spéciations du cuivre (I) et (II) en fonction de la concentration des ions sulfures sont représentées sur la figure 6.9.

Dans l'océan pré-GOE, le cuivre est majoritairement sous forme (I) et l'anion dominant est Cl^- . Si l'on considère des concentrations en ions chlorures similaires à l'actuel

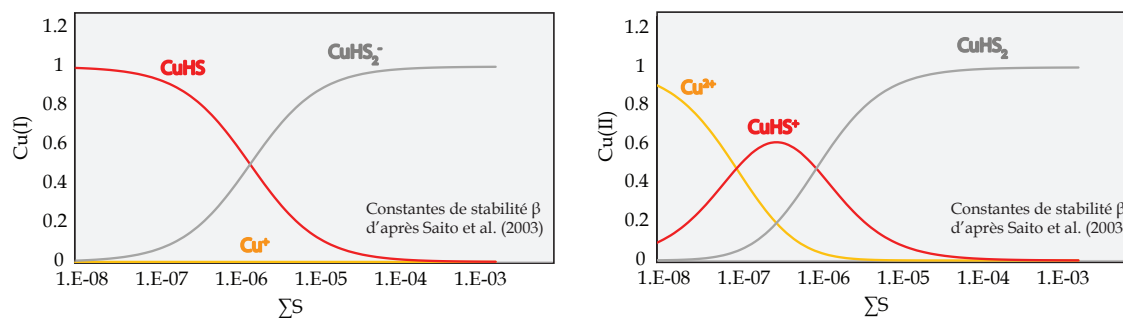


Figure 6.10 – Distribution des complexes de chlorure de Cu(I) en fonction de la concentration en ions sulfures (mol/L) pour une température de 25°C. Les sources des constantes de stabilité utilisées sont mentionnées sur chaque graphique.

(0.55 mol/kg) et les constantes de stabilité de Meng et Bard (2015), l'espèce majoritaire est CuCl_3^{2-} selon nos modèles (Fig. 6.9). A proximité des sites hydrothermaux, les sulfures peuvent dominer les chlorures (German et Seyfried, 2014). Le cuivre est aussi sous forme Cu(I). Si la concentration en sulfures des fluides hydrothermaux n'a pas beaucoup changé au cours du temps (1 mmol/L d'après Butterfield et al. (1997)), l'espèce majoritaire devrait être CuHS_2^- (Fig. 6.10). Que ce soit au niveau des sites hydrothermaux ou de l'océan global, le Cu(I) libre était presque absent des espèces en solution au Paléoprotérozoïque.

Spéciation du cuivre selon l'environnement redox

Dans l'eau de mer actuelle, la réaction principale d'oxydation du cuivre est (Fig. 6.1) :



Dans l'eau de mer pré-GOE, riche en fer, la réaction principale d'oxydation de cuivre était certainement (Fig. 6.1) :



Ces deux demi-équations nécessitent des accepteurs d'électrons. Quels éléments peuvent jouer le rôle d'accepteurs d'électrons dans l'océan moderne et l'océan pré-GOE afin de favoriser ces réactions ? Dans un premier temps, calculons les potentiels redox des demi-équations considérées. Dans un océan moderne, à pH 8, la demi-équation $\text{CuCl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CuOH}^+ + \text{e}^- + 2\text{Cl}^-$ résulte de la somme des réactions suivantes :



La troisième, couplée à l'inverse des deux premières, aboutit à la réaction souhaitée. La constante de réaction est alors :

$$K_A = \frac{K_{CuOH^+}}{K_{Cu^+}\beta_{CuCl_2^-}} = 10^{\log(K_{CuOH^+}) - \log(K_{Cu^+}) - \log(\beta_{CuCl_2^-})} = 10^{-2.29} \quad (\text{Eq.22})$$

Donc,

$$\log(K_A) = -2.29 \quad (\text{Eq.23})$$

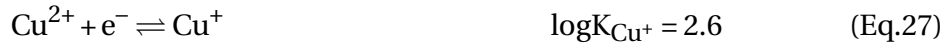
et pour la réaction inverse,

$$\log(K'_A) = \log(1/K_A) = 2.29 \quad (\text{Eq.24})$$

ce qui donne un potentiel redox à 25°C (Misra, 2012) de

$$Eh_A = 2.29/16.9 = 0.14 \quad (\text{Eq.25})$$

De manière similaire, dans un océan pré-GOE, la demi-équation $CuCl_2^- \rightarrow CuCl^+ + e^- + Cl^-$ résulte de la somme des réactions suivantes :



La troisième, couplée à l'inverse des deux premières, aboutit à la réaction souhaitée. La constante de réaction est alors :

$$K_B = \frac{K_{CuCl^+}}{K_{Cu^+}\beta_{CuCl_2^-}} = 10^{\log(K_{CuCl^+}) - \log(K_{Cu^+}) - \log(\beta_{CuCl_2^-})} = 10^{-7.69} \quad (\text{Eq.29})$$

Donc,

$$\log(K_B) = -7.69 \quad (\text{Eq.30})$$

et pour la réaction inverse,

$$\log(K'_B) = \log(1/K_B) = 7.69 \quad (\text{Eq.31})$$

ce qui donne un potentiel redox à 25°C (Misra, 2012) de

$$Eh_B = 7.69/16.9 = 0.45 \quad (\text{Eq.32})$$

Les potentiels redox de ces demi-équations peuvent se comparer aux potentiels des autres espèces présentes dans l'eau de mer. L'échelle croissante de ces potentiels est représentée dans la figure 6.11.

On peut remarquer que seuls les oxydes de manganèse et les ions ferriques peuvent jouer le rôle d'accepteurs d'électrons de la réaction d'oxydation pré-GOE $CuCl_2^- \rightarrow CuCl^+ +$

	Eh
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.21
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
Archéen..... $\text{CuCl} + e^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$	0.45
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.17
$1/2 \text{CO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightarrow 1/8\text{CH}_4 + 1/4\text{H}_2\text{O}$	0.17
Actuel..... $\text{CuOH}^+ + e^- + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^- + \text{OH}^-$	0.14
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.86
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.05

Figure 6.11 – Echelle des potentiels redox des espèces majoritaires dans l’océan actuel. En rouge : deux demi-équations d’oxydation des complexes de cuivre dans l’océan actuel et l’océan pré-GOE. En italique : espèces de l’océan actuel pouvant se coupler à l’oxydation des complexes de cuivre modernes. En vert : le fer et le manganèse sont les deux espèces présentes dans l’océan pré-GOE pouvant permettre l’oxydation des complexes de cuivre pré-GOE. Les potentiels redox sont issus de Morel et Hering (1993) et Vanýsek (2012).

$e^- + \text{Cl}^-$. Le fer ferrique n’étant pas soluble, il est difficilement disponible. De même, les oxydes de manganèse, bien que potentiellement présents, sont solides et donc moins accessibles. Sans la présence d’oxygène ou de nutriments en provenance des continents comme les nitrates, les chlorures de cuivre pré-GOE étaient principalement réduits.

6.4 Concentration du cuivre océanique pré-GOE

La concentration en cuivre océanique peut être estimée à partir du temps de résidence. Nous faisons les suppositions suivantes : (i) le flux sortant de cuivre n’est constitué que du flux sédimentaire et de la réinjection hydrothermale ; (ii) en l’absence de continents, la source principale de cuivre est hydrothermale ; (iii) la concentration en cuivre dans les fluides hydrothermaux n’a pas beaucoup changé au cours de l’histoire de la Terre ; (iv) l’activité hydrothermale pré-GOE n’a pas varié de plus d’un facteur 2 jusqu’à l’actuel (Van Schmus, 1995). Nous avons appliqué la méthode utilisée pour l’obtention des concentrations de fer pré-GOE (cf. chapitre 5 eq. S33 pour la dérivation de l’équation). La concentration en cuivre de l’océan contemporain des dépôts est :

$$[\text{Cu}]_{\text{oc}} = \frac{\tau_{\text{Cu}}}{\tau_{\text{hydr}}} [\text{Cu}]_{\text{hydr}} + \frac{\tau_{\text{Cu}} Q_{\text{sed}}}{M_{\text{oc}}} [\text{Cu}]_{\text{sed}} \quad (\text{Eq.33})$$

$$[\text{Cu}]_{\text{oc}} = \frac{\tau_{\text{Cu}}}{\tau_{\text{hydr}}} [\text{Cu}]_{\text{hydr}} + \frac{\rho_{\text{sed}} \nu A}{\rho_{\text{edm}} h A} \tau_{\text{Cu}} [\text{Cu}]_{\text{sed}} \quad (\text{Eq.34})$$

$$[\text{Cu}]_{\text{oc}} = \frac{\tau_{\text{Cu}}}{\tau_{\text{hydr}}} [\text{Cu}]_{\text{hydr}} + F_{\text{Cu}} [\text{Cu}]_{\text{sed}} \quad (\text{Eq.35})$$

avec *oc* pour océan, *hydr* pour hydrothermal, *sed* pour sédiments (ici les BIF), *edm* pour eau de mer, τ pour temps de résidence, Q pour flux, M pour masse, ρ pour masse volumique, h la hauteur de la colonne d'eau, A la surface considérée et v la vitesse de sédimentation. On note F_{Cu} le facteur équivalent à $\frac{\rho_{sed} v A}{\rho_{edm} h A} \tau_{Cu}$. Nous avons utilisé $[Cu]_{hydr} = 0.03$ mM (Seyfried et Ding, 1993), $h = 3500$ m, $\rho_{sed} = 3$ g/L et $\rho_{edm} = 1$ g/L. τ_{hydr} représente le temps entre deux passages de fluides hydrothermaux à travers les rides. Il est estimé à partir du temps de résidence du magnésium dans l'océan. En effet, dans l'océan actuel, la sortie du magnésium par les sédiments est négligeable (Edmond et al., 1979 ; Elderfield et Schultz, 1996 ; Tipper et al., 2006). τ_{Mg} a été évalué à 16 Ma (Elderfield et Schultz, 1996). Le flux hydrothermal étant supérieur d'un facteur deux à l'Archéen (Van Schmus, 1995), nous avons utilisé un τ_{hydr} de 8 Ma.

Les concentrations obtenues sont répertoriées dans le tableau 6.3. Elles sont de l'ordre de 40 à 110 $\mu\text{g/kg}$ ou 0.6 à 1.8 $\mu\text{mol/kg}$. Elles augmentent de 0.61 à 1.59 $\mu\text{mol/kg}$ de GAS à MP56, ce qui peut résulter d'un apport de cuivre par érosion continentale en s'approchant du GOE. Le seuil de toxicité du cuivre pour les microorganismes actuels varie beaucoup, entre 10 $\mu\text{g/kg}$ pour certaines algues et 2 mg/kg pour des bactéries dénitrificatrices (Flemming et Trevors, 1989). Or, les concentrations obtenues sont supérieures à celles que peuvent supporter certaines espèces actuelles. Le phosphore moyen par carotte diminue avec les concentrations en cuivre océanique estimées (Fig. 6.12, $r^2 = 0.54$). D'autres carottes et mesures seraient nécessaires pour confirmer cette corrélation, mais elle pourrait être le reflet de la productivité biologique pré- et syn-GOE affectée par la concentration en cuivre de l'océan.

Carotte	Section	τ_{Cu} Ma	v m/Ma	F_{Cu}	$[Cu]_{sed}$ mol/kg	$[Cu]_{oc}$ mol/kg	$[Cu]_{oc}$ mg/kg	[P] moyen ppm
GW	6 - 10	0.22	1.24E+01	2.33E-03	6.39E-05	9.74E-07	6.18E-02	4.70E+01
GW	32 - 36	0.29	2.69E+01	6.68E-03	9.82E-05	1.74E-06	1.11E-01	4.70E+01
GAS	34 - 37	0.15	1.43E+01	1.83E-03	2.76E-05	6.13E-07	3.89E-02	4.10E+01
LO1	1 - 3	0.31	1.49E+01	3.96E-03	6.73E-05	1.43E-06	9.07E-02	1.32E+01
MP56	9 - 9c	0.41	3.64E+00	1.28E-03	4.04E-05	1.59E-06	1.01E-01	2.76E+01

Table 6.3 – Caractéristiques de cinq réponses exponentielles de $\delta^{65}\text{Cu}$ des carottes d'Afrique du Sud GAS-LO1-MP56 et d'Australie GW. 'Section' fournit les deux points des extrémités de la réponse ; τ_{Cu} est le temps de résidence du cuivre calculé dans cette étude ; v la vitesse de sédimentation ; F_{Cu} le facteur mentionné dans le texte ; $[Cu]_{sed}$ la concentration moyenne en cuivre des échantillons pris en compte pour évaluer le temps de résidence ; $[Cu]_{oc}$ la concentration en cuivre océanique estimée, en mol/kg ou mg/kg ; et $[P]_{moy}$ la concentration moyenne en phosphore dans la carotte dont la concentration contemporaine en cuivre de l'eau de mer a été estimée.

Les temps de résidence obtenus sont néanmoins surprenants : ils sont supérieurs de trois ordres de grandeur au temps de résidence du cuivre total actuel de 2000 ans (Takano et al., 2014). Les concentrations estimées sont aussi de trois ordres de grandeur supérieures aux actuelles (1 nM). Saito et al. (2003) estiment cette concentration à 10^{-13} - 10^{-12} mol/L.

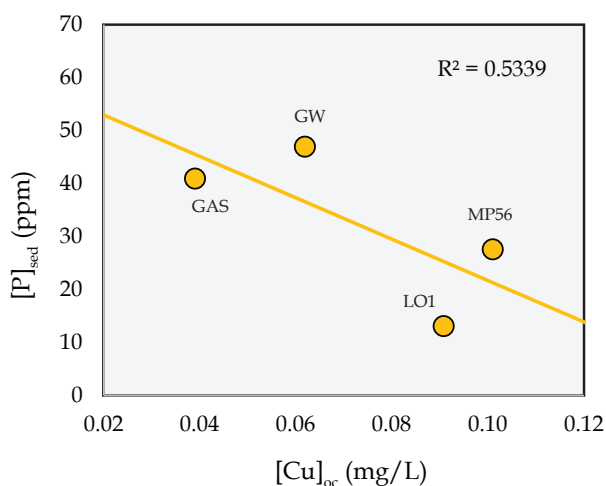


Figure 6.12 – Concentrations en phosphore enregistrées dans le sédiment en ppm, moyennées sur chaque carotte, en fonction de la concentration de cuivre dans l’océan au moment du dépôt de la carotte (en mg/L), calculée selon l’équation Eq.35

Afin d’obtenir une telle concentration avec notre modèle, le temps de résidence pré-GOE devait être bien inférieur au temps de mélange, de l’ordre d’un tiers d’année. Pour obtenir les concentrations actuelles de 0.6 à 1.8 nM avec ce modèle, le temps de résidence du cuivre serait entre 200 et 400 ans. Cette estimation se rapproche de celle de Takano et al. (2014), à un ordre de grandeur près. Mais les concentrations évaluées par Saito et al. (2003) ne concernent que le cuivre libre et les complexe de sulfure. Or, les chloro-complexes sont les spéciations majoritaires de Cu(I), et même de Cu(II) à l’Archéen. Ces phénomènes augmenteraient considérablement ces estimations de concentrations. En outre, Saito et al. (2003) expliquent même que leur modèle n’est pas en accord pour les eaux anoxiques actuelles, où des concentrations en cuivre de l’ordre de 0.5 à 4 nM sont retrouvées. Ils énoncent que leurs constantes de solubilité utilisées étaient biaisées. Ajoutons qu’elles ne prennent pas toutes en compte les chloro-complexes. De telles incertitudes peuvent jouer sur les concentrations obtenues de plusieurs ordres de grandeur. Les temps de résidence et concentrations du tableau 6.3 ne sont donc pas aberrantes.

Les valeurs des temps de résidence estimés par l’équation Eq.2 n’étant pas illogiques, nous pouvons alors discuter des autres paramètres sortant du modèle : $\delta^{65}\text{Cu}_{t=0}$ et $\delta^{65}\text{Cu}_{t=\infty}$. Les $\delta^{65}\text{Cu}_{t=\infty}$ de chaque carotte tendent vers des valeurs de -0.1 à 0.1 ‰ (Fig. 6.8). Les perturbations à l’origine des "e-foldings" pour $t = 0$ ont, quant à elles, des valeurs différentes : -0.8 et -0.4 ‰ pour GW, -0.1 ‰ pour GAS, -0.04 ‰ pour MP56 et +0.15 ‰ pour LO1. Les réactions de complexation des différentes spéciations du Cu(I) ne fractionnent que très peu les isotopes du cuivre (Moynier et al., 2017), alors que les facteurs de fractionnement sont de l’ordre de +1 à +3 ‰ entre les espèces Cu(I) et Cu(II). Dans les BIF, le cuivre précipite sous forme de chalcopryrite ou chalcocite, tous deux sous forme de Cu(I) (Pearce

et al., 2006). Des réactions d'oxydation épisodiques du cuivre dans l'océan auraient pu baisser le $\delta^{65}\text{Cu}$ du Cu(I) restant, ce qui a pu créer les perturbations négatives observées dans le signal ($\delta^{65}\text{Cu}_{t=0}$ de GW, GAS et MP56, Fig. 6.8). La perturbation positive de la carotte LO1 suggère qu'elle est la conséquence d'une différence dans la valeur isotopique des apports, comme le cuivre érodé nouvellement acheminé par les rivières ($\delta^{65}\text{Cu}_{t=0}$ de la carotte LO1, Fig. 6.8).

6.5 Dynamique du cycle du cuivre pré-GOE

Ce qui est remarquable dans l'évolution des temps de résidence du cuivre, c'est qu'ils augmentent en se rapprochant du GOE (de 0.15 Ma à 0.41 Ma de GAS à MP56). Cette variation pourrait caractériser un apport de plus en plus important du cuivre par érosion continentale, notamment par les rivières. Nous proposons que cette érosion résulte de l'émergence croissante des continents et de l'augmentation de l'oxygène atmosphérique (Flament et al., 2008 ; Gumsley et al., 2017). Les rivières acheminent du cuivre dans l'océan avec un $\delta^{65}\text{Cu}$ d'une moyenne de 0.68 ‰ sur une fourchette de 0.02 à 1.45 ‰ (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014). Cependant, un problème persiste, à savoir la différence de $\delta^{65}\text{Cu}$ des entrées et des sorties de l'océan (Fig. 6.4). En effet, les sources actuelles de cuivre à l'océan ont un $\delta^{65}\text{Cu}$ moyen de +0.7 ‰, et les sorties, de 0.3 ‰ (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014), et de -0.15 à 0.05 ‰ en moyenne au Paléoprotérozoïque (Fig. 6.7). Little et al. (2014) proposent que la précipitation de sédiments dont les $\delta^{65}\text{Cu}$ sont plus faibles que ceux des rivières, équilibre le $\delta^{65}\text{Cu}$ de l'océan de 0.6 à 0.8 ‰.

Toutefois, nous ne pouvons pas nous baser sur ce type d'hypothèse car ce modèle n'atteint pas l'état stationnaire. Si tel était le cas, le $\delta^{65}\text{Cu}$ de l'eau de mer dériverait à l'infini vers des valeurs de plus en plus élevées. Little et al. (2017) ont alors proposé la présence d'une source appauvrie en cuivre lourd, mais n'en définissent pas précisément la nature. Nous suggérons ici que cette source de cuivre léger provienne des fluides hydrothermaux. Il se produirait une diminution du $\delta^{65}\text{Cu}$ dans le système hydrothermal, comme pour le soufre actuel. En effet, de l'eau de mer avec un $\delta^{34}\text{S}$ de 20 ‰ s'infiltrerait dans les systèmes hydrothermaux (Ohmoto, 1978 ; Nielsen, 1979 ; Arnold et Sheppard, 1981). Le fluide qui en ressort apporte du soufre plus léger à l'océan, de $\delta^{34}\text{S}$ de 0.2 à +8.8 ‰ (Arnold et Sheppard, 1981 ; Peters et al., 2010). Si les isotopes du cuivre sont fractionnés entre ces deux flux, le cuivre sortant du système hydrothermal pourrait être plus léger. Cette source de cuivre léger équilibrerait les entrées et les sorties de cuivre de l'océan en $\delta^{65}\text{Cu}$. Le cuivre hydrothermal montre actuellement des variations entre -0.5 et +1 ‰, ce qui est en accord avec notre postulat (Zhu et al., 2000). Les chalcopyrites des sites hydrothermaux actuels actifs et chauds ont un $\delta^{65}\text{Cu}$ de l'ordre de 0.76 ‰ (+0.3 à +1.1 ‰), alors que celles des sites inactifs ou froids ont un $\delta^{65}\text{Cu}$ de l'ordre de -0.37 ‰ (-0.24 à -0.45 ‰) (Zhu et al., 2000). Selon leurs proportions dans l'océan, ces précipités peuvent avoir en moyenne des

$\delta^{65}\text{Cu}$ de 0 ‰, ce qui est cohérent avec notre hypothèse. En effet, les $\delta^{65}\text{Cu}$ des précipités dans les cheminées peuvent être très proches de ceux du fluide. C'est ce qui est observé pour les sulfures. Les fluides hydrothermaux sortant des cheminées ont une composition isotopique similaire ($\delta^{34}\text{S}$ de 0.2 à +8.8 ‰) aux minéraux qui précipitent proches de cette source ($\delta^{34}\text{S}$ de 2.4 à +7.2 ‰).

Une des conséquences serait la stabilité du $\delta^{65}\text{Cu}$ global de l'océan. C'est ce que l'on observe en moyenne dans la succession GAS-LO1-MP56 du Transvaal (Fig. 6.7). Les diminutions des moyennes de $\delta^{65}\text{Cu}$ des carottes du Transvaal (Fig. 6.7) sont non significatives. Cependant, ces données pourraient être complétées par des mesures sur d'autres carottes de BIF, plus jeunes que MP56 et plus vieilles que GAS. Cette diminution serait alors cohérente avec l'étude de Chi Fru et al. (2016). Les $\delta^{65}\text{Cu}$ des black shales augmentent de 2.66 Ga à 2.15 Ga, et ceux des BIF devraient diminuer de manière opposée. Cependant, une limite concernant la puissance statistique de cette étude peut être relevée. En effet, les boîtes à moustaches créées sont obtenues par un trop petit nombre de mesures (Chi Fru et al., 2016).

En parallèle, nous n'observons aucune corrélation entre le $\delta^{65}\text{Cu}$ des échantillons et d'autres variables. Néanmoins, en ce qui concerne les teneurs en cuivre, le coefficient de corrélation avec le titane pour GW est de 0.73, alors qu'il est de 0.16, 0.23, 0.17 respectivement pour GAS, LO1 et MP56. La corrélation entre le cuivre et le scandium est meilleure pour LO1 et MP56 que dans les autres carottes, avec un coefficient de 0.43 et 0.5. La corrélation avec le vanadium est meilleure pour les carottes d'Afrique du Sud (respectivement 0.6, 0.44, 0.54 pour GAS, LO1 et MP56) que pour celle d'Australie (0.23). Chaque carotte a donc au moins un élément détritique qui corrèle avec le cuivre avec un coefficient supérieur à 0.5 (Fig. 6.13). Il est alors fort probable que de très faibles quantités de cuivre soient détritiques, et que les variations isotopiques observées soient dues à des variations de sources, apportant du cuivre oxydé de forme (II). Qui plus est, dans la succession GAS-LO1-MP56, on note une augmentation moyenne significative du titane (extension du test de Welch, p -value < 0.001) et du scandium (extension du test de Welch, p -value < 0.001). Bien que le cuivre puisse avoir une origine détritique, il n'en reste pas moins très peu abondant et le caractère authigène de la précipitation des BIF de cette étude n'est pas remis en question. L'augmentation des concentrations en cuivre océanique pourraient donc être la conséquence de l'émergence des continents et de l'augmentation de l'érosion continentale. Une corrélation entre le cuivre et le soufre est aussi observée pour les carottes GW, GAS et LO1 (coefficients de 0.75, 0.44, 0.69), mais pas pour MP56 (coefficient de 0.01). Ces relations soutiennent la précipitation du cuivre sous la forme de CuFeS_2 dans les BIF (Appel, 1979) (Fig. 6.13). La carotte MP56 ne montre pas cette corrélation car le soufre est corrélé fortement avec un élément majeur, le manganèse, ce qui éclipse la potentielle corrélation avec le soufre. La constante de complexation du Cu(I) avec le phosphore étant très élevée ($pK = 26.7$, Charlot (1983)), l'arrivée de phosphore continental au GOE a pu

provoquer la précipitation importante du réservoir de Cu(I) de l'océan pré-GOE.

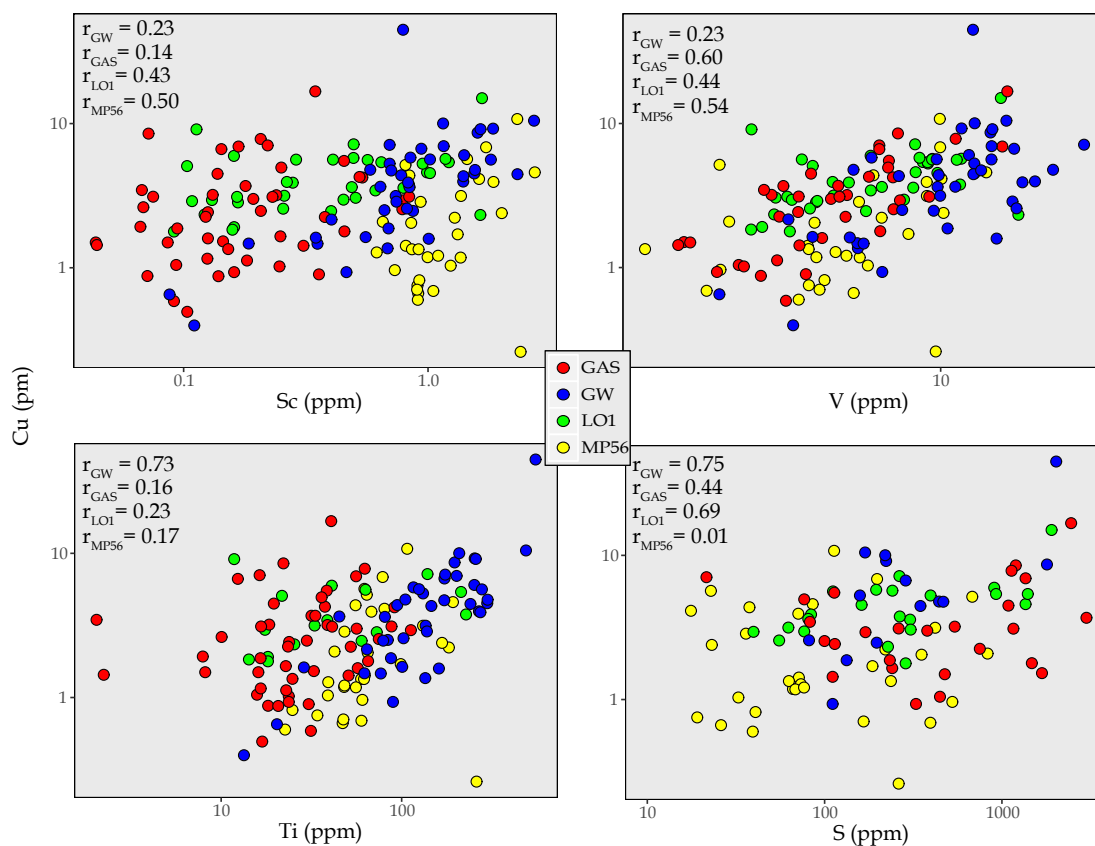


Figure 6.13 – Corrélation entre la teneur en cuivre et les teneurs en titane, vanadium, scandium et soufre, en ppm. Les couleurs permettent d'identifier les échantillons de chaque carotte.

Nous pouvons, par ailleurs, discuter de l'origine de la différence des signaux isotopiques moyens du cuivre entre l'Australie et l'Afrique du Sud (Fig. 6.7). Les valeurs de GAS plus basses peuvent avoir différentes causes : (i) une source de cuivre isotopiquement plus légère, (ii) une modification des flux des différentes sources, (iii) un fractionnement plus important du cuivre lors de la précipitation, (vi) un fractionnement biologique, etc. Les échantillons d'Australie sont les plus riches en phosphore, d'où un potentiel lien avec la biologie, bien que leurs abondances en phosphore restent faibles. En outre, les teneurs moyennes en cuivre des BIF du Transvaal (3.5 ppm) sont inférieures à celles d'Hamersley (5.3 ppm) de manière significative (extension du test de Welch, p -value = 0.01). Cette observation soutient l'hypothèse d'un apport plus important de cuivre en Australie.

Conclusions

Les modèles de spéciation du cuivre ont montré que l'espèce majoritaire du cuivre dans l'océan pré-GOE est CuCl_3^{2-} . A proximité des sites hydrothermaux, on pouvait aussi retrouver CuHS_2^- . L'étude des formations ferrifères litées paléoprotérozoïques, du Transvaal

et d'Hamerlsey, a montré que les isotopes du cuivre sont des outils intéressants pour la connaissance des cycles biogéochimiques du cuivre passés. Les variations temporelles du $\delta^{65}\text{Cu}$ ont permis de remonter aux temps de résidence du cuivre pré-GOE et, de surcroît, aux concentrations océaniques contemporaines à la formation des BIF. Nous avons obtenu des temps de résidence de l'ordre de la centaine de milliers d'années, et des concentrations de l'ordre du micromolaire. Ces paramètres biogéochimiques augmentent de la carotte la plus ancienne à la plus récente. Au Paléorprotérozoïque, la source principale de cuivre était l'hydrothermalisme. L'augmentation observée pourrait être liée à l'arrivée du GOE favorisant l'érosion continentale du cuivre. Obtenir des mesures sur d'autres carottes des mêmes bassins, plus anciennes ou plus récentes que celles étudiées, permettrait de valider ces hypothèses. De plus, elles aideraient à mieux contraindre l'origine des variations de fractionnements observées.

CHAPITRE 7

Conclusions

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs d'explorer la chimie de l'océan avant l'oxygénation de l'atmosphère. La procédure analytique a été d'obtenir des séries temporelles des teneurs en éléments majeurs, mineurs et traces, ainsi que des compositions isotopiques en fer, cuivre, et soufre sur des carottes de sédiments autigènes pré-datant de peu le Grand Évènement Oxydant.

La première étape consistait à trouver ces échantillons, en ciblant des sédiments chimiques pré-GOE des cratons précambriens, les formations ferrifères litées (BIF). J'ai alors participé à deux missions de terrain dans le but d'échantillonner des BIF de cet âge, une en Afrique du Sud dans le Transvaal, et l'autre au nord-ouest du Canada à Nuvvuagittuq. D'autres échantillons nous ont été envoyés de la province d'Hamersley, en Australie. Seuls les échantillons provenant des carottes du Transvaal et d'Hamersley ont été analysés dans cette étude. Deux stratégies d'échantillonnage ont ensuite été mises en œuvre : 156 échantillons ont été produits à une échelle métrique et 80 à une échelle centimétrique. Ils ont par la suite tous été broyés, puis dissous.

Le seconde étape ciblait le développement d'un procédé de préparation chimique couplée à partir d'une seule dissolution d'échantillon, dans le but de pouvoir mesurer les éléments majeurs, mineurs et traces, ainsi que les compositions isotopiques de fer, cuivre, et soufre. Ce développement analytique a été accompli avec succès, sauf pour l'obtention des compositions isotopiques de soufre. Cet échec a donné lieu à la réalisation de nombreux essais analytiques dans le but de développer une méthode d'analyse de composition isotopique de soufre au MC-ICPMS pour des échantillons comme les BIF. Ces expériences n'ont cependant pas abouti. Une fois les préparations chimiques effectuées, toutes les mesures des teneurs élémentaires et de compositions isotopiques ont été obtenues par ICPMS et MC-ICPMS respectivement.

Toutefois, les résultats à l'échelle centimétrique ne sont pas très fructueux. En effet, les dispersions des compositions isotopiques de fer au sein des quarts de carotte sont faibles, et leurs moyennes se superposent aux données de l'échelle métrique correspondante. De même, les patterns de terres rares des échantillons à l'échelle centimétrique se superposent à celui de l'échelle métrique correspondante. Par ailleurs, ces échantillons étant contaminés en cuivre par les forêts diamantées, aucune composition isotopique de cuivre n'a pu être obtenue à cette échelle. En conséquence, nous nous sommes attachés à discuter les résultats issus de l'échelle métrique.

Un des résultats marquants de ce travail réside dans certaines compositions élémentaires. En effet, nous avons déterminé de faibles teneurs en éléments détritiques, comme le titane, le scandium, l'aluminium, le phosphore et le vanadium. Cela confirme le caractère autigène des dépôts sédimentaires étudiés. Par ailleurs, les compositions en éléments

majeurs et mineurs sont similaires à l'échelle métrique pour les BIF, attestant d'une bonne homogénéisation de la minéralogie des BIF à cette échelle. On observe, bien évidemment, des différences en teneurs des éléments majeurs pour les différentes lithologies (hématite lutite et gisement de manganèse). Les spectres de terres rares représentent bien des signatures de l'environnement de dépôt des BIF et sont indépendants de la minéralogie (il n'y a pas de différence entre les spectres de terres rares de lithologies différentes). Ces spectres sont typiques d'un mélange de patterns d'eau de mer et de fluides hydrothermaux pour les carottes LO1, GAS et GW, mais seulement du pattern de l'eau de mer pour la carotte MP56. Par ailleurs, les seules anomalies négatives en cérium observées sont sur la carotte MP56. Ces deux phénomènes soutiennent l'hypothèse d'un enregistrement des prémices du GOE dans la carotte MP56. Par ailleurs, la diminution des anomalies positives en europium avec le temps marque un amoindrissement de l'impact hydrothermal sur l'eau de mer ou un éloignement à une source hydrothermale. Qui plus est, la corrélation entre la somme des terres rares et le phosphore soutient l'hypothèse de leur intégration dans les réseaux des apatites autigènes lors de la diagenèse, tout en gardant des spectres typiques de l'environnement de dépôt. Les corrélations entre les terres rares d'un côté, et le titane et le scandium de l'autre, attestent par la suite d'une origine commune de ces éléments et des terres rares.

L'étude des fractionnements isotopiques du fer a permis d'avoir des connaissances quantitatives sur les paramètres physiques qui régissent le cycle biogéochimique du fer océanique pré-GOE. Le modèle de cette étude a montré qu'il était possible de précipiter la magnétite en oxydant le fer soit par réduction d'oxyde de manganèse, soit par réduction des ions carbonatés. La précipitation de ces oxydes est favorisée par un pH élevé, induit par une alcalinité élevée issue de l'érosion du peu de relief volcanique subaérien. Cette étude a aussi permis de remonter aux concentrations en fer de l'océan archéen, de l'ordre de la dizaine de mmol/kg.

Les variations des fractionnements isotopiques du cuivre sont moins importantes. Des temps de résidence, obtenus de manière similaire à ceux du fer, ont permis de remonter à des concentrations en cuivre de l'ordre du $\mu\text{mol/kg}$. Ces concentrations sont bien supérieures à celles attendues d'après la littérature, mais restent probables. Toutefois, on note une tendance à l'augmentation de cette concentration plus on se rapproche du GOE, liée à l'arrivée de cuivre par érosion continentale. Par ailleurs, bien qu'il y ait très peu de variations de fractionnement isotopique du cuivre, la différence significative entre les $\delta^{65}\text{Cu}$ d'Australie et d'Afrique du Sud laisse penser que le cuivre océanique montre des variations locales de composition isotopique. Il faudrait d'autres données sur des carottes d'Australie pour vérifier ce postulat.

Ces trois axes d'étude, concernant (i) les concentrations élémentaires, (ii) les compositions isotopiques du fer et (iii) les compositions isotopiques du cuivre, ont apporté des résultats complémentaires quant à la chimie de l'océan pré-GOE. Un des premiers points transversaux, qui recoupe les différents axes, concerne la sédimentation océanique pré-GOE pouvant être soumise au mouvement des plaques. Comme déjà mentionné ci-dessus, l'appauvrissement en anomalies positives en europium au cours du temps montrerait soit un amoindrissement de l'impact hydrothermal sur l'eau de mer, soit un éloignement à une source hydrothermale. Aujourd'hui, le mouvement des plaques est de l'ordre de un à dix centimètres par an. En l'espace de 70 millions d'années, fourchette d'âge séparant les carottes GAS de MP56, cela entraîne des distances parcourues de l'ordre de 700 à 7000 km. Les différences de compositions isotopiques de fer et de cuivre observées entre ces carottes pourraient aussi être liées à ces changements environnementaux. Par ailleurs, la tectonique horizontale existant certainement au Protérozoïque inférieur, l'expansion océanique a aussi pu être une des causes du mouvement relatif des plaques et d'un éloignement aux sources hydrothermales. La vitesse moyenne de cette expansion est de l'ordre de 3.5 cm/an, menant aux mêmes ordres de grandeur de distance pour 70 Ma.

Un second aspect qui recoupe l'étude de toutes les données de cette thèse est l'évolution des concentrations en fer et cuivre en fonction de l'environnement redox, étudié grâce aux anomalies en terres rares. Des carottes les plus âgées aux plus récentes (GW-GAS, LO1, MP56), les informations tirées de l'étude des terres rares traduisent des environnements principalement réduits. Seuls quelques évènements témoignant d'un environnement oxydant sont retrouvés dans la carotte MP56. Au cours de cette succession, les concentrations océaniques en fer et cuivre augmentent (de 2 à 7 $\mu\text{mol/kg}$ pour le cuivre, et de 6 à 35 mmol/kg pour le fer). Cela peut être la conséquence de l'émergence progressive des continents et de l'arrivée graduelle de ces éléments par érosion continentale, par les rivières ou les poussières atmosphériques, provoquée par l'augmentation de l'oxygène atmosphérique. Cette interprétation est confirmée par l'augmentation significative des teneurs en titane et scandium dans la succession GAS-LO1-MP56. Cette augmentation marque un apport continental, bien que très faible, de plus en plus important. L'océan profond n'étant certainement pas encore équilibré avec l'oxygène atmosphérique, ces ions restent solubles une fois dans l'eau de mer, libres ou en complexes, d'où l'augmentation de leurs concentrations.

Le troisième aspect à relever, concerne l'impact de la biologie sur les sédiments étudiés, et inversement. Les teneurs en phosphore retrouvées dans les BIF de cette étude sont faibles, inférieures à 208 ppm (le phosphore dans les sédiments, où la productivité biologique est importante, est de l'ordre du mg/g). Quand le phosphore sédimentaire moyen des carottes étudiées diminue avec le temps, les concentrations océaniques en fer et cuivre

calculées augmentent. La vie, potentiellement présente à cette époque, aurait alors pu être impactée par la toxicité du cuivre ou du fer.

Pour conclure, ces travaux ont permis de discuter de la mise en place et la formation de BIF, ainsi que de leurs environnements de dépôt pré-GOE, notamment des caractéristiques des cycles biogéochimiques du fer et du cuivre.

Perspectives

Les perspectives les plus directes de ces travaux de thèse sont dans l'acquisition de nouvelles données en vue de confirmer et d'étoffer nos conclusions. Dans un premier temps, les signaux temporels des fractionnements isotopiques du cuivre peuvent être raffinés avec de nouvelles données interstitielles entre les échantillons existants des carottes étudiées. Ces nouvelles données nous permettraient de consolider nos connaissances sur les temps de résidence qui dérivent de ces signaux, et, de fait, de renforcer nos conclusions sur les concentrations océaniques pré-GOE en cuivre qui en découlent. Dans un second temps, il serait nécessaire d'obtenir les concentrations en phosphore manquantes de cette étude. En effet, certains échantillons ayant des teneurs en phosphore très faibles, leurs mesures ont été en deçà de la limite des outils de mesure. Il faudrait dissoudre plus de matériel afin d'être au dessus de cette limite. Ces mesures en phosphore confirmeraient le postulat du peu de matériel biologique de l'environnement de dépôt de ces échantillons, ainsi que la séquestration des terres rares dans l'apatite. Par ailleurs, nous avons étudié quatre carottes, trois d'Afrique du Sud et une seule d'Australie. Afin de savoir si les évolutions temporelles observées en Afrique du Sud ont des tendances similaires en Australie, il serait intéressant de poursuivre cette étude sur d'autres carottes australiennes, plus jeunes que GW, mais toujours pré-GOE pour échantillonner la même gamme de temps. Ensuite, nous pourrions aussi nous étendre à d'autres localités. Cela permettrait de vérifier si les variations temporelles des isotopes du cuivre et du fer, à cette époque en d'autres lieux, mènent à des concentrations identiques de ces éléments dans l'océan. Des terrains de formations ferrifères litées de cet âge peuvent se trouver dans la province "Lake Superior" au Canada, mais aussi "Minas Gérais" au Brésil.

Le développement de la méthode isotopique de soufre par MC-ICPMS serait un atout très important pour l'étude des conditions chimiques de l'océan pré-GOE. En effet, raisonner sur les temps de résidence du soufre ainsi que sa spéciation nous donnerait des informations sur les quantités et sur les formes de soufre de cet océan. De fait, nous pourrions discuter de leur disponibilité pour les espèces biologiques et du développement de ces espèces. En parallèle de l'analyse des variations d'isotopes stables, il serait aussi intéressant d'observer le fractionnement indépendant de la masse du soufre, qui pourrait nous

donner des indications sur l'état d'oxydation de l'atmosphère contemporaine aux dépôts. D'autres techniques existent pour obtenir les isotopes du soufre (SF_6 , SO_2 , microsonde...). Cependant, aucune ne permet à la fois d'obtenir le MIF du soufre et de mesurer les rapports isotopiques de soufre de manière rapide. Une méthode sur MC-ICPMS résoudrait ces problèmes. Elle existe déjà pour les échantillons biologiques. Cependant, l'isolement du soufre en solution à partir d'échantillons de type BIF, avec un rendement obligatoirement supérieur à 95 %, pose problème.

