



HAL
open science

Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo-environnementales

Marie Thoby

► To cite this version:

Marie Thoby. Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo-environnementales. Sciences de la Terre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2018. Français. NNT : 2018BRES0091 . tel-02159448

HAL Id: tel-02159448

<https://theses.hal.science/tel-02159448>

Submitted on 18 Jun 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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : *Géosciences Marines*

Par

Marie THOBY

Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo-environnementales

Thèse présentée et soutenue à Plouzané, le 14 Décembre 2018
Unité de recherche : Laboratoire Géosciences Océan

Rapporteurs avant soutenance :

Nicolas TRIBOVILLARD

Professeur, Université de Lille

Vincent BUSIGNY

Maître de Conférence, Institut de Physique du Globe de Paris



Composition du Jury :

Jean Alix BARRAT

Professeur, Université de Bretagne Occidentale / *Président*

Nicolas TRIBOVILLARD

Professeur, Université de Lille

Vincent BUSIGNY

Maître de Conférence, Institut de Physique du Globe de Paris

Johanna MARIN-CARBONNE

Professeure Assistante, Université de Lausanne, Suisse

Stefan LALONDE

Chargé de recherche, Université de Bretagne Occidentale / *Directeur de thèse*

Kurt KONHAUSER

Professeur, Université d'Alberta, Canada / *Co-directeur de thèse*

Invitée

Bleuenn GUEGUEN

Ingénieur de Recherche, Université de Bretagne Occidentale

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier Stefan Lalonde d'avoir accepté de m'encadrer lorsque je suis venue le lui demander pour mon stage de master. Merci d'avoir poursuivi avec la réalisation de ce projet de thèse malgré les complications de toutes sortes. Merci pour toutes les occasions que tu m'as donnée de voyager autour du monde et d'aller rencontrer les chercheurs de ce petit monde de la Géobiologie.

Merci à Kurt Konhauser de m'avoir fait découvrir le monde de la recherche nord-américaine, merci pour tous ces bons moments, ta patiente, ton soutien, et ton encouragement constant. Merci à Jacques Deverchère de m'avoir permis de réaliser cette thèse en m'accompagnant et en m'écoutant.

Merci aux membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Nicolas Tribovillard et Vincent Busigny ainsi que les examinateurs Jean-Alix Barrat et Johanna Marin-Carbonne, et Bleuenn Guéguen.

Je remercie les membres du comité de thèse, Tais Dahl et Johanna Marin-Carbonne qui furent de bons conseils, ainsi que Pierre Sans-Jofre, qui m'a accompagné tout au long de ce projet au sein du laboratoire.

Je remercie également le Laboratoire Géosciences Océan pour m'avoir hébergée et à Marc André Gutscher et Marina Rabineau pour leurs actions de diplomates.

Merci aux gestionnaires et en particulier Aurélie François et Carole Le Hir pour les moments de rire, leurs engagements pour nous faciliter la vie, et leurs soutiens.

Merci aux grands diplomates Sidonie Revillon et Philippe Nonnotte qui m'ont également accompagné dans mes analyses chimiques et avec qui j'ai partagé des bons moments de complicité.

Merci à Olivier Rouxel pour avoir démarré ce projet avec nous lors du stage M2 et avoir prêté le matériel nécessaire à l'acquisition de données en isotopie du molybdène.

Merci à tous les ingénieurs et techniciens qui m'ont aidée lors de ces années, Manu Ponzevera, Yohan Germain, Alexis de Prunele pour leur enseignement au travail en salle blanche et aux mesure au Neptune ; Céline Liorzou, Marie Laure Rouget, et Bleuenn Guéguen pour les analyses chimiques à l'Elément et à L'ICP-OES ; Kévin Quessette pour son aide en salle blanche et Jean Pierre Oldra pour son enseignement de la découpe et du polissage des roches.

Merci à l'équipe « française », Martin Homann, Bryan Killingsworth, et Nicolas Richet, pour les échanges scientifiques et leurs conseils ou délires.