Ces travaux peuvent avoir une importance dans l'étude de l'évolution de la vie présente à cette époque. En effet, des changements drastiques de concentrations en éléments nécessaires pour le fonctionnement de la vie pourraient avoir eu un impact sur l'évolution de cette dernière. En outre, il s'agit d'une période d'évolution majeure dans l'histoire de la vie, où les eucaryotes seraient apparus. Bien que les moments précis de l'apparition des eucaryotes soient encore débattus, connaître les changements du milieu de vie des espèces participe à une meilleure compréhension de leur évolution.

Imagination is more important than knowledge. Albert Einstein.

Isotopes et fractionnements isotopiques naturels

A.1 Isotopes du fer, cuivre et soufre

Les atomes, composés d'un noyau entouré d'un nuage d'électrons, sont notés A_ZX pour les éléments X de masse atomique A (somme des neutrons N et protons Z du noyau). Le nombre d'électrons est identique à celui des protons, et ce nuage confère aux éléments leurs propriétés chimiques, c'est à dire leurs réactivité.

Les éléments chimiques ne se distinguent que par leur nombre de protons. Par exemple, quel que soit le nombre de neutrons, l'oxygène présente huit protons, alors que le carbone n'en a que six. En revanche, un même élément peut voir varier son nombre de neutrons. Ce sont des isotopes : ils ont le même nombre de protons, le même nombre d'électrons, et donc les mêmes propriétés chimiques, mais des masses différentes. Par exemple, les carbones 12 et 13 ont six protons chacun mais respectivement six et sept neutrons, d'où leur différence de masses : ils seront respectivement appelés "isotope léger" et "isotope lourd" (Fig. A.1). Leurs propriétés physico-chimiques restent semblables malgré des différences subtiles sur leurs diffusivité, densité, volatilité etc.

Les isotopes stables n'ont pas de radioactivité décelable, contrairement aux isotopes radioactifs. Cette thèse cible l'étude des isotopes stables du soufre, du fer et du cuivre. Leurs caractéristiques atomiques sont représentées sur la figure A.2.

- Le soufre a quatre isotopes stables, dont les masses exactes dans l'ordre croissant sont les suivantes : 31.97207100, 32.97145876, 33.96786690, 35.96708076 u (Wang et al., 2017). "u" est l'unité de masse atomique unifiée, et vaut $1/(N_A \times 10^3)$ avec N_A le nombre d'Avogadro. Par souci de clarté, ces masses sont appelées 32, 33, 34 et 36.

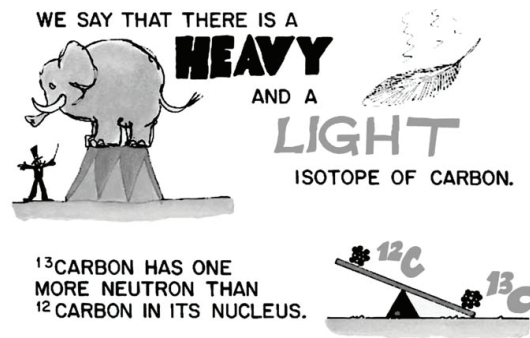


FIGURE A.1 – Différence de masse entre les isotopes "lourd" et "léger" du carbone (figure de Fry (2006)).

- Le fer a aussi quatre isotopes stables. Leurs masses exactes sont 53.9396105, 55.9349375, 56.9353940 et 57.9332756 u (Wang et al., 2017), appelées masses 54, 56, 57 et 58.
- Le cuivre n'a que deux isotopes stables, de 62.9295975 et 64.9277895 u (Wang et al., 2017). Ces masses sont nommées 63 et 65.

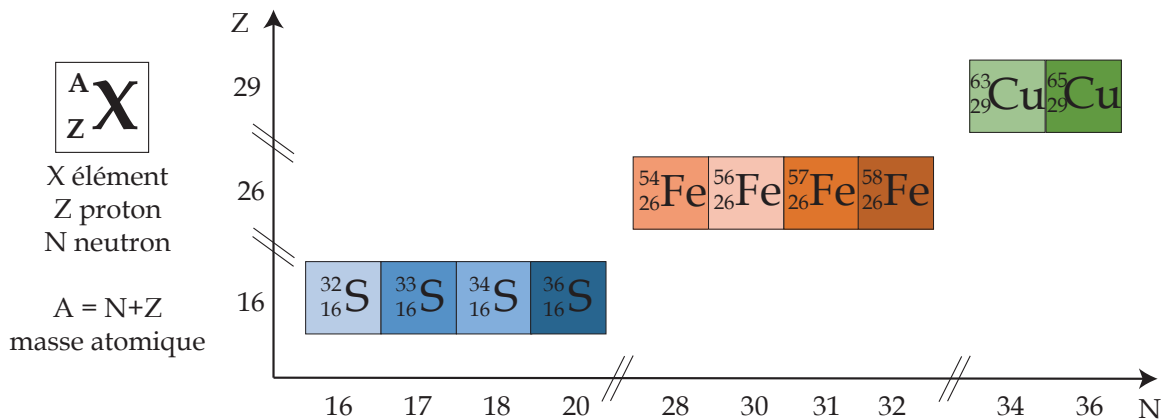


FIGURE A.2 – Caractéristiques de différents isotopes du soufre, fer et cuivre.

Ces isotopes stables ont des abondances naturelles qui ne varient pas à l'échelle du globe terrestre. Un des isotopes est généralement majoritaire, bien plus abondant que les autres. Pour le soufre, le 32 abonde avec plus de 94 % alors que le 36 ne représente seulement 0.02 %. Le cuivre 63 est majoritaire (69 %), tout comme le fer 56 (91 %) (Berglund et Wieser, 2011). La figure A.3 symbolise les abondances des isotopes de ces trois éléments.

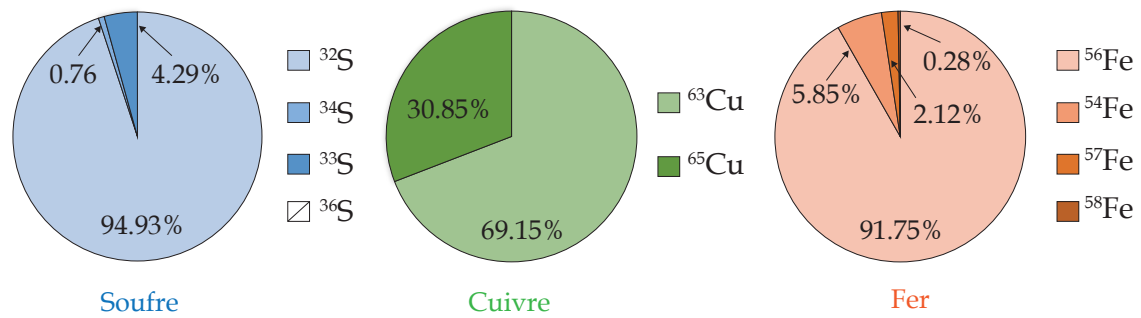


FIGURE A.3 – Abondances en % molaire des différents isotopes du soufre, cuivre et fer. Abondances d'après Berglund et Wieser (2011).

A.2 Fractionnements isotopiques dépendants - indépendants de la masse et notation δ

La séparation des éléments chimiques au cours des processus géologiques et chimiques est appelée fractionnement. Le mécanisme de fractionnement élémentaire le plus efficace est la séparation de phases. Par exemple, lors de la différenciation noyau-manteau, les éléments sidérophiles, à forte affinité pour le fer (Ni, Co, Fe, W...), se sont concentrés dans le noyau, alors que les lithophiles, à forte affinité pour la silice (Na, Mg, Hf, Al...), se sont concentrés dans le manteau. Fusion partielle, cristallisation fractionnée, métasomatisme et d'autres mécanismes peuvent aussi provoquer des fractionnements élémentaires.

Par ailleurs, les isotopes ne se comportent pas de manière identique en fonction de certains processus physico-chimiques, ce qui entraîne des variations d'abondances isotopiques, appelées fractionnements isotopiques. Ces fractionnements peuvent dépendre de la masse de l'isotope ou non, nommés respectivement fractionnements dépendants de la masse (MDF pour "Mass Dependant Fractionation") ou fractionnements indépendants de la masse (MIF pour "Mass Independant Fractionation"). Deux phénomènes séparent les isotopes de manière dépendante de la masse :

- Les fractionnements thermodynamiques produits par des échanges d'isotopes lors de réactions à l'équilibre thermodynamique.
- Les fractionnements cinétiques produits par des échanges d'isotopes lors de réactions unidirectionnelles hors équilibre.

A.2.1 Terminologies et notations

Pour estimer l'amplitude d'un fractionnement entre un isotope i et un isotope j d'un élément X , les notations α et δ sont utilisées. α est affecté au facteur de fractionnement

entre les réactifs A et B, ou phases A et B :

$$\alpha_{AB} = \alpha_{A-B} = \frac{({}^iX/{}^jX)_A}{({}^iX/{}^jX)_B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (\text{Eq. A-1})$$

iX et jX expriment l'abondance des isotopes i et j de l'élément X , respectivement dans les composés (ou les phases) A et B. Par convention, les isotopes légers j sont généralement au dénominateur, et les isotopes lourds i au numérateur. δ estime les variations entre le rapport isotopique pour un composé (ou une phase) A, et un standard de référence (std). Ce standard est un matériau utilisé par la communauté scientifique de composition isotopique connue. δ est exprimé en ‰ de la manière suivante :

$$\delta^iX_A = \left[\frac{({}^iX/{}^jX)_A}{({}^iX/{}^jX)_{\text{std}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. A-2})$$

Cette expression permet de refléter la déviation du rapport isotopique d'un échantillon par rapport au matériau de référence, et de l'amplifier par 1000 pour déceler les variations infimes retrouvées dans la nature. Par exemple, $\delta^{56}\text{Fe}$ et $\delta^{57}\text{Fe}$ correspondent aux rapports des abondances des isotopes 56, respectivement 57, du fer, par rapport à l'isotope 54 dans les échantillons. De même, la déviation d'un échantillon par rapport au standard du rapport des masses 33 et 32 du soufre est notée $\delta^{33}\text{S}$, et celles des masses 65 et 63 du cuivre, notée $\delta^{65}\text{Cu}$. Les standards de référence, utilisés pour les isotopes du fer, du cuivre et du soufre, sont décrits en partie "Matériels et méthodes".

Le fractionnement entre deux phases ou composés A et B, noté Δ_{AB} , peut se définir par le facteur de fractionnement α_{AB} et les δ respectifs affectés à ces phases, de manière suivante :

$$\Delta^iX_{AB} = \delta^iX_A - \delta^iX_B \sim 1000 \ln(\alpha_{AB}) \sim 1000(\alpha_{AB} - 1) \quad (\text{Eq. A-3})$$

Par convention, on parle de compositions isotopiques "lourdes" pour qualifier des valeurs "enrichies en isotopes lourds i " par rapport à une autre composition. De manière similaire, une composition isotopique "légère" qualifie des valeurs "enrichies en isotopes légers" par rapport à une autre composition. Si la comparaison se fait au standard de référence, alors un δ dit "positif", "élevé" ou "enrichi", signifie que le composé étudié est enrichi en isotopes lourds par rapport au matériau de référence. De même, on parle de δ "négatif", "faible" ou "appauvri", si le composé étudié est appauvri en isotopes lourds par rapport au matériau de référence.

A.2.2 Les fractionnements dépendants de la masse

Les mécanismes à l'origine des fractionnements isotopiques dépendants de la masse sont reliés aux modes de conservation de l'énergie du système chimique. La stabilité d'un système n'est atteinte que lorsque son énergie interne est minimale. Elle est la somme des quatre types d'énergie suivantes :

- L'énergie transitionnelle, dépendante de la masse et de la vitesse de déplacement d'un atome.
- L'énergie rotationnelle, dépendante de la vitesse angulaire et de l'inertie d'un atome.
- L'énergie vibrationnelle, créée par les forces d'attraction et de répulsion qui jouent sur les atomes.
- L'énergie électronique, créée par le changement de niveaux des électrons entre les orbitales électroniques. Ces transitions sont d'une durée très courte et sont donc d'une faible importance dans les fractionnements isotopiques.

Les fractionnements des isotopes stables sont une conséquence des effets quantiques sur les fluctuations des liaisons atomiques (Lindemann et Aston, 1919 ; Urey, 1947 ; Valley et Cole, 2001 ; Markland et Berne, 2012). La mécanique quantique étudie les phénomènes physiques à l'échelle atomique en utilisant des unités de quanta, des quantités fixes et discrètes, qui caractérisent l'espace entre des niveaux d'énergie successifs. L'énergie de liaison entre deux atomes (O et H) en fonction de leur distance interatomique, est représentée par la courbe continue sur la figure A.4. Ce potentiel de liaison est nul quand les atomes sont totalement séparés. Les niveaux quantiques de cette énergie sont représentés par les traits pointillés et continus pour les liaisons O-H et O-D respectivement.

Les fractionnements dépendants de la masse résultent du principe d'incertitude d'Heisenberg, qui stipule qu'il n'est pas possible de connaître simultanément deux propriétés physiques d'une même particule, comme la position et la quantité de mouvement. La distance de séparation entre deux atomes liés (par exemple O et H dans OH), ne peut donc pas être celle du minimum d'énergie potentielle (Fig. A.4) car la position et la vitesse sont connues (Albarède, 2014). Si cette distance correspondait à celle du minimum d'énergie de liaison, il n'y aurait pas de fractionnements isotopiques. Ce sont les différences en énergie du point-zéro (élévation de l'état fondamental au-dessus du minimum d'énergie) entre les différentes molécules qui sont responsables de tous les effets de fractionnements dépendants de la masse.

Les quanta de l'énergie transitionnelle sont inférieurs à ceux de l'énergie rotationnelle, qui sont bien plus petits que ceux de l'énergie vibrationnelle, eux même inférieurs à ceux de l'énergie électronique (Albarède, 2003). L'énergie thermique kT d'une molécule isolée (avec k , la constante de Boltzmann, et T , la température) remplit l'équivalent de très grandes

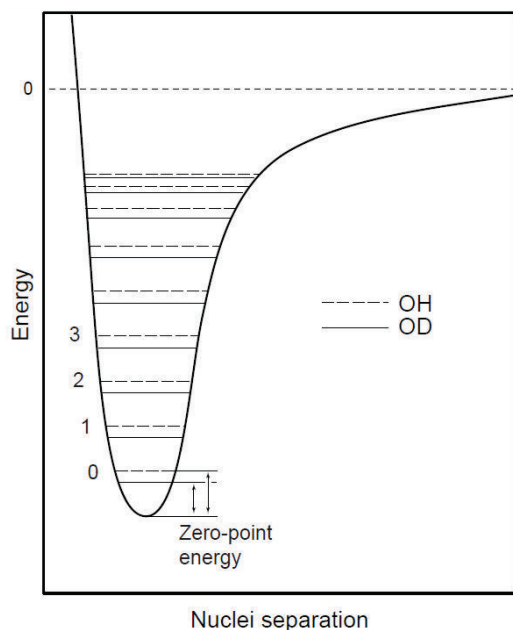


FIGURE A.4 – Diagramme des niveaux d'énergie de liaison pour la molécule de di-hydrogène. L'isotope D est plus lourd que le H (figure de Albarède (2003)).

quantités de quanta d'énergie transitionnelle et rotationnelle, pouvant alors s'apparenter à des niveaux continus ne relevant plus de la mécanique quantique. Ces deux énergies ne peuvent donc pas produire de fractionnements. Toutefois, cette énergie thermique ne correspond qu'à un petit nombre de niveaux quantiques d'énergie vibrationnelle, donc discrets, alors à l'origine des fractionnement isotopiques à l'équilibre. Ils sont dépendants de la masse car la fréquence de vibration f , créée par l'énergie vibrationnelle, est proportionnelle à l'inverse de la racine de la masse de l'atome ($f \propto m^{-1/2}$).

L'amplitude des fractionnements augmente avec la différence de masse entre deux isotopes. Par exemple, $\delta^{57}\text{Fe}$ varie d'une amplitude $\times 3/2$ par rapport au $\delta^{56}\text{Fe}$, car la différence de masse entre ^{57}Fe et ^{54}Fe est $3/2$ fois plus grande que celle entre ^{56}Fe et ^{54}Fe . Les valeurs de $\delta^{56}\text{Fe}$ en fonction de $\delta^{57}\text{Fe}$ se répartissent sur une droite de pente $\sim 2/3$, appelée droite de fractionnement dépendant de la masse. Ces droites montrent une relation affine entre deux δ d'isotopes différents d'un même élément. Des approximations linéaires de cette relation ont été décrites, et engendrent des pentes légèrement différentes. Les trois principales sont la loi exponentielle, la loi de puissance et la loi linéaire (Habfast, 1998 ; Maréchal et al., 1999 ; Albarède et Beard, 2004). On note R^i le rapport "réel" ou "vrai" entre les masses M_i et M_k des isotopes i et k d'un élément X , r^i ce même rapport mesuré, $\Delta m = M_i - M_k$, et δ^i pour $\delta^i X$.

La loi linéaire prend le développement limité de $\alpha = r/R$ en Δm , avec $h = \alpha'$ le coefficient

de fractionnement, ce qui donne à l'ordre 2

$$\alpha(\Delta m) = \alpha(0) + h\Delta m + O[(\Delta m)^2] \quad (\text{Eq. A-4})$$

soit, avec $\alpha(0) = 1$

$$\alpha \sim 1 + h\Delta m \quad (\text{Eq. A-5})$$

d'où

$$h = \frac{\alpha - 1}{\Delta m} = \frac{(r/R) - 1}{\Delta m} \quad (\text{Eq. A-6})$$

On peut écrire pour les isotopes i et j

$$h = \frac{(r^j/R^j) - 1}{M_j - M_k} = \frac{(r^i/R^i) - 1}{M_i - M_k} \quad (\text{Eq. A-7})$$

$$\frac{M_i - M_k}{M_j - M_k} = \frac{(r^i/R^i) - 1}{(r^j/R^j) - 1} = \frac{\delta^i}{\delta^j} \quad (\text{Eq. A-8})$$

Pour $i = {}^{56}\text{Fe}$, $j = {}^{57}\text{Fe}$ et $k = {}^{54}\text{Fe}$, on obtient $\delta^{56}/\delta^{57} = 0.666$.

La loi de puissance prend le développement limité de $\ln\alpha = \beta$ en Δm à l'ordre 2, avec $u = \beta'$ le coefficient de fractionnement :

$$\beta(\Delta m) = \beta(0) + u\Delta m + O[(\Delta m)^2] \quad (\text{Eq. A-9})$$

soit, avec $\beta(0) = \ln\alpha(0) = 0$

$$\ln\alpha \sim u\Delta m \quad (\text{Eq. A-10})$$

et

$$u \sim \frac{\ln\alpha}{\Delta m} = \frac{\ln(r/R)}{\Delta m} \quad (\text{Eq. A-11})$$

Ce qui donne pour les isotopes i et j :

$$\frac{M_i - M_k}{M_j - M_k} = \frac{\ln(r^i/R^i)}{\ln(r^j/R^j)} \sim \frac{(r^i/R^i) - 1}{(r^j/R^j) - 1} = \frac{\delta^i}{\delta^j} \quad (\text{Eq. A-12})$$

On obtient la même formule que pour la loi linéaire.

La loi exponentielle prend le développement limité de $\ln \alpha = \beta$ à l'ordre 2, mais cette fois-ci en $\Delta(\ln m)$, avec $\Delta(\ln m) = \ln(M_i/M_k)$, $f = \beta'$ le coefficient de fractionnement :

$$\beta(\Delta(\ln m)) = \beta(0) + f \Delta(\ln m) + O[(\Delta(\ln m))^2] \quad (\text{Eq. A-13})$$

soit

$$\ln \alpha = f \Delta(\ln m) \Leftrightarrow f = \frac{\ln \alpha}{\Delta(\ln m)} \quad (\text{Eq. A-14})$$

pour les isotopes i et j on obtient :

$$\frac{\ln(r^i/R^i)}{\ln M^i - \ln M^k} = \frac{\ln(r^j/R^j)}{\ln M^j - \ln M^k} \quad (\text{Eq. A-15})$$

soit

$$\frac{\ln M^i - \ln M^k}{\ln M^j - \ln M^k} = \frac{\ln(r^i/R^i)}{\ln(r^j/R^j)} \sim \frac{(r^i/R^i) - 1}{(r^j/R^j) - 1} = \frac{\delta^i}{\delta^j} \quad (\text{Eq. A-16})$$

Pour $i = {}^{56}\text{Fe}$, $j = {}^{57}\text{Fe}$ et $k = {}^{54}\text{Fe}$, on obtient $\delta^{56}/\delta^{57} = 0.672$.

Fractionnement thermodynamique

Les fractionnements thermodynamiques sont produits par des échanges d'isotopes lors de réactions à l'équilibre. Ils sont indépendants de toutes voies réactionnelles impliquées.

Plus l'énergie de liaison augmente, plus la fréquence de vibration est élevée, soit, plus l'isotope est léger (Fig. A.4). A l'équilibre thermodynamique, plus les liaisons sont rigides, plus les fréquences de vibrations sont basses, plus elles ont tendance à concentrer les isotopes lourds pour minimiser l'énergie du système (Bigeleisen et Mayer, 1947 ; Urey, 1947 ; Schauble, 2004 ; White, 2015). Les liaisons rigides sont généralement les plus fortes et courtes et sont retrouvées au niveau des liaisons covalentes, autour des éléments ayant une coordinence faible, dans des contextes où les éléments sont oxydés, etc.

Plusieurs paramètres contrôlent l'ampleur de ces fractionnements thermodynamiques :

- α décroît en fonction de la température du système, selon $1/T^2$ (Bigeleisen et Mayer, 1947 ; Schauble, 2004). Plus les températures sont froides, plus le fractionnement est faible.
- α augmente avec la différence de masse relative $\Delta m/m^2$ (Bigeleisen et Mayer, 1947 ; Schauble, 2004). Ainsi, pour $\delta^{56}\text{Fe}$ et $\delta^{65}\text{Cu}$ dont les différences de masse entre les isotopes sont identiques ($56-54 = 65-63$), $\delta^{65}\text{Cu}$ aura des variations d'amplitude plus faibles que $\delta^{56}\text{Fe}$, de masse moyenne inférieure.

Fractionnement cinétique

Les fractionnements cinétiques sont associés à des processus unidirectionnels ou incomplets d'échange d'isotopes, comme les réactions de diffusion, d'évaporation ou de dissociation (Schauble, 2004 ; Eiler et al., 2014). Ils sont conservés seulement si le produit de la réaction est séparé des réactifs. L'énergie de liaison impliquant des isotopes légers étant plus haute dans l'échelle des énergies (Fig. A.4), la liaison associée est donc plus facile à casser. Les isotopes les plus légers vont alors réagir plus rapidement que les lourds (Fig. A.5). L'énergie cinétique E_c d'une molécule est dépendante de sa masse m et de sa vitesse v selon $E_c = \frac{1}{2}mv^2$.

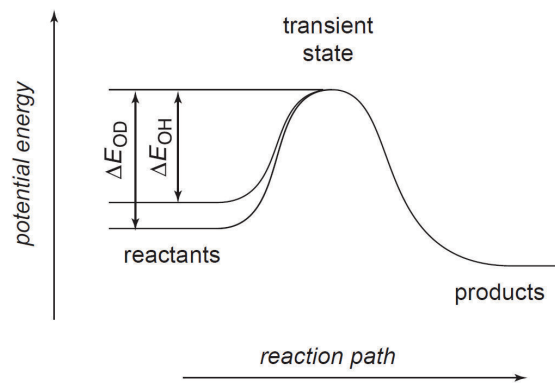


FIGURE A.5 – "The kinetic isotope effect" : casser la liaison pour une réaction demande moins d'énergie pour OH que pour OD (figure de Albarède (2003)).

Les fractionnements cinétiques s'opèrent selon les processus suivants :

- Diffusion. Les différences de masses m entre deux isotopes i et j affectent leurs rapports de diffusivités D selon l'équation $\frac{D_i}{D_j} = \left(\frac{m_i}{m_j}\right)^\beta$, avec β variant entre 0 et 0.5 (McCracken et Love, 1960 ; Pell, 1960 ; Mullen, 1961).
- Diffusion thermique. La migration thermique fractionne les isotopes selon leurs masses, les légers étant enrichis dans les régions les plus chaudes (Kyser et al., 1998 ; Huang et al., 2009).
- Condensation et évaporation. Les phénomènes d'évaporation et de condensation sont la combinaison de fractionnements cinétiques et thermodynamiques selon l'équation $\Delta_{\text{cond ou évap}} \propto \Delta_{\text{équilibre}} + \Delta_{\text{cinétique}}$, avec $\Delta_{\text{cinétique}} \propto \sqrt{\frac{m_i}{m_j}}$ (Richter, 2004 ; Richter et al., 2007). Lors d'une évaporation, les isotopes lourds sont enrichis dans le résidu (Richter et al., 2002).
- Vitesse des réactions. Les isotopes légers réagissent plus vite que les isotopes lourds (Fig. A.6). En effet, le taux R auquel une réaction se produit peut s'écrire $R = Ae^{E_b/kT}$,

avec A et k des constantes, T la température, et E_b la barrière énergétique, elle-même dépendante de la masse de l'isotope (White, 2015).

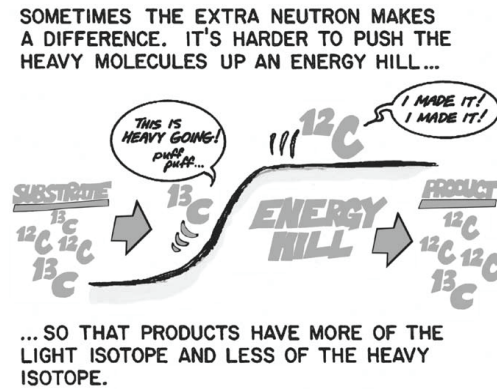


FIGURE A.6 – Exemple illustré du fractionnement cinétique du carbone (figure de Fry (2006)).

A.2.3 Les fractionnements indépendants de la masse

Les anomalies isotopiques qui s'éloignent de la droite de fractionnement de masse mentionnée ci-dessus sont les fractionnements indépendants de la masse (MIF). Ces déviations reflètent une disproportion de masse au sein du noyau de l'isotope considéré (Thiemens, 1999). Hulston et Thode (1965) ont suggéré que ces déviations permettent de distinguer l'origine du fractionnement, provoqué soit par des processus nucléaires pour le MIF, soit par des processus chimiques et physiques pour le MDF. Les processus nucléaires se divisent en trois catégories (Dauphas et Schauble, 2016) :

- Les anomalies nucléosynthétiques, créées lors du mélange incomplet de la nébuleuse pré-solaire. Les processus r , s et p ont créé une diversité de produits qui n'ont pas tous été homogénéisés (Lugmair et al., 1978 ; Consolmagno et Cameron, 1980). Ces anomalies nucléosynthétiques sont retrouvées dans des météorites primitives ou des grains présolaires.
- Les anomalies cosmogéniques, provoquées par les rayonnements cosmiques. Plusieurs mécanismes, dont les réactions de spallation, produisent des noyaux cosmogéniques conduisant à un fractionnement isotopique. Lors des réactions de spallation, des bombardements de neutrons de haute énergie provoquent l'explosion d'atomes engendrant des particules plus légères comme les protons, neutrons, ou de noyaux légers comme l'hydrogène ou le lithium. D'autres rayonnements cosmiques comme les UV peuvent provoquer des réactions à l'origine d'un fractionnement isotopique indépendant de la masse. C'est le cas du MIF du soufre des sédiments archéens.

- Les anomalies radioactives, issues de la radioactivité. La décroissance radioactive produit des variations d'abondances isotopiques de par la production de l'isotope fils ou la disparition de l'isotope père.

Mais il existe aussi des processus physiques et chimiques à l'origine des MIF. Notamment, pour les éléments lourds, il existe par exemple un effet du déplacement du champ nucléaire ("nuclear shift effect") qui sépare les isotopes selon la forme et taille de leur orbitale nucléaire dans un environnement chimique donné (Bigeleisen, 1996), ou bien l'effet de champ magnétique ("Magnetic isotope effect") qui fractionne les isotopes selon leurs moments magnétiques et non selon leurs masses uniquement (Buchachenko, 1995).

Les modèles de boîte des cycles biogéochimiques

La notion de cycle biogéochimique repose sur la conservation de la matière à l'échelle du globe, et donc son recyclage. Il s'agit de processus de transport de matière ou d'élément entre des réservoirs. En Sciences de la Terre, on parle principalement des grands réservoirs naturels comme l'atmosphère, l'hydrosphère, les enveloppes solides (croûte, manteau, noyau) et la biosphère. Mais un cycle biogéochimique peut être apprécié à toutes les échelles, comme celle d'un lac ou d'une cellule biologique par exemple.

Le système tend vers un état stationnaire, ou d'équilibre, lorsque la quantité de matière dans les réservoirs ne varie plus. Bien qu'il puisse exister un état stationnaire à une certaine échelle de temps comme des milliers d'années, ce n'est pas forcément le cas pour des gammes temporelles de l'ordre du milliard d'années. Par exemple, l'évolution chimique de la planète depuis 4.5 Ga s'appuie sur les variations de transport et quantité de matière dans les réservoirs principaux, bien qu'à l'échelle de millions d'années, ces réservoirs ont pu présenter un état stationnaire.

Les représentations habituelles adoptées pour décrire les cycles géochimiques sont les modèles de boîte (Fig. B.1) (Eriksson, 1971 ; Albarède, 1995). Un cycle est représenté par un système de boîtes, couplées entre elles par des flux entrants et sortants, appelés respectivement sources et puits. Les boîtes représentent les réservoirs, et les flux entre les boîtes décrivent les transports de matière entre les réservoirs. S'il y a conservation de la matière, on parle de système fermé. Dans le cas contraire, on parle de système ouvert. A l'échelle du globe, le système est considéré comme fermé, mais pour les modèles des cycles à des échelles plus petites, ils ne le sont pas nécessairement. A l'état stationnaire, la somme des flux entrants est égale à la somme des flux sortants, d'où la constance du contenu m d'un réservoir.

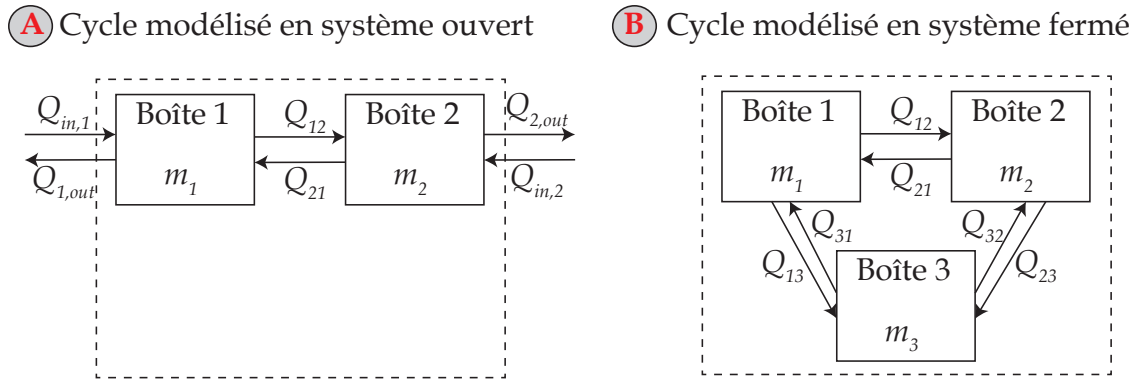


FIGURE B.1 – Schématisation des modèles de boîte en système ouvert (A) ou fermé (B). m pour masse, généralement en kg. La quantité dans la boîte n s'exprime aussi en mole. Q pour flux, généralement en $\text{kg}\cdot\text{an}^{-1}$ ou $\text{mol}\cdot\text{an}^{-1}$

Le temps de résidence τ ou temps de séjour se définit comme le temps moyen durant lequel la matière réside dans la boîte considérée. Il est le rapport de la quantité m sur la somme des flux sortants Q_{out} .

$$\tau = \frac{m}{\sum Q_{out}} \quad (\text{Eq. B-1})$$

Le temps de résidence est à différencier du temps de mélange τ_M , qui représente le temps que prennent des hétérogénéités dans le réservoir à se dissiper. Si le temps de résidence d'un élément dans l'océan est supérieur à son temps de mélange $\tau > \tau_M$, alors cet élément reste assez longtemps dans le réservoir pour être homogénéisé (Albarède, 2003 ; Ferrari et Wunsch, 2009). Si $\tau < \tau_M$, alors l'élément associé à ce temps de résidence sera sorti du système avant qu'il ait eu le temps de se mélanger et restera donc hétérogène dans le réservoir. Le temps de mélange de l'océan actuel est estimé à 1600 ans (Albarède, 2003). Le concept du temps de résidence implique que les fluctuations de flux entrant d'un élément de période plus courte que le temps de résidence ne sont pas visibles dans le flux sortant.

Séparation des éléments sur colonnes chromatographiques

C.1 Le fonctionnement des résines échangeuses d'ions

La chromatographie échangeuse d'ions permet de séparer et purifier des éléments d'intérêt (ici fer, cuivre et soufre) du reste d'une solution. Une chromatographie sépare des éléments sur le principe d'une différence d'affinité entre une phase stationnaire et une phase mobile. Ici, la phase stationnaire est une résine, constituée d'une phase solide et d'une phase fonctionnelle. La phase solide sert de support inerte et est formée d'un réseau tridimensionnel de polymère. La phase fonctionnelle sépare les éléments et est composée d'un ion fixé au support et d'un contre-ion, mobile, attaché à l'ion fixe (Fig. C.1 A). La phase mobile, un acide contenant les ions à séparer, se charge sur la résine. Selon les propriétés de chaque ion (rayon, charge, complexe etc.), ils vont plus ou moins s'échanger avec le contre-ion de la résine. Ces différences d'affinité des ions de l'échantillon entre la phase mobile et les ions de la résine permettent leur séparation (Fig. C.1 B). En effet, lors du chargement d'une solution ionique, les ions affins pour la résine vont se fixer sur les premiers sites d'échanges possibles en haut de la colonne. Cette portion de la résine est dite "saturée". En bas de la colonne, la résine n'a pas encore été en contact avec les ions, on parle de zone "vierge". La zone de transition, où s'observe le front de rétention, est appelée zone d'échange. Chaque ion ayant une affinité différente pour la résine, les fronts de rétentions des éléments vont descendre plus ou moins rapidement lors de l'élu-tion, c'est la cinétique (Fig. C.1 C). Ces affinités dépendent des propriétés de la résine, de l'acide éluant et de sa normalité, du pH, de l'état redox etc. (Trémillon, 1965). L'affinité d'un ion pour la résine s'exprime par le coefficient de partage P entre l'éluant et la résine

($P = C_{\text{résine}}/C_{\text{éluant}}$, avec C la concentration de l'ion). Les ions qui ont un coefficient de partage élevé ($P > 1$, forte affinité pour la résine) sont élués plus lentement que ceux qui en ont un faible ($P < 1$, faible affinité pour la résine) (Trémillon, 1965). Les étapes typiques de séparation et purification d'éléments sur des colonnes chromatographies échangeuses d'ions sont le lavage (des volumes de différents éluants passent à travers la colonne afin de décrocher des ions résiduels fixés à la résine), le conditionnement (un volume l'éluant passe à travers la résine avant le chargement de l'échantillon afin de formater la résine), le chargement de l'échantillon, les éluations (collecte des éléments d'intérêts et/ou de la matrice de l'échantillon) et de nouveaux des étapes de lavages.

Les propriétés des résines varient selon plusieurs caractéristiques. Tout d'abord, il existe différentes formes ioniques du groupe fonctionnel, comme par exemple des anions ou des cations, définissant des résines échangeuses d'anions ou de cations (Fig. C.1 A). Compte tenu de l'ion fixe, on parlera de résines cationiques pour les résines échangeuses de cations et de résine anioniques pour les résines échangeuses d'anions. Ces groupes fonctionnels impactent la sélectivité, ou affinité, de la résine pour certains ions. Par ailleurs, la granulométrie des résines est qualifiée avec le "mesh", variant inversement à la taille de maille d'un tamis, et donc inversement à la taille des particules de la résine. Un mesh élevé sera affecté à une résine avec des particules très fines, alors qu'un mesh faible correspondra à une résine avec des particules de taille plus importante. Plus le mesh est élevé, plus la capacité d'échange est importante, mais plus le temps de traversée des éluants est long. Le volume de résine affecte aussi ce temps de traversée, et conditionne le volume d'éluant nécessaire. Une autre variable, le taux de réticulation nommé "X", s'exprime en pourcentage. On parle aussi de "cross-linking". L'augmentation du taux de réticulation rigidifie la résine, ce qui influence sa porosité, sa capacité de gonflement et augmente le temps d'écoulement des éluants.

ANNEXE C. SÉPARATION DES ÉLÉMENTS SUR COLONNES
CHROMATOGRAPHIQUES

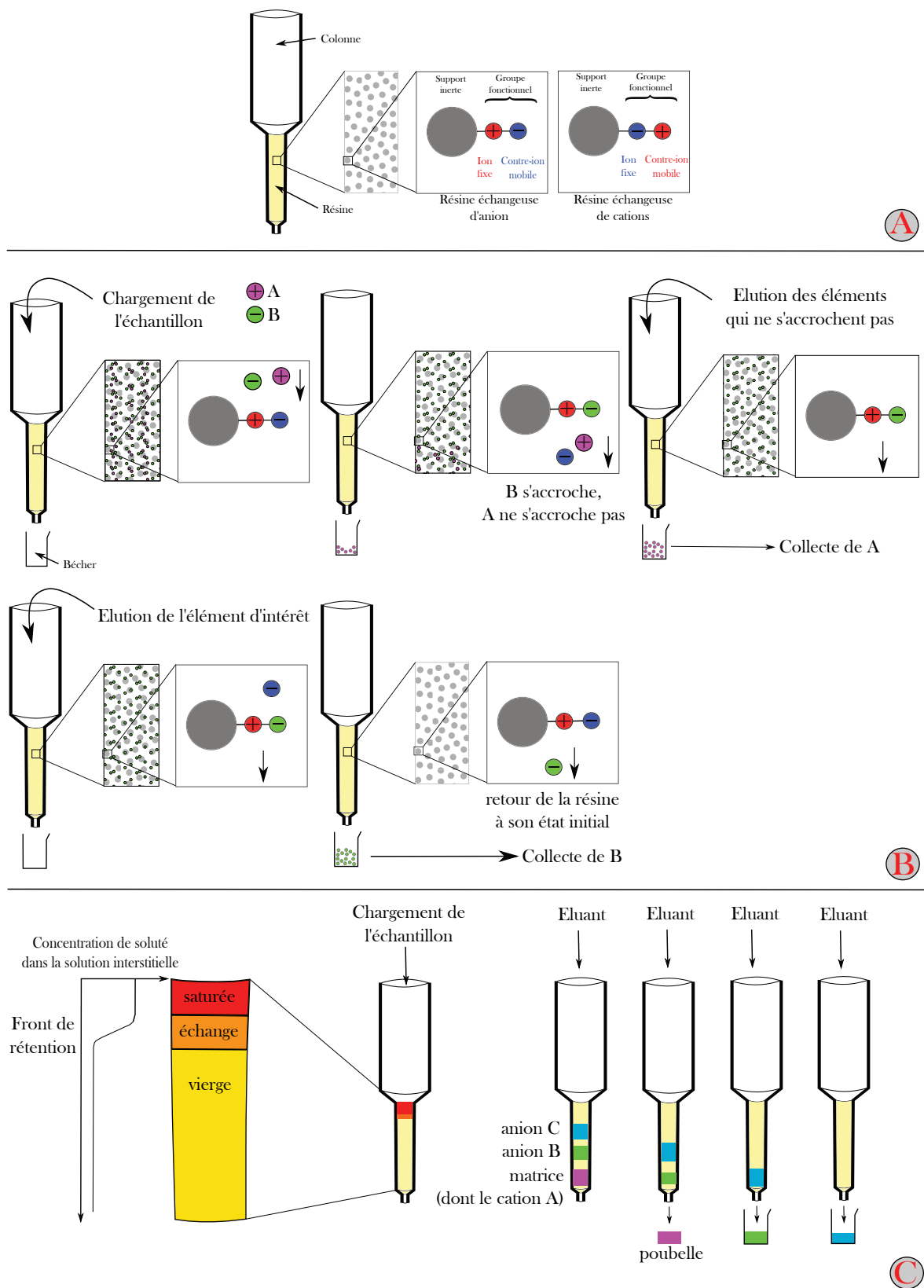


FIGURE C.1 – Structure et fonctionnement des colonnes chromatographiques de résines échangeuses d'ions. (A) Structure des résines échangeuses d'anions ou de cations. (B) Fonctionnement des échanges ioniques d'une résine échangeuse d'anions. (C) Fonctionnement de la cinétique et de la séparation des ions selon leurs affinités pour une résine échangeuse d'anions.