Merci aux thésards du labo pour ces années de délire, de balade, de pêche, de baignade, d'échanges ...

Merci à l'équipe « canadienne », Jamie Robbins qui fut d'excellent conseils notamment en bière et en diplomatie scientifique; Jason pour son enseignement du patinage, sa bonne humeur et sa complicité; Brendan, Kaarel, Weiduo, et Dan pour les moments partagés au labo, sur les pistes de ski, en inner-tube waterpolo, au bar, et à la conférence de Geobiology!

Je remercie Pascal Philippot, Phill Fralick, Pieter Visher, et Wlady Alterman pour leurs conseils, leurs encouragements, et leurs collaborations.

Merci aux copains, colocs, et complices. Un grand merci à Virgil, Jean-Mi, et Tyler qui sont devenus de vrais amis au cours de ces années. Merci de m'avoir supportée dans mes folies, délires, prises de têtes, mes imprévus; merci d'avoir été là! Ces amitiés me sont très chères.

Merci à la famille pour m'avoir portée jusque-là, pour m'avoir épaulée lors de la rédaction et bien avant, pour m'avoir accueillie afin que je me ressource et que je puisse rédiger dans des lieux magnifiques au rythme des marées.

Finalement, merci à Aaron Swartz et Alexandra Elbakyan pour leurs travaux engageants et à hauts risques! Sans eux la Science serait cloisonnée. Merci pour leurs ouvertures d'esprit et leurs partages!

Table des matières

Préface	3
Introduction : Historique du Précambrien et présentation du molybdène dans son environnement	7
1 La Terre du Précambrien.....	14
2 Le molybdène - un proxy redox	47
3 Présentations de la Thèse.....	68
Méthodologie	83
1 Eléments majeurs.....	87
2 Eléments traces.....	88
3 Isotopes stables du carbone et de l'oxygène	90
4 Mesure minéralogique au XRD	92
5 Composition isotopique du molybdène	94
I Où se trouve le molybdène dans les carbonates ?	103
1 A sequential leaching investigation of Mo concentrations and stable isotope compositions in different phases of carbonate rock	107
II Enrichissement de manganèse dans le Groupe Turee Creek : Implications pour le cycle du Mn pendant le GEO	133
1 Manganese enrichments in the Paleoproterozoic Turee Creek Group, Western Australia : Implications for heterogeneous Mn cycling during the Great Oxidation Event	138
2 Supporting information.....	160
III Mise en évidence d'un cycle oxygénique global du molybdène dans des environnements marins antérieurs à 2.6 Ga.	171
1 Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 Ga revealed by the Mo isotope composition of Precambrian carbonates	176
2 Data Repository	187
Conclusion et Perspectives	209
Annexes	227

Préface

Il était une fois la Terre.

La Terre, la planète sur laquelle nous vivons, a été formée il y a environ 4.55 Ga (Patterson 1956) et n'a cessé d'évoluer. A l'origine, un « océan de magma » recouvrait sa surface. Puis les croûtes océaniques, les croûtes continentales, et les sédiments se sont formés. Le plus vieille enregistrement de la croûte continentale a été datée à 4.40 Ga grâce au plus ancien minéral trouvé : le zircon de Jack Hills (Wilde et al. 2001). Un « ballet » de continents s'est mis en place en formant de très gros continents qui se sont divisés ensuite avant de se réassembler. Des océans se sont alors formés grâce aux riftings, des déchirures de croûte activées par une activité magmatique. Les volcans chargèrent l'atmosphère en gaz à effet de serre. Puis vers 2.45 Ga cette atmosphère est devenue de plus en plus riche en oxygène, ce fut le Grand Evènement d'Oxygénation (GEO). L'oxygène permit alors la production d'une couche d'ozone protégeant la surface de rayons UV du soleil. Le climat ne fut jamais constant, il y eu des périodes chaudes et des périodes de grandes glaciations. L'arrivée de l'O₂ sur Terre ne fut pas initialement atmosphérique mais océanique. Les océans ont d'abord été très chauds. La colonne d'eau s'est stratifiée avec des profondeurs partagées entre eaux riches en fer réduit ou riche en H₂S et des surfaces riches en O₂. Ce changement provient d'une activité biologique en constante évolution, due aux changements continus des conditions environnementales sur Terre.