C.2 Les capacités des résines échangeuses d'ions

Toutes ces différentes variables vont impacter la capacité d'échange de la résine, soit le nombre maximum d'ions que la résine peut fixer. Elle s'exprime généralement en milli-équivalent par millilitre (meq/mL), ce qui correspond à une quantité de matière (n en mmol) multipliée par une charge ionique (c_{ion}) par millilitre. C'est une capacité maximale. De fait, lors de l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions, il est souvent considéré qu'il ne faut pas charger sur la colonne plus de 30 % des milli-équivalents contenus dans le volume de résine utilisé. Il est donc nécessaire de calculer la capacité des échantillons en cations (ou anions selon la résine utilisée) Q en milli-équivalent :

$$Q_{\text{échantillon}} = \sum Q_{ion} \quad (\text{Eq. C-1})$$

$$Q_{ion} = n \times c_{ion} = \frac{m_{ion} \times 1000}{M} \times c_{ion} \quad (\text{Eq. C-2})$$

$$m_{ion}(\text{g}) = C_{ion} \times 10^{-6} \times m_{\text{échantillon}} \quad (\text{Eq. C-3})$$

Connaissant C , la concentration en ppm, et M , les masses molaires en g/mol, des différents cations pour un échantillon de masse m en g, on peut remonter à la capacité Q en cation de l'échantillon. Cette dernière est à comparer avec la capacité d'échange de la résine considérée.

Les complications de la purification chimique du soufre

D.1 Problèmes de nature des échantillons géologiques

Le soufre des échantillons a bien été collecté dans les fractions "SM" de la purification du cuivre. Par conséquent, les problèmes de rendements observés ont été, à l'évidence, causés lors de la dernière étape de la chimie couplée. La procédure de séparation chimique de Albalat et al. (2016) a été développée sur des échantillons biologiques. Des matrices différentes, comme ici, ont certainement été à l'origine des complications rencontrées. Pourquoi alors cette méthode avait-elle été validée pour le BIF-test dopé en standard isotopique de soufre ? Les proportions de soufre, par rapport aux éléments de la matrice du BIF-test dopé, étaient bien supérieures à celles des échantillons et du BIF-test sans dopage, ce qui a pu atténuer les effets de matrice. Les rendements de la purification du soufre ont été comparés avec les concentrations en éléments majeurs des 20 premiers échantillons. Les rendements ne sont pas corrélés aux concentrations du Mg, du Mn, du Al ni du Ti. Cependant, on note une corrélation négative entre ces rendements et la concentration en Ca ($R^2 = 0.6$) (Fig. D.1). Il est toutefois difficile de trouver une valeur seuil à partir de laquelle le rendement est de 100 %, c'est pour cela que par la suite, **les essais ont porté sur l'élimination de la totalité du calcium des échantillons.**

Le calcium a pu former des complexes avec le soufre sous forme de sulfate de calcium CaSO_4 , s'éluant dans la matrice de la chimie du soufre. L'équation de complexation est donnée par :



avec un pKc de 2.3, Kc étant la constante de complexation. Plus pKc est élevé, plus le

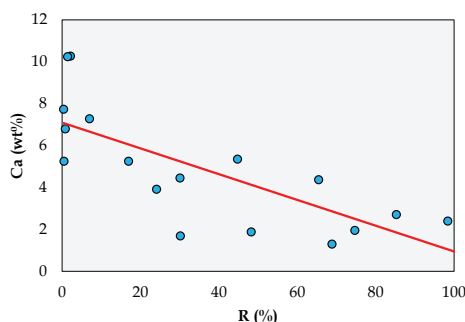


FIGURE D.1 – Corrélation entre les concentrations en calcium des échantillons en pourcentage de poids (wt %) et le rendement de la purification du soufre. $R^2=0.6$.

complexe est difficile à dissocier. Les premiers essais se sont focalisés sur la dissociation de ce complexe par l'utilisation de solutions standards et d'échantillons. Tout les tests ont été réalisés sur les fractions "SM" récoltées des purifications précédentes. Les concentrations en Ca et en S des solutions standards utilisées sont similaires à celles des échantillons. Toutes les données de constantes de complexation K_c , de solubilité K_s , et d'activité K_a , sont issues du livre de Charlot (1983).

D.2 Tests de séparation Ca - S : précipitation du Ca

La séparation entre le calcium et le soufre a été étudiée selon quatre méthodes de précipitation différentes, décrites ci-dessous (schémas explicatifs figure D.2) :

- **Précipitation à l'HF concentré.** Le but était de provoquer la précipitation des fluorures de calcium tout en récoltant le soufre dans le surnageant. La précipitation s'opère selon l'équation :



avec un pK_s de 10. Plus pK_s est élevé, plus la précipitation est facile. Couplée à l'équation de complexation du sulfate de calcium, on obtient :



La formation du précipité requiert que le produit $[2\text{F}^{-}][\text{Ca}^{2+}]$ soit supérieur à la valeur du K_s . Tenant compte des concentrations en calcium des échantillons, il faut plus de 6×10^{-4} mol d'HF pour entraîner le précipité, une quantité largement contenue dans 1 mL d'HF concentré. Les deux échantillons, IF-G et BIF-test, ont alors été repris avec 0.5 mL d' HNO_3 concentré, puis 1 mL d'HF concentré a été ajouté. Les solutions ont reposé 24h, laissant le temps nécessaire à la précipitation. Les rendements récoltés ont été examinés dans le surnageant et le précipité. Le soufre tombe bien dans le

surnagent, mais seulement 69 à 82 % du calcium est collecté dans le précipité (Fig. D.2 A), ce qui n'est pas suffisant car la totalité du calcium n'est pas éliminée.

- **Précipitation à l'HF dilué.** Cette même précipitation a été réalisée sur des solutions standards de Ca et de S, mais cette fois-ci avec une normalité d'HF à 1N afin de se rapprocher de la stœchiométrie Ca - F de la solution. Dans ce cas, la majorité du calcium est effectivement retrouvée dans le précipité (de 93 à 96 %), mais la totalité du soufre ne reste pas dans le surnageant et une grande partie coprécipite avec le calcium (Fig. D.2 B).
- **Précipitation à l'HF dilué et du NH₄OH.** Dans le test précédent, l'acide fluorhydrique n'était pas nécessairement totalement dissocié en solution. En effet, le pKa de dissociation de l'HF étant de 3.2, seul un pH supérieur au pKa permet la dissociation des ions F⁻ et H⁺. La solution envisagée a été de tamponner le pH avec de l'ammoniaque NH₄OH. Pour obtenir un pH de 3.5, le rapport entre les ions fluorures F⁻ et ammonium NH₄⁺ doit être de 2/3. Une solution d'HF 3N : NH₄ 2N a donc été ajoutée aux solutions standards de Ca et S. La quasi-totalité du Ca précipite effectivement, mais la proportion de soufre dans le surnageant s'étale entre 78 et 98 % (Fig. D.2 C). Ce n'est pas reproductible d'un échantillon à l'autre.
- **Précipitation à l'acide tartrique.** Le dernier essai de précipitation a consisté, non pas à précipiter des fluorures, mais des tartrates de calcium. L'acide tartrique HT est totalement dissocié pour un pH supérieur à 5. De l'HT 1N avec du NH₄ 2N ont été ajoutés à une solution standard de Ca et S. Toutefois, ici aussi, les résultats ne sont pas totalement concluants : 20 % du soufre coprécipite avec le calcium (Fig. D.2 D).

Ces quatre premiers essais par précipitation du calcium n'ont pas donné de solution. Je me suis alors concentrée sur d'autres processus pour séparer le calcium du soufre, basés sur la chromatographie sur colonne.

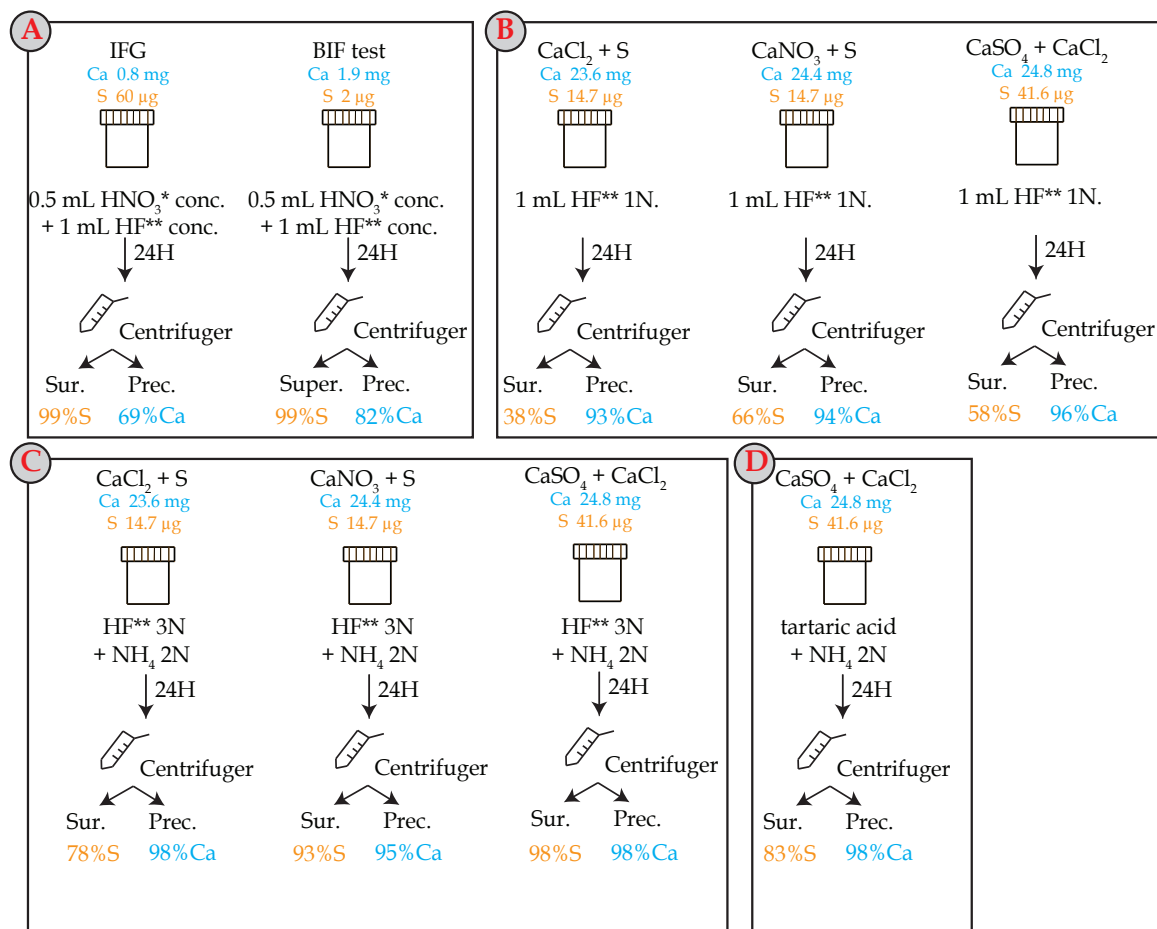
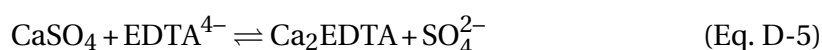


FIGURE D.2 – Schémas résumés des tests de précipitation du calcium dans le but de le séparer du soufre. A : précipitation à l'HF concentré. B : précipitation à l'HF de faible normalité. C : précipitation à l'HF couplé au NH₄OH. D : précipitation à l'acide tartrique.

D.3 Tests de séparation Ca - S : séparation sur colonne

La deuxième option envisagée a été de trouver des éléments ou des résines pour lesquels le calcium a plus d'affinité que pour les sulfates, pouvant alors dissocier les complexes de CaSO₄ (Fig. D.3). Les quatre procédures testées sont les suivantes :

- **Purification du soufre classique avec de l'EDTA.** L'EDTA a un pouvoir de complexation très fort pour le calcium avec un pKc de 10.6, bien supérieur au pKc du sulfate de calcium de 2.3. Il peut réagir avec le sulfate de calcium de la manière suivante :



Une quantité de 1.35×10^{-4} mol d'EDTA est requise pour être dans les proportions stœchiométriques Ca-EDTA. Cependant cette quantité peut saturer la résine utilisée pour la séparation du soufre. Trois solutions standards ont donc été chargées sur les colonnes de purification du soufre, accompagnées de 1.4×10^{-5} mol d'EDTA. Les

rendements obtenus sont restés faibles (Fig. D.3 A). Toutefois, la capacité d'interaction de l'EDTA varie avec le pH : en dessous de 10.3, il n'est pas sous forme EDTA⁴⁻. Pour augmenter le pH, un deuxième essai a été réalisé avec l'ajout de NH₄OH sur le BIF-test. Cependant nous avons observé la formation d'un précipité marron, correspondant certainement à du manganèse ou de fer résiduel.

- **Purification sur résine TODGA.** En milieu HNO₃ 1N, le calcium a une affinité très forte pour la résine TODGA (Pourmand et Dauphas, 2010). Une solution standard et un BIF-test sont passés à travers 0.5 mL de cette résine. Le but était de recueillir le soufre avec 5 mL d'HNO₃ 1N, puis le calcium avec 5 mL d'HCl 1N. Les rendements en soufre obtenus sont inférieurs à 10 % (Fig. D.3 B).
- **Purification du soufre classique pour de plus grands volumes.** La constante de complexation du sulfate de calcium devrait diminuer d'autant plus que le volume de solution augmente. Le volume de chargement de la méthode de purification du soufre a été augmenté à 2 mL. Trois échantillons (BIF-test, IF-G et LO-1) sont passés à travers cette procédure. Le calcium est bien collecté dans la fraction "matrice", mais les rendements de soufre s'étalent de 59 à 100 % (Fig. D.3 C). Cette procédure n'est pas reproductible d'une élution à l'autre. Cela semble dû à la variabilité de la composition élémentaire des échantillons.
- **Purification en résine anionique sous forme citrate.** D'après Nelson et Kraus (1955), le calcium est retenu en résine anionique sur les cinq premiers mL en (NH₄)₃Cit 0.05N, puis est élué sur les 10 mL suivants. Deux solutions standards ont été chargées sur 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh), dans une solution de (NH₄)₃Cit 0.05N. Trois fractions de 9 mL de 0.05N ont été récupérées dans l'espoir d'y collecter le S, et une fraction de 9 mL de 0.5N dans le but de recueillir le Ca. Toutefois, les résultats montrent que ces deux éléments ne sont pas séparés par cette procédure (Fig. D.3 D).

Après ces six mois au cours desquels ces tests de précipitation et de séparation sur colonne n'ont pas permis d'obtenir des résultats probants, nous nous sommes intéressés à un autre type d'échange d'ions en utilisant du "silica gel".

Le calcium peut aussi être absorbé par le "silica gel" ou gel de silice, un polymère d'acide silicique Si(OH)₄ permettant l'échange d'ion. Selon Ahrlund et al. (1960), son absorption optimale est obtenue en mélangeant, pendant 15 min, l'échantillon et le gel de silice en "batch" selon un rapport v/m = 10⁻² L/g (v = volume de solution et m = masse du gel de silice), pour une concentration en calcium de 25 mM à un pH supérieur à 8 ([NH₄]=140 mmol/L).

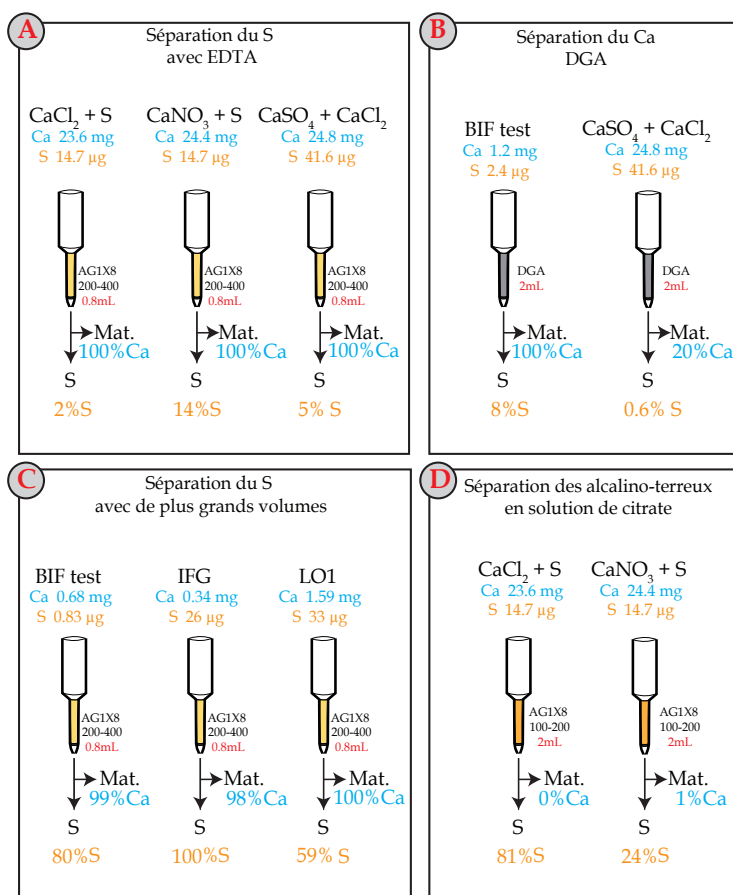


FIGURE D.3 – Schémas résumés des tests de séparation du calcium par résine échangeuse d’ion. A : séparation sur colonnes anioniques couplée à de l’EDTA. B : séparation sur colonnes de résine TODGA. C : séparation sur colonnes anioniques mais dans de plus grands volumes. D : séparation sur colonnes anioniques sous forme citrate.

Dans un premier temps, nous avons suivi la procédure décrite dans cette étude sur un gel de silice du laboratoire pour une solution standard de Ca et de S à 25 mg et 41 μg . Cette première méthode test ne permet pas de séparer S et Ca (Fig. D.4 A). Nous nous sommes alors procuré un second gel de silice (high purity grade, pore size 60 A, 200-400 mesh). Cette fois-ci, la procédure de séparation permet bien de récolter le S dans une fraction éluée à l’eau, mais pas de le séparer de tout le calcium (Fig. D.4 B). Les saturations en Ca pouvant varier selon les gels de silice, ce gel a été calibré (Fig. D.4 C). Les essais suivants ont été réalisés en augmentant la masse de gel pour des solutions standards de différents rapports Ca/S afin d’éviter la saturation. Dans trois des cas, le soufre est bien collecté (85 à 100 %), mais l’élimination du calcium est variable, de 68 à 95 % (Fig. D.4 D).

De nouveau, cette séparation a été testé sur deux solutions standards de rapports Ca/S différents et sur le BIF-test. 100 % du soufre est collecté, et 86 à 97 % du calcium est éliminé. Toutefois, le rendement de la purification du soufre qui a suivi est seulement de 50 %. Il est possible que l’élimination du Ca n’ait pas été pas suffisante (Fig. D.4 E).

Faire ces manipulations en "batch" induit des biais lors du prélèvement des fractions à

la pipette. En effet, bien qu'on laisse le gel de silice sédimenter après l'avoir mélangé, de fines particules de gel de silice peuvent être collectées avec la fraction "soufre", pouvant relarguer par la suite le Ca absorbé, d'où une séparation incomplète. Pour résoudre ce problème, le gel de silice a été utilisé sur colonne chromatographique, dans lesquelles le fritté permet de s'affranchir de ce biais. Les rendements obtenus sont corrects pour des solutions standards comme pour le BIF-test (Fig. D.4 F et G). Cependant, en n'éliminant que 91 % du calcium, les rendements de la purification du soufre consécutive sont faibles, de 7 à 45 %.

Le gel de silice à lui seul ne permet pas d'éliminer la totalité du calcium. Toutefois, cela fonctionnerait-il si l'on couplait les deux méthodes pouvant chacune éliminer une portion du calcium, à savoir la précipitation à l'HF et la séparation du gel de silice ?

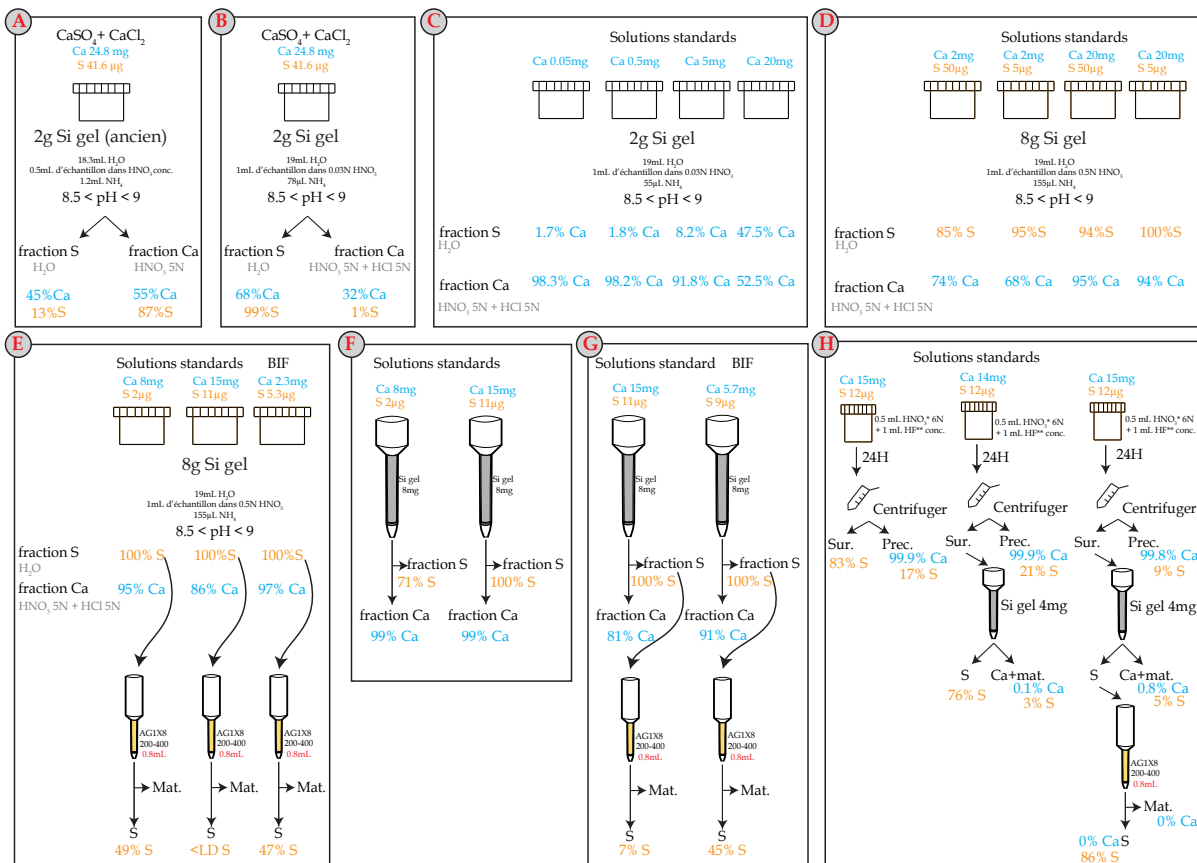


FIGURE D.4 – Schémas résumés des tests de séparation du calcium par le gel de silice. A : séparation avec 2 g du premier gel de silice utilisé. B : séparation avec 2 g du second gel de silice utilisé. C : saturation en calcium pour 2 g de ce second gel de silice. D : séparation de différentes quantités de Ca et rapports Ca/S pour 8 g de gel de silice. E : séparation pour deux solutions standards et un vrai échantillon, suivi de la purification chimique du soufre. F et G : séparation sur colonne de gel de silice, couplée à la purification chimique du cuivre. H : couplage précipitation à l'HF et séparation sur gel de silice.

La précipitation à l'HF permet d'éliminer de 69 à 82 % du calcium dans le précipité, le

séparant du surnageant contenant le soufre (Fig. D.2 A). Cette précipitation a été couplée à la séparation sur gel de silice. La procédure utilisée sur trois solutions standards est schématisée sur la figure D.4 H. Les résultats ont montré qu'il restait un peu de soufre dans les précipités de fluorures. De mauvais lavages du précipité en sont certainement la cause, laissant une fraction de soufre dans ce dernier. Une solution serait de réaliser trois lavages sous ultrasons en HNO_3 0.5N pour bien décrocher le soufre, le précipité restant insoluble à cette normalité. Il restait, par ailleurs, du soufre dans les fractions "poubelle" du gel de silice. Un mauvais contrôle du pH en est certainement à l'origine (Ahrland et al., 1960). Le volume de NH_4OH à ajouter pour obtenir un pH entre 8.5 et 9.5 a été vérifié. Le pH ne doit pas être supérieur à 9.8, car sinon la silice réagirait avec les ions H^+ pour former de l'acide silicique, qui rentrerait en compétition avec le calcium. Quant au calcium, il est bien éliminé dans les précipités en majorité, et le reste, dans la fraction "poubelle" du gel de silice.

Après quatre mois de travail sur le gel de silice, la combinaison entre la séparation du calcium par ce dernier et la précipitation à l'HF pourrait peut-être fonctionner. Les prochains tests se sont focalisés sur ce couplage.

D.4 Tests de séparation Ca - S : couplage précipitation - colonne

Les tests suivants ont porté une attention particulière aux trois lavages du précipité de fluorures avec HNO_3 0.5N, et au pH des manipulations sur gel de silice. Ils ont été réalisés sur des solutions standards, récoltées à chaque étape de la procédure pour contrôler les rendements, mais aussi sur des échantillons pour vérifier que les effets de matrice n'affectaient pas ces processus.

Une portion du soufre des solutions standards est perdue dans la fraction "poubelle" de la séparation avec le gel de silice, mais le calcium est bien éliminé (Fig. D.5 A). Cependant, avec des matrices de type BIE, entre 6 et 13 % du soufre reste dans les précipités de fluorures (Fig. D.5 B). Ce précipité avait, en outre, une couleur plus ou moins rosée, certainement due au manganèse. Le surnageant a, par ailleurs, été impossible à reprendre, même avec de l' $\text{HNO}_{3\text{conc}}$. Il a donc été re-attaqué à l'eau régale. Avant de passer les échantillons sur colonnes de gel de silice, la mise à un pH de 9 de l'échantillon par l'ajout de NH_4OH a provoqué un précipité orangé, se reprenant très bien dans HCl 6N. Sa nature était potentiellement du fer ou de manganèse résiduel. Toutefois le soufre co-précipite ici, ne laissant pas la possibilité de charger la totalité de l'élément dans les colonnes de gel de silice (Fig. D.5 B).

Bien que ce couplage permette de séparer le calcium du soufre des solutions standards,

ce n'est pas le cas pour les échantillons, leurs matrices étant riches en manganèse. Pour la suite des essais, des tests conjoints ont toujours été réalisés entre standards et échantillons.

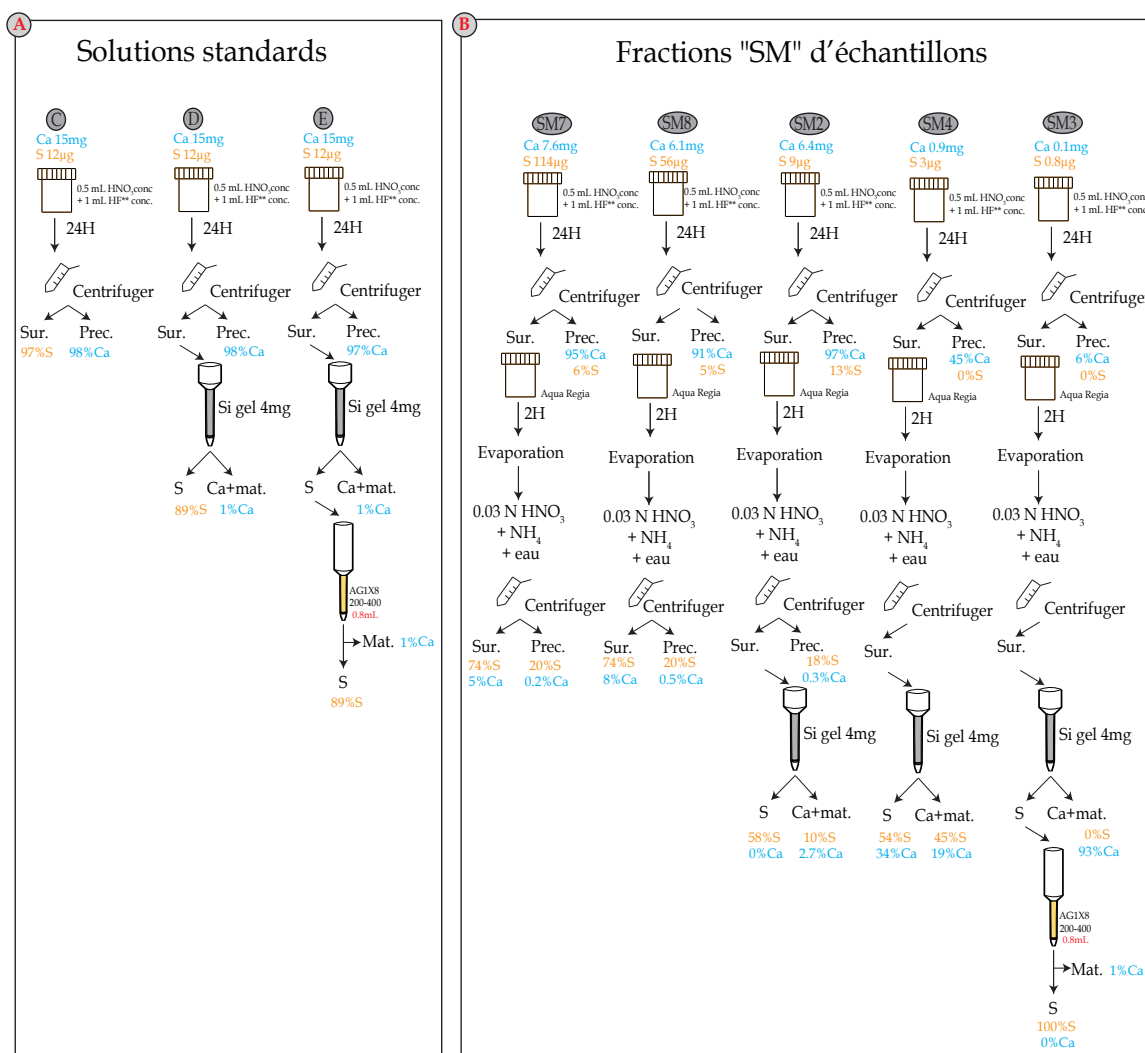


FIGURE D.5 – Schémas résumés des tests de séparation du calcium par précipitation à l'HF couplée à la séparation sur gel de silice. A : solutions standards. B : fractions "SM" d'échantillons. "in." pour "inconnu", des masses faibles dont les mesures de concentration n'ont pas été possibles.

Il n'a donc pas été possible de poursuivre ces tests avec les échantillons tout en gardant le Mn dont la précipitation est provoquée par HF et NH₄OH, en entraînant une partie du soufre. Il fallait donc chercher à supprimer le manganèse des échantillons avant ces étapes, pour pouvoir les passer sur le gel de silice. Pour ce faire, la résine AGMP-1 a été utilisée dans l'espoir de pouvoir combiner cette étape à la purification du cuivre. D'après Kraus et Moore (1953), il existe une légère affinité du Mn(II) pour une résine anionique sous de fortes normalités d'HCl, et ce de moins en moins si la normalité diminue. Une élution en HCl 10N a été testée. Elle permettait de séparer le soufre du cuivre et du manganèse. Une solution standard de Mn, Ca, S, Fe et Cu a été créée à cet effet. Trois tests ont été poursuivis, l'un avec une solution standard mono-élémentaire de Mn (A), l'autre avec une solution

standard de Mn, Ca, S, Fe et Cu (B) et le dernier avec la fraction "SM" d'un échantillon (C). Les courbes d'élution pour le manganèse, le calcium, le soufre, et les courbes d'élution de tous les éléments de l'échantillon C et B sont représentées sur la figure D.6. Nous en avons conclu que le soufre ne pouvait pas être séparé du manganèse par ce moyen.

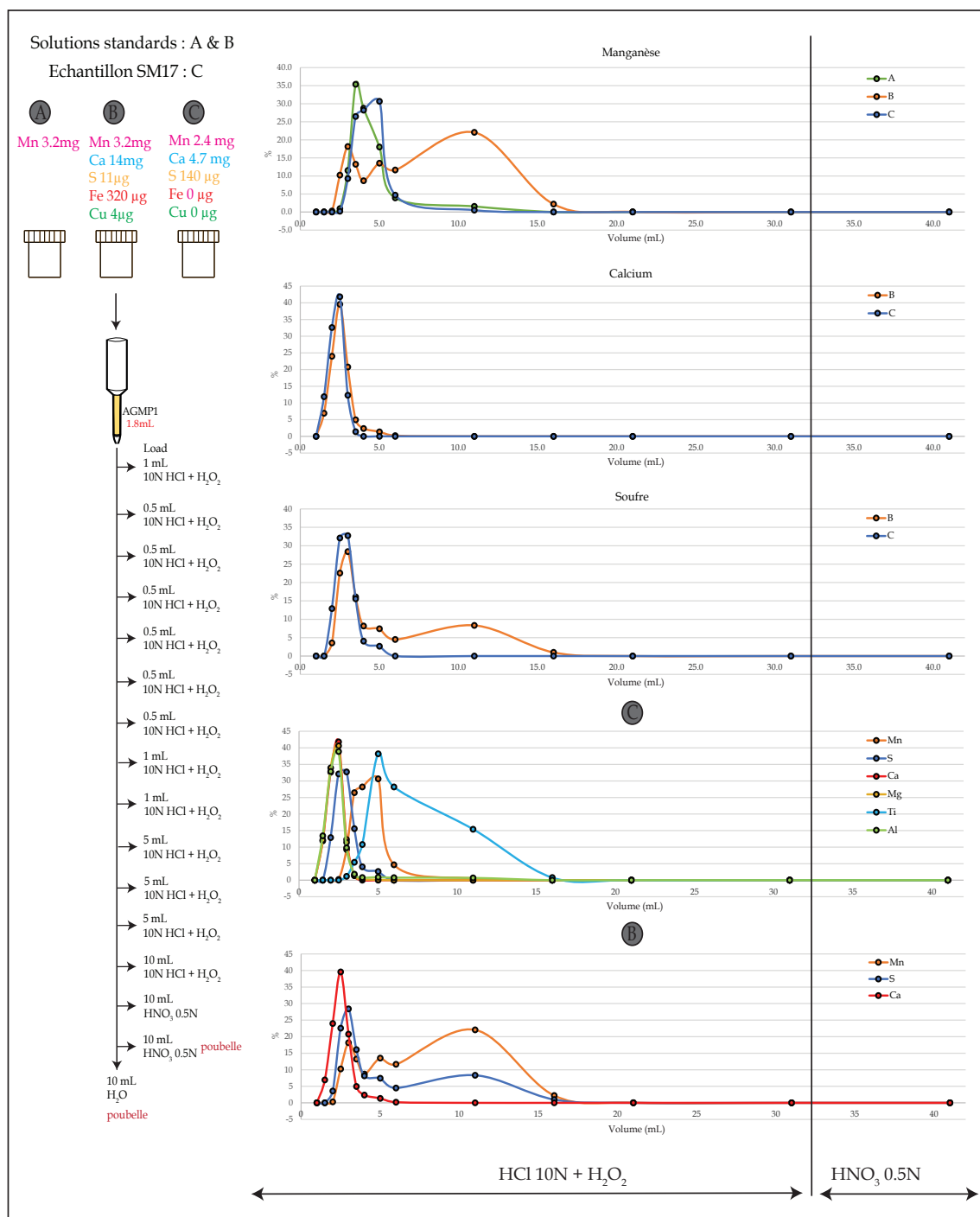


FIGURE D.6 – Schéma résumé de la procédure d'essai de séparation du manganèse du soufre et courbes d'élution associées. A : une solution standard mono-élémentaire de Mn. B : solution standard de Mn, Ca, S, Fe et Cu. C : fraction "SM" d'un échantillon (SM17)

Le précipité souvent observé étant rose, il s'agit certainement du sulfure de manganèse

(Charlot, 1983), et donc du soufre sous forme réduite. Or la purification de Albalat et al. (2016) requiert du soufre sous forme sulfate. Peut-être que l'oxydation à l'acide nitrique n'est, dans ce cas, pas suffisante et nécessite une oxydation plus puissante.

Ces deux nouveaux mois d'essais sur la séparation du manganèse n'ont pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Toutefois, cela nous a permis de nous rendre compte du problème d'état d'oxydation du soufre... Après un an de tests de séparation du calcium du soufre, un nouvel axe de recherche a été considéré, concernant les états d'oxydations des éléments.

Avant d'oxyder le soufre des échantillons, un test de réduction de ce dernier en milieu HI a été mené, en vue de séparer le soufre du calcium en précipitant des sulfures d'argent, sous forme réduite Ag_2S . Deux solutions standards et deux échantillons ont été utilisés, mais aucun de ces quatre essais n'a été concluant.

D.5 Tests d'oxydation du soufre

Les premiers essais d'oxydation des échantillons ont été réalisés avec un oxydant très fort, le cerium (Ce). Les couples $\text{H}_2\text{S}/\text{S}$ et $\text{S}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ont respectivement des potentiels redox de +0.14 et +0.32. Le potentiel du couple $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ (+1.70) étant bien supérieur à ceux du soufre, il peut alors provoquer l'oxydation des sulfures et du soufre natif.

Par conséquent, une première procédure d'essai à l'oxydation au Ce a été réalisée. Une solution de cérium dans de l' HNO_3 0.5N a été ajoutée dans un échantillon. Un précipité noir est apparu et s'est dissipé au bout de 48h, marquant la fin de l'oxydation. Après l'évaporation de la solution, de l'acide acétique CH_3COOH a été ajouté, composant essentiel pour reprendre en solution le résidu sec sans apporter trop d'ions NO_3^- qui nuiraient à la procédure de purification du soufre. L'ajout de 0.5 μL de solution de cérium en HNO_3 0.5N a permis de s'assurer de l'oxydation complète à cette étape, ce qui a nécessité, par la suite, un complément d'eau afin d'obtenir une solution de chargement de HNO_3 0.03N. La procédure de purification chimique du soufre a ensuite été exécutée. Le rendement de soufre obtenu est de 98 %, et la totalité du calcium est collecté dans la fraction "matrice" (Fig. D.7 A). Les courbes d'élution des éléments majeurs de cette solution sont représentées sur la figure D.8, sur laquelle on note clairement que l'Al, le Ca, le Mg, le Mn, le Ti et plus tardivement le Fe, tombent dans la fraction "matrice", et le soufre est bien collecté à 98 % dans la fraction "soufre".

Cette oxydation au cérium paraissait donc une très bonne piste.

Ce nouveau protocole a été à nouveau décliné afin de contrôler sa reproductibilité sur

trois autres échantillons. Hélas, les rendements en soufre de ces essais sont faibles (Fig. D.7 B). La seule différence avec le premier essai réside dans la fraîcheur de la solution de cérium, ce qui peut fortement influencer son pouvoir oxydant.

Par conséquent, plusieurs paramètres expérimentaux d'importance dans cette procédure ont été examinés, comme la nature de la solution de cérium (Fig. D.7 C), la normalité du chargement pour la procédure de purification du soufre (Fig. D.7 D), la nature de l'éluant (Fig. D.7 E)... Les conditions expérimentales qui ont abouti au meilleur rendement ont été celles réalisées pour l'échantillon SM39 : (i) solution fraîche de Ce en HNO₃ 0.5N pour l'oxydation, (ii) résidu sec repris en acide acétique avec solution de cérium en HNO₃ 0.5N, (iii) dilution par de l'eau pour abaisser la normalité d'HNO₃ à 0.03N, (iv) mais élution de la matrice en eau pour déjouer les potentiels biais de normalité du chargement de l'échantillon. Il a été examiné de surcroît l'importance de l'ajout de la solution de cérium lors de la reprise de l'échantillon avant le chargement sur la colonne (Fig. D.7 F). D'excellents rendements ont été observés dans les deux cas où cette solution avait effectivement été ajoutée avant chargement.

La reproductibilité de ces conditions a été contrôlée pour cinq échantillons (SM27-28-29-30-34) et cinq solutions de standards isotopiques (S1-S2-S3-S4-Sb). Ces différents standards ont eu pour but de vérifier l'oxydation de la procédure : S1, S2 et S3 sont des solutions de sulfures, alors que S4 contient du soufre natif et Sb, des sulfates. Les rendements sont présentés dans le tableau D.1.

	27	28	29	30	34	S1	S2	S3	S4	Sb
fraction "S"	68	72	54	37	66	66	78	87	56	100
fraction "Mat."	32	28	46	63	34	34	22	13	44	0

TABLEAU D.1 – Rendements en % des tests de reproductibilité de la procédure choisie pour les échantillons SM27-28-29-30-34 et les standards S1-2-3-4-b.

Seul le standard Sb présente un rendement de 100 %, les autres échantillons et standards ayant des rendements entre 37 et 87 %. La procédure n'est donc pas reproductible. Ces derniers résultats confirment le problème de l'oxydation : en effet, les quatre standards de soufre sous forme différente des sulfates montrent de mauvais rendements. L'évaporation et la reprise en acide acétique auraient-elles affecté l'effet de l'oxydation au Ce ? Il a donc été essayé de ne pas totalement "sécher" la solution après l'oxydation de 48h, afin de pouvoir reprendre cette goutte facilement en H₂O pour obtenir une normalité d'HNO₃ de 0.03N. Puis, l'élution de la matrice en H₂O dans la purification du soufre a été opérée. Les rendements sont ici plus élevés, mais malgré tout non probants (87 %) (Fig. D.9 SM44).