Il était une fois la Vie.

La vie s'est développée sur Terre il y a plus de 3.8 Ga. C'est du moins ce qui a été avancé par la découverte au Groenland d'une empreinte chimique biologique du carbone dans du graphite (Mojzsis et al. 1996). Elle fut initialement océanique et a joué un rôle dans l'évolution de la planète.

Les premières formes de vie identifiables physiquement sont des bactéries et des archées, des êtres unicellulaires issus d'un ancêtre commun théorique, LUCA (*Last Universal Common Ancestor*). Pour survivre, ces organismes ont besoin de créer de la matière organique (ex : protéines, sucres). Leur activité biologique s'appuie sur des composants minéraux, aqueux, ou biologiques qu'ils transforment chimiquement par chimiosynthèse ou photosynthèse. La première consiste en des réactions de réduction en utilisant l'énergie minérale ou biologique, tandis que la seconde utilise l'énergie solaire. Les organismes producteurs de photosynthèse vivaient donc à la surface. Les premiers organismes photoautotrophes produisaient une photosynthèse anoxygénique (réduisant le soufre ou le fer). Ce n'est qu'avec l'apparition des cyanobactéries que l'oxygène a été créé par photosynthèse. Or l'O₂ est très toxique pour les organismes anaérobiques. Les cyanobactéries ont ainsi bouleversé l'activité biologique et permis l'installation du GEO. Déjà présente dans les milieux aqueux continentaux, la vie à continuer à évoluer en devenant multicellulaire et en se répandant à la surface de la terre.

Il était une fois la Géobiochimie.

Depuis quelques décennies, certains chercheurs (en biologie moléculaire, géochimie, ou modélisation entre autres) ont souhaité développer une approche multidisciplinaire pour étudier l'activité biologique aux cours des temps géologiques, car l'interaction et l'évolution continue de la géosphère, de l'atmosphère, de l'océan, et de la biosphère ont été transcrites de manière physique et chimique dans les roches sédimentaires. Ainsi cette approche utilise des enregistrements chimiques de supports minéraux afin de comprendre l'activité biologique.

Son application terrestre ou extraterrestre (martienne) se porte vers des questions fondamentales très débattues. Comment la vie s'est-elle développée? Quand? Où? Quels ont été les environnements propices à son développement? sa dispersion? son évolution? Comment les conditions favorables à la vie ont-elles migré depuis les océans, vers les continents, et le ciel? Quand et comment les océans et l'atmosphère se sont oxygénés?

Les questionnements en géobiochimie portent également sur la nature des supports géologiques étudiés. Comment se sont-ils formés? Comment l'activité biologique produit-elle des minéraux (biominéralisation)?

La discipline utilise, entre autres, les concentrations élémentaires et les compositions isotopiques des roches pour tracer l'activité biologique. La concentration élémentaire consiste en l'étude de la présence d'éléments chimiques (fer, magnésium, molybdène) dans la roche. Tandis que la composition isotopique correspond à la proportion sélective des isotopes légers ou lourds présents dans la roche. Alors, quelle empreinte une activité biologique laisse-t-elle sur la composition chimique ou la composition isotopique d'une roche?

Cette thèse participe du courant de pensée de ce mouvement scientifique et s'inscrit plus précisément dans l'étude de l'évolution des conditions réduites ou oxygénées des environnements marins du Précambrien.

Stefan Lalonde, chercheur à l'Université de Bretagne Occidentale, en a assuré la direction. Ses recherches reposent sur les enregistrements isotopiques des métaux dans les sédiments afin de faire apparaître les plus anciennes traces d'oxygène sur Terre.

Ce travail a également été dirigé par Kurt Konhauser, Professeur de l'Université d'Alberta au Canada, en a assuré la direction. Ses recherches en Géobiologie portent sur l'activité biologique des environnements réduits et spécifiquement liés à la formation des roches riches en fer, spécifique de cette période.