L'oxydation à l'acide nitrique a de nouveau été testée, tout en n'évaporant jamais la solution jusqu'à un résidu sec. Cependant, afin de s'affranchir de la forte normalité en nitrique introduite au départ, j'ai pratiqué cinq lavages à l'eau. La procédure de purification de soufre a ensuite été exécutée. Un rendement de 92 % est obtenu, ce qui est mieux mais

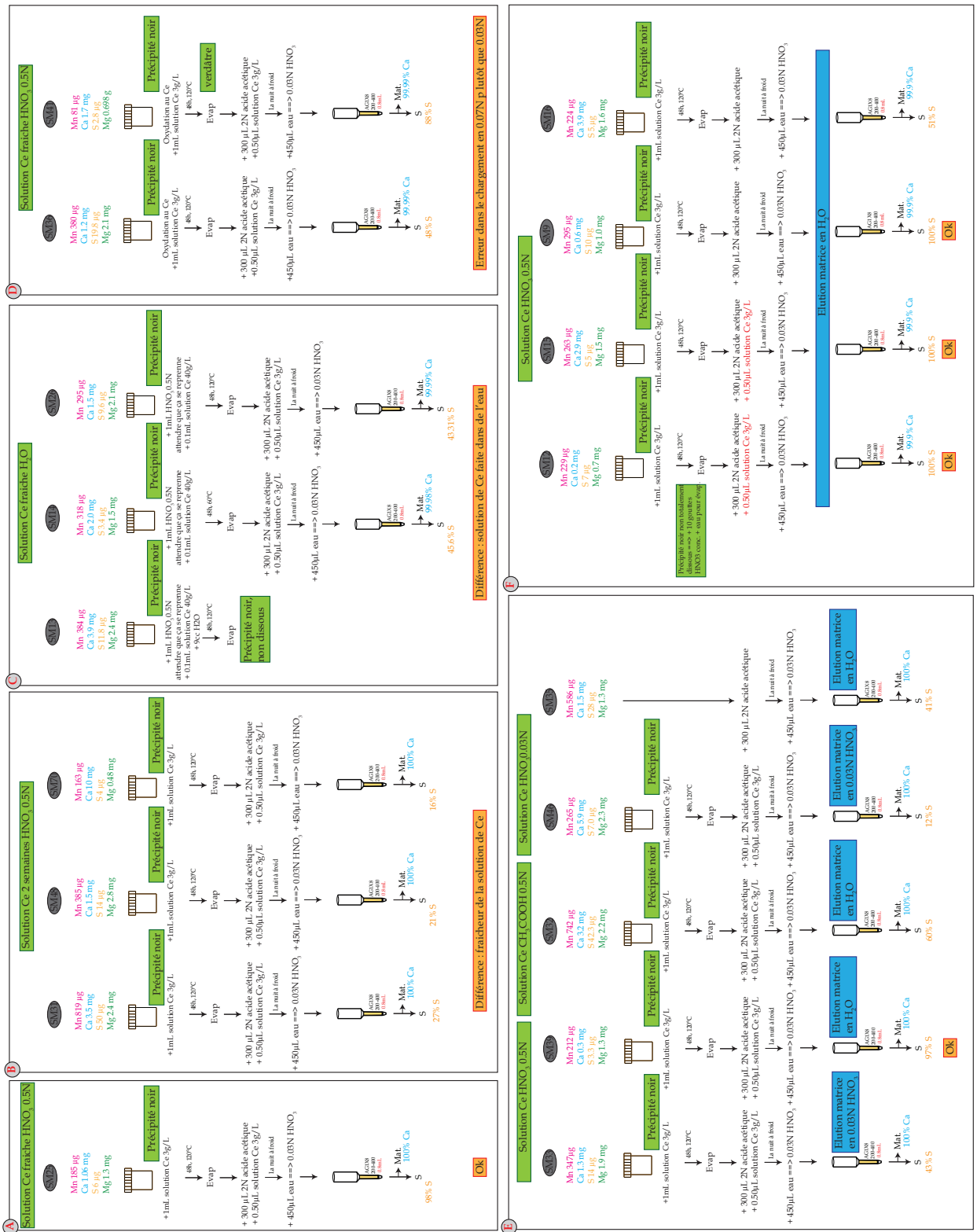


FIGURE D.7 – Schémas résumés des différents tests d'oxydation au cérium. A : premier test qui a été concluant. B : second test grâce auquel on a perçu l'importance de la fraîcheur de la solution de cérium. C, D, E et F : variétés de tests sur différents paramètres pouvant contrôler le rendement de la procédure.

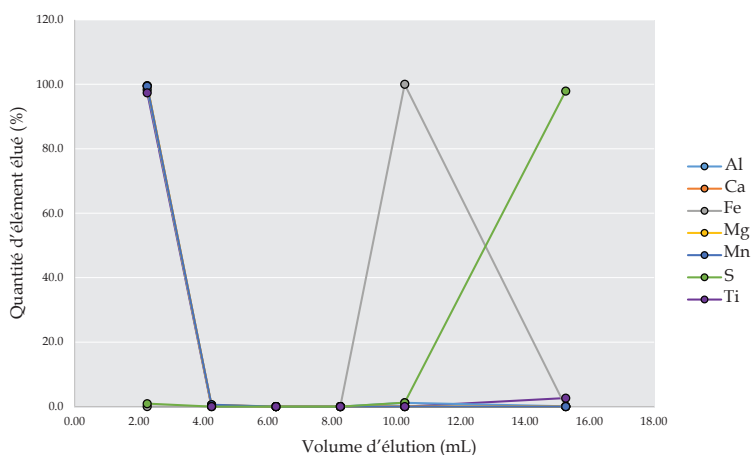


FIGURE D.8 – Courbes d'élution des éléments majeurs pour la séparation chimique du soufre issue de l'oxydation d'un échantillon au cérium. Volume en mL et rendement en %.

toujours pas concluant (Fig. D.9 SM47).

Deux nouveaux tests ont alors émergés. Dans le premier, sans oxydation (ni au nitrique ni au cerium), l'échantillon a été repris en acide acétique et la matrice a été éluée en eau (Fig. D.9 SM51). Dans le second, avec oxydation à l'acide nitrique, une goutte d'acide phosphorique a été ajoutée avant de le sécher. Son point d'évaporation étant bien supérieur à celui du nitrique, cela a permis d'évaporer toutes traces d'acide nitrique tout en gardant l'échantillon en solution et non en résidu sec. La solution a ensuite été reprise en HNO_3 0.03N et la purification du soufre a été réalisée (Fig. D.9 SM52). Les rendements respectifs sont élevés, de 100 et 98 %.

Ces deux procédures ont ensuite été réalisées sur trois standards de forme d'oxydation de soufre différentes et deux échantillons. Les résultats de la procédure avec l'acide acétique sont présentés dans le tableau D.2, et celle avec l'acide phosphorique, dans le tableau D.3. La totalité du soufre des trois standards est bien purifiée, mais les rendements obtenus pour des échantillons, quel que soit la procédure, s'étalent entre 56 et 96 %.

Ces deux procédures fonctionnaient pour des standards de différents états d'oxydation, mais toujours pas pour de vrais échantillons. Par manque de temps en fin de troisième année de thèse et léger découragement, ces essais se sont arrêtés là.

	%S fraction "S"	%Ca fraction "Mat."
Sulfate d'ammonium	100	/
Sulfur d'argent	100	/
Soufre natif	100	/
SM141	81	100
SM149	57	100

TABLEAU D.2 – Résultats des tests de la procédure utilisée pour l'échantillon SM51 de la figure D.9 sur deux autres échantillons et trois standards.

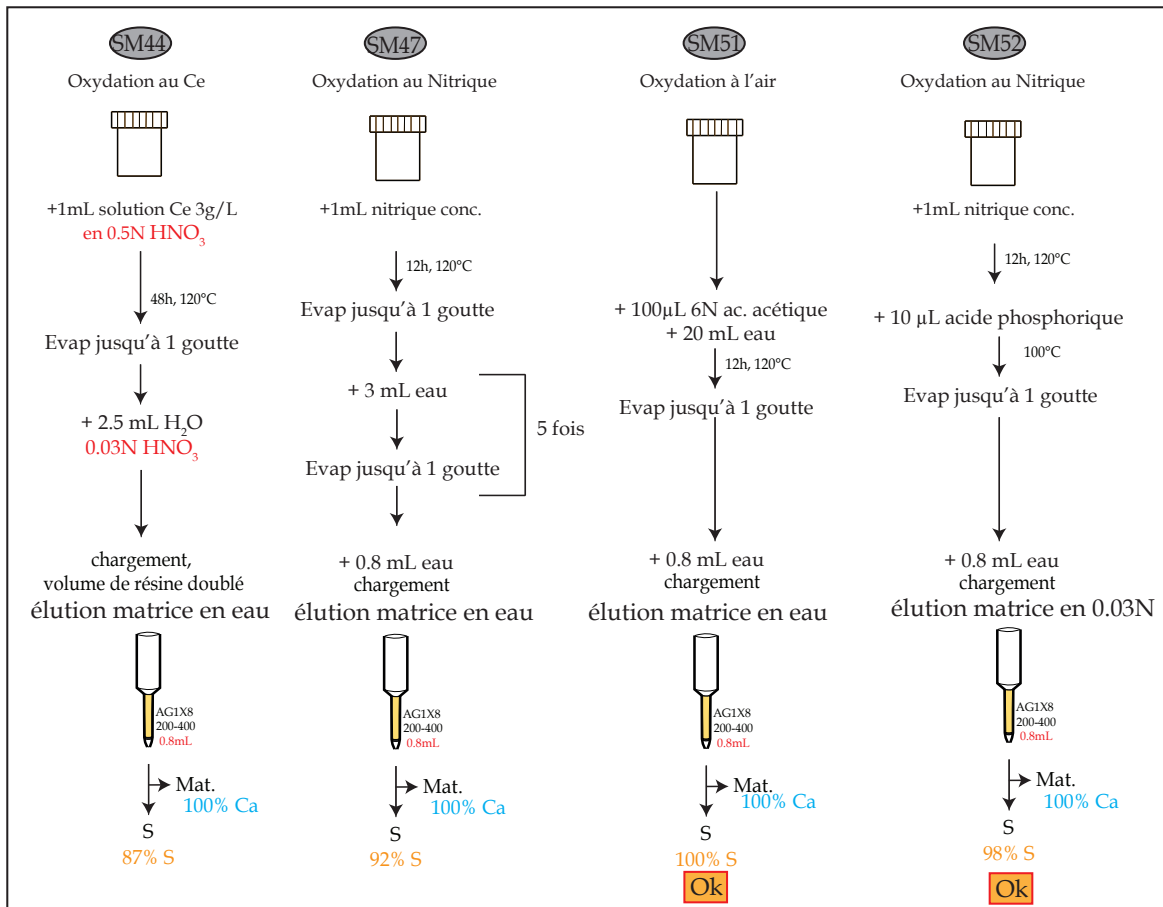


FIGURE D.9 – Schémas résumés des tests par oxydation au cérium et au nitrique, ainsi qu'au chargement par acide acétique ou acide phosphorique.

	%S fraction "S"	%Ca fraction "Mat."
Sulfate d'ammonium	100	/
Sulfur d'argent	100	/
Soufre natif	100	/
SM148	96	100
SM150	56	100

TABLEAU D.3 – Résultats des tests de la procédure utilisée pour l'échantillon SM52 de la figure D.9 sur deux autres échantillons et trois standards.

D.6 Tests de séparation Ca-S : séparation sur colonne, élu- tions avec alcool

Une quatrième année de thèse a permis la poursuite de ces tests. Dès lors, nous avons décidé de procéder à des essais de purification du soufre à partir d'échantillons qui ne sont pas passés par l'élimination du fer ainsi que la purification du cuivre utilisées au cours de cette thèse.

Nous sommes donc parti de la totalité de BIF en solution. Le fer restant l'élément majeur le plus abondant pouvant altérer la capacité de rétention des résines, une élimination préalable de ce dernier a été nécessaire. Tout au long de cette thèse, nous avons opté pour une procédure d'élimination du fer sur 3mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh), qui s'opérait par une élution de matrice (avec cuivre et soufre) en HCl 4N suivi d'une élution d'environ 80% du fer en HCl 0.5N. Nous avons choisi une élution en HCl 4N, afin de récolter la totalité du cuivre dans la fraction matrice, qui n'était pas bien séparé de la fraction fer en HCl 6N (cf. 3.2.2.2). Toutefois, une normalité d'HCl de 6N ou 4N ne modifie pas l'élution du soufre, récolté au début de l'élution de la fraction matrice. Qui plus est, le fer est éliminé en totalité avec l'utilisation de HCl 6N, et non à 80% comme avec HCl 4N. Afin d'éliminer le fer en vu d'une purification du soufre, nous avons appliqué cette même procédure en changeant la normalité de l'HCl en 6N, le cuivre ne nous intéressant plus ici.

D'après les études de Fritz et Waki (1963), le coefficient de partage du calcium pour une résine anionique varie en fonction de la normalité de l'acide utilisé (nitrique ici), mais aussi en fonction du pourcentage d'alcool isopropylique de l'éluant.

Le calcium étant retenu en HNO₃ 0.3N + 95% EtOH (éthanol) et IsoOH (alcool isopropylique) (Fritz et Waki, 1963 ; Fritz et al., 1964), un premier test a été effectué dans le but de faire tomber le soufre dans une première fraction tout en capturant le calcium sur la résine. Ces tests ont été réalisés avec les échantillons de BIF LO1 et BT (BIF-test) sur 2 mL de résine AG1-X8 (100-200 mesh) ou 2 mL de résine AGMP1. Le mode opératoire ainsi que les rendements obtenus sont résumés dans la tableau D.4.

Résine (2mL)		AGMP1		AG1-X8 (100-200)	
Echantillon		LO1	BT	LO1	BT
Eluant	Volume (mL)				
HNO ₃ 0.3N + 95% EtOH	10	S : 25 %	S : 48 %	S : 25 %	S : 48 %
HNO ₃ 0.5N	10	Ca : 19 %	Ca : 15 %	Ca : 18 %	Ca : 19 %

TABLEAU D.4 – Mode opératoire et rendements obtenus dans le test de séparation du calcium et du soufre avec HNO₃ 0.3N + 95% EtOH.

Le calcium n'est pas totalement séparé du soufre avec cette procédure. Nous nous sommes demandés (i) si la résine utilisée n'était pas trop différente de celle de référence

dans les études de Fritz et Waki (1963) et Fritz et al. (1964), et/ou (ii) si la normalité de l' HNO_3 de la première élution n'était pas trop faible pour permettre de ne pas accrocher le soufre. Le test suivant, réalisé sur deux échantillons LO1, a donc consisté en une première élution à HNO_3 0.5N + 95 % EtOH suivi d'une élution à HNO_3 0.5N sur 2 mL de résine Amberlite et AG1-X8 (100-200 mesh). Le mode opératoire ainsi que les rendements obtenus sont résumés dans la tableau D.5.

Echantillon		LO1	
Résine (2mL)		Amberlite	AG1-X8 (100-200)
Eluant	Volume (mL)		
HNO_3 0.5N + 95% EtOH	10	S : 68 %	S : 25 %
HNO_3 0.5N	10	Ca : 35 %	Ca : 86 %

TABLEAU D.5 – Mode opératoire et rendements obtenus dans le test de séparation du calcium et du soufre avec HNO_3 0.5N + 95% EtOH.

Ici aussi, la séparation n'a pas été efficace. Au lieu d'essayer de retenir le calcium, nous avons essayé d'éluer le calcium dans la première fraction, à la manière de la chimie du soufre classique pour échantillons biologiques (Albalat et al., 2016). L'étude de Fritz et Waki (1963) montre que le coefficient de partage du calcium pour une résine anionique est inférieur à 0.5 lorsque l'éluant est composé de HNO_3 0.03N avec de l'alcool isopropylique à moins de 70%. Une première élution en HNO_3 0.03N + 50 % EtOH, puis une élution en HNO_3 0.5N, ont donc été réalisées sur deux échantillons de LO1, l'un avec 2mL de résine Amberlite, l'autre avec 2mL de résine AG1-X8 (200-400 mesh). Le mode opératoire ainsi que les rendements obtenus sont résumés dans la tableau D.6.

Echantillon		LO1	
Résine (2mL)		Amberlite	AG1-X8 (200-400)
Eluant	Volume (mL)		
HNO_3 0.03N + 50% EtOH	10	Ca : 99.9 %	Ca : 99.9 %
HNO_3 0.5N	10	S : 53.5 %	S : 75 %

TABLEAU D.6 – Mode opératoire et rendements obtenus dans le test de séparation du calcium et du soufre avec HNO_3 0.03N + 50% EtOH.

On observe ici une amélioration des rendements, notamment en résine AG1-X8 (200-400 mesh). En effet, bien que le soufre de soit pas récolté en totalité, la majorité du calcium est élué dans la première fraction. Nous sommes donc restés sur cette dernière procédure, et nous avons essayé de l'améliorer en :

- augmentant la longueur de la colonne pour laisser plus de temps aux échanges ioniques.
- augmentant le volume de la colonne au cas où elle aurait été saturée dans le test précédent.

- baissant le pourcentage d'alcool du premier éluant, afin de diminuer encore plus le coefficient de partage du calcium pour la résine.
- utilisant de l'alcool isopropylique au lieu de l'éthanol, comme dans l'étude de Fritz et Waki (1963).
- utilisant de l'eau distillée au lieu de l' HNO_3 0.03N lors de la première élution.

Le schéma suivant (Fig. D.10) reprend les modes opératoires ainsi que les rendements obtenus dans chacun de ces cas pour l'échantillon LO1 sur une résine AG1-X8 (200-400 mesh).

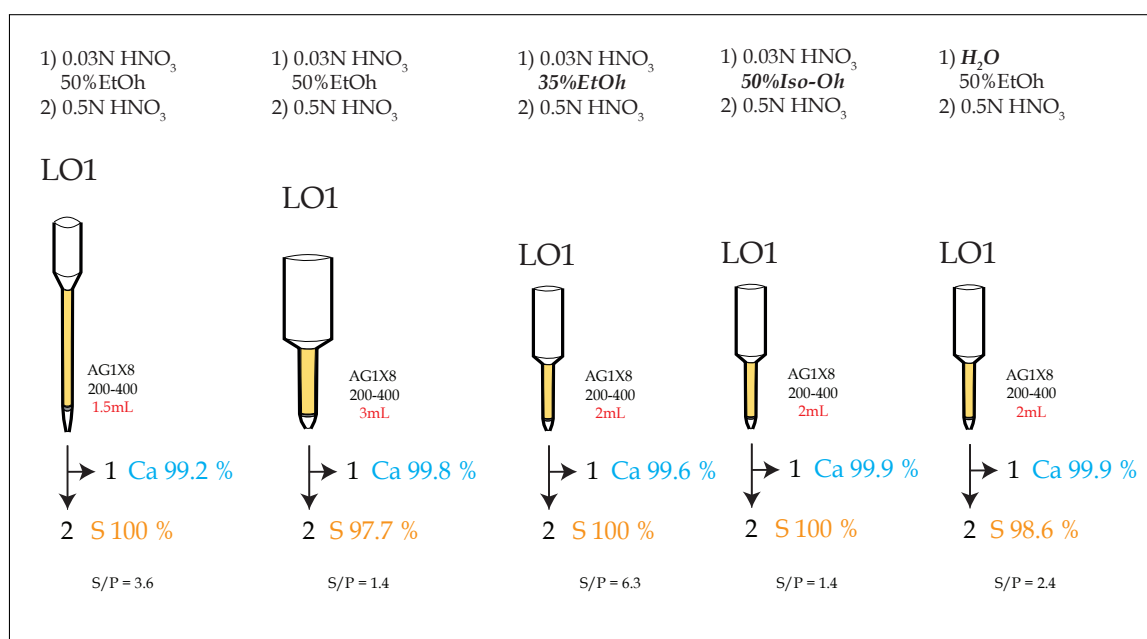


FIGURE D.10 – Procédure et rendements des tests de séparation calcium-soufre avec alcool. Dans les deux premiers cas, seuls la longueur et le volume de la colonne change par rapport au test précédent. Dans les trois derniers cas, seule la nature du premier éluant change par rapport au test précédent. Le rapport soufre sur phosphore est donné par S/P dans les fractions soufre à la fin de chaque procédure. Les fractions 1 et 2 sont récoltées avec un volume d'éluant de 10 mL pour 2 mL de résine, 15 mL pour 3 mL de résine et 7.5 mL pour 1.5 mL de résine.

Les rendements de chacune de ces procédures pour l'échantillon LO1 sont bons. Nous avons choisi de procéder par la suite avec le troisième protocole, donnant le meilleur rapport S/P. En effet, il est nécessaire d'obtenir un rapport S/P élevé afin que les effets de matrice du phosphore soient négligeables lors des mesures des rapports isotopiques du soufre au spectromètre de masse ($\text{S/P} > 10$). Ici, le rapport n'étant que de 6.3, une purification supplémentaire serait à prévoir.

Dans le but de valider ce protocole, nous l'avons testé sur d'autres échantillons de BIF de cette étude (IFG-1, BT et MP4). Un échantillon biologique de lait WM ("whole milk"), plus riche en calcium que les échantillons sanguins, montrait un faible rendement en soufre avec la procédure de Albalat et al. (2016). Il a donc été utilisé ici dans le but de savoir

si cette méthode permet bien de séparer calcium et soufre. Des courbes d'élutions ont été réalisées à l'aide des échantillons IFG-1 et LO1. Les rendements sont présentés dans le tableau D.7, et les courbes d'élution sur la figure D.11.

Echantillon	LO1	IFG	BT	WM	MP4
0.03N HNO ₃ + 35 % EtOH	Ca : 99.7	Ca : 99.9	Ca : 99.9	Ca : 92.3	Ca : 99.9
0.5N HNO ₃	S : 100	S : 99.6	S : 100	S : 97.6	S : 41.7

TABLEAU D.7 – Rendements en % de la procédure de séparation du calcium et du soufre avec 35% d'alcool. Les fractions 1 et 2 sont récoltées avec un volume d'éluant de 10 mL pour 2 mL de résine.

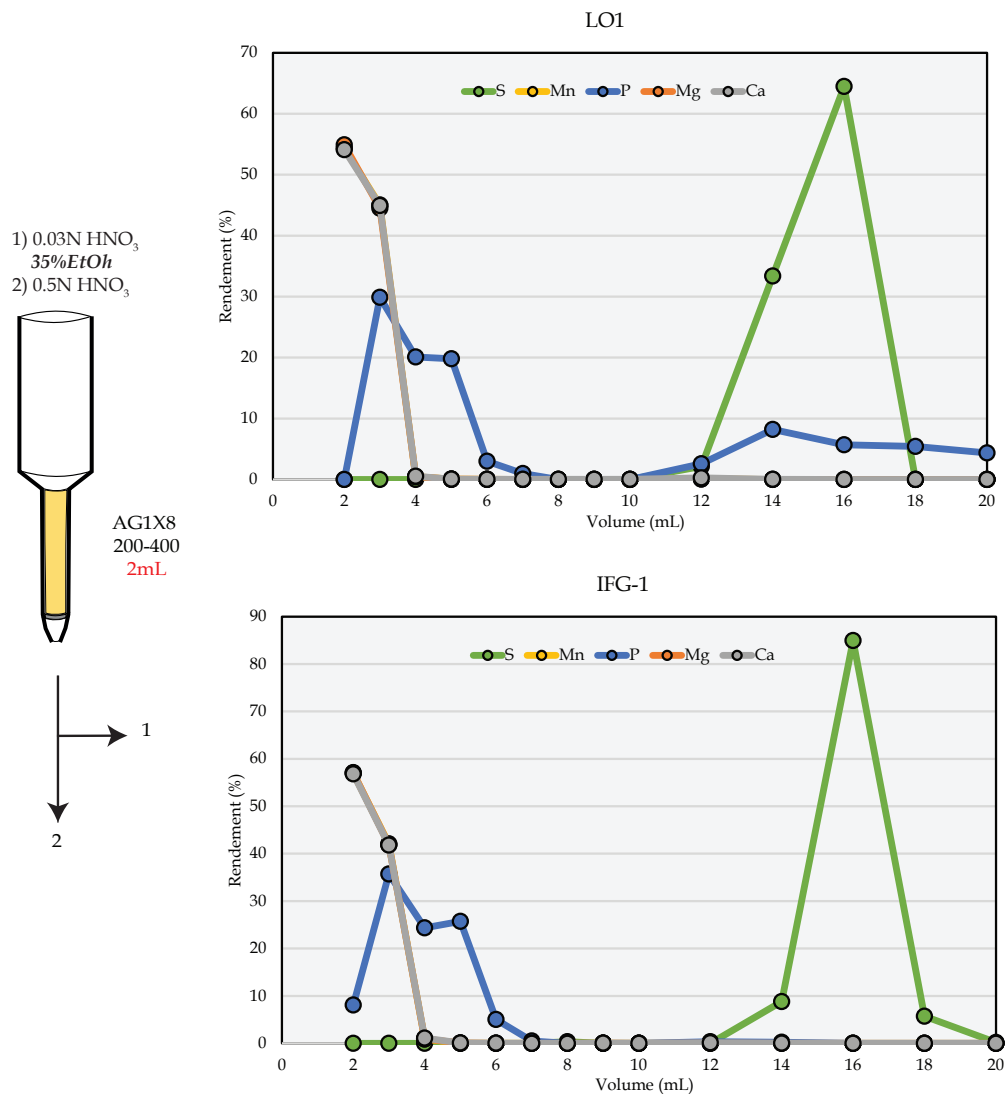


FIGURE D.11 – Courbes d'élutions de IFG-1 et LO1 pour la procédure de séparation du calcium et du soufre schématisée. Les volumes d'éluants pour les fractions 1 et 2 sont de 10mL.

On observe que les rendements sont excellents pour les BIF LO1, IFG, BT et l'échantillon biologique WM. Cependant, cette procédure pour MP4 élue bien la totalité du calcium

dans la première fraction, mais pas la totalité du soufre dans la seconde fraction. La raison est très certainement la saturation de la résine pour cet échantillon. En effet, il comporte environ 5 fois plus de magnésium, 2.5 fois plus de calcium et 8 fois plus de manganèse que l'échantillon LO1 (Tab. D.8).

•	S	Mg	Ca	Mn	P
IFG	70	1140	1204	30	27.5
LO1	7.3	1435	4500	841	7.1
BT	1.8	819	2747	421	2.1
MP4	10.5	6549	11668	6950	9.6
WM	6.1	1.9	24.5	0	17.9

TABLEAU D.8 – Concentration (en ppm) en éléments majeurs (S, Mg, Ca, Mn, P) des échantillons utilisés pour les tests de séparation Ca-S, hors Fe qui a été éliminé par une procédure préalable.

S'il ne s'agit que d'un problème de saturation de résine, nous y sommes presque ! Reproduisons cette procédure sur l'échantillon MP4 pour un volume de résine de 3 et 4mL.

Correction des interférences isobariques

Soit un élément X d'isotopes i et j, de masses M_i et M_j , dont la masse i est interférée par l'isotope d'un élément Y de même masse M_i , dont l'intensité d'un isotope k non interféré de masse M_k peut être mesurée. Les notations suivantes sont utilisées : "mes" pour mesuré, "ref" pour référence, $^i T$ pour le signal total de la masse i, et f pour facteur de fractionnement. D'après Russell et al. (1978) :

$$\frac{i_Y}{k_{Y_{mes}}} = \frac{i_Y}{k_{Y_{ref}}} \times \frac{M_{iY}^f}{M_{kY_{mes}}} \quad (\text{Eq. E-1})$$

L'intensité de l'isotope i de l'élément Y peut alors s'exprimer par :

$$i_{Y_{mes}} = k_{Y_{mes}} \frac{i_Y}{k_{Y_{ref}}} \times \frac{M_{iY}^f}{M_{kY_{mes}}} \quad (\text{Eq. E-2})$$

L'intensité de l'isotope i de l'élément X peut donc se calculer en fonction de l'intensité totale collectée pour la masse i et de l'intensité calculée pour l'isotope de Y interférant :

$$i_{X_{mes}} = ^i T_{mes} - i_{Y_{mes}} \quad (\text{Eq. E-3})$$

Donc :

$$i_{X_{\text{corr}}} = i_{T_{\text{mes}}} - k_{Y_{\text{mes}}} \times \left(\frac{i_Y}{k_Y}_{\text{ref}} \right) \times \left(\frac{M_{iY}}{M_{kY}} \right)_{\text{mes}}^f \quad (\text{Eq. E-4})$$

Les méthodes d'analyses de données

F.1 Modèle d'âge relatif à partir du cobalt

Afin d'établir des séries temporelles de compositions isotopiques de fer, cuivre et soufre sur les carottes étudiées, la connaissance de l'âge relatif entre les échantillons est indispensable. Pour modéliser l'âge relatif, nous avons fait appel à la méthode d'obtention d'âges modèles à partir des concentrations en cobalt (Co) (Halbach et al., 1983 ; Puteanus et Halbach, 1988 ; Zhou et Kyte, 1992 ; Kyte et al., 1993 ; Dunlea et al., 2015). D'autres méthodes existent avec l'osmium (Dalai et Ravizza, 2006) ou l'iridium (Kyte et Wasson, 1986). Zhou et Kyte, 1992 ont estimé les proportions de différentes sources potentielles d'éléments dans les océans (détritique, biogène, volcanique, aqueux etc.) par un modèle d'inversion sur des compositions élémentaires de sédiments océaniques pacifiques. Ils ont trouvé que le Co n'est ni détritique, ni biogène, ni volcanique, mais principalement aqueux, c'est à dire issu de la précipitation chimique du cobalt dissous dans l'eau de mer. Le contrôle de la concentration en cobalt dans les sédiments est donc principalement sa vitesse de précipitation.

Pour calculer les âges relatifs entre les échantillons, une couche d'épaisseur arbitraire d'une surface d'1 cm² est considérée. Le flux de cobalt dans le sédiment suit la relation :

$$Q_{Co} = \frac{\nu_{Co}}{\Delta t} \quad (\text{Eq. G-1})$$

avec Q_{Co} le flux de Co dans le sédiment en $\mu\text{g cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$, ν_{Co} le taux d'accumulation du Co en $\mu\text{g cm}^{-2}$, Δt l'intervalle de temps en Ma correspondant à l'épaisseur de la couche

considérée. Puis,

$$v_{Co} = \rho_{sed} [Co] \Delta d \quad (\text{Eq. G-2})$$

avec [Co] la concentration en Co en ppm ($\mu\text{g/g}$), Δd l'épaisseur de la couche en cm, et ρ_{sed} la densité en g cm^{-3} (DBD pour dry bulk density). En combinant les deux équations, on obtient :

$$\Delta t = \frac{\rho_{sed} [Co] \Delta d}{Q_{Co}} \quad (\text{Eq. G-3})$$

L'hypothèse principale utilisée est que le flux de cobalt au sédiment est constant (Halbach et al., 1983). Dunlea et al., 2015 ont répertorié les différentes estimations de ce flux, donnant une fourchette entre 1650 et 2350 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$. Pour la densité des BIE, plusieurs mesures entre 2.93 et 3.03 g cm^{-3} ont été réalisées (Ramesh et Kumar, 2015). Au cours de cette thèse, nous avons choisi de travailler avec $Q_{Co} = 3600 \mu\text{g cm}^{-2} \text{Ma}^{-1}$ et $\rho_{sed} = 3 \text{g cm}^{-3}$ (pour la justification de ce choix, se reporter au chapitre 5). Les données de cette étude ont fourni Δd et [Co], ce qui nous a permis de calculer les âges relatifs entre chaque échantillon au sein de chaque carotte.

F.2 Analyses statistiques

F.2.1 Tests statistiques

Avec les variables quantitatives continues obtenues lors de cette thèse (concentrations, compositions isotopiques, profondeur, âge relatif...), les tests statistiques permettent de comparer des moyennes, ou des variances, et de savoir si leurs différences sont significatives. Les résultats sont donnés avec une p -value (Wasserstein et Lazar, 2016). Lorsqu'elle est inférieure à 0.05, les différences observées sont significatives. Lorsqu'elle est supérieure à 0.05, la différence est non significative mais cela ne permet pas de conclure à une non différence.

Deux démarches existent : la paramétrique et la non paramétrique. La démarche paramétrique suppose que le théorème de l'approximation normale s'applique, c'est à dire que la distribution des données se rapproche d'une répartition d'une loi de probabilité normale. La démarche non paramétrique ne fait pas d'hypothèse sur la distribution des données et a recours aux statistiques de rangs, qui n'utilisent comme information que l'ordonnement des observations entre elles. Selon les situations, les tests statistiques employés (listés ci-dessous) ne sont pas les mêmes :

- Comparaison de deux séries indépendantes
 - Pour comparer deux séries ou groupes indépendants de manière paramétrique,

on utilise le test de Student si les variances sont égales, ou celui de Welch si les variances sont inégales.

- Pour suivre une démarche non paramétrique, on utilise le test de la somme des rangs de Mann-Whitney-Wilcoxon.
- Comparaison de deux séries appariées
 - Pour comparer deux séries ou groupes dépendants (appariés) de manière paramétrique, on utilise le test de Student des séries appariées.
 - Pour suivre une démarche non paramétrique, on utilise le test des rangs signés de Wilcoxon.
- Comparaison de plusieurs séries indépendantes
 - Afin de comparer les variances de plusieurs groupes indépendants de manière paramétrique, il est possible de réaliser une analyse de variance à un facteur (ANOVA1) ou le test de Barlett. Pour comparer les moyennes, on réalise une extension du test de Welch.
 - Selon la démarche non paramétrique, on réalise le test de la somme des rangs de Kruskal-Wallis, qui est généralisation du test de Mann-Whitney-Wilcoxon.

F.2.2 Analyse en composantes principales

Une analyse en composantes principales (ACP) a pour but d'expliquer la variance d'un jeu de données à travers la réduction du nombre de variables expliquant ces données. Dans notre cas, une trentaine de variables décrivent nos échantillons (compositions isotopiques et concentration élémentaires). Ces échantillons se répartissent donc dans un espace à plus de 30 dimensions. Nous cherchons à projeter nos données dans un autre espace de dimensions inférieures décrivant mieux la dispersion de nos mesures. Les dimensions de cet espace réduit sont les composantes principales. Les ACP de cette étude ont été réalisées à l'aide du logiciel *R* afin d'identifier les composantes principales présentes dans nos 156 échantillons. Le principe est le suivant (Albarède, 1995) :

Soit une matrice $X(n \times m)$ avec $i=1, \dots, m$ échantillons et $j=1, \dots, n$ rapports isotopiques (ici, $m = 156$ et $n = 34$), avec x_i le vecteur des rapports isotopiques du $i^{\text{ème}}$ échantillon. Avec \bar{x} le vecteur moyen et C la matrice covariance ($n \times n$).

- Les données sont dans un premier temps réduites : la moyenne des variables de chaque échantillon est soustraite à la mesure, qui est ensuite divisée par l'écart-type de chaque variable.

$$z_i = E^{-1} \times (x_i - \bar{x})$$

avec E la matrice diagonale des écart-types de chaque rapport. La matrice des variables réduites composée des z_i avec $i=1, \dots, 156$ est notée $Z(n*m)$.

- la matrice de covariance de nos données réduites est calculée.

$$C = \text{Cov}(Z)$$

- les vecteurs propres et valeurs propres de cette matrice sont calculés. Les vecteurs propres représentent les meilleures directions orthogonales décrivant la dispersion des données, soit les composantes principales (CP). Les valeurs propres sont les pourcentages de la variance totale décrite par les vecteurs propres correspondants.

$$C = VDV^T$$

avec D la matrice diagonale des valeurs propres λ_k de C et V la matrice composée des vecteurs propres de C (CP).

- la proportion p de la variance totale v_{tot} contenue dans le $k^{\text{ième}}$ CP est

$$v_{\text{tot}} = \text{trace}(D) \text{ et } p_{PC_k} = \lambda_k / v_{\text{tot}}$$

Le nombre minimal de composantes principales expliquant la majeure partie de la variabilité des mesures, permet de remarquer les facteurs les plus importants influençant la distribution des données. Lorsque les variables sont projetées sur l'espace des composantes principales, des corrélations, des anti-corrélations ou pas de corrélations peuvent s'observer entre certaines variables. La répartition des échantillons dans l'espace des composantes principales permet de visualiser quels facteurs influencent le plus leurs distributions, s'il y a des groupes de distribution vraiment disjoints etc.

ANNEXE G

Tableaux de résultats

Tableau 1 : lithologies, profondeur (m), âge (Ma), compositions isotopiques de fer (en ‰), concentrations en éléments majeurs (en ppm), taux de sédimentation (en m/Ma) et cluster des échantillons à l'échelle centimétrique de la carotte LO1.

Nom	Lithologie	Profondeur	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	Mg	S	Ca	Mn	Fe
LO-01-01	BIF	0.0	-0.67	0.13	-1.02	0.11	1998		5260	953	514589
LO-01-02	BIF	1.5	-1.42	0.05	-2.12	0.13	24309	29	64649	11798	139207
LO-01-03	BIF	3.0	-0.60	0.06	-0.87	0.18	1142		2009	362	523630
LO-01-04	BIF	4.5	-0.78	0.17	-1.11	0.24	5110	6	15771	2376	148792
LO-02-01	BIF	0.0					29476	751	89301	35425	158059
LO-02-02	BIF	1.5	-1.42	0.04	-2.13	0.22	25421	695	72825	37756	162499
LO-02-03	BIF	3.0	-1.53	0.11	-2.18	0.34	24477	1097	72854	42550	155753
LO-02-04	BIF	4.5	-1.40	0.06	-2.07	0.13	29981	810	87901	37068	157659
LO-03-01	BIF	0.0	-0.95	0.09	-1.41	0.19	17423	175	10050	4875	210186
LO-03-02	BIF	1.5	-0.98	0.05	-1.41	0.08	12809	147	3918	3713	174725
LO-03-03	BIF	3.0	-1.04	0.12	-1.58	0.40	11629	65	4201	3339	131668
LO-03-04	BIF	4.5	-1.12	0.06	-1.61	0.05	11259	116	4046	3392	121568
LO-04-01	BIF	0.0	-1.26	0.07	-1.76	0.04	32101	159	53059	5159	194115
LO-04-02	BIF	1.5	-1.16	0.29	-1.65	0.42	19394	42	25111	3910	140933
LO-04-03	BIF	3.0	-1.15	0.16	-1.68	0.34	19964	70	39060	3483	123106
LO-04-04	BIF	4.5	-1.02	0.17	-1.69	0.24	21209	102	51484	2943	93629
LO-05-01	BIF	0.0	-1.62	0.03	-2.38	0.11	27076	1665	56803	29073	210381
LO-05-02	BIF	1.5	-1.70	0.07	-2.48	0.10	25313	2022	42828	25148	196771

Nom	Lithologie	Profondeur	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	Mg	S	Ca	Mn	Fe
LO-05-03	BIF	3.0	-1.69	0.12	-2.47	0.10	25764	1482	38698	26012	211740
LO-05-04	BIF	4.5	-1.58	0.07	-2.35	0.17	26139	1994	38715	23794	207125
LO-06-01	BIF	0.0	-1.24	0.07	-1.76	0.10	64144	667	163023	9882	98813
LO-06-02	BIF	1.5	-1.38	0.02	-1.99	0.00	69500	397	182092	10872	96616
LO-06-03	BIF	3.0	-1.27	0.04	-1.77	0.12	78857	165	216283	12320	95506
LO-06-04	BIF	4.5	-0.91	0.16	-1.27	0.24	60679	322	158835	10623	128966
LO-07-01	BIF	0.0	-0.74	0.05	-1.05	0.04	18699	85	14952	2616	339908
LO-07-02	BIF	1.5	-0.98	0.27	-1.38	0.34	21775	98	15720	3013	329633
LO-07-03	BIF	3.0	-0.94	0.17	-1.50	0.24	21558	415	10351	3419	301393
LO-07-04	BIF	4.5	-1.06	0.06	-1.58	0.15	23457	992	14889	3620	318479
LO-08-01	BIF	0.0	-1.71	0.08	-2.52	0.33	23873	757	23846	10234	321437
LO-08-02	BIF	1.5	-1.75	0.04	-2.63	0.06	27642	724	31922	9311	236400
LO-08-03	BIF	3.0	-1.70	0.09	-2.48	0.15	28972	648	43296	9630	234748
LO-08-04	BIF	4.5	-1.66	0.06	-2.50	0.06	28067	520	39733	9124	226122
LO-09-01	BIF	0.0	-0.67	0.03	-0.96	0.01	24550	178	15673	4352	227996
LO-09-02	BIF	1.5	-0.95	0.06	-1.40	0.13	29255	396	11243	6100	227826
LO-09-03	BIF	3.0	-0.91	0.11	-1.27	0.14	29667	323	14172	6625	279066
LO-09-04	BIF	4.5	-0.68	0.20	-0.95	0.31	24317	224	14680	4314	266995
LO-10-01	BIF	0.0	-0.34	0.15	-0.52	0.11	4796	25	260	60	48976
LO-10-02	BIF	1.5	-0.69	0.00	-0.95	0.05	4177	46	1016	369	54999

Nom	Lithologie	Profondeur	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	Mg	S	Ca	Mn	Fe
LO-10-03	BIF	3.0	-0.94	0.10	-1.37	0.25	16087	40	3788	2586	186980
LO-10-04	BIF	4.5					22951	38	1787	3716	300917
LO-11-01	BIF	0.0	-0.89	0.17	-1.27	0.25	18582	75	47064	2158	159582
LO-11-02	BIF	1.5	-1.27	0.17	-1.85	0.25	10597		23431	1311	77004
LO-11-03	BIF	3.0	-0.86	0.17	-1.29	0.25	21632		56008	2155	155403
LO-11-04	BIF	4.5	-1.51	0.17	-2.26	0.25	29221	36	3474	4532	297928
LO-12-01	BIF	0.0	-0.39	0.17	-0.59	0.25	6335	30	381	1492	224582
LO-12-02	BIF	1.5	-1.01	0.17	-1.44	0.25	29463	89	74685	3352	180588
LO-12-03	BIF	3.0	-0.59	0.17	-0.88	0.25	14099	40	6896	1530	336180
LO-12-04	BIF	4.5	-0.64	0.17	-0.90	0.25	17409	91	11036	2080	312179
LO-13-01	BIF	0.0	-0.19	0.17	-0.37	0.25	1729		967	103	26967
LO-13-02	BIF	1.5	-0.13	0.17	-0.26	0.25	1650		447	53	24079
LO-13-03	BIF	3.0	-0.07	0.17	0.04	0.25	1774	16	1077	144	94264
LO-13-04	BIF	4.5	-0.37	0.17	-0.59	0.25	6493	39	4299	815	140881
LO-14-01	BIF	0.0	-1.02	0.17	-1.36	0.25	40466	50	2234	2893	562824
LO-14-02	BIF	1.5	-1.32	0.17	-1.89	0.25	12373		21840	2414	108044
LO-14-03	BIF	3.0	-1.44	0.17	-1.99	0.25	14866		9865	4366	172027
LO-14-04	BIF	4.5	-1.01	0.17	-1.66	0.25	9028		1058	1715	131821
LO-15-01	BIF	0.0	-0.43	0.17	-0.62	0.25	20200		8870	1476	343234
LO-15-02	BIF	1.5	-0.15	0.17	-0.29	0.25	7085		258	1237	133037

Nom	Lithologie	Profondeur	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	Mg	S	Ca	Mn	Fe
LO-15-03	BIF	3.0	-0.79	0.17	-1.31	0.25	25697		3054	6371	302914
LO-15-04	BIF	4.5	-0.39	0.17	-0.55	0.25	24100	18	634	1374	341414
LO-16-01	BIF	0.0	0.86	0.17	1.22	0.25	19729		4505	204	268136
LO-16-02	BIF	1.5	-0.04	0.17	-0.04	0.25	15192		7486	402	225200
LO-16-03	BIF	3.0	0.96	0.17	1.32	0.25	13882		16856	320	217137
LO-16-04	BIF	4.5	1.06	0.11	1.56	0.11	15636		8177	82	304969
LO-17-01	BIF	0.0	-0.76	0.17	-1.25	0.25	16652		12108	6843	210707
LO-17-02	BIF	1.5				0.25	23350		53407	9834	238625
LO-17-03	BIF	3.0	-0.83	0.17	-1.08	0.25	6773		9205	902	453726
LO-17-04	BIF	4.5	-1.14	0.17	-1.86	0.25	19168		52047	6514	157394
LO-18-01	BIF	0.0	0.20	0.17	0.28	0.25	7845		35145	805	169242
LO-18-02	BIF	1.5	0.05	0.17	0.14	0.25	5313	22	109001	1779	230873
LO-18-03	BIF	3.0	-0.70	0.17	-0.96	0.25	24124		98686	5332	88497
LO-18-04	BIF	4.5	-0.08	0.17	0.00	0.25	9005		22682	842	68947
LO-19-01	BIF	0.0	-0.13	0.17	-0.17	0.25	33211		25664	1503	149714
LO-19-02	BIF	1.5	-0.46	0.17	-0.70	0.25	15507		6673	3963	151892
LO-19-03	BIF	3.0	0.10	0.17	0.21	0.25	19675		19330	949	362538
LO-19-04	BIF	4.5	0.03	0.17	0.20	0.25	19766		5576	1379	421588
LO-20-04	BIF	0.0	-0.29	0.17	-0.38	0.25	13801		40064	1866	55827
LO-20-05	BIF	1.5	0.13	0.17	0.27	0.25	9802	13	24142	1588	65192

Nom	Lithologie	Profondeur	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	Mg	S	Ca	Mn	Fe
LO-20-06	BIF	3.0	0.15	0.17	0.02	0.25	4201	8	8655	446	35580
LO-20-07	BIF	4.5	0.46	0.17	0.65	0.25	17236	7	12316	667	177183

Tableau 2 : concentrations en éléments mineurs et traces (en ppm) des échantillons à l'échelle centimétrique de la carotte LO1.

Nom	B	Sc	Ti	V	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U
LO-01-01		0.07	35.73	6.15	2.89	1.10	0.02	0.71	0.19	0.35	0.04	0.16	0.03	0.01	0.04		0.04	0.01	0.03		0.03		0.03
LO-01-02		29.23	160.94	3.12	5.80	5.58	0.23	4.49	2.08	3.84	0.50	1.87	0.42	0.14	0.72	0.08	0.62	0.14	0.47	0.07	0.52	0.09	0.15
LO-01-03		0.07	27.16	2.03	5.95	0.29	0.69	0.96	0.14	0.29	0.03	0.14	0.03	0.01	0.02		0.03		0.02		0.01		0.03
LO-01-04		0.21	28.39	1.95	1.58	1.02	0.03	0.93	0.30	0.61	0.07	0.28	0.06	0.02	0.07	0.01	0.09	0.02	0.06	0.01	0.07	0.01	0.03
LO-02-01		0.89	138.56	3.47	4.17	6.24	0.83	6.71	3.38	5.75	0.65	2.45	0.51	0.26	0.79	0.09	0.57	0.13	0.45	0.06	0.44	0.07	0.09
LO-02-02		694.67	10.37	2.38	3.51	5.63	0.37	5.58	4.02	6.25	0.76	2.63	0.55	0.26	1.32	0.10	0.67	0.15	0.49	0.08	0.53	0.09	0.07
LO-02-03		1096.72	39.33	2.29	3.21	5.93	0.42	4.86	4.09	6.33	0.70	2.69	0.52	0.28	1.19	0.10	0.69	0.17	0.55	0.07	0.56	0.10	0.06
LO-02-04		0.76	158.87	4.72	5.47	6.82	0.67	8.15	3.69	6.25	0.70	2.61	0.54	0.27	0.81	0.10	0.63	0.16	0.51	0.07	0.54	0.08	0.10
LO-03-01		0.40	49.80	3.30	3.69	3.65	0.04	4.42	1.89	3.52	0.42	1.57	0.31	0.12	0.57	0.06	0.39	0.10	0.33	0.04	0.34	0.06	0.11
LO-03-02		0.38	39.26	2.77	2.66	1.94	0.01	3.59	1.16	2.01	0.24	0.87	0.17	0.06	0.30	0.03	0.21	0.04	0.17	0.02	0.18	0.03	0.09
LO-03-03		0.37	34.67	2.27	2.59	1.72		3.71	0.88	1.53	0.17	0.68	0.13	0.04	0.26	0.02	0.19	0.04	0.15	0.02	0.18	0.03	0.08
LO-03-04		0.34	35.12	1.94	2.93	1.57		3.11	0.77	1.26	0.14	0.54	0.10	0.03	0.21	0.02	0.16	0.03	0.14	0.02	0.18	0.03	0.06
LO-04-01		2.00	237.57	9.99	8.62	4.40	0.02	27.61	2.19	4.40	0.55	2.11	0.49	0.14	0.75	0.09	0.58	0.14	0.47	0.07	0.53	0.08	0.28
LO-04-02		0.88	116.30	5.67	5.88	2.48		19.32	1.23	2.58	0.33	1.31	0.29	0.08	0.39	0.05	0.34	0.07	0.27	0.04	0.27	0.04	0.18
LO-04-03		0.83	222.35	5.71	5.32	3.33	0.02	15.28	1.15	2.63	0.35	1.45	0.35	0.10	0.49	0.07	0.45	0.10	0.33	0.04	0.31	0.05	0.17
LO-04-04		0.89	181.63	6.19	4.14	3.82	0.03	12.88	2.35	4.43	0.50	1.86	0.41	0.11	0.67	0.08	0.50	0.11	0.35	0.04	0.33	0.05	0.22
LO-05-01		0.83	56.03	4.30	6.65	6.89	0.26	20.89	2.10	3.84	0.45	1.76	0.45	0.20	0.75	0.11	0.72	0.17	0.55	0.08	0.54	0.09	0.08
LO-05-02		1.16	272.20	7.42	8.43	8.61	0.38	43.96	4.59	9.25	1.07	4.23	0.89	0.30	1.31	0.17	0.99	0.22	0.73	0.10	0.71	0.11	0.33
LO-05-03		1.10	213.73	7.07	8.43	7.26	0.38	43.46	6.36	11.67	1.23	4.49	0.83	0.27	1.56	0.15	0.82	0.19	0.59	0.08	0.58	0.09	0.25
LO-05-04		1.43	325.34	11.90	10.46	7.76	0.58	65.24	4.08	8.18	0.95	3.73	0.78	0.28	1.39	0.15	0.90	0.21	0.65	0.09	0.63	0.11	0.38
LO-06-01		0.86	187.13	3.56	9.30	10.41	0.21	47.78	11.96	21.37	2.44	8.79	1.55	0.26	4.08	0.30	1.31	0.28	0.82	0.10	0.68	0.09	0.40
LO-06-02		0.68	158.07	2.77	8.98	10.47	0.48	42.09	12.16	18.91	2.09	7.45	1.23	0.25	4.30	0.24	1.13	0.25	0.68	0.08	0.56	0.07	0.35
LO-06-03		0.44	71.90	2.76	11.65	16.18	0.30	39.09	15.38	27.39	2.98	10.57	1.78	0.35	7.77	0.35	1.75	0.39	1.10	0.14	0.86	0.12	0.33
LO-06-04		1.03	315.30	5.71	11.15	13.07	0.29	77.33	12.59	23.73	2.75	10.28	1.90	0.43	4.55	0.38	1.80	0.40	1.12	0.14	0.89	0.13	0.37
LO-07-01		1.43	303.33	14.29	7.15	2.60	0.67	9.22	1.33	3.09	0.40	1.47	0.32	0.06	0.72	0.06	0.38	0.06	0.27	0.04	0.25	0.04	0.11
LO-07-02		1.58	326.59	9.65	9.49	3.09	0.62	10.54	1.61	3.72	0.48	1.73	0.37	0.07	0.97	0.06	0.46	0.08	0.30	0.04	0.29	0.04	0.13
LO-07-03		1.30	300.44	5.54	8.28	2.53	0.50	8.84	1.37	2.94	0.40	1.48	0.31	0.06	0.82	0.06	0.34	0.06	0.25	0.04	0.25	0.04	0.14

Nom	B	Sc	Ti	V	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U
LO-07-04		1.38	278.10	5.19	8.38	2.66	0.50	8.97	1.41	2.94	0.40	1.46	0.32	0.06	0.76	0.06	0.41	0.06	0.27	0.03	0.27	0.04	0.13
LO-08-01		0.41	37.13	1.96	5.40	3.63	0.32	17.20	1.30	2.25	0.30	1.02	0.21	0.06	0.82	0.05	0.38	0.07	0.30	0.04	0.30	0.05	
LO-08-02		0.59	85.25	3.11	7.00	5.73	0.45	23.19	1.97	3.76	0.46	1.71	0.36	0.10	0.89	0.08	0.57	0.13	0.47	0.06	0.45	0.07	0.06
LO-08-03		0.54	114.69	2.38	8.37	7.58	0.36	24.40	2.57	4.68	0.56	2.20	0.46	0.14	0.81	0.10	0.66	0.16	0.53	0.08	0.48	0.08	0.06
LO-08-04		0.52	124.67	2.57	7.51	7.34	0.39	24.06	2.45	4.58	0.54	2.15	0.44	0.14	0.84	0.09	0.63	0.15	0.52	0.07	0.47	0.08	0.07
LO-09-01		1.19	247.27	10.58	6.39	3.64	0.21	11.32	2.80	5.61	0.64	2.33	0.45	0.09	0.95	0.08	0.50	0.10	0.34	0.05	0.34	0.06	0.27
LO-09-02		0.94	234.09	3.52	7.24	3.61	0.19	13.57	2.21	4.78	0.59	2.25	0.47	0.11	0.78	0.07	0.52	0.10	0.33	0.05	0.34	0.05	0.21
LO-09-03		1.07	246.32	4.50	7.25	3.84	0.52	13.36	2.37	4.97	0.62	2.36	0.48	0.10	0.69	0.07	0.50	0.11	0.36	0.05	0.34	0.06	0.23
LO-09-04		1.07	268.35	8.93	7.34	3.60	0.27	11.79	2.52	4.86	0.59	2.16	0.43	0.09	0.93	0.07	0.46	0.09	0.31	0.05	0.31	0.05	0.25
LO-10-01		0.05	45.27	3.30	1.95	0.48	0.17	0.83	0.15	0.37	0.04	0.20	0.05	0.02	0.06	0.02	0.05	0.02	0.04	0.01	0.06	0.03	0.03
LO-10-02		0.05	28.27	0.69	1.26	0.24	0.21	1.61	0.18	0.35	0.03	0.13	0.03	0.01	0.06		0.04	0.01	0.03		0.03		0.03
LO-10-03		0.19	80.07	2.46	2.09	0.89	0.15	3.77	0.36	0.78	0.09	0.37	0.07	0.04	0.13	0.03	0.09	0.03	0.07	0.02	0.09	0.02	0.03
LO-10-04		0.30	152.53	4.77	3.17	2.21	0.16	8.36	1.21	2.36	0.27	1.08	0.22	0.05	0.41	0.03	0.26	0.05	0.18	0.02	0.18	0.03	0.07
LO-11-01	2.31	0.16	35.70	15.24	2.53	1.34		5.87	0.41	0.73	0.07	0.30	0.06	0.02	0.09	0.02	0.11	0.03	0.10	0.02	0.10	0.02	0.06
LO-11-02	3.80	0.05	9.12	0.40	2.38	0.57	1.26	3.19	0.17	0.33	0.03	0.13	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.04
LO-11-03	2.46	0.16	39.45	1.65	1.52	1.50	0.71	6.48	0.39	0.77	0.08	0.33	0.08	0.03	0.10	0.02	0.13	0.04	0.11	0.02	0.10	0.02	0.08
LO-11-04	16.65	0.36	116.86	1.46	3.82	1.31	0.61	12.06	0.63	1.24	0.12	0.51	0.11	0.04	0.12	0.02	0.14	0.04	0.11	0.02	0.12	0.02	0.11
LO-12-01	3.71	0.18	64.41	3.37	1.46	0.31		2.26	0.24	0.49	0.05	0.22	0.05	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.03		0.03	0.01	0.05
LO-12-02	5.71	0.45	63.69	1.41	2.22	3.41		16.68	1.50	2.74	0.27	1.14	0.24	0.08	0.29	0.05	0.31	0.08	0.24	0.04	0.20	0.04	0.24
LO-12-03	8.97	0.45	160.09	5.90	3.69	1.14		7.04	0.80	1.46	0.14	0.57	0.11	0.03	0.13	0.02	0.11	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	0.11
LO-12-04	8.47	0.59	207.27	5.61	5.77	1.60	0.45	9.67	1.03	1.97	0.19	0.76	0.15	0.05	0.17	0.03	0.17	0.04	0.12	0.02	0.11	0.02	0.15
LO-13-01	5.82	0.05	16.44	0.46	0.67	0.13		1.12	0.07	0.13	0.01	0.06	0.01	0.00	0.01		0.02	0.00	0.01		0.02		0.01
LO-13-02	6.18	0.05	19.01	0.57	0.82	0.12		1.07	0.05	0.11	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01		0.02		0.01		0.02		0.01
LO-13-03	4.52	0.08	33.71	1.19	1.37	0.17		2.65	0.10	0.18	0.02	0.07	0.02	0.01	0.02		0.02	0.01	0.02		0.03		0.02
LO-13-04	3.91	0.15	50.10	1.85	1.05	0.24		3.05	0.16	0.28	0.03	0.11	0.02	0.01	0.03		0.03	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.03
LO-14-01	241.74	0.45	174.85	5.30	10.92	3.67		6.55	0.59	1.17	0.12	0.49	0.12	0.05	0.16	0.04	0.25	0.08	0.24	0.05	0.29	0.07	0.13
LO-14-02	18.43	0.03	6.32	0.33	0.96	0.67		4.36	0.18	0.29	0.03	0.11	0.02	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03
LO-14-03	18.46	0.04		0.36	1.41	0.57	0.60	4.53	0.19	0.29	0.03	0.11	0.03	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.03
LO-14-04	24.91	0.04	10.85	0.65	2.13	0.49	0.40	2.33	0.17	0.30	0.03	0.13	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	0.03

Nom	B	Sc	Ti	V	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U
LO-15-01	8.26	0.16	21.24	3.58	5.79	18.81	0.71	4.88	10.43	16.57	1.74	7.15	1.42	0.33	1.79	0.28	1.74	0.37	1.17	0.14	0.76	0.11	1.40
LO-15-02	1.56	0.01	14.43	0.24	0.99	0.37		3.03	0.16	0.27	0.03	0.10	0.02	0.01	0.03		0.04	0.01	0.04	0.01	0.08	0.02	0.02
LO-15-03	5.01	0.14	15.42	1.91	8.78	5.98		9.55	2.50	4.30	0.44	1.97	0.41	0.14	0.56	0.09	0.58	0.13	0.41	0.06	0.35	0.06	0.42
LO-15-04	14.35	0.35	57.64	3.42	6.02	2.57		2.19	1.51	2.20	0.20	0.86	0.14	0.05	0.22	0.03	0.20	0.05	0.19	0.04	0.28	0.06	0.15
LO-16-01	17.91	0.26	13.69	1.89	2.23	6.09		2.63	1.70	2.36	0.27	1.20	0.23	0.09	0.54	0.07	0.49	0.13	0.46	0.07	0.50	0.09	0.02
LO-16-02	12.83	0.18	9.43	1.25	1.33	6.41		4.04	1.55	2.18	0.26	1.23	0.25	0.10	0.56	0.07	0.52	0.14	0.49	0.07	0.54	0.10	0.01
LO-16-03	19.42	0.23	9.98	1.31	1.46	17.44		5.47	3.97	5.78	0.70	3.21	0.67	0.28	1.48	0.18	1.41	0.38	1.27	0.16	1.05	0.17	0.02
LO-16-04	10.54	0.29	9.34	2.43	1.26	5.04		1.74	1.26	1.76	0.20	0.87	0.16	0.06	0.38	0.05	0.37	0.10	0.38	0.06	0.37	0.06	0.02
LO-17-01	3.16	0.02	51.09	0.44	1.76	1.88		6.21	0.60	0.69	0.07	0.21	0.04	0.02	0.14	0.01	0.09	0.03	0.14	0.02	0.19	0.04	0.01
LO-17-02	2.42	0.13	18.95	0.65	1.92	4.89		21.71	1.07	1.32	0.14	0.55	0.10	0.04	0.35	0.03	0.26	0.07	0.29	0.05	0.34	0.07	0.02
LO-17-03	0.85	0.13	12.01	1.96	1.47	1.85		3.12	0.31	0.51	0.06	0.27	0.06	0.02	0.11	0.02	0.11	0.04	0.12	0.02	0.10	0.02	0.02
LO-17-04	4.28	0.02	19.18		1.36	2.48		9.56	0.43	0.54	0.05	0.21	0.05	0.02	0.13	0.02	0.12	0.04	0.15	0.02	0.15	0.03	0.01
LO-18-01	0.77	0.06	31.82	2.28	3.20	1.53		6.74	0.34	0.48	0.05	0.21	0.05	0.02	0.11	0.01	0.09	0.04	0.12	0.02	0.17	0.04	0.04
LO-18-02	2.35	0.17	17.70	3.12	2.89	4.39		41.28	1.65	2.49	0.29	1.20	0.22	0.10	0.63	0.05	0.37	0.09	0.30	0.05	0.24	0.05	0.03
LO-18-03	1.80	0.02			1.70	2.59		12.41	0.51	0.75	0.09	0.35	0.07	0.04	0.17	0.02	0.17	0.05	0.20	0.03	0.17	0.03	0.01
LO-18-04	0.80	0.02	11.13	0.79	2.43	0.79		2.50	0.10	0.18	0.02	0.08	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.02	0.06	0.01	0.09	0.02	0.02
LO-19-01	3.38				6.34	2.70		4.06	0.62	0.82	0.09	0.36	0.07	0.05	0.16	0.02	0.20	0.05	0.18	0.03	0.16	0.03	0.01
LO-19-02	0.23	0.05	10.01		2.82	3.59		4.97	0.98	1.41	0.16	0.74	0.14	0.08	0.31	0.04	0.33	0.08	0.25	0.04	0.26	0.05	0.04
LO-19-03	0.25	0.37	39.36	3.91	5.33	5.31	0.14	5.30	3.40	5.05	0.55	2.27	0.41	0.13	0.90	0.09	0.61	0.14	0.43	0.05	0.36	0.06	0.06
LO-19-04	0.15	0.43	43.95	4.01	6.54	3.06		4.93	1.46	2.51	0.30	1.33	0.25	0.05	0.42	0.05	0.35	0.08	0.28	0.04	0.26	0.05	0.05
LO-20-04	2.79	0.14	17.66	2.26	1.81	2.37		5.02	0.21	0.51	0.07	0.33	0.11	0.05	0.14	0.04	0.27	0.06	0.22	0.03	0.20	0.04	0.05
LO-20-05	0.77	0.02	19.59	2.14	3.93	1.17		4.29	0.25	0.42	0.05	0.20	0.05	0.02	0.07	0.02	0.10	0.04	0.09	0.02	0.15	0.04	0.01
LO-20-06	2.97	0.01	11.30	1.68	1.64	0.54		1.78	0.13	0.22	0.03	0.11	0.03	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	
LO-20-07	2.52	0.12	69.94	5.43	6.53	1.20		2.29	0.10	0.22	0.03	0.13	0.05	0.02	0.07	0.02	0.13	0.04	0.12	0.03	0.20	0.04	0.01

Tableau 3 : lithologies, Prof. pour profondeur (m), âge (Ma), compositions isotopiques de fer (en ‰), concentrations en éléments majeurs (en ppm), taux de sédimentation (v_{sed} en m/Ma) et cluster des échantillons à l'échelle métrique des carottes GAS, LO1, MP56 et GW.

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
MP1	BIF	368.5		-1.50	0.03	-2.15	0.02	0.04	0.09	11200	649	36.0	44500	6510	265000		2
MP2	BIF	370.6	0.20	-1.52	0.29	-2.03	0.20	-0.22	0.09	12000	383	71.6	52500	8910	297000	10.28	2
MP3	BIF	371.5	0.33	-1.30	0.10	-1.88	0.24	0.08	0.09	13000	1290	71.1	51300	9100	314000	6.88	1
MP4	HL	374.5	4.05	-2.02	0.04	-2.89	0.08	-0.04	0.09	65300	2640	220	103000	70000	141000	0.81	1
MP5	HL	383.0	28.73	-1.86	0.06	-2.75	0.12	-0.07	0.09	32600	3650	262	67900	130000	193000	0.34	1
MP5 B	BIF	383.8	30.62	-1.27	0.04	-1.88	0.04			26000	1110	23.1	89300	34400	327000	0.44	1
MP5C	BIF	385.2	32.11	-1.02	0.05	-1.54	0.07			10400	834	17.6	78100	11100	327000	0.94	1
MP6	BIF	385.5	32.41	-0.92	0.08	-1.38	0.07	-0.17	0.09	16700	668	66.3	72800	18500	236000	1.00	1
MP6B	BIF	386.1	33.74	-0.99	0.15	-1.43	0.30			15400	1290	85.5	59900	25100	395000	0.45	1
MP7	BIF	388.2	38.29	-0.72	0.15	-1.06	0.12	-0.02	0.09	25800	572	62.9	52500	31800	189000	0.46	1
MP7B	BIF	388.9	39.06	-0.51	0.06	-0.77	0.16			25000	544	22.8	52200	21300	239000	0.92	1
MP7C	HL	389.9	41.52	-2.63	0.05	-3.86	0.08			55600	499	395	143000	129000	77400	0.41	1
MP8	HL	390.9	44.49	-2.98	0.09	-4.39	0.13	0.29	0.09	51300	1230	236	102000	123000	115000	0.34	1
MP9	HL	392.5	48.46	-2.44	0.11	-3.62	0.10	0.12	0.09	35600	1150	352	77300	176000	89800	0.40	1
MP9b	BIF	393.6	50.07	-1.62	0.12	-2.39	0.18	0.09	0.09	10500	557	37.6	53500	13800	197000	0.71	1
MP9c	BIF	398.0	50.77	-1.00	0.08	-1.40	0.13	-0.05	0.09	10000	368	73.5	16800	3750	210000	6.09	2
MP10	BIF	401.0	50.94	-0.78	0.13	-1.16	0.13	0.02	0.09	22000	398	32.6	43600	10200	460000	18.15	2
MP11	BIF	403.2	51.06	-0.48	0.06	-0.71	0.09			8650	319	26.0	24000	6230	310000	19.09	2
MP12	BIF	404.9	51.15	-0.54	0.09	-0.84	0.09	0.04	0.09	16400	378	19.1	17600	7480	319000	18.29	2
MP13	BIF	407.9	51.31	-0.32	0.03	-0.51	0.05	-0.02	0.09	16800	362	40.7	13000	6910	377000	18.70	2
MP14	BIF	410.9	51.44	-0.17	0.06	-0.24	0.09	0.06	0.09	14800	532	39.3	17500	7430	320000	23.44	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
MP15	BIF	413.0	51.53	-0.09	0.09	-0.08	0.19	-0.07	0.04	9230	430	68.4	19700	6000	205000	23.11	2
MP16	BIF	414.3	51.58	-0.12	0.06	-0.06	0.08	-1.42	0.04	13200	592	76.6	19100	6060	292000	25.70	2
MP17	BIF	417.7	51.84	0.28	0.12	0.45	0.23	-0.14	0.04	12900	1560	113	18600	6080	279000	12.86	2
MP18A	HL	422.5	61.37	-2.17	0.04	-3.17	0.13			34500	321	166	60800	68900	50000	0.50	1
MP18B	Mn ore	429.7	86.19	-1.41	0.06	-2.06	0.12			14100	1330	525	185000	249000	38600	0.29	1
MP18C	Mn ore	435.7	104.68	-1.55	0.11	-2.26	0.06			21800	939	680	118000	320000	46100	0.32	1
MP18D	Mn ore	441.5	122.72	-1.82	0.01	-2.67	0.08			17700	1020	830	103000	375000	55200	0.32	1
MP18E	HL	447.7	145.70	-2.52	0.07	-3.73	0.16			60700	1030	314	36200	161000	208000	0.27	1
MP19	HL	453.6	161.67	-2.14	0.18	-3.07	0.27	-0.32	0.04	12800	1270	420	38400	43500	307000	0.37	1
MP20	HL	456.7	165.36	-2.31	0.01	-3.31	0.22	-0.34	0.04	13400	1160	186	34300	33200	333000	0.84	1
MP21	BIF	457.5	166.33	-1.74	0.17	-2.47	0.25	0.23	0.04	7840	1570	198	10800	10400	318000	0.76	1
LO1	BIF	127.8		-0.80	0.14	-1.16	0.18	0.01	0.05	15700	1250	76.7	42000	9410	308000		2
LO2	BIF	136.5	3.12	-1.33	0.12	-1.99	0.20	0.01	0.05	34400	4480	1360	94000	43900	194000	2.79	1
LO2b	BIF	142.1	5.22	-0.73	0.29	-1.09	0.15	0.04	0.04	8820	743	905	17200	1700	204000	2.66	2
LO3	BIF	145.7	5.68	-1.01	0.08	-1.44	0.16	0.14	0.05	25200	2340	303	28100	6750	274000	7.83	2
LO3b	BIF	151.1	6.31	-0.69	0.17	-1.10	0.25	-0.01	0.04	25500	2390	265	63500	4520	189000	8.57	2
LO4	BIF	158.8	7.23	-1.07	0.07	-1.48	0.11	0.08	0.05	25400	7360	228	38500	4270	176000	8.33	2
LO5	BIF	167.6	10.63	-1.71	0.16	-2.48	0.05	0.05	0.05	26700	8170	1910	38700	26500	236000	2.59	1
LO5b	BIF	175.8	13.63	-0.69	0.17	-1.10	0.25	0.19	0.04	18400	1040		5540	4240	235000	2.76	2
LO6	BIF	178.6	14.24	-1.08	0.02	-1.58	0.07	0.13	0.05	53900	8110	1400	118000	9550	140000	4.58	1
LO7	BIF	191.2	17.38	-0.89	0.12	-1.29	0.15	0.10	0.05	21000	3030	396	13300	3390	291000	3.99	2
LO7b	BIF	197.7	18.35	-1.01	0.02	-1.47	0.18	0.01	0.04	10800	1280	264	11200	1620	117000	6.76	2
LO8	BIF	201.0	18.78	-1.75	0.05	-2.59	0.10	0.00	0.05	26800	1290	305	49300	10700	304000	7.70	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
LO8b	BIF	213.0	20.76	-0.07	0.17	-0.08	0.25	-0.06	0.04	20000	2240	926	15000	3800	272000	6.03	2
LO9	BIF	218.6	21.86	-0.81	0.04	-1.05	0.07	0.03	0.05	27700	4250	241	17700	5760	295000	5.16	2
LO10	BIF	224.6	22.79	-0.76	0.08	-1.07	0.20	0.04	0.05	17500	1840	195	3030	2600	257000	6.42	2
LO11	BIF	236.5	24.59	-1.02	0.04	-1.50	0.16	0.07	0.05	24300	2730	162	6770	3370	392000	6.63	2
LO12	BIF	249.5	26.16	-0.64	0.02	-1.02	0.29	0.03	0.05	14900	1150	83.9	11800	2210	251000	8.27	2
LO13	BIF	260.8	27.20	-0.26	0.06	-0.32	0.02	0.01	0.05	14600	1130	111	3430	1040	308000	10.85	2
LO14	BIF	271.7	28.23	-0.87	0.11	-1.28	0.08	0.03	0.05	18700	721	55.5	5470	3010	270000	10.57	2
LO15	BIF	284.7	29.25	-0.46	0.09	-0.67	0.21	0.00	0.05	20900	331		7440	3170	302000	12.77	2
LO15A	BIF	288.9	29.54	-0.17	0.10	-0.22	0.05			23800	176		16300	3310	377000	14.28	2
LO15b	BIF	293.1	29.76	0.74	0.08	1.17	0.27	0.05	0.04	17000	212		7230	470	335000	19.32	2
LO16	BIF	296.5	29.89	0.96	0.09	1.43	0.10	-0.26	0.05	17900	128		10100	594	280000	25.06	2
LO16A	BIF	300.6	30.19	0.72	0.04	1.05	0.13	0.01	0.12	18700	394		5600	1260	219000	13.65	2
LO16b	BIF	303.2	30.43	-0.91	0.17	-1.24	0.25	-0.14	0.04	15900		286	40300	3720	203000	11.40	2
LO16c	BIF	306.6	30.67	-1.21	0.06	-1.61	0.04	-0.10	0.04	20400	207		25800	5450	212000	14.09	2
LO16 AB	BIF	307.0	30.69	-0.90	0.10	-1.28	0.05			16800	125		84100	6010	342000	16.77	2
LO17	BIF	309.0	30.83	-0.89	0.11	-1.28	0.22	0.08	0.05	20900	208		18100	6350	330000	14.46	2
LO18	BIF	320.9	31.77	-0.43	0.01	-0.65	0.11	0.12	0.05	17700	718	80.8	55700	4630	254000	12.60	2
LO18b	BIF	327.8	32.15	0.03	0.26	0.15	0.12	-0.03	0.04	17400	152		7920	893	267000	18.21	2
LO19	BIF	332.9	32.55	-0.14	0.13	-0.24	0.14	-0.03	0.04	26100	892	39.7	17400	2580	247000	12.98	2
LO19b	BIF	337.8	33.00	-0.01	0.17	0.09	0.25	-0.13	0.04	20300	338		12400	2670	220000	10.78	2
LO20	BIF	345.5	33.72	0.19	0.00	0.19	0.08	-0.01	0.04	19400	1750		44600	4140	227000	10.65	2
LO20b	BIF	349.5	34.06	-0.05	0.17	0.13	0.25	0.02	0.04	11800	4350	62.4	293	6310	491000	11.65	2
LO21	BIF	355.6	34.41	0.25	0.01	0.42	0.14	-0.08	0.04	18600	2500		14300	2310	232000	17.50	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
G1	BIF	326.3		0.27	0.04	0.27	0.13	-0.01	0.08	26400	700	379	27900	2450	215000		2
G2	BIF	330.9	0.39	0.30	0.14	0.48	0.17	-0.05	0.08	10800	149		49000	2200	168000	11.92	2
G3	BIF	333.3	0.57	0.38	0.06	0.61	0.07	-0.23	0.08	17900	714		18400	1550	329000	13.51	2
G4	BIF	340.6	1.19	0.35	0.15	0.57	0.16	0.09	0.08	11800	499		29400	1800	198000	11.81	2
G5	BIF	342.5	1.33	0.38	0.16	0.63	0.22	0.11	0.08	15700	454	3000	18800	2330	168000	13.04	2
G6	BIF	345.7	1.55	0.38	0.11	0.59	0.35	0.28	0.08	23400	797		11900	1470	300000	14.59	2
G7	BIF	347.9	1.71	0.21	0.13	0.31	0.21	0.05	0.08	19200	579	1160	17200	1160	199000	13.61	2
G8	BIF	355.5	2.37	0.23	0.06	0.33	0.07	0.17	0.08	20000	1420	170	61200	2070	291000	11.59	2
G9	BIF	358.2	2.61	0.38	0.12	0.59	0.17	0.01	0.08	12400	1230	99.8	58000	3260	188000	11.14	2
G10	BIF	363.2	3.20	-0.41	0.19	-0.62	0.31	0.20	0.08	23900	1900	262	24900	4230	310000	8.49	2
G11	BIF	370.2	3.94	-0.71	0.08	-1.09	0.13	0.08	0.08	20000	488		8600	5890	334000	9.45	2
G12	BIF	374.1	4.19	-0.51	0.05	-0.75	0.16	-0.09	0.08	17100	229		19000	407	320000	15.14	2
G13	BIF	379.3	4.63	-0.04	0.06	-0.08	0.25		0.08	5820	520	1200	37000	1080	59900	11.92	2
G14	BIF	384.9	5.11	-0.17	0.06	-0.24	0.16	-0.03	0.08	16500	595		10500	2120	223000	11.78	2
G15	BIF	386.9	5.29	-0.37	0.17	-0.53	0.20	0.04	0.08	11100	1340	1130	12100	2620	166000	10.86	2
G16	BIF	390.5	5.70	-0.41	0.17	-0.61	0.32	0.11	0.08	13400	1760	1360	16000	2270	147000	8.89	2
G17	BIF	394.2	5.93	-0.43	0.15	-0.66	0.23	-0.08	0.08	17700	208		5610	1120	296000	15.95	2
G18	BIF	399.5	6.24	-0.08	0.11	-0.16	0.14	-0.07	0.08	16300	912	750	20400	2250	291000	17.05	2
G19	BIF	402.8	6.50	-0.50	0.11	-0.74	0.17	0.19	0.08	13200	291	541	38000	1840	283000	12.59	2
G20	BIF	404.4	6.66	-0.84	0.12	-1.24	0.13	0.11	0.08	22000	1270	1470	8900	4560	296000	10.46	2
G21	BIF	408.2	6.99	-0.41	0.08	-0.60	0.09	0.09	0.03	24800	1010	448	22800	3930	580000	11.41	2
G22	BIF	409.4	7.08	-0.80	0.09	-1.16	0.12	-0.03	0.03	23100	731	1090	24300	9280	622000	12.24	2
G23	BIF	415.4	7.67	-0.50	0.10	-0.74	0.14	0.04	0.03	21600	532		23000	4440	632000	10.27	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
G24	BIF	420.9	8.13	-0.71	0.15	-1.04	0.24	0.05	0.03	25800	878	114	20900	8360	640000	11.94	2
G25	BIF	426.8	8.51	-0.13	0.12	-0.15	0.13	0.09	0.03	14600	490		24000	1240	293000	15.66	2
G26	BIF	428.2	8.57	-0.11	0.07	-0.18	0.04	0.04	0.03	14700			7590	1030	300000	23.16	2
G27	BIF	430.4	8.69	-0.36	0.07	-0.55	0.14	0.03	0.03	22400			7910	1970	301000	17.86	2
G28	BIF	433.7	8.83	-0.42	0.06	-0.60	0.23	0.44	0.03	15400		476	8860	484	335000	24.02	2
G29	BIF	437.1	8.94	-0.41	0.06	-0.66	0.06	0.04	0.03	21400		328	36900	1050	260000	31.39	2
G30	BIF	441.7	9.08	-0.64	0.07	-0.94	0.16	0.06	0.03	18100			7840	275	354000	32.18	2
G31	BIF	443.8	9.12	-0.67	0.06	-1.00	0.05	-0.14	0.03	17400	1700		10400	577	315000	49.51	2
G32	BIF	452.5	9.41	-0.40	0.08	-0.62	0.09	-0.03	0.03	25800	1050		28300	3840	216000	29.81	2
G33	BIF	457.7	9.62	-0.39	0.06	-0.54	0.11	-0.17	0.03	10700	1470		19100	535	367000	24.77	2
G34	BIF	460.5	9.74	-0.59	0.06	-0.91	0.07	0.00	0.03	19600	865	1680	15200	3550	212000	24.18	2
G35	BIF	467.3	10.02	-0.58	0.05	-0.89	0.08	0.01	0.03	15200	781	240	30000	3330	188000	23.77	2
G36	BIF	474.1	10.30	-0.20	0.06	-0.29	0.22	-0.05	0.03	16000	854		22600	2270	292000	24.99	2
G37	BIF	477.7	10.42	-0.27	0.06	-0.35	0.11	-0.11	0.03	10500	631		15500	973	344000	29.23	2
G38	BIF	481.0	10.50	0.18	0.09	0.30	0.05	0.03	0.03	14300		233	9970	329	300000	40.53	2
G39	BIF	486.0	10.62	0.14	0.05	0.18	0.09	-0.25	0.03	18500			29400	627	338000	44.37	2
G40	BIF	491.9	10.74	0.21	0.07	0.37	0.13	-0.15	0.03	9370	573		9310	516	382000	48.52	2
G41	BIF	494.7	10.85	0.04	0.09	0.08	0.11			15200	253		10500	387	328000	24.81	2
G42	BIF	498.3	11.08	-0.16	0.09	-0.21	0.17			9110		21.6	11100	524	373000	15.44	2
G43	BIF	501.9	11.33	-0.26	0.03	-0.41	0.05			11300			7740	365	362000	14.53	2
G44	BIF	504.7	11.55	-0.36	0.09	-0.54	0.18			14700	228	113	22300	1480	258000	12.61	2
G45	BIF	508.7	11.78	-0.41	0.08	-0.63	0.22			25000		111	16800	2260	248000	18.00	2
G46	BIF	512.8	11.93	-0.39	0.08	-0.62	0.10			21300		82.6	7990	2580	178000	26.93	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
G47	BIF	514.9	12.28	-0.10	0.11	-0.20	0.09			25900	159	2460	11600	2120	234000	6.01	2
G48	BIF	519.6	13.22	-0.33	0.11	-0.52	0.25			27000	179	76.8	33200	3040	180000	4.98	2
GW1	BIF	20.1		-0.05	0.07	-0.12	0.08	-0.08	0.12	12500	2200		674	539	311000		2
GW2	BIF	22.5	0.65	0.27	0.08	0.36	0.16	-0.46	0.12	44100	2550		111	653	398000	3.70	2
GW3	BIF	24.8	1.39	0.14	0.06	0.23	0.06	-0.31	0.12	26400	2380		104	458	330000	3.11	2
GW4	BIF	27.9	2.08	0.28	0.04	0.36	0.04	-0.16	0.12	13500	965		204	340	246000	4.48	2
GW5	BIF	30.8	2.43	0.01	0.09	-0.07	0.14	-0.23	0.12	15200	2800		173	567	365000	8.35	2
GW6	BIF	34.5	2.68	0.26	0.09	0.42	0.16	0.07	0.12	4860	821		73.5	304	222000	14.68	2
GW7	BIF	36.7	2.82	0.14	0.07	0.20	0.20	-0.03	0.12	7640	2470		69.1	462	335000	15.63	2
GW8	BIF	39.4	3.05	0.47	0.09	0.69	0.15	-0.19	0.12	10600	593		1570	408	269000	11.71	2
GW9	BIF	42.5	3.29	0.38	0.07	0.59	0.16	-0.28	0.12	7350	927		3090	427	250000	12.77	2
GW10	BIF	45.0	3.50	0.08	0.04	0.11	0.14	-0.95	0.12	10200	3200		3340	543	249000	11.69	2
GW11	BIF	45.4	3.56	0.24	0.02	0.37	0.03	-0.08	0.12	806	674			269	138000	7.80	2
GW12	BIF	49.0	4.29	0.58	0.08	0.85	0.20	-0.12	0.12	13600	1860		9510	569	276000	4.87	2
GW13	BIF	50.8	4.73	0.32	0.06	0.52	0.11	-0.06	0.12	18200	2490		32100	973	343000	4.19	2
GW14	BIF	52.9	5.42	0.22	0.08	0.33	0.19	-0.10	0.12	17800	4290	169	15000	1080	352000	3.04	2
GW15	BIF	54.4	5.81	0.09	0.06	0.24	0.08	0.03	0.12	11000	3460		4220	1000	266000	3.81	2
GW16	BIF	56.3	5.97	0.46	0.01	0.71	0.20	-0.08	0.12	11800	2470	158	1980	816	330000	12.20	2
GW17	BIF	58.3	6.29	0.89	0.07	1.39	0.13	-0.03	0.12	13300	5280	347	8500	463	213000	6.32	2
GW18	BIF	62.6	6.89	-0.21	0.03	-0.35	0.08	-0.13	0.12	13000	347		4820	1290	283000	7.15	2
GW19	BIF	63.7	6.98	-0.15	0.08	-0.21	0.21	-0.21	0.12	12100	1960		8000	1720	294000	11.85	2
GW20	BIF	64.3	7.11	-0.37	0.09	-0.49	0.09	-0.16	0.12	20200	5140	1790	19300	4480	326000	4.60	2
GW21	BIF	66.8	7.60	0.06	0.02	0.20	0.03			12500	1760	442	4910	997	409000	5.15	2

Nom	Lithologie	Prof.	Age	$\delta^{56}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{56}\text{Fe})$	$\delta^{57}\text{Fe}$	$2\sigma(\delta^{57}\text{Fe})$	$\delta^{65}\text{Cu}$	$2\sigma(\delta^{65}\text{Cu})$	Mg	Al	S	Ca	Mn	Fe	v_{sed}	Cluster
GW22	BIF	68.4	7.88	0.47	0.02	0.74	0.02	-0.57	0.06	19400	3010	222	5620	675	383000	5.71	2
GW23	BIF	70.7	8.32	-0.01	0.08	0.09	0.01	-0.27	0.06	12200	2300		2750	955	314000	5.21	2
GW24	BIF	71.3	8.40	0.03	0.03	0.14	0.05	-0.12	0.06	11900	1370		3380	606	242000	7.81	2
GW25	BIF	75.3	9.03	-0.41	0.02	-0.45	0.01	-0.14	0.06	17900	2420		2440	1210	354000	6.27	2
GW26	BIF	77.5	9.29	-0.16	0.01	-0.21	0.03	-0.50	0.06	12300	1590		1980	932	354000	8.56	2
GW27	BIF	78.4	9.35	-0.35	0.11	-0.46	0.02	-0.29	0.06	15000	2070		13300	3470	314000	14.02	2
GW28	BIF	79.1	9.42	-0.19	0.02	-0.27	0.19	-0.17	0.06	18700	3950	133	10000	3000	370000	10.46	2
GW29	BIF	80.9	9.59	-0.32	0.03	-0.43	0.07	-0.29	0.06	19400	3970	197	17300	2530	569000	10.37	2
GW30	BIF	84.6	9.92	0.86	0.02	1.25	0.03	-0.25	0.06	14100	907		4850	553	245000	11.28	2
GW31	BIF	84.9	9.95	1.06	0.01	1.59	0.10	-0.19	0.06	15800	1150		7070	659	396000	9.65	2
GW32	BIF	87.2	10.21	-0.26	0.09	-0.40	0.16	-0.08	0.06	9310	2910	81.6	15400	2700	363000	8.96	2
GW33	BIF	89.3	10.60	-0.08	0.04	-0.10	0.03	-0.12	0.06	20500	5920	468	17800	5100	367000	5.38	2
GW34	BIF	90.6	10.88	-0.11	0.08	-0.14	0.12	-0.07	0.06	19400	2910	220	8970	3800	330000	4.74	2
GW35	BIF	92.9	11.25	-0.02	0.06	-0.05	0.17	-0.32	0.06	22300	3420	287	18600	6510	566000	6.22	2
GW36	BIF	94.0	11.40	-0.79	0.00	-1.14	0.00	-0.41	0.06	15100	1570		9170	2940	295000	7.06	2
GW37	BIF	95.9	11.69	1.46	0.08	2.19	0.12	-0.15	0.06	16200	4650	2030	19000	633	349000	6.68	2
GW38	BIF	98.9	11.99	-0.25	0.03	-0.36	0.11	-0.56	0.06	13900	1050		8380	926	529000	10.02	2
GW39	BIF	99.4	11.99	-0.34	0.02	-0.52	0.03	-0.57	0.06	16600	249		24400	1490	474000	65.05	2
GW40	BIF	100.2	12.03	-0.15	0.03	-0.18	0.21	-0.78	0.06	20200	4500	111	25600	3140	632000	22.20	2
GW41	BIF	101.2	12.11	-0.01	0.09	-0.01	0.06	-0.13	0.06	19000	3670		21800	2350	371000	12.88	2

Tableau 4 : concentrations en éléments mineurs et traces (en ppm) des échantillons à l'échelle métrique des carottes GAS, LO1, MP56 et GW.