Pour introduire à ces questionnements nous dresserons tout d'abord un état de l'art des connaissances portant sur la Terre au Précambrien : sa géosphère, ses océans, ses roches sédimentaires océaniques, ses atmosphères, et ses biosphères. Le molybdène, outil principal utilisé lors de cette thèse, y sera également détaillé ainsi que son utilisation actuelle dans le domaine de la Géobiochimie.

Références

- Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K., Harrison, T., Nutman, A., Friend, C., 1996. Evidence for life on earth before 3,800 million years ago. *Nature* 384 (6604), 55.
- Patterson, C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10 (4), 230–237.
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., Graham, C. M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the earth 4.4 gyr ago. *Nature* 409 (6817), 175.

Historique du Précambrien et présentation du molybdène dans son environnement

Table des matières

1	La Terre du Précambrien	14
1.1	Les croûtes précambriennes	14
1.2	Les océans du Précambrien	20
1.3	Roches sédimentaires des bassins océaniques du Précambrien	27
1.4	L'atmosphère au Précambrien	38
1.5	Biosphère du Précambrien	41
2	Le molybdène - un proxy redox	47
2.1	Le Mo - un micro-nutriment	47
2.2	Le Mo - un élément sensible aux conditions redox	48
2.3	Les isotopes du Mo - un proxy redox	49
2.4	Les réservoirs du molybdène	50
2.5	Etude du molybdène dans le Précambrien	61
3	Présentations de la Thèse	68
3.1	Les problématiques	68
3.2	Organisation	69

Table des figures

1	Localisation actuelle des cratons et boucliers archéens. Les cas discutés dans cette thèse sont entourés en rouge.(https://fr.wikipedia.org/wiki/Craton - Septembre 2018)	16
2	Modèle de reconstruction des cratons et super-cratons entre 3.5 et 1.8 Ga. Bleeker (2003).....	17
3	Concentrations en terre rare normalisées aux chondrites de sédiments pélagiques du bassin océanique du Pacifique (carrés et diamants), de la croûte supérieur continentale archéenne (ronds blancs), et de la croûte supérieur post archéenne (ronds noirs). Taylor and McLennan (1995).....	20
4	Modèle de variation des températures océaniques utilisant la composition isotopique en oxygène (Knauth 2005) et en silicium (Robert and Chaussidon 2006) dans des <i>cherts</i> . Image Robert and Chaussidon (2006).....	22
5	Abondance des espèces de carbones inorganiques dissous en fonction du pH. H_2CO_3 se forme à partir de CO_{2aq} et H_2O	23
6	Comparaison du modèle traditionnel de Holland (2006) et du modèle de Canfield et al. (2008) concernant les conditions redox au fond des océans au cours des temps géologiques. Holland (2006) propose ici une oxygénation des océans vers 1.8 Ga ainsi que la présence éphémère de conditions ferrugineuses lors de périodes glaciaires tandis que Canfield et al. (2008) présentent un model dans lequel les eaux profondes des océans furent sulfidiques entre deux périodes de conditions ferrugineuses avant 1.8 Ga et après 0.7 Ga. Dans ce model l'oxygénation de l'océan se produit après le second épisode ferrugineux vers 0.55 Ga. Lyons (2008).....	25
7	Ordre des réactions de réduction bactérienne par respiration. La nature des éléments réduits définit la position des frond de réduction et des conditions redox dans un milieu aqueux ou sédimentaire. Par exemple, si l'océan est riche en Mn^{2+} et Fe^{2+} mais ni en O_2 ou en H_2S , alors c'est un environnement dit ferrugineux. Canfield and Thamdrup (2009)	26
8	Abondance relative des dépôts de BIF et noms des Formations spécifiques au cours des temps géologiques. Klein (2005).....	27