Nom	B	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	P
MP1		0.93	48.20	5.64	9.08	1.18		2.86	6.37	5.43	0.70	4.78	1.84	2.37	0.25	1.21	0.19	0.06	0.40	0.05	0.40	0.10	0.36	0.05	0.35	0.06	0.08	
MP2		0.81	62.50	3.94	5.08	1.29		1.42	6.17	7.11	0.56	5.56	1.95	2.64	0.30	1.34	0.22	0.07	0.50	0.06	0.49	0.13	0.49	0.06	0.49	0.08	0.05	
MP3		1.85	67.90	9.07	14.20	2.40		3.93	12.70	7.50	1.28	10.10	3.16	4.02	0.49	2.13	0.35	0.09	0.69	0.08	0.60	0.15	0.54	0.06	0.52	0.08	0.15	
MP4		1.28	183.00	6.61	10.20	29.00		2.22	20.10	7.40	1.07	20.40	3.50	4.75	0.56	2.33	0.39	0.09	0.73	0.08	0.61	0.15	0.53	0.06	0.51	0.08	0.35	
MP5		2.39	260.00	9.66	16.70	44.60		0.26	11.90	9.95	1.54	67.50	5.66	9.10	1.17	4.33	0.83	0.18	1.17	0.15	1.09	0.23	0.84	0.11	0.88	0.13	1.12	
MP5 B		2.00	167.00	10.20	20.30	12.40	2.68	2.39	46.50	13.30	0.95	27.40	6.84	10.40	0.84	3.66	0.64	0.17	0.86	0.15	0.99	0.27	0.86	0.12	0.85	0.16	0.72	34.14
MP5C		1.62	80.30	10.10	17.20	14.50	2.51	4.13	14.20	14.70	1.40	52.60	21.80	43.50	0.75	3.20	0.53	0.17	0.92	0.15	1.06	0.29	0.97	0.14	0.92	0.16	0.49	55.41
MP6		1.00	48.10	4.18	5.92	10.90		1.18	11.20	6.91	0.68	9.40	3.34	4.33	0.44	1.91	0.33	0.08	0.70	0.08	0.55	0.15	0.48	0.06	0.45	0.08	0.10	
MP6B		2.73	192.00	13.80	17.50	45.30	7.99	4.58	19.70	19.10	1.02	20.50	7.29	12.30	1.54	6.45	1.19	0.30	1.65	0.32	1.96	0.47	1.64	0.25	1.81	0.29	0.86	91.35
MP7		0.86	59.50	3.96	4.53	9.68		1.34	10.20	8.23	0.74	11.90	3.33	3.76	0.41	1.76	0.29	0.08	0.60	0.07	0.54	0.15	0.51	0.07	0.51	0.09	0.09	
MP7B		1.45	62.10	9.43	32.00	18.00	6.69	5.68	35.60	9.79	1.30	141.00	4.19	5.59	0.74	3.13	0.54	0.17	0.78	0.13	0.88	0.21	0.74	0.12	0.74	0.13	0.41	25.82
MP7C		1.05	59.90	1.94	8.46	44.40	12.60	0.69	24.30	9.09	1.05	65.20	4.23	3.89	0.53	2.59	0.40	0.14	0.69	0.11	0.79	0.17	0.61	0.09	0.58	0.10	0.42	15.29
MP8		0.92	61.90	1.26	4.27	30.80		1.34	11.20	5.02	1.41	40.80	2.41	2.80	0.37	1.59	0.27	0.07	0.48	0.07	0.41	0.11	0.37	0.05	0.33	0.06	0.12	
MP9		0.85	64.80	4.13	4.36	32.10		2.05	10.60	5.59	3.12	39.50	2.60	3.23	0.36	1.53	0.27	0.08	0.59	0.07	0.45	0.12	0.41	0.05	0.38	0.07	0.27	
MP9b		0.84	55.40	6.24	11.50	3.51		4.37	7.63	6.43	1.30	6.80	2.56	3.29	0.32	1.48	0.26	0.06	0.46	0.06	0.46	0.13	0.39	0.05	0.41	0.08	0.10	
MP9c		0.62	39.20	4.79	9.40	0.65		1.28	9.58	4.66	1.09	1.82	2.46	3.32	0.31	1.31	0.21	0.05	0.54	0.05	0.30	0.09	0.28	0.03	0.24	0.04	0.03	
MP10		1.24	39.00	6.00	5.88	0.75		1.03	18.40	12.40	1.00	4.06	3.28	4.23	0.41	1.79	0.33	0.08	0.75	0.09	0.65	0.19	0.66	0.09	0.69	0.13	0.04	
MP11		0.91	47.20	5.43	7.32	0.58		0.66	4.93	7.37	0.78	2.66	2.70	3.64	0.35	1.58	0.26	0.06	0.66	0.07	0.42	0.12	0.39	0.05	0.37	0.06	0.04	
MP12		0.91	34.10	3.97	3.89	0.80		0.75	12.10	8.94	0.53	2.14	2.73	4.05	0.40	1.79	0.29	0.08	0.62	0.08	0.60	0.16	0.50	0.06	0.47	0.08	0.04	
MP13		0.92	24.80	4.43	5.38	0.55		0.82	11.40	9.77	0.56	2.22	3.69	5.38	0.54	2.37	0.37	0.10	0.76	0.10	0.74	0.17	0.56	0.06	0.46	0.08	0.04	
MP14		0.91	22.60	3.70	3.36	0.53		0.60	5.23	9.19	0.27	1.58	4.40	5.92	0.62	2.62	0.44	0.11	1.02	0.11	0.76	0.20	0.70	0.08	0.66	0.11	0.05	
MP15	22.60	1.36	55.70	5.67	5.73		2.39	1.18	6.98	12.50	0.30	1.74	3.05	4.74	0.51	2.48	0.43	0.10	0.82	0.09	0.95	0.19	0.92	0.10	0.88	0.10	0.13	
MP16	35.40	1.10	48.30	5.17	4.10		2.81	1.21	9.93	10.70	0.29	2.04	4.91	7.29	0.74	3.87	0.52	0.12	1.04	0.09	0.88	0.15	0.65	0.07	0.63	0.07	0.12	
MP17	29.10	2.32	107.00	9.94	8.90	1.55	5.11	10.80	8.63	10.10	0.28	2.18	4.25	7.78	0.80	3.91	0.64	0.12	1.15	0.11	1.05	0.20	0.81	0.08	0.76	0.08	0.41	
MP18A		0.90	47.60	4.28	9.58	48.70	8.68	0.70	38.90	6.23	0.48	194.00	3.49	3.17	0.45	2.23	0.35	0.18	0.58	0.10	0.56	0.14	0.47	0.08	0.46	0.08	0.33	13.52
MP18B		0.73	60.60	2.14	7.82	38.60	9.48	0.96	52.00	5.49	0.55	67.10	3.50	3.43	0.56	2.51	0.42	0.13	0.59	0.09	0.59	0.13	0.39	0.06	0.37	0.06	0.31	9.03
MP18C		0.81	64.10	2.12	6.90	39.40	9.43	5.17	81.30	6.04	1.43	54.00	2.36	3.01	0.47	2.01	0.36	0.11	0.54	0.08	0.59	0.13	0.44	0.06	0.43	0.07	0.31	10.18
MP18D		0.65	42.50	2.27	5.18	39.40	8.98	2.09	36.50	4.15	1.04	101.00	2.54	2.79	0.35	1.49	0.26	0.11	0.38	0.07	0.42	0.10	0.30	0.05	0.29	0.05	0.31	9.91
MP18E		0.79	48.20	3.98	4.47	54.50	6.16		30.10	5.65	0.60	18.50	2.37	3.03	0.37	1.51	0.27	0.07	0.46	0.06	0.48	0.12	0.39	0.05	0.41	0.07	0.18	11.84
MP19	4.01	1.36	131.00	9.08	14.10	13.80	5.39	3.14	11.50	9.54	0.71	19.10	3.88	5.39	0.60	2.72	0.43	0.07	0.87	0.07	0.73	0.15	0.60	0.07	0.66	0.07	0.28	
MP20	3.31	1.32	98.80	7.98	7.98	16.20	3.84	1.71	7.94	8.52	0.40	12.00	3.71	4.85	0.57	2.47	0.40	0.07	0.80	0.07	0.67	0.15	0.61	0.06	0.64	0.07	0.28	
MP21	3.35	1.73	78.50	9.96	17.20	17.10	7.17	6.84	7.01	7.09	0.91	11.90	2.54	3.89	0.47	2.23	0.37	0.06	0.60	0.06	0.65	0.14	0.54	0.07	0.59	0.08	0.40	
LO1	9.03	0.45		7.74		1.07	4.84	2.96	4.64	2.48		2.07	1.13	1.85	0.22	0.76	0.19	0.06	0.23	0.03	0.23	0.06	0.20	0.03	0.18	0.03		
LO2	2.74	0.99		8.39		7.52	7.40	4.59	7.40	5.93		11.70	3.48	6.57	0.71	2.29	0.53	0.26	0.56	0.09	0.58	0.14	0.46	0.06	0.49	0.08		
LO2b		0.16	41.00	6.12	14.90	1.50	5.97	5.96	7.27	3.13	0.89	2.14	0.90	1.71	0.18	0.78	0.15		0.23		0.26		0.25		0.25		0.09	
LO3	3.18	0.79		8.25		1.57	3.67	3.58	6.58	5.80		8.03	3.54	6.11	0.65	2.12	0.46	0.18	0.51	0.09	0.59	0.15	0.51	0.07	0.49	0.08		
LO3b	4.49	0.84	227.00	11.50	17.90	1.23	5.68	3.77	8.45	4.81	0.80	10.90	2.37	3.87	0.39	1.68	0.30	0.05	0.53	0.04	0.36	0.04	0.23	0.03	0.25	0.04	0.27	

Nom	B	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	P
LO4	3.79	1.64		17.30		1.65	9.78	2.32	10.00	4.23		31.50	4.10	7.48	0.75	2.87	0.57	0.13	0.61	0.10	0.55	0.14	0.43	0.05	0.42	0.07		
LO5	2.12	1.66		15.30		7.63	11.20	15.00	11.60	7.73		84.10	5.71	10.00	0.91	4.05	0.73	0.24	0.84	0.14	0.79	0.22	0.67	0.08	0.64	0.11		
LO5b	99.70	0.17	72.70	4.17	7.84	1.08	3.32	2.84	23.10	1.84	0.34	2.34	0.28	0.93	0.05	0.44	0.06		0.07		0.07	0.04	0.05		0.06		0.03	
LO6	5.45	1.22		8.82		4.16	7.52	5.40	13.10	5.58		80.40	8.32	15.40	1.38	5.43	0.92	0.18	0.94	0.14	0.70	0.17	0.50	0.06	0.45	0.08		
LO7	21.30	0.95		9.15		1.86	6.74	5.27	7.46	1.86		9.97	1.24	2.43	0.30	0.97	0.24	0.05	0.30	0.04	0.26	0.05	0.19	0.03	0.18	0.03		
LO7b	34.20	0.50	139.00	8.36	17.80	1.69	8.35	7.17	16.80	1.22	0.85	7.71	0.33	1.15	0.06	0.54	0.06		0.08		0.06		0.06		0.06		0.07	
LO8	28.10	0.51		3.14		1.43	3.27	3.06	7.71	5.46		21.00	1.80	3.59	0.36	1.42	0.29	0.08	0.34	0.06	0.43	0.10	0.39	0.05	0.35	0.06		
LO8b	22.70	0.64	213.00	9.13	17.60	2.55	7.36	5.39	10.80	2.00	0.66	8.96	0.99	2.27	0.16	1.01	0.11	0.03	0.22	0.04	0.12	0.05	0.08		0.07		0.28	
LO9		1.18		11.60		2.10	5.96	5.69	8.88	3.32		12.50	2.11	4.33	0.49	1.66	0.39	0.09	0.54	0.06	0.43	0.08	0.27	0.04	0.25	0.04	0.16	
LO10		0.50		8.62		1.64	5.72	5.78	7.84	1.33		5.59	0.80	1.51	0.17	0.74	0.13	0.03	0.21	0.02	0.14	0.03	0.11	0.02	0.11	0.02	0.06	
LO11		1.02		9.77		1.98	6.94	4.54	5.80	1.73		12.20	1.11	2.15	0.24	0.90	0.19	0.04	0.26	0.03	0.20	0.04	0.14	0.02	0.16	0.03	0.08	
LO12		0.28		5.25		0.92	3.99	3.89	2.95	0.73		3.07	0.37	0.80	0.08	0.35	0.06	0.02	0.11	0.01	0.08	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	0.03	
LO13		0.41		9.42		1.29	6.29	5.63	9.34	0.78		3.00	0.46	1.00	0.10	0.44	0.07	0.02	0.14	0.01	0.09	0.02	0.07	0.01	0.08	0.01	0.04	
LO14		0.26		4.00		0.98	3.28	2.57	4.25	1.58		3.43	0.63	1.12	0.11	0.49	0.10	0.03	0.14	0.02	0.15	0.03	0.12	0.02	0.12	0.02	0.02	
LO15		0.26		4.69		0.90	4.04	3.93	17.50	4.11		3.86	2.43	4.06	0.46	1.65	0.37	0.08	0.44	0.06	0.39	0.08	0.28	0.04	0.33	0.05	0.06	
LO15A		0.16	18.20	2.86	3.82	0.78	5.02	1.91	8.17	3.99	0.29	9.31	0.86	1.38	0.17	0.74	0.16	0.07	0.25	0.04	0.30	0.08	0.31	0.05	0.34	0.06	0.05	11.65
LO15b	25.10	0.12	25.40	3.11	5.30	0.46	2.78	2.34	5.03	3.12	0.20	3.72	0.74	1.29	0.08	0.65	0.05	0.04	0.15		0.16	0.04	0.15	0.05	0.29	0.03	0.05	
LO16		0.29		3.78		0.50	4.36	5.62	4.06	7.35		4.05	1.95	2.58	0.28	1.29	0.28	0.12	0.38	0.07	0.61	0.17	0.51	0.09	0.51	0.09	0.03	
LO16A	7.61	0.61	38.70	6.12	8.72	1.26	9.18	3.43	34.20	7.24	0.66	8.04	2.37	3.94	0.49	2.29	0.47	0.16	0.82	0.12	0.79	0.21	0.70	0.13	0.97	0.17	0.21	14.03
LO16b	4.11	0.09	18.20	3.47	5.50	0.84	2.96	1.78	4.91	3.44	0.35	9.80	0.46	0.97	0.07	0.56	0.05	0.05	0.15		0.18	0.03	0.16	0.04	0.16	0.05	0.04	
LO16c	14.70	0.11	11.80	2.65	7.46	0.86	3.28	9.11	14.10	1.94	0.35	6.98	0.23	0.49	0.05	0.20	0.03		0.07		0.08		0.08		0.09		0.05	
LO16AB		0.16	14.30	2.65	2.05	0.57	2.14	1.84	5.15	5.38	0.24	19.40	1.25	1.98	0.22	0.89	0.18	0.06	0.27	0.05	0.38	0.10	0.34	0.05	0.37	0.06		13.80
LO17		0.17		3.41		1.09	2.46	3.10	12.10	2.57		6.71	0.75	1.03	0.08	0.42	0.08	0.03	0.13	0.02	0.16	0.05	0.17	0.03	0.17	0.03	0.02	
LO18		0.49		6.62		0.82	4.63	3.63	17.50	3.08		16.70	1.22	1.59	0.17	0.73	0.13	0.04	0.26	0.04	0.21	0.06	0.22	0.03	0.22	0.04	0.05	
LO18b		0.11		4.21	8.75	0.50	2.86	2.90	8.66	1.84	0.51	3.00	0.66	1.15	0.12	0.55	0.08		0.15		0.16		0.15		0.19			
LO19	5.37	0.13	17.50	3.53	8.42	1.35	2.59	2.95	34.40	2.54	0.44	4.83	0.67	1.14	0.12	0.56	0.10	0.05	0.20		0.19	0.05	0.17		0.18	0.04		
LO19b		0.10	21.70	4.08	8.56	0.88	2.48	5.07	14.50	2.41	0.55	4.93	0.90	1.45	0.14	0.67	0.11		0.22		0.21		0.17		0.19			
LO20	4.58	0.57	63.00	11.20	16.00	1.37	5.14	5.59	10.30	4.06	0.93	9.96	1.06	1.93	0.23	1.02	0.24	0.05	0.32	0.03	0.35	0.08	0.28	0.02	0.28	0.03	0.10	
LO20b		0.26	32.90	4.72	6.27	0.69	2.24	3.15	27.40	3.24	0.48	10.40	2.67	4.46	0.46	1.75	0.29		0.59		0.35		0.27		0.23		1.11	
LO21	22.50	0.40	60.00	5.93	7.64		3.49	2.47	21.70	5.96	0.47	5.61	4.10	7.18	0.78	2.96	0.51	0.04	0.86	0.10	0.60	0.16	0.45	0.05	0.41	0.04	1.49	
G1	6.33	0.19	56.30	4.64	6.77	1.31	3.02	3.00	15.30	2.66	0.49	3.34	1.14	1.95	0.12	0.74			0.14		0.15		0.12		0.15			18.89
G2			31.70	4.87	10.50	0.70	3.11	3.69	16.30	1.96	0.67	4.12	0.60	0.88		0.44												33.78
G3		0.54	91.20	7.16	11.30	1.07	2.99	4.23	8.25	2.62	0.50	3.22	0.89	1.43	0.11	0.66			0.12		0.13		0.11					14.36
G4		0.24	38.80	5.18	8.61	0.96	3.25	3.18	10.30	2.16	0.42	2.56	0.42	0.90		0.44					0.11		0.09					11.45
G5	3.74	0.18	33.30	3.32	5.83	0.88	3.25	3.68	23.50	3.94	0.52	4.69	2.13	3.62	0.33	1.40	0.22		0.32		0.35		0.25		0.23			23.22
G6	5.15	0.31	50.70	3.72	4.05	0.76	2.53	1.42	14.30	2.59	0.36	3.94	1.25	2.25	0.19	0.87	0.13		0.17		0.19		0.17		0.19			12.75
G7	18.40	0.23	41.20	4.91	3.92	1.00	4.10	3.10	13.10	5.61	0.33	4.37	2.91	4.88	0.47	1.99	0.35	0.10	0.52		0.51		0.39		0.32			38.51
G8	60.70	0.79	112.00	7.52	5.78	1.07	4.32	2.93	11.30	4.32	0.58	14.60	1.96	3.62	0.36	1.53	0.29		0.40		0.43		0.33		0.33			17.06
G9	2.03	0.79	74.60	7.19	8.61	1.08	3.23	2.54	11.20	3.84	0.46	11.90	1.76	2.97	0.29	1.32	0.23		0.34		0.37		0.26		0.27			10.74

Nom	B	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	P
G10	8.19	0.84	87.80	9.24	6.37	1.75	4.67	3.11	18.70	6.11	0.37	13.40	2.41	4.52	0.45	1.98	0.37	0.10	0.52		0.57	0.11	0.44		0.46			34.51
G11	15.10	0.36	30.60	3.89	3.37	0.79	1.59	0.90	20.10	7.25	0.38	12.10	2.12	3.43	0.32	1.57	0.28	0.05	0.46		0.52	0.08	0.44		0.47			77.00
G12	25.40	0.09	31.40	3.38	1.75	0.79	2.01	0.59	21.40	4.92	0.10	34.80	1.01	1.80	0.09	0.83	0.09	0.06	0.29		0.37	0.04	0.34		0.43			34.54
G13	3.80	0.07	22.10	7.41	16.00	1.22	5.78	8.53	6.38	2.85	0.95	16.40	0.88	1.38	0.08	0.66	0.06		0.08		0.22			0.12	0.10			3.30
G14	13.20	0.13	57.00	4.35	4.94	0.81	3.34	1.60	27.70	8.22	0.14	8.06	2.15	3.10	0.28	1.50	0.20	0.07	0.48		0.55	0.08	0.51		0.58	0.06		61.09
G15	23.00	0.21	62.50	11.10	14.30	1.40	35.50	7.83	18.80	19.00	0.96	7.78	5.00	7.40	0.69	3.15	0.56	0.13	1.01	0.10	1.39	0.33	1.28	0.10	1.11	0.09	0.72	102.04
G16	5.06	0.17	55.90	15.40	12.10	1.30	6.10	6.92	16.20	4.78	0.91	12.00	1.81	3.45	0.36	1.56	0.34	0.05	0.44		0.46	0.06	0.37	0.07	0.39			23.21
G17	30.10	0.07	18.20	2.83	2.44	0.20	1.89	0.88	38.60	5.49	0.17	4.01	1.26	1.69	0.12	0.92	0.10	0.06	0.19		0.34	0.06	0.30		0.34			79.78
G18	53.30	0.38	52.20	5.13	5.00	1.21	2.86	2.25	15.10	7.01	0.40	13.40	2.16	3.66	0.39	1.79	0.34	0.08	0.53		0.61	0.11	0.50		0.58			51.88
G19	12.70	0.13	18.50	3.06	2.83	0.70	2.36	3.20	13.10	10.30	0.23	19.70	2.99	4.83	0.56	2.46	0.51	0.18	0.67	0.07	0.73	0.17	0.64		0.60			130.68
G20	22.40	0.45	65.10	6.55	6.80	1.60	3.63	1.79	12.90	4.68	0.39	20.00	1.68	2.92	0.31	1.34	0.21	0.07	0.41	0.07	0.41	0.07	0.33		0.40			28.37
G21		0.09	15.80	2.43	2.79	0.51	1.56	1.04	13.60	4.52	0.19	7.55	0.75	1.53	0.18	0.76	0.14	0.06	0.15	0.04	0.24	0.08	0.22	0.05	0.22	0.05	0.06	33.80
G22	9.02	0.14	19.60	4.03	9.19	1.46	3.34	4.48	10.90	7.82	0.78	12.70	1.97	2.98	0.24	1.54	0.22	0.14	0.38	0.10	0.48	0.15	0.39	0.07	0.35	0.08	0.06	119.22
G23	44.70	0.07	16.60	3.69	8.89	0.88	2.89	3.11	11.30	4.46	0.43	11.30	1.07	1.84	0.15	0.88	0.16	0.07	0.17	0.06	0.23	0.08	0.21	0.03	0.17	0.04	0.11	75.63
G24	53.10	0.13	23.80	3.68	6.65	1.13	2.46	2.43	17.40	4.33	0.50	12.90	1.55	2.57	0.20	1.24	0.16	0.11	0.22	0.05	0.31	0.08	0.25	0.05	0.27	0.07	0.05	41.03
G25	27.00	0.25	23.70	2.52	2.85	0.40	3.58	1.02	11.10	2.53	0.33	16.00	0.83	1.42	0.11	0.65	0.09	0.05	0.12	0.03	0.16	0.05	0.14	0.03	0.15	0.04	0.06	30.80
G26	21.50	0.12	23.40	3.23	7.19	0.63	3.09	2.25	7.87	2.68	0.45	7.48	0.92	1.57	0.13	0.73	0.10	0.05	0.14	0.04	0.17	0.05	0.14	0.02	0.14	0.03	0.04	18.28
G27	23.00	0.18	22.90	3.17	3.24	0.71	2.11	1.12	8.93	4.57	0.28	4.70	1.37	2.42	0.30	1.28	0.26	0.11	0.38	0.07	0.47	0.12	0.36	0.05	0.38	0.07	0.05	76.24
G28	96.20	0.09	16.10	1.65	10.60	0.29	1.53	1.50	10.90	1.63	0.32	3.97	0.41	0.69	0.09	0.38	0.07	0.03	0.11	0.02	0.13	0.03	0.10	0.02	0.12	0.02	0.03	11.38
G29	23.30	0.16	23.70	2.08	5.13	0.48	2.92	0.93	5.85	2.71	0.24	1.97	1.00	1.67	0.18	0.71	0.15	0.05	0.21	0.03	0.24	0.06	0.17	0.03	0.20	0.03	0.05	19.23
G30		0.04	8.16	1.73	4.30	0.27	1.44	1.50	9.67	1.58	0.32	1.99	0.39	0.64	0.09	0.33	0.07	0.03	0.11	0.02	0.13	0.03	0.09	0.02	0.10	0.02	0.01	28.04
G31	38.30	0.10	16.90		1.33	0.21	0.36	0.50	5.94	1.87	0.10	6.15	0.82	1.86	0.15	0.80	0.12	0.04	0.15	0.03	0.15	0.04	0.10	0.02	0.10	0.02	0.15	47.83
G32	7.87	0.14	20.70		2.22	0.59	3.27	0.87	12.30	5.25	0.18	2.68	2.90	4.78	0.40	2.06	0.31	0.10	0.40	0.07	0.43	0.10	0.31	0.04	0.30	0.05	0.13	62.58
G33		0.07	10.10		8.07	0.38	4.05	2.63	4.44	1.64	0.45	2.63	0.42	0.61	0.07	0.29	0.05	0.03	0.08	0.02	0.10	0.03	0.08	0.02	0.09	0.03	0.06	24.59
G34	2.59	0.14	32.60		4.20	0.61	4.18	1.52	7.48	5.65	0.27	1.73	2.82	4.60	0.36	1.89	0.31	0.11	0.43	0.08	0.45	0.12	0.35	0.05	0.41	0.05	0.05	81.76
G35		0.25	22.80		4.62	0.40	3.95	1.65	5.83	3.75	0.27	2.28	1.42	2.63	0.24	1.21	0.21	0.08	0.28	0.05	0.34	0.07	0.27	0.05	0.26	0.04	0.06	32.12
G36		0.21	29.80		5.34	0.56	5.66	2.48	4.81	3.89	0.30	3.52	1.72	3.09	0.29	1.42	0.23	0.08	0.31	0.06	0.34	0.08	0.25	0.04	0.29	0.05	0.08	43.12
G37		0.15	24.80		10.70	0.26	2.83	1.35	3.33	2.08	0.14	1.99	0.61	1.00	0.12	0.50	0.09	0.04	0.13	0.03	0.15	0.04	0.13	0.03	0.14	0.03	0.04	29.28
G38		0.09	16.50		5.99	0.34	3.39	1.87	3.66	1.47	0.34	1.73	0.47	0.84	0.09	0.41	0.08	0.04	0.10	0.02	0.10	0.04	0.09	0.02	0.11	0.02	0.02	20.29
G39		0.12	16.60		3.76	0.21	2.20	1.15	3.37	1.52	0.18	3.19	0.37	0.61	0.07	0.32	0.06	0.03	0.08	0.02	0.09	0.03	0.08	0.02	0.08	0.02	0.01	13.34
G40		0.07	7.91		5.99	0.29	3.42	1.92	7.46	2.15	0.31	1.16	0.65	1.02	0.12	0.54	0.10	0.05	0.14	0.03	0.15	0.05	0.12	0.02	0.12	0.03	0.01	29.39
G41		0.52	37.60	6.05	10.90	0.68	5.39	4.26	8.31	7.31	0.60	7.52	2.06	3.90	0.41	1.92	0.27	0.10	0.53	0.09	0.38	0.10	0.34	0.07	0.32	0.09	0.05	43.19
G42		0.22	16.30	6.50	14.20	0.88	5.66	7.04	9.35	5.44	0.96	4.54	1.38	2.45	0.27	1.30	0.21	0.10	0.38	0.07	0.31	0.09	0.30	0.07	0.31	0.08	0.04	51.36
G43		0.14	12.40	6.50	16.40	0.77	5.45	6.65	9.63	5.76	1.01	5.98	1.76	3.19	0.34	1.64	0.28	0.12	0.44	0.08	0.42	0.10	0.30	0.06	0.29	0.07		52.81
G44		0.45	38.50	6.96	14.40	1.13	7.46	5.52	9.75	7.45	0.97	5.25	1.59	2.73	0.27	1.26	0.23	0.09	0.42	0.08	0.44	0.13	0.42	0.09	0.48	0.09	0.06	50.31
G45		0.04	2.24	1.59	4.27	0.21	1.96	1.44	5.13	1.08	0.28	1.53	0.27	0.37	0.04	0.19	0.04	0.01	0.06	0.01	0.07	0.02	0.05	0.01	0.06	0.02		8.01
G46		0.07	2.04	2.90	8.75	0.69	4.37	3.46	7.56	2.60	0.53	1.87	1.57	3.07	0.33	1.44	0.30	0.09	0.39	0.05	0.27	0.05	0.16	0.03	0.12	0.03	0.06	48.66
G47		0.35	40.70	16.00	47.20	3.31	15.80	16.70	20.20	3.77	3.02	5.42	0.79	1.99	0.28	1.25	0.23	0.10	0.25	0.05	0.30	0.07	0.22	0.04	0.21	0.04	0.09	39.18
G48		0.25	36.00	6.92	16.40	1.51	4.60	4.95	25.60	7.19	1.08	3.63	1.41	4.15	0.37	1.52	0.31	0.14	0.47	0.09	0.60	0.15	0.49	0.08	0.50	0.09	0.07	28.79

Nom	B	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	P
GW1		1.39	268.00	19.40	22.40	2.35	5.98	3.97	20.50	10.20	0.65	38.50	7.77	13.70	1.46	6.84	1.25	0.28	1.67	0.15	1.12	0.20	0.75	0.11	1.19	0.19	0.65	28.95
GW2		1.40	253.00	12.20	14.20	4.14	9.23	6.04	25.00	14.90	0.66	98.10	13.30	23.20	2.97	12.40	2.15	0.42	2.59	0.23	1.65	0.31	1.23	0.15	1.45	0.23	2.13	55.21
GW3		1.55	298.00	12.70	28.50	3.56	7.16	4.50	18.20	8.76	1.15	56.80	7.89	14.40	1.57	6.69	0.95	0.23	1.41	0.12	0.97	0.19	0.94	0.11	1.04	0.17	0.62	30.79
GW4		1.16	202.00	14.30	23.80	1.79	4.75	6.97	10.60	6.72	1.19	39.30	4.98	9.31	0.96	4.41	0.84	0.27	1.23	0.14	0.93	0.17	0.58	0.11	0.71	0.14	0.75	57.82
GW5		0.68	135.00	5.60	11.50	1.08	2.42	1.36	8.93	4.42	0.52	20.40	3.62	6.78	0.76	3.18	0.50	0.13	0.69	0.07	0.47	0.10	0.37	0.05	0.45	0.09	0.35	5.98
GW6		0.40	64.30	3.44	9.77	0.55	1.48	2.16	3.51	2.66	0.54	12.50	2.65	5.09	0.57	2.35	0.35	0.10	0.48	0.05	0.33	0.07	0.24	0.04	0.28	0.06	0.17	1.54
GW7		1.40	146.00	7.46	22.20	0.99	3.47	4.31	7.90	3.27	1.02	13.20	6.97	13.30	1.54	5.65	0.90	0.18	1.06	0.09	0.44	0.10	0.53	0.04	0.52	0.11	1.20	1.62
GW8		0.84	80.70	9.80	12.40	1.06	2.33	3.63	15.50	9.10	0.71	20.50	3.40	6.67	0.86	3.87	0.98	0.40	1.39	0.21	1.36	0.28	0.89	0.13	0.96	0.17	0.41	38.57
GW9		0.78	94.50	9.87	9.53	0.82	1.88	4.38	10.90	20.80	0.50	20.70	3.64	7.91	1.15	5.42	1.77	0.82	2.64	0.46	2.91	0.66	1.74	0.23	1.51	0.23	0.41	90.02
GW10		0.85	116.00	6.16	20.30	1.24	2.68	5.80	12.30	4.60	1.16	121.00	4.41	7.75	0.88	3.56	0.68	0.24	1.05	0.10	0.63	0.14	0.48	0.07	0.60	0.11	0.71	2.85
GW11	4.95	0.83	273.00	17.80	39.90	1.84	2.63	3.90	7.37	5.72	2.16	36.30	5.57	11.50	1.23	5.30	0.71	0.22	1.03	0.08	0.65	0.15	0.53	0.10	0.52	0.10	0.79	17.56
GW12	5.71	1.85	254.00	11.60	35.80	3.09	5.46	9.23	18.20	26.80	1.48	43.30	18.20	34.70	4.46	19.40	3.83	1.26	4.40	0.38	3.59	0.66	2.26	0.28	2.07	0.24	0.72	93.26
GW13	7.32	1.81	278.00	14.30	32.50	2.63	5.64	5.63	18.40	47.40	1.33	63.10	10.70	21.70	2.86	13.70	3.41	1.54	4.75	0.58	5.67	1.13	3.96	0.55	3.96	0.49	1.22	
GW14	5.85	2.71	489.00	15.80	24.30	5.26	11.70	10.50	29.30	120.00	0.50	51.20	18.70	35.60	4.75	23.60	6.28	2.71	9.13	1.47	12.20	2.98	9.91	1.38	9.20	1.28	2.88	
GW15	0.91	0.74	136.00	9.96	36.50	1.03	2.75	3.15	9.71	6.20	1.74	26.70	3.86	7.53	0.90	3.68	0.61	0.24	0.96	0.10	0.80	0.16	0.72	0.10	0.86	0.11	0.34	9.00
GW16		0.70	131.00	12.70	14.00	0.93	2.02	5.27	11.70	6.85	0.68	15.20	8.40	15.00	1.78	7.02	1.10	0.33	1.47	0.11	0.82	0.18	0.70	0.11	0.96	0.15	0.57	2.49
GW17	1.45	2.32	240.00	12.60	31.90	2.86	7.27	4.45	19.40	8.13	1.45	21.60	9.22	18.00	2.25	9.02	1.80	0.66	2.31	0.32	1.50	0.30	0.80	0.11	0.81	0.13	0.98	24.16
GW18		0.18	62.10	5.57	9.83	0.49	0.84	1.47	9.84	3.36	0.60	31.10	0.80	1.21	0.15	0.85	0.22	0.12	0.41	0.04	0.34	0.07	0.27	0.04	0.42	0.08	0.42	15.56
GW19		1.02	125.00	9.72	18.80	1.53	3.53	5.65	11.90	12.90	0.87	44.30	5.48	10.50	1.41	5.98	1.32	0.59	2.01	0.31	1.92	0.42	1.25	0.20	1.26	0.20	0.47	100.79
GW20		1.60	196.00	14.20	24.00	3.68	9.12	8.65	24.10	29.80	0.85	47.60	12.60	25.20	3.34	13.60	3.02	1.10	4.19	0.67	4.41	1.01	3.08	0.44	2.97	0.45	0.97	197.82
GW21	1.92	0.58	105.00	5.42	9.33	0.98	0.68	4.77	10.80	3.51	0.59	1180.00	2.36	4.25	0.46	2.03	0.38	0.52	3.35	0.08	0.44	0.10	0.32	0.04	0.40	0.07	0.52	17.55
GW22	2.06	1.64	258.00	14.40	15.10	3.22	6.16	9.13	20.20	1.79	0.43	21.20	4.36	8.65	0.82	3.13	0.45	0.13	0.69	0.06	0.25	0.06	0.18	0.03	0.27	0.07	0.35	8.07
GW23	5.48	0.71	172.00	13.30	18.60	1.38	3.42	4.73	15.70	3.64	0.98	49.70	2.85	4.57	0.46	1.97	0.36	0.12	0.66	0.07	0.39	0.11	0.35	0.08	0.48	0.09	0.77	7.73
GW24	4.24	0.74	138.00	16.50	46.40	1.69	3.72	2.88	22.60	3.52	2.49	22.10	1.92	3.46	0.35	1.61	0.30	0.13	0.57	0.07	0.40	0.10	0.34	0.07	0.53	0.11	0.46	21.71
GW25	5.03	1.01	161.00	14.80	19.80	2.14	4.06	1.59	18.60	6.14	0.79	27.10	5.70	10.40	1.10	4.56	0.81	0.28	1.06	0.11	0.71	0.17	0.57	0.10	0.80	0.15	0.51	9.82
GW26	2.54	0.35	76.70	5.82	10.20	0.66	1.33	1.47	4.90	1.78	0.51	20.40	1.63	2.68	0.28	1.21	0.18	0.07	0.36	0.03	0.18	0.05	0.16	0.03	0.28	0.05	0.34	3.12
GW27	2.66	0.66	83.80	7.64	39.30	1.05	2.35	2.51	7.24	7.43	1.85	24.40	2.60	5.02	0.53	2.29	0.55	0.26	0.84	0.12	0.90	0.19	0.65	0.09	0.67	0.10	0.40	130.89
GW28	2.26	0.69	87.30	10.50	7.71	1.25	3.00	1.87	8.60	2.75	0.39	38.60	2.81	5.29	0.59	2.26	0.34	0.13	0.56	0.05	0.29	0.08	0.25	0.04	0.35	0.07	0.47	4.02
GW29	1.63	0.87	79.00	9.52	7.82	1.07	2.63	2.48	13.20	3.55	0.24	117.00	4.26	6.72	0.63	2.44	0.43	0.17	0.79	0.07	0.39	0.09	0.37	0.06	0.40	0.07	0.46	2.37
GW30	1.82	0.35	28.70	5.29	8.64	1.06	1.13	1.62	12.30	1.67	0.63	16.30	1.76	3.39	0.35	1.37	0.24	0.10	0.38	0.03	0.20	0.04	0.16	0.02	0.26	0.03	0.18	4.47
GW31	2.15	0.64	45.10	11.10	17.50	1.43	1.56	3.64	15.90	2.98	1.53	23.20	2.62	4.24	0.47	2.11	0.57	0.22	0.72	0.09	0.43	0.08	0.33	0.08	0.40	0.07	0.16	16.28
GW32	4.39	0.82	103.00	17.00	9.98	1.25	3.27	2.58	10.80	11.30	1.13	75.60	3.81	6.99	0.80	3.83	0.93	0.41	1.59	0.24	1.43	0.34	1.14	0.15	1.00	0.16	0.80	107.61
GW33	3.06	1.56	300.00	22.00	28.70	3.21	7.31	4.77	31.80	19.90	1.30	55.30	7.78	14.10	1.56	6.91	1.50	0.78	2.35	0.36	2.33	0.54	1.71	0.28	1.77	0.31	1.44	208.37
GW34	2.55	1.15	209.00	12.70	30.80	1.85	3.48	10.00	21.40	4.36	0.61	706.00	7.13	13.20	1.40	5.42	0.82	0.38	1.96	0.11	0.54	0.13	0.47	0.09	0.68	0.14	0.99	6.57
GW35	1.02	0.94	173.00	16.70	21.30	2.01	2.30	6.68	22.00	8.69	0.90	39.90	6.25	11.30	1.25	5.45	1.10	0.49	1.55	0.21	1.19	0.27	0.81	0.11	0.80	0.15	0.64	92.28
GW36	5.51	0.70	174.00	27.30	15.80	1.38	1.73	7.12	17.80	8.05	0.97	27.80	2.94	5.63	0.63	2.69	0.59	0.26	0.87	0.14	0.84	0.20	0.71	0.12	0.86	0.17	0.99	142.07
GW37	3.48	0.79	552.00	12.50	18.10	2.21	3.72	44.70	9.50	3.43	0.60	57.10	2.57	5.49	0.63	2.84	0.58	0.24	0.76	0.09	0.48	0.11	0.33	0.05	0.33	0.06	0.16	36.41
GW38	2.42	0.09	20.40	2.12	8.61	0.19		0.65	6.70	2.72	0.52	191.00	1.52	2.71	0.31	1.35	0.26	0.14	0.65	0.05	0.28	0.08	0.24	0.04	0.28	0.07	0.07	76.29
GW39	0.83	0.11	13.40	3.55	7.90	0.18		0.40	4.01	2.94	0.49	36.60	1.74	2.90	0.34	1.41	0.25	0.09	0.39	0.05	0.28	0.07	0.24	0.03	0.29	0.06	0.11	5.96

Nom	B	Sc	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	U	P
GW40	0.57	0.46	89.60	6.64	15.90	0.90	0.56	0.93	7.76	4.51	1.03	25.10	3.29	6.10	0.64	2.78	0.52	0.17	0.80	0.10	0.56	0.14	0.43	0.04	0.45	0.08	0.36	40.74
GW41	1.14	0.56	101.00	4.07	8.79	0.96	1.28	1.63	5.96	11.40	0.46	31.40	4.47	7.43	0.82	3.61	0.78	0.32	1.28	0.19	1.30	0.32	0.96	0.15	0.95	0.16	0.75	117.31

Bibliographie

- Ahrland, S., Grenthe, I. et Noren, B. (1960). "The ion exchange properties of silica gel". Dans : *Acta Chemica Scandinavia* 14, p. 1059-1076.
- Albalat, E., Telouk, P., Balter, V., Fujii, T., Bondanese, V. P., Plissonnier, M.-L., Vlaeminck-Guillem, V., Baccheta, J., Thiam, N., Miossec, P., Zoulim, F., Puisieux, A. et Albarede, F. (2016). "Sulfur isotope analysis by MC-ICP-MS and application to small medical samples". Dans : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31.4, p. 1002-1011.
- Albarède, F. et Michard, A. (1986). "Transfer of continental Mg, S, O and U to the mantle through hydrothermal alteration of the oceanic crust". Dans : *Chemical Geology* 57.1, p. 1-15.
- Albarède, F. (1995). *Introduction to Geochemical Modeling*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Albarède, F. (2003). *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Albarède, F. (2004). "The stable isotope geochemistry of copper and zinc". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55.1, p. 409-427.
- Albarède, F. (2014). "Isotopic Fractionation (Planetary Process)". Dans : *Encyclopedia of Astrobiology*. Sous la dir. de R. Amils, M. Gargaud, J. Cernicharo Quintanilla, H. J. Cleaves, W. M. Irvine, D. Pinti et M. Viso. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, p. 1-2.
- Albarede, F., Albalat, E. et Telouk, P. (2015). "Instrumental isotope fractionation in multiple-collector icp-ms". Dans : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30.8, p. 1736-1742.
- Albarède, F. et Beard, B. (2004). "Analytical methods for non-traditional isotopes". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55.1, p. 113-152.
- Alberta, Z. et Sachio, Y. (1972). "A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium and lead in seawater". Dans : *Limnology and Oceanography* 17.5, p. 661-671.