9	Modèles de production des formations de fer au Précambrien. A : Oasis d'oxygène où la photosynthèse oxygénée génère des oxides au dessus de la chemocline; B : Condition avec une eau de surface réduite mais héberge des organisme producteur de photosynthèse anoxygénique, oxydant le Fe(II) en Fe(III); C : Photo-oxydation du fer par les UV. Bekker et al. (2010).....	30
10	Masses des minerais de manganèse au cours des temps géologique. Maynard (2010).....	31
11	Enrichissements en manganèses dans des dépôts sédimentaires du Sub-groupe Koegas de 2.48 Ga, Afrique du Sud. Johnson et al. (2013).	32
12	Classification des roches carbonatées selon Folk (1959).	34
13	Stromatolites dômes décimatiques du Groupe de Ghaap, 2.55 Ga, Craton du Transvaal, Afrique du Sud. crédit photo Marie Thoby.	35
14	Environnement de formation de stromatolites au cours du Protérozoïque. A : Barrière récifale où les stromatolites subissent de fortes énergies; B : Pente avec moins d'énergie. Grotzinger et al. (1990).	36
15	Variation des concentrations de strontium et de manganèse dans une roche calcaire en fonction du mélange entre les deux extrêmes, l'interaction eau-sédiment et la calcite après diagénèse totale. Banner and Hanson (1990).	38
16	A :Signal isotopique du Soufre au cours des temps géologiques avec la présence du MIF à l'Archéen et du MDF après 2.2 Ga; voir texte pour plus d'explication (Johnston 2011). B : Schéma explicatif des fractionnements isotopique du soufre dans un environnement archéen avec une atmosphère réduite, Farquhar and Wing (2003).....	40
17	Composition isotopique du carbone d'échantillon de graphite de l'Archéen et de l'Hadéen. Bell et al. (2015).	41
18	Distribution des compositions isotopiques du carbone des composants de carbone inorganique (noir) et des espèces de plantes et de microorganismes les plus courants (gris). Moyennes indiquées par les triangles. Schidlowski (2001).....	44

19	Multi proxy isotopiques de l'activité biologique et redox dans des sédiments au cours de l'Archéen et du Paléoproterozoïque : $\delta^{13}C_{carb}$ dans des roches carbonatées; $\delta^{13}C_{org}$ dans du kérogène; $\delta^{15}N$ dans du kérogène, des micas, des argiles et des cherts et BIF; Δ^{33} et $\delta^{34}S$ dans des sulfures, des sulfates, et des barites; et $\delta^{56}Fe$ dans des sulfures, des oxydes de fer issus de BIF, des carbonates, des shales, et des BIF. Thomazo et al. (2009).....	45
20	Biominéralisation de calcite A : extracellulaire (Castanier et al. 1999) et B : intra cellulaire (Benzerara et al. 2014).	46
21	Diagramme Eh-pH des espèces dissoute du molybdène. Selon Kendall et al. (2017)	48
22	Profil de [Mo], [H ₂ S _{aq}], et $\delta^{98}Mo$ de la colonne d'eau (cercles) incluant les concentrations en Mo et H ₂ S et le $\delta^{98}Mo$. Profil de [Mo] et de $\delta^{98}Mo$ des sédiments présents sur le fond du bassin aux différentes profondeurs (diamants). Données issues des études de Neubert et al. (2008) et Nägler et al. (2011).	56
23	Comportement du molybdène et du manganèse sous différentes conditions redox dans les eaux interstitielles et les sédiments. a : conditions oxygénées à la surface et anoxiques en profondeur avec une zone de réduction du manganèse mais pas de zone de réduction des sulfates ; b : conditions oxygénées à la surface et anoxiques en profondeur avec une zone de réduction du manganèse et une zone de réduction des sulfates ; c : conditions anoxiques dès la surface sans avec zone de réduction du manganèse ; et d : conditions euxiniques. Adaptée de Scott and Lyons (2012) et Kendall et al. (2017).....	58
24	Concentrations et compositions isotopiques du molybdène de sédiment carbonaté issues de l'étude de Voegelin et al. (2009). a : Valeurs pour des sables carbonatés provenant des Bahamas, de l'Ecosse, de la Floride, et d'Abu Dhabi. Les cercles noirs sont les valeurs mesurées et les cercles blancs sont les valeurs corrigées du détritisme par l'Al. b : Valeurs pour des coraux (carrés blancs) ainsi que pour des gastéropodes, des bivalves, des algues calcaires, des brachiopodes, et des tubes de serpule (carrés noirs).	59