- Alibert, C. (2016). "Rare earth elements in Hamersley BIF minerals". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 184, p. 311-328.
- Allègre, C. J. et Rousseau, D. (1984). "The growth of the continent through geological time studied by Nd isotope analysis of shales". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 67.1, p. 19-34.
- Anbar, A. D. et Knoll, A. H. (2002). "Proterozoic ocean chemistry and evolution : A bioinorganic bridge?" Dans : *Science* 297.5584, p. 1137-1142.
- Anbar, A. D., Duan, Y., Lyons, T. W., Arnold, G. L., Kendall, B., Creaser, R. A., Kaufman, A. J., Gordon, G. W., Scott, C., Garvin, J. et Buick, R. (2007). "A whiff of oxygen before the Great Oxidation Event?" Dans : *Science* 317.5846, p. 1903-1906.
- Anhaeusser, C. R. (2014). "Archaean greenstone belts and associated granitic rocks – A review". Dans : *Journal of African Earth Sciences* 100, p. 684-732.
- Anoshkina, Y., Costas-Rodriguez, M. et Vanhaecke, F. (2017). "Iron isotopic analysis of finger-prick and venous blood by multi-collector inductively coupled plasma-mass spectrometry after volumetric absorptive microsampling". Dans : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32.2, p. 314-321.
- Appel, P. U. (1979). "Stratabound copper sulfides in a banded iron-formation and in basaltic tuffs in the early Precambrian Isua supracrustal belt, West Greenland". Dans : *Economic Geology* 74.1, p. 45-52.
- Armstrong, R. (1981). "Radiogenic isotopes : the case for crustal recycling on a near-steady-state no-continental-growth Earth". Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 301.1461, p. 443-472.
- Arnold, M. et Sheppard, S. M. F. (1981). "East Pacific Rise at latitude 21°N : Isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 56, p. 148-156.
- Ayres, D. (1972). "Genesis of iron-bearing minerals in banded iron formation mesobands in the Dales Gorge Member, Hamersley Group, Western Australia". Dans : *Economic Geology* 67.8, p. 1214-1233.
- Balistrieri, L. S., Borrok, D. M., Wanty, R. B. et Ridley, W. I. (2008). "Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide : Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72.2, p. 311-328.
- Barbey, P. et Martin, H. (1987). "The role of komatiites in plate tectonics. Evidence from the archaean and early proterozoic crust in the eastern baltic shield". Dans : *Precambrian Research* 35, p. 1-14.
- Barker, F. et Millard, H. T. (1979). "Geochemistry of the type trondhjemite and three associated rocks, Norway". Dans : *Developments in Petrology*. Sous la dir. de F. Barker. T. 6. Elsevier. Chap. 17, p. 517-529.

- Barley, M. E., Pickard, A. L. et Sylvester, P. J. (1997). "Emplacement of a large igneous province as a possible cause of banded iron formation 2.45 billion years ago". Dans : *Nature* 385, p. 55-58.
- Bau, M. (1993). "Effects of syn-and post-depositional processes on the rare-earth element distribution in Precambrian iron-formations". Dans : *European Journal of Mineralogy* 5.2, p. 257-267.
- Bau, M. et Alexander, B. (2006). "Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential re-establishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event"". Dans : *South African Journal of Geology* 109.1-2, p. 81-86.
- Bau, M. et Dulski, P. (1996). "Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa". Dans : *Precambrian Research* 79.1, p. 37-55.
- Bau, M. et Möller, P. (1993). "Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in early precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57.10, p. 2239-2249.
- Bau, M., Romer, R. L., Lüders, V. et Beukes, N. J. (1999). "Pb, O, and C isotopes in silicified Mooidraai dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa) : implications for the composition of Paleoproterozoic seawater and 'dating' the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 174.1, p. 43-57.
- Beard, B. L. et Johnson, C. M. (1999). "High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63.11, p. 1653-1660.
- Beard, B. L., Johnson, C. M., Skulan, J. L., Neelson, K. H., Cox, L. et Sun, H. (2003). "Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe". Dans : *Chemical Geology* 195.1, p. 87-117.
- Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P. L., Rumble, D., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetzee, L. L. et Beukes, N. J. (2004). "Dating the rise of atmospheric oxygen". Dans : *Nature* 427.6970, p. 117-120.
- Bekker, A., Planavsky, N. J., Krapež, B., Rasmussen, B., Hofmann, A., Slack, J. F., Rouxel, O. J. et Konhäuser, K. O. (2014). "Iron formations : Their origins and implications for ancient seawater chemistry". Dans : p. 561-628.
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhäuser, K. O. et Rouxel, O. J. (2010). "Iron formation : The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes". Dans : *Economic Geology* 105.3, p. 467-508.
- Bell, E. A., Boehnke, P., Harrison, T. M. et Mao, W. L. (2015). "Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.47, p. 14518-14521.

- Belousova, E. A., Kostitsyn, Y. A., Griffin, W. L., Begg, G. C., O'Reilly, S. Y. et Pearson, N. J. (2010). "The growth of the continental crust : Constraints from zircon Hf-isotope data". Dans : *Lithos* 119.3, p. 457-466.
- Belshaw, N. S., Zhu, X. K., Guo, Y. et O'Nions, R. K. (2000). "High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry". Dans : *International Journal of Mass Spectrometry* 197.1, p. 191-195.
- Berglund, M. et Wieser, M. E. (2011). "Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)". Dans : *Pure and Applied Chemistry* 83.2, p. 397-410.
- Beukes, N. (1973). "Precambrian iron-formations of Southern Africa". Dans : *Economic Geology* 68.7, p. 960-1004.
- Beukes, N. J. (1987). "Facies relations, depositional environments and diagenesis in a major early Proterozoic stromatolitic carbonate platform to basinal sequence, Campbellrand Subgroup, Transvaal Supergroup, Southern Africa". Dans : *Sedimentary Geology* 54.1, p. 1-46.
- Bigeleisen, J. (1996). "Nuclear size and shape effects in chemical reactions. Isotope chemistry of the heavy elements". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 118.15, p. 3676-3680.
- Bigeleisen, J. et Mayer, M. G. (1947). "Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions". Dans : *The Journal of Chemical Physics* 15.5, p. 261-267.
- Birch, F. (1952). "Elasticity and constitution of the Earth's interior". Dans : *Journal of Geophysical Research* 57.2, p. 227-286.
- Bleeker, W., Kamo, S. et Ames, D. (2013). *New Field Observations and U-Pb Age Data for Footwall (Target) Rocks at Sudbury: Towards a Detailed Cross-Section Through the Sudbury Structure*.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M. et Whitehouse, M. J. (2004). "Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 222.1, p. 43-60.
- Bowring, S., Williams, I. et Compston, W. (1989). "3.96 Ga gneisses from the Slave province, Northwest Territories, Canada". Dans : *Geology* 17.11, p. 971-975.
- Bowring, S. A. et Williams, I. S. (1999). "Priscoan (4.00-4.03 Ga) orthogneisses from north-western Canada". Dans : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 134.1, p. 3-16.
- Boyd, P. et Ellwood, M. (2010). "The biogeochemical cycle of iron in the ocean". Dans : *Nature Geoscience* 3, p. 665-681.
- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P. et Albarède, F. (2003). "142Nd evidence for early Earth differentiation". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 214.3, p. 427-442.
- Boyle, E. A., Edmond, J. M. et Sholkovitz, E. R. (1977a). "The mechanism of iron removal in estuaries". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41.9, p. 1313-1324.

- Boyle, E., Sclater, F. et Edmond, J. (1977b). "The distribution of dissolved copper in the Pacific". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 37.1, p. 38-54.
- Boyle, E. A., John, S., Abouchami, W., Adkins, J. F., Echegoyen-Sanz, Y., Ellwood, M., Flegal, A. R., Fornace, K., Gallon, C., Galer, S., Gault-Ringold, M., Lacan, F., Radic, A., Rehkamper, M., Rouxel, O., Sohrin, Y., Stirling, C., Thompson, C., Vance, D., Xue, Z. et Zhao, Y. (2012). "GEOTRACES ICI (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration". Dans : *Limnology and Oceanography: Methods* 10.9, p. 653-665.
- Bradshaw, N., Hall, E. F. H. et Sanderson, N. E. (1989). "Inductively coupled plasma as an ion source for high-resolution mass spectrometry". Dans : *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 4.8, p. 801-803.
- Brasier, M. D., Green, O. R., Jephcoat, A. P., Kleppe, A. K., Van Kranendonk, M. J., Lindsay, J. F., Steele, A. et Grassineau, N. V. (2002). "Questioning the evidence for Earth's oldest fossils". Dans : *Nature* 416, p. 76-81.
- Braterman, P. S., Cairns-Smith, A. G. et Sloper, R. W. (1983). "Photo-oxidation of hydrated Fe²⁺ — significance for banded iron formations". Dans : *Nature* 303, p. 163-164.
- Broecker, W. S. et Peng, T.-H. (1982). *Tracers in the Sea*. Palisades, N.Y. : Eldigio Press, p. 690.
- Brown, G. C. (1985). "Processes and problems in the continental lithosphere : geological history and physical implications". Dans : *Geological Society of London, Memoirs* 10.1, p. 326-346.
- Buchachenko, A. L. (1995). "Magnetic isotope effect". Dans : *Theoretical and Experimental Chemistry* 31.3, p. 118-126.
- Buffle, J., Deladoey, P., Greter, F. L. et Haerdi, W. (1980). "Study of the complex formation of copper(II) by humic and fulvic substances". Dans : *Analytica Chimica Acta* 116.2, p. 255-274.
- Buick, R. (2008). "When did oxygenic photosynthesis evolve?" Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 363.1504, p. 2731-2743.
- Buick, R., Thornett, J. R., McNaughton, N. J., Smith, J. B., Barley, M. E. et Savage, M. (1995). "Record of emergent continental crust -3.5 billion years ago in the Pilbara craton of Australia". Dans : *Nature* 375, p. 574-577.
- Busigny, V., Planavsky, N. J., Jézéquel, D., Crowe, S., Louvat, P., Moureau, J., Viollier, E. et Lyons, T. W. (2014). "Iron isotopes in an Archean ocean analogue". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, p. 443-462.
- Butterfield, D. A., Jonasson, I. R., Massoth, G. J., Feely, R. A., Roe, K. K., Embley, R. E., Holden, J. F., McDuff, R. E., Lilley, M. D. et Delaney, J. R. (1997). "Seafloor eruptions and evolution of hydrothermal fluid chemistry". Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 355.1723, p. 369-386.

- Butterfield, N. J. (2015). "Early evolution of the Eukaryota". Dans : *Palaeontology* 58.1, p. 5-17.
- Byrne, R. H. et Sholkovitz, E. R. (1996). "Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides". Dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. T. 23. Elsevier. Chap. 158, p. 497-593.
- Byrne, R. H. et Kim, K.-H. (1990). "Rare earth element scavenging in seawater". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54.10, p. 2645-2656.
- Cairns-Smith, A. G. (1978). "Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations". Dans : *Nature* 276, p. 807-808.
- Campbell, I. H. et Allen, C. M. (2008). "Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen". Dans : *Nature Geoscience* 1.8, p. 554-558.
- Canfield, D. E. (1998). "A new model for Proterozoic ocean chemistry". Dans : *Nature* 396.6710, p. 450-453.
- Canfield, D. E. et Farquhar, J. (2009). "Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106.20, p. 8123-8127.
- Canfield, D. E., Habicht, K. S. et Thamdrup, B. (2000). "The Archean Sulfur Cycle and the Early History of Atmospheric Oxygen". Dans : *Science* 288.5466, p. 658-661.
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Knoll, A. H., Narbonne, G. M., Ross, G., Goldberg, T. et Strauss, H. (2008). "Ferruginous Conditions Dominated Later Neoproterozoic Deep-Water Chemistry". Dans : *Science* 321.5891, p. 949-952.
- Carlson, R. W. et Boyet, M. (2009). "Short-lived radionuclides as monitors of early crust-mantle differentiation on the terrestrial planets". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 279.3, p. 147-156.
- Cates, N. L. et Mojzsis, S. J. (2009). "Metamorphic zircon, trace elements and Neoproterozoic metamorphism in the ca. 3.75 Ga Nuvvuagittuq supracrustal belt, Québec (Canada)". Dans : *Chemical Geology* 261.1, p. 99-114.
- Cates, N. et Mojzsis, S. (2007). "Pre-3750 Ma supracrustal rocks from the Nuvvuagittuq supracrustal belt, northern Québec". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 255, p. 9-21.
- Catling, D. C. (2014). "The Great Oxidation Event Transition". Dans : *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Elsevier. Chap. 6.7, p. 177-195.
- Cawood, P., Hawkesworth, C. et Dhuime, B. (2013). "The continental record and the generation of continental crust". Dans : *Geological Society of America Bulletin* 125.1-2, p. 14-32.
- Charlot, G. (1983). *Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*. 7ème édition. Paris : Masson.

- Chen, X., Ling, H.-F., Vance, D., Shields-Zhou, G. A., Zhu, M., Poulton, S. W., Och, L. M., Jiang, S.-Y., Li, D., Cremonese, L. et Archer, C. (2015). "Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the Cambrian radiation of animals". Dans : *Nature Communications* 6, p. 7142-7149.
- Chi Fru, E., Rodríguez, N. P., Partin, C. A., Lalonde, S. V., Andersson, P., Weiss, D. J., El Albani, A., Rodushkin, I. et Konhauser, K. O. (2016). "Cu isotopes in marine black shales record the Great Oxidation Event". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113.18, p. 4941-4946.
- Cloud, P. (1968). "Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth". Dans : *Science* 160.3829, p. 729-736.
- Cloud, P. (1972). "A working model of the primitive Earth". Dans : *American Journal of Science* 272.6, p. 537-548.
- Cloud, P. (1973). "Paleoecological significance of the banded iron-formation". Dans : *Economic Geology* 68.7, p. 1135-1143.
- Coale, K. H. et Bruland, K. W. (1988). "Copper complexation in the Northeast Pacific". Dans : *Limnology and Oceanography* 33.5, p. 1084-1101.
- Condie, K. C. et Aster, R. C. (2010). "Episodic zircon age spectra of orogenic granitoids : The supercontinent connection and continental growth". Dans : *Precambrian Research* 180.3, p. 227-236.
- Consolmagno, G. J. et Cameron, A. G. W. (1980). "The origin of the 'FUN' anomalies and the high temperature inclusions in the allende meteorite". Dans : *The moon and the planets* 23.1, p. 3-25.
- Conway, T. M. et John, S. G. (2014). "Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean". Dans : *Nature* 511.7508, p. 212-215.
- Conway, T. M., John, S. G. et Lacan, F. (2016). "Intercomparison of dissolved iron isotope profiles from reoccupation of three GEOTRACES stations in the Atlantic Ocean". Dans : *Marine Chemistry* 183, p. 50-61.
- Dalai, T. K. et Ravizza, G. (2006). "Evaluation of osmium isotopes and iridium as paleoflux tracers in pelagic carbonates". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70.15, p. 3928-3942.
- Dauphas, N., Van Zuilen, M., Wadhwa, M., Davis, A. M., Marty, B. et Janney, P. E. (2004a). "Clues from Fe isotope variations on the origin of early Archean BIFs from Greenland". Dans : *Science* 306.5704, p. 2077-80.
- Dauphas, N., Janney, P. E., Mendybaev, R. A., Wadhwa, M., Richter, F. M., Davis, A. M., Van Zuilen, M., Hines, R. et Foley, C. N. (2004b). "Chromatographic separation and multicollecion-ICPMS analysis of iron. Investigating mass-dependent and -independent isotope effects". Dans : *Analytical Chemistry* 76.19, p. 5855-5863.
- Dauphas, N., John, S. G. et Rouxel, O. (2017). "Iron isotope systematics". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82.1, p. 415-510.

- Dauphas, N. et Schauble, E. A. (2016). "Mass fractionation laws, mass-independent effects, and isotopic anomalies". Dans : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 44.1, p. 709-783.
- Dauphas, N., Van Zuilen, M., Busigny, V., Lepland, A., Wadhwa, M. et Janney, P. E. (2007). "Iron isotope, major and trace element characterization of early Archean supracrustal rocks from SW Greenland : Protolith identification and metamorphic overprint". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71.19, p. 4745-4770.
- De Baar, H. J. W. et De Jong, J. T. M. (2001). "Distributions, sources and sinks of iron in seawater". Dans : *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. Sous la dir. de D. R. T. Hunter et K. A. John Wiley & Sons Ltd. Chap. 5, p. 125-234.
- De Ronde, C. E. J., Channer, D. M. d., Faure, K., Bray, C. J. et Spooner, E. T. C. (1997). "Fluid chemistry of Archean seafloor hydrothermal vents : Implications for the composition of circa 3.2 Ga seawater". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61.19, p. 4025-4042.
- De Wit, M. J. et Hart, R. A. (1993). "Earth's earliest continental lithosphere, hydrothermal flux and crustal recycling". Dans : *Lithos* 30.3, p. 309-335.
- Dekov, V. M., Rouxel, O., Asael, D., Halenius, U. et Munnik, F. (2013). "Native Cu from the oceanic crust : Isotopic insights into native metal origin". Dans : *Chemical Geology* 359, p. 136-149.
- Derry, L. A. et Jacobsen, S. B. (1990). "The chemical evolution of Precambrian seawater : Evidence from REEs in banded iron formations". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54.11, p. 2965-2977.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A. et Storey, C. D. (2012). "A change in the geodynamics of continental growth 3 billion years ago". Dans : *Science* 335.6074, p. 1334-1336.
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Appriou, P. et Gamo, T. (1999). "Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63.5, p. 627-643.
- Dunlea, A. G., Murray, R. W., Sauvage, J., Pockalny, R. A., Spivack, A. J., Harris, R. N. et D'Hondt, S. (2015). "Cobalt-based age models of pelagic clay in the South Pacific Gyre". Dans : *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 16.8, p. 2694-2710.
- Edmond, J. M., Measures, C., McDuff, R. E., Chan, L. H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L. I. et Corliss, J. B. (1979). "Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean : The Galapagos data". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 46.1, p. 1-18.
- Eggsleder, M. S., Cruden, A. R., Dalstra, H. J. et Nicholas, L. (2017). "The role of deformation in the formation of banded iron formation-hosted high-grade iron ore deposits, Hamersley Province (Australia)". Dans : *Precambrian Research* 296, p. 62-77.

- Eiler, J. M., Bergquist, B., Bourg, I., Cartigny, P., Farquhar, J., Gagnon, A., Guo, W., Halevy, I., Hofmann, A., Larson, T. E., Levin, N., Schauble, E. A. et Stolper, D. (2014). "Frontiers of stable isotope geoscience". Dans : *Chemical Geology* 372, p. 119-143.
- Elderfield, H. et Schultz, A. (1996). "Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean". Dans : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24.1, p. 191-224.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. et Sholkovitz, E. R. (1990). "The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54.4, p. 971-991.
- Eriksson, E. (1971). "Compartment models and reservoir theory". Dans : *Annual Review of Ecology and Systematics* 2.1, p. 67-84.
- Eriksson, P. G. et Cheney, E. S. (1992). "Evidence for the transition to an oxygen-rich atmosphere during the evolution of red beds in the lower proterozoic sequences of southern Africa". Dans : *Precambrian Research* 54.2, p. 257-269.
- Evans, D. A., Beukes, N. J. et Kirschvink, J. L. (1997). "Low-latitude glaciation in the Palaeoproterozoic era". Dans : *Nature* 386, p. 262-266.
- Faris, J. et Buchanan, R. (1964). "Anion exchange characteristics of the elements in nitric acid medium". Dans : *Analytical Chemistry* 36.6, p. 1157-1158.
- Farquhar, J., Zerkle, A. L. et Bekker, A. (2014). "Geologic and geochemical constraints on Earth's early atmosphere". Dans : *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Elsevier. Chap. 6.4, p. 91-138.
- Farquhar, J., Bao, H. et Thiemens, M. (2000). "Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle". Dans : *Science* 289.5480, p. 756-758.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S. et Thiemens, M. H. (2001). "Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis : Implications for the early atmosphere". Dans : *Journal of Geophysical Research : Planets* 106.E12, p. 32829-32839.
- Farquhar, J. et Wing, B. A. (2003). "Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 213.1-2, p. 1-13.
- Ferrari, R. et Wunsch, C. (2009). "Ocean circulation kinetic energy : Reservoirs, sources, and sinks". Dans : *Annual Review of Fluid Mechanics* 41.1, p. 253-282.
- Festa, R. A. et Thiele, D. J. (2011). "Copper : an essential metal in biology". Dans : *Current Biology* 21.21, R877-R883.
- Fike, D. A., Bradley, A. S. et Rose, C. V. (2015). "Rethinking the ancient sulfur cycle". Dans : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 43.1, p. 593-622.
- Flament, N., Coltice, N. et Rey, P. F. (2008). "A case for late-Archaeon continental emergence from thermal evolution models and hypsometry". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 275.3-4, p. 326-336.

- Flament, N., Coltice, N. et Rey, P. F. (2011). "The evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of marine carbonates does not constrain continental growth". Dans : *Precambrian Research* 229, p. 177-188.
- Flemming, C. et Trevors, J. (1989). "Copper toxicity and chemistry in the environment : a review". Dans : *Water, Air, and Soil Pollution* 44.1-2, p. 143-158.
- Florence, T. M., Batley, G. E. et Benes, P. (1980). "Chemical speciation in natural waters". Dans : *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 9.3, p. 219-296.
- Frei, R., Gaucher, C., Poulton, S. W. et Canfield, D. E. (2009). "Fluctuations in Precambrian atmospheric oxygenation recorded by chromium isotopes". Dans : *Nature* 461, p. 250-253.
- Fritz, J. S. et Waki, H. (1963). "Anion Exchange Separation of Magnesium and Calcium with Alcohol-Nitric Acid". Dans : *Analytical Chemistry* 35.8, p. 1079-1083.
- Fritz, J. S., Waki, H. et Garralda, B. B. (1964). "Anion Exchange Separation of Calcium and Strontium". Dans : *Analytical Chemistry* 36.4, p. 900-903.
- Fry, B. (2006). *Stable Isotope Ecology*. Springer.
- Fryer, B. J. (1977). "Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41.3, p. 361-367.
- Fryer, B. J. (1983). "Rare earth elements in iron-formation". Dans : *Developments in Precambrian Geology*. Sous la dir. d'A. F. Trendall et R. C. Morris. T. 6. Elsevier. Chap. 8.B, p. 345-358.
- Fujii, T., Moynier, F., Blichert-Toft, J. et Albarède, F. (2014). "Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, p. 553-576.
- Gaillard, F., Scaillet, B. et Arndt, N. T. (2011). "Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure". Dans : *Nature* 478.7368, p. 229-232.
- Gaillardet, J., Viers, J. et Dupré, B. (2003). "Trace elements in river waters". Dans : *Treatise on Geochemistry*. Sous la dir. de H. D. Holland et K. K. Turekian. Oxford : Pergamon. Chap. 5.09, p. 225-272.
- Garcia-Ruiz, J. M., Hyde, S. T., Carnerup, A. M., Christy, A. G., Van Kranendonk, M. J. et Welham, N. J. (2003). "Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils". Dans : *Science* 302.5648, p. 1194-1197.
- Gargaud, M., Martin, H., Lopez-Garcia, P., Montmerle, T. et Pascal, R. (2013). *Young Sun, Early Earth and the Origins of Life*, p. 299.
- Garrels, R. M., Perry, E. A. et Mackenzie, F. T. (1973). "Genesis of precambrian iron-formations and the development of atmospheric oxygen". Dans : *Economic Geology* 68.7, p. 1173-1179.
- Garrels, R. (1987). "A model for the deposition of the microbanded Precambrian iron formations". Dans : *American Journal of Science* 287, p. 81-106.

- German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A. et Elderfield, H. (1990). "Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean". Dans : *Nature* 345, p. 516-518.
- German, C. R. et Seyfried, W. E. (2014). "Hydrothermal processes". Dans : *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Elsevier. Chap. 8.7, p. 191-233.
- German, C. R. et Von Damm, K. L. (2003). "Hydrothermal processes". Dans : *Treatise on Geochemistry*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Pergamon. Chap. 6.07, p. 181-222.
- German, C. R., Holliday, B. P. et Elderfield, H. (1991). "Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55.12, p. 3553-3558.
- German, C. et Elderfield, H. (1990). "Application of the Ce anomaly as a paleoredox Indicator : The ground rules". Dans : *Paleoceanography* 5, p. 823-833.
- Goodwin, A. M. (1996). "Evolution of the continental crust". Dans : *Principles of Precambrian Geology*. London : Academic Press. Chap. 6, p. 261-280.
- Gorman, B. E., Pearce, T. H. et Birkett, T. C. (1978). "On the structure of Archean greenstone belts". Dans : *Precambrian Research* 6.1, p. 23-41.
- Govindaraju, K. (1995). "Update on two GIT-IWG geochemical reference samples : Albite from Italy, AL-I and iron formation sample from Greenland, IF-G." Dans : *Geostandards Newsletter* 19.1, p. 55-96.
- Graf, J. L. (1978). "Rare earth elements, iron formations and sea water". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42.12, p. 1845-1850.
- Grandstaff, D. E. (1980). "Origin of uraniferous conglomerates at Elliot Lake, Canada and Witwatersrand, South Africa : Implications for oxygen in the Precambrian atmosphere". Dans : *Precambrian Research* 13.1, p. 1-26.
- Grappin, R. (1976). "Guide pour l'évaluation des méthodes d'analyses de routine." Dans : *Le Lait, INRA Editions*. 56, p. 608-621.
- Gross, G. (1980). "A classification of iron formations based on depositional environments". Dans : *The Canadian Mineralogist* 18.2, p. 215-222.
- Grotzinger, J. P. et Rothman, D. H. (1996). "An abiotic model for stromatolite morphogenesis". Dans : *Nature* 383, p. 423-425.
- Gumsley, A. P., Chamberlain, K. R., Bleeker, W., Söderlund, U., De Kock, M. O., Larsson, E. R. et Bekker, A. (2017). "Timing and tempo of the Great Oxidation Event". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114.8, p. 1811-1816.
- Gutzmer, J., Pack, A., Lüders, V., Wilkinson, J., Beukes, N. et Van Niekerk, H. S. (2001). "Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa". Dans : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 142, p. 27-42.

- Habfast, K. (1998). "Fractionation correction and multiple collectors in thermal ionization isotope ratio mass spectrometry". Dans : *International Journal of Mass Spectrometry* 176.1, p. 133-148.
- Habicht, K. S., Gade, M., Thamdrup, B., Berg, P. et Canfield, D. E. (2002). "Calibration of sulfate levels in the Archean ocean". Dans : *Science* 298.5602, p. 2372-2374.
- Halama, M., Swanner, E. D., Konhauser, K. O. et Kappler, A. (2016). "Evaluation of siderite and magnetite formation in BIFs by pressure-temperature experiments of Fe(III) minerals and microbial biomass". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 450, p. 243-253.
- Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D. et Mangini, A. (1983). "Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount areas". Dans : *Nature* 304, p. 716-719.
- Halliday, A. N., Lee, D.-C., Christensen, J. N., Walder, A. J., Freedman, P. A., Jones, C. E., Hall, C. M., Yi, W. et Teagle, D. (1995). "Recent developments in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry". Dans : *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 146-147, p. 21-33.
- Hamade, T., Konhauser, K. O., Raiswell, R., Goldsmith, S. et Morris, R. C. (2003). "Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations". Dans : *Geology* 31.1, p. 35-38.
- Hanson, G. N. (1981). "Geochemical constraints on the evolution of the early continental crust". Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 301.1461, p. 423-442.
- Harrison, T. M., Schmitt, A. K., McCulloch, M. T. et Lovera, O. M. (2008). "Early (≥ 4.5 Ga) formation of terrestrial crust : Lu-Hf, $\delta^{18}\text{O}$, and Ti thermometry results for Hadean zircons". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 268.3, p. 476-486.
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., De Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E. A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S. et Blake, G. A. (2011). "Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2". Dans : *Nature* 478, p. 218-220.
- Haugaard, R., Pecoits, E., Lalonde, S., Rouxel, O. et Konhauser, K. (2016). "The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia : Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy". Dans : *Precambrian Research* 273, p. 12-37.
- Hedges, S. B., Blair, J. E., Venturi, M. L. et Shoe, J. L. (2004). "A molecular timescale of eukaryote evolution and the rise of complex multicellular life". Dans : *BMC Evolutionary Biology* 4.1, p. 1-9.
- Hoffman, P. F. et Schrag, D. P. (2002). "The snowball Earth hypothesis : testing the limits of global change". Dans : *Terra Nova* 14.3, p. 129-155.
- Hofmeister, A. M. (1983). "Effect of a Hadean terrestrial magma ocean on crust and mantle evolution". Dans : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 88.B6, p. 4963-4983.

- Holland, H. D. (1984). *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton series in geochemistry. Princeton University Press, p. 598.
- Holland, H. D. (2006). "The oxygenation of the atmosphere and oceans". Dans : *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences* 361.1470, p. 903-915.
- Holland, H. D. (2009). "Why the atmosphere became oxygenated : A proposal". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73.18, p. 5241-5255.
- Huang, F., Lundstrom, C. C., Glessner, J., Ianno, A., Boudreau, A., Li, J., Ferré, E. C., Marshak, S. et DeFrates, J. (2009). "Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient : Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73.3, p. 729-749.
- Hulston, J. R. et Thode, H. G. (1965). "Variations in the S³³, S³⁴, and S³⁶ contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects". Dans : *Journal of Geophysical Research* 70.14, p. 3475-3484.
- Hurley, P. M. et Rand, J. R. (1969). "Pre-drift continental nuclei". Dans : *Science* 164.3885, p. 1229-1242.
- Husson, J. M. et Peters, S. E. (2017). "Atmospheric oxygenation driven by unsteady growth of the continental sedimentary reservoir". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 460, p. 68-75.
- Ilouga, D. C. I., Suh, C. E. et Tanwi, G. R. (2012). "Textures and rare earth elements composition of banded iron formations (BIF) at Njweng Prospect, Mbalam iron ore district, Southern Cameroon". Dans : *International Journal of Geosciences* 4, p. 146-165.
- Isley, A. E. et Abbott, D. H. (1999). "Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation". Dans : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 104.B7, p. 15461-15477.
- Ivanov, M. V. (1981). "The global biogeochemical sulphur cycle". Dans : *Some perspectives of the major biogeochemical cycles : Scope 17*. Sous la dir. de G. E. Likens. T. 17. Chichester : Wiley. Chap. 4, p. 61-78.
- Jacobsen, S. B. et Pimentel-Klose, M. R. (1988). "A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations : the source of REE and Fe in Archean oceans". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 87.1, p. 29-44.
- James, H. L. (1954). "Sedimentary facies of iron-formation". Dans : *Economic Geology* 49.3, p. 235-293.
- James, R. H., Elderfield, H. et Palmer, M. R. (1995). "The chemistry of hydrothermal fluids from the Broken Spur site, 29°N Mid-Atlantic ridge". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59.4, p. 651-659.
- Jamieson, J. W., Wing, B. A., Farquhar, J. et Hannington, M. D. (2012). "Neoarchean seawater sulphate concentrations from sulphur isotopes in massive sulphide ore". Dans : *Nature Geoscience* 6, p. 61-64.

- Johnson, C. M., Beard, B. L., Klein, C., Beukes, N. J. et Roden, E. E. (2008). "Iron isotopes constrain biologic and abiologic processes in banded iron formation genesis". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72.1, p. 151-169.
- Johnson, C. M., Roden, E. E., Welch, S. A. et Beard, B. L. (2005). "Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69.4, p. 963-993.
- Johnson, J. E., Muhling, J. R., Cosmidis, J., Rasmussen, B. et Templeton, A. S. (2018). "Low-Fe(III) greenalite was a primary mineral from neoarchean oceans". Dans : *Geophysical Research Letters* 45.7, p. 3182-3192.
- Johnson, K. S., Gordon, R. M. et Coale, K. H. (1997). "What controls dissolved iron concentrations in the world ocean?" Dans : *Marine Chemistry* 57.3, p. 137-161.
- Kamber, B. S. et Whitehouse, M. J. (2007). "Micro-scale sulphur isotope evidence for sulphur cycling in the late Archean shallow ocean". Dans : *Geobiology* 5.1, p. 5-17.
- Kaplan, J. et Ward, D. M. (2014). "The essential nature of iron usage and regulation". Dans : *Current Biology* 23.15, R642-R646.
- Kasting, J. F. (1987). "Theoretical constraints on oxygen and carbon dioxide concentrations in the Precambrian atmosphere". Dans : *Precambrian Research* 34.3, p. 205-229.
- Kato, Y., Kawakami, T., Kano, T., Kunugiza, K. et Swamy, N. S. (1996). "Rare-earth element geochemistry of banded iron formations and associated amphibolite from the Sargur belts, south India". Dans : *Journal of Southeast Asian Earth Sciences* 14.3, p. 161-164.
- Kato, Y., Ohta, I., Tsunematsu, T., Watanabe, Y., Isozaki, Y., Maruyama, S. et Imai, N. (1998). "Rare earth element variations in mid-Archean banded iron formations : implications for the chemistry of ocean and continent and plate tectonics". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62.21, p. 3475-3497.
- Kaula, W. M. (1979). "Thermal evolution of Earth and Moon growing by planetesimal impacts". Dans : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 84.B3, p. 999-1008.
- Kehm, K., Hauri, E. H., Alexander, C. M. O. et Carlson, R. W. (2003). "High precision iron isotope measurements of meteoritic material by cold plasma ICP-MS". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67.15, p. 2879-2891.
- Kellogg, W. W., Cadle, R. D., Allen, E. R., Lazrus, A. L. et Martell, E. A. (1972). "The sulfur cycle". Dans : *Science* 175.4022, p. 587-596.
- Kendall, B., Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Kaufman, A. J., Poulton, S. W. et Anbar, A. D. (2010). "Pervasive oxygenation along late Archaean ocean margins". Dans : *Nature Geoscience* 3.9, p. 647-652.
- Ketchum, K. Y., Heaman, L. M., Bennett, G. et Hughes, D. J. (2013). "Age, petrogenesis and tectonic setting of the Thessalon volcanic rocks, Huronian Supergroup, Canada". Dans : *Precambrian Research* 233, p. 144-172.

- Khaodhiar, S., Azizian, M. F., Osathaphan, K. et Nelson, P. O. (2000). "Copper, chromium, and arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron-oxide-coated sand, background electrolyte system". Dans : *Water, Air, and Soil Pollution* 119.1, p. 105-120.
- Kirschvink, J. (1992). "Late Proterozoic low-latitude global glaciation : the snowball earth". Dans : *In the Proterozoic Biosphere : A Multidisciplinary Study*. Sous la dir. de J. Schopf et C. Klein. Cambridge : Cambridge University Press, p. 51-52.
- Kirschvink, J. L., Gaidos, E. J., Bertani, L. E., Beukes, N. J., Gutzmer, J., Maepa, L. N. et Steinberger, R. E. (2000). "Paleoproterozoic snowball Earth : Extreme climatic and geochemical global change and its biological consequences". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97.4, p. 1400-1405.
- Kleczkowski, M. et Garncarz, M. (2012). "The role of metal ions in biological oxidation - The past and the present". Dans : *Polish Journal of Veterinary Sciences* 15, p. 165-73.
- Klein, C. (2005). "Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world : Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins". Dans : *American Mineralogist* 90.10, p. 1473-1499.
- Klein, C. et Beukes, N. J. (1989). "Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa". Dans : *Economic Geology* 84.7, p. 1733-1774.
- Kleine, T., Münker, C., Mezger, K. et Palme, H. (2002). "Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry". Dans : *Nature* 418, p. 952-955.
- Knauth, L. P. et Lowe, D. R. (1978). "Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for secular variations in the isotopic composition of cherts". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 41.2, p. 209-222.
- Knauth, L. P. et Lowe, D. R. (2003). "High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa". Dans : *Geological Society of America Bulletin* 115.5, p. 566-580.
- Knoll, A. H., Bergmann, K. D. et Strauss, J. V. (2016). "Life : the first two billion years". Dans : *Philosophical Transaction Royal Society of London B* 371.1707.
- Knoll, A. H. (2014). "Paleobiological perspectives on early eukaryotic evolution". Dans : *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology* 6.1, p. 1-14.
- Knoll, A. H. et Holland, H. D. (1995). "Oxygen and Proterozoic evolution : An update". Dans : *Effects of Past Global Change on Life*. National academy press, p. 22-24.
- Konhauser, K. O., Newman, D. et Kappler, A. (2005). "The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations". Dans : *Geobiology* 3.3, p. 167-177.