25	Relation entre le $\delta^{98}\text{Mo}$ des sédiments carbonatés et de la composition en H_2S_{aq} de l'eau interstitielle dans des échantillons des Bahamas. Les lignes en pointillées représentent les valeurs $\delta^{98}\text{Mo}$ calculées pour le tri- and tetramolybdate pour une eau de mer de 2.3‰, Romaniello et al. (2016).	60
26	Profil géochimique des carottes ABDP9 et Millstream9 à travers le Groupe de Hamersley âgé de 2.6-2.5 Ga, en Australie. Les données comprennent des concentrations en Mo* authigénique et TOC, ainsi que le rapport Mo*/TOC, et les compositions isotopiques en molybdène, carbone organique, et carbone des carbonates. Figure provenant de l'étude de Kurzweil et al. (2015) et compilant également des valeurs (points gris) de la Formation de Mt McRae issues de l'étude de Duan et al. (2010).....	63
27	Valeurs isotopique en Mo de carbonate (cercles blancs) et de <i>black shales</i> (cercles noirs) de la carotte GKP01 du Groupe de Ghaap âgé de 2.64-2.5 Ga, Afrique du Sud. La Figure est issue de l'étude de Voegelin et al. 2010 et compile les données de <i>black shales</i> provenant de l'étude de Wille et al. (2007).	64
28	Relation entre le rapport Fe/Mn et la composition isotopique en molybdène de sédiments provenant de différentes formations de fer : de la Formation Sinqeni ~2.95 Ga (diamants); de la formation de fer de Manjeri ~2.7 Ga (triangles); de la formation de fer de Timeball Hill ~2.32 Ga (croix); et de la formation de fer du bassin d'animikie de 1.88 Ga (cercles); Planavsky et al. (2014).	66
29	Profil géochimique des carottes GEC01 et GTF01 à travers le Sous-groupe de Koegas âgé de 2.48 Ga, en Afrique du Sud. Les données comprennent des concentrations en Mo et en MnO, ainsi que les compositions isotopiques en molybdène et en fer, Kurzweil et al. (2016).	67

Liste des tableaux

1	Abondance naturelle (%) et masse (u) des isotopes stables du molybdène.	50
---	---	----

1. La Terre du Précambrien

1.1. Les croûtes précambriennes

L'histoire de la Terre dont l'évolution est discontinue, remonte à plus de 4.55 milliards d'année (Ga ; Patterson 1956, Allegre et al. 1995). Afin de se repérer dans le temps, un classement chronologique a été mis en place, l'échelle des temps géologiques. Nous nous trouvons actuellement dans une période chaude dite interglaciaire qui a débutée il y a 11 700 ans et correspond à l'époque de l'Holocène. Celle-ci s'inscrit dans la période du Quaternaire qui a commencée il y a 2 580 000 ans, elle-même issue de l'ère du Cénozoïque qui parcourt les 66 000 000 dernières années, et membre de l'éon du Phanérozoïque qui a débuté il y a 541 000 000 ans.

Cette thèse s'intéresse aux environnements plus anciens, faisant partie du Précambrien qui s'étend depuis la genèse de la Terre, il y a 4 550 000 000 ans, jusqu'à la première période du Phanérozoïque, le Cambrien. Cette transition est définie par l'apparition des premiers petits animaux complexes et mobiles.

Le Précambrien se divise en trois éons.