- Konhauser, K. O., Pecoits, E., Lalonde, S. V., Papineau, D., Nisbet, E. G., Barley, M. E., Arndt, N. T., Zahnle, K. et Kamber, B. S. (2009). "Oceanic nickel depletion and a methanogen famine before the Great Oxidation Event". Dans : *Nature* 458.7239, p. 750-753.
- Konhauser, K. O., Planavsky, N. J., Hardisty, D. S., Robbins, L. J., Warchola, T. J., Haugaard, R., Lalonde, S. V., Partin, C. A., Oonk, P. B. H., Tsikos, H., Lyons, T. W., Bekker, A. et Johnson, C. M. (2017). "Iron formations : A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history". Dans : *Earth-Science Reviews* 172, p. 140-177.
- Konhauser, K. O. (2009). *Introduction to geomicrobiology*. John Wiley & Sons.
- Konhauser, K. O., Lalonde, S. V., Planavsky, N. J., Pecoits, E., Lyons, T. W., Mojzsis, S. J., Rouxel, O. J., Barley, M. E., Rosiere, C., Fralick, P. W., Kump, L. R. et Bekker, A. (2011). "Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the Great Oxidation Event". Dans : *Nature* 478.7369, p. 369-373.
- Kranendonk, M. J., Webb, G. E. et Kamber, B. S. (2003). "Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean". Dans : *Geobiology*, p. 91-108.
- Kraus, K. A. et Moore, G. E. (1953). "Anion exchange studies. VI. 1, 2 The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 75.6, p. 1460-1462.
- Kraus, K. et Nelson, F. (1958). "Metal separations by anion exchange". Dans : *Symposium on ion exchange and chromatography in analytical chemistry*. ASTM International.
- Krishnaswami, S. (1976). "Authigenic transition elements in Pacific pelagic clays". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40.4, p. 425-434.
- Kump, L. R., Kasting, J. F. et Barley, M. E. (2001). "Rise of atmospheric oxygen and the "upside-down" Archean mantle". Dans : *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2.1.
- Kump, L. R. et Seyfried, W. E. (2005). "Hydrothermal Fe fluxes during the Precambrian : Effect of low oceanic sulfate concentrations and low hydrostatic pressure on the composition of black smokers". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 235.3-4, p. 654-662.
- Kurzweil, F., Drost, K., Pašava, J., Wille, M., Taubald, H., Schoeckle, D. et Schoenberg, R. (2015). "Coupled sulfur, iron and molybdenum isotope data from black shales of the Teplá-Barrandian unit argue against deep ocean oxygenation during the Ediacaran". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 171, p. 121-142.
- Kyser, T. K., Leshner, C. E. et Walker, D. (1998). "The effects of liquid immiscibility and thermal diffusion on oxygen isotopes in silicate liquids". Dans : *Contributions to Mineralogy and Petrology* 133.4, p. 373-381.
- Kyte, F. T., Leinen, M., Ross Heath, G. et Zhou, L. (1993). "Cenozoic sedimentation history of the central North Pacific : Inferences from the elemental geochemistry of core LL44-GPC3". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57.8, p. 1719-1740.

- Kyte, F. T. et Wasson, J. T. (1986). "Accretion rate of extraterrestrial matter : Iridium deposited 33 to 67 million years ago". Dans : *Science* 232.4755, p. 1225-1229.
- Lalonde, S. V. et Konhauser, K. O. (2015). "Benthic perspective on Earth's oldest evidence for oxygenic photosynthesis". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.4, p. 995-1000.
- Lantink, M. L., Oonk, P. B. H., Floor, G. H., Tsikos, H. et Mason, P. R. D. (2018). "Fe isotopes of a 2.4 Ga hematite-rich IF constrain marine redox conditions around the GOE". Dans : *Precambrian Research* 305, p. 218-235.
- Lee, C.-T. A., Yeung, L. Y., McKenzie, N. R., Yokoyama, Y., Ozaki, K. et Lenardic, A. (2016). "Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents". Dans : *Nature Geoscience* 9.6, p. 417-424.
- Lee, D.-C. et Halliday, A. N. (1995). "Hafnium-tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation". Dans : *Nature* 378, p. 771-774.
- Lee, D.-C. et Halliday, A. N. (1996). "Hf-W isotopic evidence for rapid accretion and differentiation in the early solar system". Dans : *Science* 274.5294, p. 1876-1879.
- Lee, M. (1999). "Molecular clock calibrations and metazoan divergence dates." Dans : *Journal of Molecular Evolution* 49.3, p. 385-391.
- Li, Y.-L., Konhauser, K. O. et Zhai, M. (2017). "The formation of magnetite in the early Archean oceans". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 466, p. 103-114.
- Li, W., Czaja, A. D., Van Kranendonk, M. J., Beard, B. L., Roden, E. E. et Johnson, C. M. (2013). "An anoxic, Fe(II)-rich, U-poor ocean 3.46 billion years ago". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 120, p. 65-79.
- Liang, D.-T. et Readey, D. (1987). "Dissolution kinetics of crystalline and amorphous silica in hydrofluoric-hydrochloric acid mixtures". Dans : *Journal of the American Ceramic Society* 70.8, p. 570-577.
- Lindemann, F. A. et Aston, F. W. (1919). "XLVIII. The possibility of separating isotopes". Dans : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 37.221, p. 523-534.
- Little, S. H., Vance, D., Walker-Brown, C. et Landing, W. M. (2014). "The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, p. 673-693.
- Little, S. H., Vance, D., McManus, J., Severmann, S. et Lyons, T. W. (2017). "Copper isotope signatures in modern marine sediments". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 212, p. 253-273.
- Liu, W., Brugger, J., McPhail, D. C. et Spiccia, L. (2002). "A spectrophotometric study of aqueous copper(I)-chloride complexes in LiCl solutions between 100 °C and 250 °C". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66.20, p. 3615-3633.

- Lovley, D. R., Holmes, D. E. et Nevin, K. P. (2004). "Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction". Dans : *Advances in microbial physiology* 49, p. 219-286.
- Lowe, D. R. et Tice, M. M. (2004). "Geologic evidence for Archean atmospheric and climatic evolution : Fluctuating levels of CO₂, CH₄, and O₂ with an overriding tectonic control". Dans : *Geology* 32.6, p. 493-496.
- Lowenstein, T. K., Kendall, B. et Anbar, A. D. (2014). "The geologic history of seawater". Dans : *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Elsevier. Chap. 8.21, p. 569-622.
- Ludden, J., Hubert, C., Barnes, A., Milkereit, B. et Sawyer, E. (1993). "A three dimensional perspective on the evolution of Archean crust : LITHOPROBE seismic reflection images in the southwestern Superior province". Dans : *Lithos* 30.3, p. 357-372.
- Lugmair, G. W., Marti, K. et Scheinin, N. B. (1978). "Incomplete Mixing of Products from R, P, and S Process Nucleosynthesis : Sm-Nd Systematics in Allende Inclusions". Dans : *Lunar and planetary science* 9, p. 672-674.
- Luo, G., Ono, S., Beukes, N. J., Wang, D. T., Xie, S. et Summons, R. E. (2016). "Rapid oxygenation of Earth's atmosphere 2.33 billion years ago". Dans : *Science Advances* 2.5, p. 1-9.
- Luth, W. C., Jahns, R. H. et Tuttle, O. F. (1964). "The granite system at pressures of 4 to 10 kilobars". Dans : *Journal of Geophysical Research* 69.4, p. 759-773.
- Lyons, T. W., Anbar, A. D., Severmann, S., Scott, C. et Gill, B. C. (2009). "Tracking euxinia in the ancient ocean : A multiproxy perspective and proterozoic case study". Dans : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 37.1, p. 507-534.
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T. et Planavsky, N. J. (2014). "The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere". Dans : *Nature* 506.7488, p. 307-315.
- Mallik, A., Li, Y. et Wiedenbeck, M. (2018). "Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere-mantle system assessed by recycling in subduction zones". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 482, p. 556-566.
- Maréchal, C. N., Télouk, P. et Albarède, F. (1999). "Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry". Dans : *Chemical Geology* 156.1-4, p. 251-273.
- Markland, T. E. et Berne, B. J. (2012). "Unraveling quantum mechanical effects in water using isotopic fractionation". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.21, p. 7988-7991.
- Martin, H. et Moyen, J. F. (2002). "Secular changes in tonalite-trondhjemite-granodiorite composition as markers of the progressive cooling of Earth". Dans : *Geology* 30.4, p. 319-322.
- Martin, H. (1999). "Adakitic magmas : modern analogues of Archean granitoids". Dans : *Lithos* 46.3, p. 411-429.

- Martin, H., Chauvel, C. et Jahn, B.-M. (1983). "Major and trace element geochemistry and crustal evolution of Archaean granodioritic rocks from eastern Finland". Dans : *Precambrian Research* 21.3, p. 159-180.
- Marty, B., Zimmermann, L., Pujol, M., Burgess, R. et Philippot, P. (2013). "Nitrogen isotopic composition and density of the Archean atmosphere". Dans : *Science* 342.6154, p. 101-104.
- Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H. et Brantley, S. (2005). "Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69.22, p. 5233-5246.
- McCollom, T. M., Lollar, B. S., Lacrampe-Couloume, G. et Seewald, J. S. (2010). "The influence of carbon source on abiotic organic synthesis and carbon isotope fractionation under hydrothermal conditions". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74.9, p. 2717-2740.
- McCracken, G. M. et Love, H. M. (1960). "Diffusion of lithium through tungsten". Dans : *Physical Review Letters* 5.5, p. 201-202.
- McLennan, S. M. (1989). "Rare earth elements in sedimentary rocks : influence of provenance and sedimentary processes". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 21.1, p. 169-200.
- Mel'nik, Y. (1982). *Precambrian Banded Iron-Formations : Physicochemical Conditions of Formation*. T. 5. Developments in Precambrian Geology. Amsterdam : Elsevier Scientific Publ Co.
- Meng, Y. et Bard, A. J. (2015). "Measurement of Temperature-Dependent Stability Constants of Cu(I) and Cu(II) Chloride Complexes by Voltammetry at a Pt Ultramicroelectrode". Dans : *Analytical Chemistry* 87.6, p. 3498-3504.
- Meyer, E. E., Quicksall, A. N., Landis, J. D., Link, P. K. et Bostick, B. C. (2012). "Trace and rare earth elemental investigation of a Sturtian cap carbonate, Pocatello, Idaho : Evidence for ocean redox conditions before and during carbonate deposition". Dans : *Precambrian Research* 192-195, p. 89-106.
- Michard, A. et Albarède, F. (1986). "The REE content of some hydrothermal fluids". Dans : *Chemical Geology* 55.1, p. 51-60.
- Miller, G. H., Stolper, E. M. et Ahrens, T. J. (1991). "The equation of state of a molten komatiite : 2. Application to komatiite petrogenesis and the Hadean Mantle". Dans : *Journal of Geophysical Research : Solid Earth* 96.B7, p. 11849-11864.
- Miller, R. G. et O'Nions, R. K. (1985). "Source of Precambrian chemical and clastic sediments". Dans : *Nature* 314, p. 325-330.
- Millero, F. (2005). *Chemical Oceanography, Third Edition*. Taylor et Francis.
- Millward, G. E. et Moore, R. M. (1982). "The adsorption of Cu, Mn and Zn by iron oxyhydroxide in model estuarine solutions". Dans : *Water Research* 16.6, p. 981-985.

- Misra, K. C. (2012). *Introduction to geochemistry : principles and applications*. John Wiley & Sons.
- Mloszewska, A. M., Pecoits, E., Cates, N. L., Mojzsis, S. J., O'Neil, J., Robbins, L. J. et Konhauer, K. O. (2012). "The composition of Earth's oldest iron formations : The Nuvvuagittuq Supracrustal Belt (Québec, Canada)". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 317-318, p. 331-342.
- Moffett, J. W. et Brand, L. E. (1996). "Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress". Dans : *Limnology and Oceanography* 41.3, p. 388-395.
- Mojzsis, S., Harrison, T. et Pidgeon, R. (2001). "Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquide water at the Earth's surface 4,300 Myr ago". Dans : *Nature* 409, p. 178-181.
- Moore, J. K., Doney, S. C. et Lindsay, K. (2004). "Upper ocean ecosystem dynamics and iron cycling in a global three-dimensional model". Dans : *Global Biogeochemical Cycles* 18.4.
- Morel, F. M. et Hering, J. G. (1993). *Principles and applications of aquatic chemistry*. New York : Wiley, p. 608.
- Morris, R. C. (1993). "Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia". Dans : *Precambrian Research* 60.1, p. 243-286.
- Mortlock, R. A., Froelich, P. N., Feely, R. A., Massoth, G. J., Butterfield, D. A. et Lupton, J. E. (1993). "Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 119.3, p. 365-378.
- Moynier, F., Vance, D., Fujii, T. et Savage, P. (2017). "The isotope geochemistry of zinc and copper". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82.1, p. 543-600.
- Mullen, J. G. (1961). "Isotope effect in intermetallic diffusion". Dans : *Physical Review* 121.6, p. 1649-1658.
- Nelson, F. et Kraus, K. A. (1955). "Anion exchange studies. XIII. The alkaline earths in citrate solutions". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 77.3, p. 801-804.
- Nielsen, H. (1979). "Sulfur isotopes". Dans : *Lectures in Isotope Geology*. Sous la dir. d'E. Jäger et J. C. Hunziker. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, p. 283-312.
- Nisbet, E. G. et Arndt, N. T. (1982). *Komatiites*. Allen & Unwin.
- Nozaki, Y., Zhang, J. et Amakawa, H. (1997). "The fractionation between Y and Ho in the marine environment". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 148, p. 329-340.
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R., Van Kranendonk, M. J. et Chivas, A. R. (2016). "Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures". Dans : *Nature* 537.7621, p. 535-538.
- O'Neil, J., Carlson, R. W., Francis, D. et Stevenson, R. K. (2008). "Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust". Dans : *Science* 321.5897, p. 1828-1831.

- O'Neil, J., Maurice, C., Stevenson, R. K., Larocque, J., Cloquet, C., David, J. et Francis, D. (2007). "The Geology of the 3.8 Ga Nuvvuagittuq (Porpoise Cove) Greenstone Belt, Northeastern Superior Province, Canada". Dans : *Developments in Precambrian Geology*. Sous la dir. de K. Condie. T. 15. Elsevier. Chap. 3.5, p. 219-250.
- Ochiai, E.-I. (1983). "Copper and the biological evolution". Dans : *Biosystems* 16.2, p. 81-86.
- Ohmoto, H. (1978). "Submarine calderas : A key to the formation of volcanogenic massive sulfide deposits?" Dans : *Mining Geology* 28.150, p. 219-231.
- Ono, S., Eigenbrode, J. L., Pavlov, A. A., Kharecha, P., Rumble, D., Kasting, J. F. et Freeman, K. H. (2003). "New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 213.1-2, p. 15-30.
- Oonk, P. B. H., Mason, P. R. D., Tsikos, H. et Bau, M. (2018). "Fraction-specific rare earth elements enable the reconstruction of primary seawater signatures from iron formations". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 238, p. 102-122.
- Pavlov, A. et Kasting, J. (2002). "Mass-independent fractionation of sulfur isotopes in Archean sediments : Strong evidence for an anoxic Archean atmosphere". Dans : *Astrobiology* 2.1, p. 27-41.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D. et Thiemens, M. H. (1998). "Sulfur isotopic composition of cenozoic seawater sulfate". Dans : *Science* 282.5393, p. 1459-1462.
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D. et Thiemens, M. H. (2004). "Seawater sulfur isotope fluctuations in the cretaceous". Dans : *Science* 304.5677, p. 1663-1665.
- Pearce, C. I., Patrick, R. A. D., Vaughan, D. J., Henderson, C. M. B. et Van der Laan, G. (2006). "Copper oxidation state in chalcopyrite : Mixed Cu d^9 and d^{10} characteristics". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70.18, p. 4635-4642.
- Pell, E. M. (1960). "Diffusion of Li in Si at high T and the isotope effect". Dans : *Physical Review* 119.3, p. 1014-1021.
- Perry, E. C., Tan, F. C. et Morey, G. B. (1973). "Geology and stable isotope geochemistry of the Biwabik Iron Formation, Northern Minnesota". Dans : *Economic Geology* 68.7, p. 1110-1125.
- Peters, M., Strauss, H., Farquhar, J., Ockert, C., Eickmann, B. et Jost, C. L. (2010). "Sulfur cycling at the Mid-Atlantic Ridge : A multiple sulfur isotope approach". Dans : *Chemical Geology* 269.3, p. 180-196.
- Peterson, B. J. et Fry, B. (1987). "Stable isotopes in ecosystem studies". Dans : *Annual Review of Ecology and Systematics* 18.1, p. 293-320.
- Peterson, K. J., Lyons, J. B., Nowak, K. S., Takacs, C. M., Wargo, M. J. et McPeck, M. A. (2004). "Estimating metazoan divergence times with a molecular clock". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101.17, p. 6536-6541.

- Pickard, A. L. (2002). "SHRIMP U-Pb zircon ages of tuffaceous mudrocks in the Brockman Iron Formation of Hamersley Range, Western Australia". Dans : *Australian Journal of Earth Sciences* 49, p. 491-507.
- Pickard, A. L. (2003). "SHRIMP U-Pb zircon ages for the Palaeoproterozoic Kuruman Iron Formation, Northern Cape Province, South Africa : evidence for simultaneous BIF deposition on Kaapvaal and Pilbara Cratons". Dans : *Precambrian Research* 125.3, p. 275-315.
- Planavsky, N. J., McGoldrick, P., Scott, C. T., Li, C., Reinhard, C. T., Kelly, A. E., Chu, X., Bekker, A., Love, G. D. et Lyons, T. W. (2011). "Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean". Dans : *Nature* 477.7365, p. 448-451.
- Planavsky, N. J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C. T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa Ossa, E., Pecoits, E., Smith, A. J. B., Beukes, N. J., Bekker, A., Johnson, T. M., Konhauser, K. O., Lyons, T. W. et Rouxel, O. J. (2014). "Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the Great Oxidation Event". Dans : *Nature Geoscience* 7.4, p. 283-286.
- Planavsky, N. J., Rouxel, O. J., Bekker, A., Lalonde, S. V., Konhauser, K. O., Reinhard, C. T. et Lyons, T. W. (2010a). "The evolution of the marine phosphate reservoir". Dans : *Nature* 467, p. 1088.
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A. et Lyons, T. W. (2010b). "Rare Earth Element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited : New perspectives on the significance and mechanisms of deposition". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74.22, p. 6387-6405.
- Planavsky, N., Rouxel, O. J., Bekker, A., Hofmann, A., Little, C. T. S. et Lyons, T. W. (2012). "Iron isotope composition of some Archean and Proterozoic iron formations". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 80, p. 158-169.
- Poitrasson, F., Halliday, A. N., Lee, D.-C., Levasseur, S. et Teutsch, N. (2004). "Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 223.3, p. 253-266.
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Emnova, E. E., Kompantseva, E. I. et Freydier, R. (2008). "Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides : Possible structural control". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72.7, p. 1742-1757.
- Pons, M. L., Fujii, T., Rosing, M., Quitte, G., Telouk, P. et Albarede, F. (2013). "A Zn isotope perspective on the rise of continents". Dans : *Geobiology* 11.3, p. 201-14.
- Pons, M. (2011). "La Terre à l'Archéen. Apport des isotopes de métaux de transition (Zn, Fe)". Thèse de doct. ENS de Lyon.
- Posth, N. R., Hegler, F., Konhauser, K. O. et Kappler, A. (2008). "Alternating Si and Fe deposition caused by temperature fluctuations in Precambrian oceans". Dans : *Nature Geoscience* 1, p. 703-708.

- Posth, N. R., Konhauser, K. O. et Kappler, A. (2011). "Banded iron formations". Dans : *Encyclopedia of Geobiology*. Sous la dir. de J. Reitner et V. Thiel. Dordrecht : Springer Netherlands, p. 92-103.
- Poujol, M., Robb, L. J., Anhaeusser, C. R. et Gericke, B. (2003). "A review of the geochronological constraints on the evolution of the Kaapvaal Craton, South Africa". Dans : *Precambrian Research* 127.1, p. 181-213.
- Poulton, S. W. et Canfield, D. E. (2011). "Ferruginous Conditions : A Dominant Feature of the Ocean through Earth's History". Dans : *Elements* 7.2, p. 107-112.
- Poulton, S. W., Fralick, P. W. et Canfield, D. E. (2004). "The transition to a sulphidic ocean ~ 1.84 billion years ago". Dans : *Nature* 431.7005, p. 173-177.
- Pourmand, A. et Dauphas, N. (2010). "Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin : application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry". Dans : *Talanta* 81.3, p. 741-53.
- Pourmand, A., Dauphas, N. et Ireland, T. J. (2012). "A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y : Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances". Dans : *Chemical Geology* 291, p. 38-54.
- Price, P. B. (2007). "Microbial life in glacial ice and implications for a cold origin of life". Dans : *FEMS Microbiology Ecology* 59.2, p. 217-231.
- Puteanus, D. et Halbach, P. (1988). "Correlation of Co concentration and growth rate — A method for age determination of ferromanganese crusts". Dans : *Chemical Geology* 69.1, p. 73-85.
- Raiswell, R. (2006). "An evaluation of diagenetic recycling as a source of iron for banded iron formations". Dans : *Evolution of Early Earth's Atmosphere, Hydrosphere, and Biosphere - Constraints from Ore Deposits*. Sous la dir. de S. E. Kesler et H. Ohmoto. Geological Society of America.
- Raiswell, R. et Canfield, D. E. (2012). "The iron biogeochemical dycle past and present". Dans : *Geochemical Perspectives* 1.1.
- Ramesh, V. et Kumar, K. P. (2015). "Estimation of bulk density, recovery tests and mineralogical analysis of iron ore mine at Obulapuram Village, Anantapur District, Andhra Pradesh". Dans : *Procedia Earth and Planetary Science* 11, p. 84-88.
- Rasmussen, B., Bekker, A. et Fletcher, I. R. (2013). "Correlation of Paleoproterozoic glaciations based on U–Pb zircon ages for tuff beds in the Transvaal and Huronian Supergroups". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 382, p. 173-180.
- Rasmussen, B., Fletcher, I. R., Brocks, J. J. et Kilburn, M. R. (2008). "Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria". Dans : *Nature* 455.7216, p. 1101-1104.
- Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., Robbins, L. J., Partin, C. A., Gill, B. C., Lalonde, S. V., Bekker, A., Konhauser, K. O. et Lyons, T. W. (2013). "Proterozoic ocean redox and biogeochemical

- stasis". Dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110.14, p. 5357-5362.
- Reinhard, C. T., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A. D. et Lyons, T. W. (2009). "A late Archean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents". Dans : *Science* 326.5953, p. 713-716.
- Richter, F. M. (2004). "Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68.23, p. 4971-4992.
- Richter, F. M., Davis, A. M., Ebel, D. S. et Hashimoto, A. (2002). "Elemental and isotopic fractionation of Type B calcium-, aluminum-rich inclusions : experiments, theoretical considerations, and constraints on their thermal evolution". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66.3, p. 521-540.
- Richter, F. M., Janney, P. E., Mendybaev, R. A., Davis, A. M. et Wadhwa, M. (2007). "Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71.22, p. 5544-5564.
- Robbins, L. J., Lalonde, S. V., Planavsky, N. J., Partin, C. A., Reinhard, C. T., Kendall, B., Scott, C., Hardisty, D. S., Gill, B. C., Alessi, D. S., Dupont, C. L., Saito, M. A., Crowe, S. A., Poulton, S. W., Bekker, A., Lyons, T. W. et Konhauser, K. O. (2016). "Trace elements at the intersection of marine biological and geochemical evolution". Dans : *Earth-Science Reviews* 163, p. 323-348.
- Robert, F. et Chaussidon, M. (2006). "A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts". Dans : *Nature* 443, p. 969-972.
- Rosing, M. T. (1999). "¹³C-depleted carbon microparticles in < 3700-Ma sea-floor sedimentary rocks from west Greenland". Dans : *Science* 283.5402, p. 674-676.
- Rosing, M. T., Rose, N. M., Bridgwater, D. et Thomsen, H. S. (1996). "Earliest part of stratigraphic record : A reappraisal of the > 3.7 Ga Isua (Greenland) supracrustal sequence". Dans : *Geology* 24.1, p. 43-46.
- Rouxel, O. J., Bekker, A. et Edwards, K. J. (2005). "Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state". Dans : *Science* 307.5712, p. 1088-1091.
- Rouxel, O., Dobbek, N., Ludden, J. et Fouquet, Y. (2003). "Iron isotope fractionation during oceanic crust alteration". Dans : *Chemical Geology* 202.1, p. 155-182.
- Rouxel, O., Fouquet, Y. et Ludden, J. N. (2004). "Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic ridge". Dans : *Economic Geology* 99.3, p. 585-600.
- Rudnick, R. L. et Gao, S. (2003). "Composition of the continental crust". Dans : *Treatise on Geochemistry*. Sous la dir. de K. K. Turekian. Oxford : Pergamon. Chap. 3.01, p. 1-64.
- Russell, W. A., Papanastassiou, D. A. et Tombrello, T. A. (1978). "Ca isotope fractionation on the Earth and other solar system materials". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42.8, p. 1075-1090.

- Rye, R. et Holland, H. D. (1998). "Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen : a critical review". Dans : *American Journal of Science* 298.8, p. 621-672.
- Sagan, C. et Mullen, G. (1972). "Earth and Mars : Evolution of atmospheres and surface temperatures". Dans : *Science* 177.4043, p. 52-56.
- Saito, M. A., Sigman, D. M. et Morel, F. M. M. (2003). "The bioinorganic chemistry of the ancient ocean : the co-evolution of cyanobacterial metal requirements and biogeochemical cycles at the Archean-Proterozoic boundary?" Dans : *Inorganica Chimica Acta* 356, p. 308-318.
- Schauble, E. A. (2004). "Applying stable isotope fractionation theory to new systems". Dans : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55.1, p. 65-111.
- Schidlowski, M., Appel, P. W. U., Eichmann, R. et Junge, C. E. (1979). "Carbon isotope geochemistry of the 3.7×10^9 -yr-old Isua sediments, West Greenland : implications for the Archaean carbon and oxygen cycles". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43.2, p. 189-199.
- Schopf, J. W. (2006). "Fossil evidence of Archaean life". Dans : *Philosophical Transaction Royal Society of London B* 361.1470, p. 869-85.
- Schopf, J. W., Kudryavtsev, A. B., Czaja, A. D. et Tripathi, A. B. (2007). "Evidence of Archaean life : Stromatolites and microfossils". Dans : *Precambrian Research* 158.3-4, p. 141-155.
- Schröder, S., Bedorf, D., Beukes, N. J. et Gutzmer, J. (2011). "From BIF to red beds : Sedimentology and sequence stratigraphy of the Paleoproterozoic Koegas Subgroup (South Africa)". Dans : *Sedimentary Geology* 236.1, p. 25-44.
- Scott, C., Lyons, T. W., Bekker, A., Shen, Y., Poulton, S. W., Chu, X. et Anbar, A. D. (2008). "Tracing the stepwise oxygenation of the Proterozoic ocean". Dans : *Nature* 452, p. 456-459.
- Seyfried, W. E. et Ding, K. (1993). "The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures : An experimental study with application to seafloor hydrothermal systems". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57.9, p. 1905-1917.
- Seyfried, W. E., Foustoukos, D. I. et Allen, D. E. (2013). "Ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean ridges : Chemical and physical controls on pH, redox and carbon reduction reactions". Dans : *Mid-Ocean Ridges*. American Geophysical Union, p. 267-284.
- Sholkovitz, E. R. (1978). "The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 41.1, p. 77-86.
- Sim, M. S., Ono, S. et Hurtgen, M. T. (2015). "Sulfur isotope evidence for low and fluctuating sulfate levels in the Late Devonian ocean and the potential link with the mass extinction event". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 419, p. 52-62.

- Simonson, B. M., Schubel, K. A. et Hassler, S. W. (1993). "Carbonate sedimentology of the early Precambrian Hamersley Group of Western Australia". Dans : *Precambrian Research* 60.1, p. 287-335.
- Slack, J. F. et Cannon, W. F. (2009). "Extraterrestrial demise of banded iron formations 1.85 billion years ago". Dans : *Geology* 37.11, p. 1011-1014.
- Sleep, N. H. et Windley, B. F. (1982). "Archean plate tectonics : Constraints and inferences". Dans : *The Journal of Geology* 90.4, p. 363-379.
- Smit, M. A. et Mezger, K. (2017). "Earth's early O₂ cycle suppressed by primitive continents". Dans : *Nature Geoscience* 10, p. 788.
- Song, H., Jiang, G., Poulton, S. W., Wignall, P. B., Tong, J., An, Z., Chu, D., Tian, L., She, Z. et Wang, C. (2017). "The onset of widespread marine red beds and the evolution of ferruginous oceans". Dans : *Nature Communications* 8.1, p. 399-405.
- Sperling, E. A., Wolock, C. J., Morgan, A. S., Gill, B. C., Kunzmann, M., Halverson, G. P., Macdonald, F. A., Knoll, A. H. et Johnston, D. T. (2015). "Statistical analysis of iron geochemical data suggests limited late Proterozoic oxygenation". Dans : *Nature* 523.7561, p. 451-454.
- Steinboefel, G., Horn, I. et Von Blanckenburg, F. (2009). "Micro-scale tracing of Fe and Si isotope signatures in banded iron formation using femtosecond laser ablation". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73.18, p. 5343-5360.
- Strelow, F. W. E. (1980). "Improved separation of iron from copper and other elements by anion-exchange chromatography on a 4% cross-linked resin with high concentrations of hydrochloric acid". Dans : *Talanta* 27.9, p. 727-732.
- Sugitani, K. (1992). "Geochemical characteristics of Archean cherts and other sedimentary rocks in the Pilbara Block, Western Australia : evidence for Archean seawater enriched in hydrothermally-derived iron and silica". Dans : *Precambrian Research* 57.1, p. 21-47.
- Sumner, D. Y. (1997). "Carbonate precipitation and oxygen stratification in late Archean seawater as deduced from facies and stratigraphy of the Gamohaam and Frisco formations, Transvaal Supergroup, South Africa". Dans : *American Journal of Science* 297.5, p. 455-487.
- Sumner, D. Y. et Bowring, S. A. (1996). "U-Pb geochronologic constraints on deposition of the Campbellrand Subgroup, Transvaal Supergroup, South Africa". Dans : *Precambrian Research* 79.1, p. 25-35.
- Sun, S., Konhauser, K. O., Kappler, A. et Li, Y.-L. (2015). "Primary hematite in Neoproterozoic to Paleoproterozoic oceans". Dans : *Geological Society of America Bulletin* 127.5-6, p. 850-861.
- Tagliabue, A., Aumont, O., DeAth, R., Dunne, J. P., Dutkiewicz, S., Galbraith, E., Misumi, K., Moore, J. K., Ridgwell, A., Sherman, E., Stock, C., Vichi, M., Völker, C. et Yool, A. (2016). "How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions?" Dans : *Global Biogeochemical Cycles* 30.2, p. 149-174.

- Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. et Sohrin, Y. (2014). "Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean". Dans : *Nature Communications* 5, p. 5663-5670.
- Taylor, S. R. et McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust : Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, p. 312.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R. R. et Leppard, G. G. (1996). "Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter : Narrowing the gap between field and laboratory measurements". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60.3, p. 387-404.
- Thiemens, M. H. (1999). "Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system". Dans : *Science* 283.5400, p. 341-345.
- Thode, H. G. (1991). "Sulphur isotopes in nature and the environment : An overview". Dans : *Stable Isotopes : Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment, Scope* 43. Sous la dir. de H. R. Krouse et V. A. Grinenko. T. 43. Chichester : Wiley. Chap. 1, p. 1-26.
- Thode, H. G. et Goodwin, A. M. (1983). "Further sulfur and carbon isotope studies of late Archean iron-formations of the Canadian shield and the rise of sulfate reducing bacteria". Dans : *Developments in Precambrian Geology*. Sous la dir. de B. Nagy, R. Weber, J. C. Guerrero et M. Schidlowski. T. 7. Elsevier, p. 229-248.
- Tipper, E., Galy, A., Gaillardet, J., Bickle, M., Elderfield, H. et Carder, E. (2006). "The magnesium isotope budget of the modern ocean : constraints from riverine magnesium isotope ratios". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 250.1-2, p. 241-253.
- Toohey, J. I. (1990). "Sulphane sulphur in biological systems : a possible regulatory role". Dans : *Biochemical Journal* 267.3, p. 843-843.
- Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O. et Wood, R. A. (2016). "Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings". Dans : *Chemical Geology* 438, p. 146-162.
- Tréguer, P., Nelson, D. M., Van Bennekom, A. J., DeMaster, D. J., Leynaert, A. et Quéguiner, B. (1995). "The silica balance in the world ocean : A reestimate". Dans : *Science* 268.5209, p. 375-379.
- Trémillon, B. (1965). *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*. Paris : Gauthier-Villars.
- Trendall, A. F. (1973). "Varve Cycles in the Weeli Wolli Formation of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia". Dans : *Economic Geology* 68.7, p. 1089-1097.
- Trendall, A. F., Compston, W., Nelson, D. R., Laeter, J. R. D. et Bennett, V. C. (2004). "SHRIMP zircon ages constraining the depositional chronology of the Hamersley Group, Western Australia". Dans : *Australian Journal of Earth Sciences* 51.5, p. 621-644.
- Trendall, A. F., Compston, W., Williams, I. S., Armstrong, R., Arndt, N., McNaughton, N. J., Nelson, D. R., Barley, M., Beukes, N., De Laeter, J. R., Retief, E. A. et Thorne, A. M. (1990).

Precise zircon U-Pb chronological comparison of the volcano-sedimentary sequences of the Kaapvaal and Pilbara Cratons between about 3.1 and 2.4 Ga.

- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T. et Riboulleau, A. (2006). "Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies : An update". Dans : *Chemical Geology* 232.1, p. 12-32.
- Trumbore, S. E. et Druffel, E. R. M. (1995). "Carbon isotopes for characterizing sources and turnover of nonliving organic matter". Dans : *Role of Nonliving Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*. Sous la dir. de R. G. Zepp et C. Sonntag. John Wiley & Sons Ltd. Chap. 2, p. 7-22.
- Tsikos, H., Beukes, N. J., Moore, J. M. et Harris, C. (2003). "Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the paleoproterozoic Hotazel Iron Formation, Kalahari Manganese Field, South Africa". Dans : *Economic Geology* 98.7, p. 1449-1462.
- Ueno, Y., Isozaki, Y., Yurimoto, H. et Maruyama, S. (2001). "Carbon isotopic signatures of individual Archean microfossils(?) from Western Australia". Dans : *International Geology Review* 43.3, p. 196-212.
- Urey, H. C. (1947). "The thermodynamic properties of isotopic substances". Dans : *Journal of the Chemical Society* (0), p. 562-581.
- Urey, H. C. (1951). "The origin and development of the earth and other terrestrial planets". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1.4, p. 209-277.
- Valley, J. W. et Cole, D. R. (2001). *Stable isotope geochemistry*. T. 43. Mineralogical Society of America Washington, DC.
- Van Schmus, W. R. (1995). "Natural radioactivity of the crust and mantle". Dans : *Global Earth Physics*. American Geophysical Union, p. 283-291.
- Vance, D., Archer, C., Bermin, J., Perkins, J., Statham, P. J., Lohan, M. C., Ellwood, M. J. et Mills, R. A. (2008). "The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans". Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 274.1, p. 204-213.
- Vankranendonk, M., Philippot, P., Lepot, K., Bodorkos, S. et Pirajno, F. (2008). "Geological setting of Earth's oldest fossils in the ca. 3.5Ga Dresser Formation, Pilbara Craton, Western Australia". Dans : *Precambrian Research* 167.1-2, p. 93-124.
- Vanýsek, P. (2012). "Electrochemical series". Dans : *Handbook of Chemistry and Physics* 93, p. 5-80.
- Villaume, J. F. et Rose, A. W. (1977). "The geochemistry of some Archean ultramafic lavas". Dans : *Chemical Geology* 19.1, p. 43-60.
- Von Damm, K. L. (1990). "Seafloor hydrothermal activity : black smoker chemistry and chimneys". Dans : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 18, p. 173-204.
- Wacey, D. (2012). *Earliest evidence for life on Earth : An Australian perspective*. T. 59, p. 153-166.
- Walker, J. C. G. et Brimblecombe, P. (1985). "Iron and sulfur in the pre-biologic ocean". Dans : *Precambrian Research* 28.3, p. 205-222.

- Walter, M. R., Buick, R. et Dunlop, J. S. R. (1980). "Stromatolites 3,400–3,500 Myr old from the North Pole area, Western Australia". Dans : *Nature* 284, p. 443-445.
- Wang, M., Audi, G., Kondev, F., Huang, W., Naimi, S. et Xu, X. (2017). "The AME2016 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs and references". Dans : *Chinese Physics C* 41.3, p. 1-442.
- Wasserburg, G. J., MacDonald, G. J. F., Hoyle, F. et Fowler, W. A. (1964). "Relative contributions of uranium, thorium, and potassium to heat production in the Earth". Dans : *Science* 143.3605, p. 465-467.
- Wasserstein, R. L. et Lazar, N. A. (2016). "The ASA's statement on p-values : Context, process, and purpose". Dans : *The American Statistician* 70.2, p. 129-133.
- Watson, E. B. et Harrison, T. M. (2005). "Zircon thermometer reveals minimum melting conditions on earliest Earth". Dans : *Science* 308.5723, p. 841-844.
- Webb, G. E. et Kamber, B. S. (2000). "Rare earth elements in Holocene reefal microbialites : a new shallow seawater proxy". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64.9, p. 1557-1565.
- Weyer, S. et Schwieters, J. B. (2003). "High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS". Dans : *International Journal of Mass Spectrometry* 226.3, p. 355-368.
- White, W. M. (2015). "Stable isotope geochemistry I : Theory". Dans : *Isotope Geochemistry*. Wiley. Chap. 8, p. 203-229.
- Widdel, F., Schnell, S., Heising, S., Ehrenreich, A., Assmus, B. et Schink, B. (1993). "Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria". Dans : *Nature* 362, p. 834-836.
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H. et Graham, C. M. (2001). "Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earths 4.4 Gyr ago". Dans : *Nature* 409, p. 175-178.
- Wu, Z., Sun, X., Xu, H., Konishi, H., Wang, Y., Wang, C., Dai, Y., Deng, X. et Yu, M. (2016). "Occurrences and distribution of "invisible" precious metals in sulfide deposits from the Edmond hydrothermal field, Central Indian Ridge". Dans : *Ore Geology Reviews* 79, p. 105-132.
- Xiao, Z., Gammons, C. H. et Williams-Jones, A. E. (1998). "Experimental study of copper(I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300°C and saturated water vapor pressure". Dans : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62.17, p. 2949-2964.
- Yang, R. et Van den Berg, C. M. G. (2009). "Metal Complexation by Humic Substances in Seawater". Dans : *Environmental Science and Technology* 43.19, p. 7192-7197.
- Yeo, G. M. (1981). "The late Proterozoic rapitan glaciation in the northern cordillera". Dans : *Proterozoic basins of Canada, Geological Survey of Canada*. Sous la dir. de F. H. A. Campbell. T. 81-10, p. 25-46.

- Yin, Q., Jacobsen, S. B., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Télouk, P. et Albarède, F. (2002). "A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites". Dans : *Nature* 418, p. 949-952.
- Young, G. M., Brunn, V. V., Gold, D. J. C. et Minter, W. E. L. (1998). "Earth's oldest reported glaciation : Physical and chemical evidence from the Archean Mozaan group (2.9 Ga) of South Africa". Dans : *The Journal of Geology* 106.5, p. 523-538.
- Zhou, L. et Kyte, F. T. (1992). "Sedimentation history of the South Pacific pelagic clay province over the last 85 million years Inferred from the geochemistry of Deep Sea Drilling Project Hole 596". Dans : 7, p. 441-465.
- Zhu, X. K., O'Nions, R. K., Guo, Y., Belshaw, N. S. et Rickard, D. (2000). "Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : implications for use as geochemical tracers". Dans : *Chemical Geology* 163.1, p. 139-149.

Résumé

Les conditions oxydantes de la surface terrestre actuelle sont dues à la teneur élevée en dioxygène de l'atmosphère. Au début de l'histoire de la Terre il y a 4.54 milliards d'années (Ga), l'oxygène n'était pas stable dans l'atmosphère. Il a fallu deux épisodes d'augmentation brutale de ce gaz atmosphérique pour qu'il atteigne son niveau actuel : l'un vers 2.4 Ga, nommé le Grand Evènement Oxydant (GOE) qui fait l'objet de ce projet, l'autre 2 milliards d'années plus tard, nommé l'Evènement Oxydant Néo-protérozoïque (NOE). Le GOE est vraisemblablement le résultat de l'émersion généralisée de larges continents dont l'érosion libère le phosphate dans l'océan, un nutriment nécessaire à la production biologique, qui a donc permis l'explosion de la photosynthèse oxygénée. Ces deux hausses d'oxygène atmosphérique coïncident avec deux évolutions majeures dans l'histoire de la vie : (i) peu après le GOE, les eucaryotes sont apparus, alors que (ii) le NOE correspond à l'apparition des métazoaires et à l'explosion cambrienne. L'étude de ces phénomènes atmosphériques primitifs peut avoir d'importantes répercussions sur notre compréhension de l'origine et de l'évolution de la vie, qu'on estime principalement marine à cet âge. Les seules archives de ces temps primitifs sur Terre sont les roches sédimentaires. Pour savoir comment l'oxygénation de l'atmosphère a pu être reliée à cette vie marine, il faut tout d'abord comprendre comment l'océan a interagi avec l'atmosphère lors de cet évènement d'oxygénation. Cette question est au coeur de ce projet : comment le GOE a-t-il affecté les cycles biogéochimiques océaniques dont la vie est dépendante ? Nous nous sommes intéressés aux formations ferrifères litées ou BIFs (Banded Iron Formations). La chimie de ces roches marines fait écho à celle de l'océan contemporain à leur formation. Déterminer quantitativement la composition de l'océan à partir de celles des sédiments, même chimiques, est un défi quasiment impossible à relever y compris dans l'océan moderne. C'est pourquoi nous avons proposé de déterminer le temps de résidence d'éléments sensibles aux conditions redox de la surface, le soufre, le fer et le cuivre dans l'océan pré-GOE. Nous avons obtenu, par des séries temporelles, le spectre des fluctuations isotopiques de ces éléments enregistrées dans des carottes de formations ferrifères litées. La limite inférieure du spectre donne le temps de résidence de ces éléments dans l'eau de mer et fournit donc une indication solide sur la teneur de ces éléments dans l'océan à cette période. Nous avons analysé des échantillons protérozoïques proches de la limite Archéen-Protérozoïque du Transvaal (Afrique du Sud) et d'Hamersley (Australie).