1.1.1. L'Hadéen.

Le plus vieil éon, l'Hadéen, s'étend de 4.55 Ga à 4.00 Ga. Il correspond à la période d'accrétion de la Terre. Des bombardements météoritiques importants régnaient en ces temps résultant de la mise en place de l'équilibre hydrostatique des planètes du système solaire. Il n'existe aucun enregistrement terrestre de cette activité du fait du renouvellement de la croûte terrestre et de la présence de l'érosion. Toutefois, ces bombardements ont été mis à jour grâce aux impacts météoritiques toujours présents sur la Lune. L'étude d'échantillons lunaires a révélé la présence d'un dernier bombardement intensif prenant effet à la fin de l'Hadéen, entre 4.00 Ga et 3.80 Ga (Gomes et al. 2005). L'Hadéen correspond également à la période de formation de couches terrestres aux paramètres physico-chimiques différents, la différenciation. Une croûte terrestre différenciée existait bien avant le grand bombardement final puisque la formation de la première croûte continentale a été datée à 4.40 Ga grâce au plus ancien minéral trouvé : le zircon de Jack Hills (Wilde et al. 2001). La plus vieille roche sédimentaire découverte repose quant à elle, au Groenland et définit la limite supérieure de l'Hadéen. Il s'agit d'un métasédiment datant de 4.03 Ga (Isua ; Condie 2007).

1.1.2. l'Archéen.

L'éon postérieur se nomme Archéen (4.00 Ga à 2.5 Ga). Durant cette période, la Terre reste toujours très chaude en raison des bombardements météoritiques et de la décroissance des éléments radioactifs. Le manteau étant plus chaud, le taux de fusion partielle était entre 30% et 50% (contre 20% actuellement). Ces conditions

ont été enregistrées dans les roches volcaniques des croûtes océaniques puisqu'au lieu d'avoir du basalte, comme actuellement, des komatiites étaient présentes. Ces roches étaient plus riches en magnésium et plus pauvres en silice et en éléments incompatibles. Car un taux de fusion plus fort entraîne une activité magmatique plus intense.

Les croûtes océaniques de l'Archéen devaient donc être plus épaisses et plus flottantes. Cela pouvait rendre difficile la mise en place de subduction, surtout au début de l'Archéen. C'est la raison pour laquelle des chercheurs ont émis l'hypothèse de la présence de « sagduction », une tectonique verticale (Goodwin and Smith 1980). Les premières évidences de la mise en place de subduction remonte quant à elle à 3.00 Ga avec les premiers diamants éclogitiques provenant du métamorphisme (augmentation des conditions de pression et de température) de roches crustales basaltiques (Shirey and Richardson 2011). Les enregistrements de croûtes océaniques archéennes appelées « *Greenstone Belt* » du fait de leur couleur verte issue du faible métamorphisme produisant des minéraux verts (chlorites) entourent les cratons archéens.

Ces cratons (ou bouclier) sont les ancêtres des continents et correspondent à une croûte continentale archéenne non déformée. Les croûtes continentales de l'archéen tendent à une croissance paisible (mais active) appelée croissance crustale. Et, contrairement aux croûtes continentales trop faibles de l'Hadéen, les enregistrements archéens sont plus fréquents (**Figure 1**).

Les croûtes continentales de l'Archéen sont composées principalement de roches magmatiques plutoniques (granitoïdes). La Terre étant chaude, les croûtes océaniques subductées étaient encore « chaudes » (contrairement aux roches froides rentrant en subduction actuellement).

La fusion des komatiites sous haute pression créait alors un magmatisme différent de l'actuel. Les roches plutoniques produites étaient pauvres en feldspath alcalin mais riches en quartz et en plagioclases. C'étaient des tonalites, des trondhjémites, et des granodiorites, aussi appelées TTG. Ces roches spécifiques de l'Archéen forment actuellement les « gneiss gris » en opposition aux « roches vertes » du domaine océanique. Ces plutons sont le socle des croûtes continentales. Les domaines océaniques grandissant par l'activité magmatique, ces masses continentales s'accroissaient également. Plusieurs études ont abordé leur croissance impliquant une croissance rapide de la croûte continentale (voir Dhuime et al. 2018) ou une croissance progressive.

La plus vieille masse continentale serait âgée de 3 Ga et se nomme Ur (Rogers and Santosh 2003). Il existe plusieurs modèles de reconstruction des cratons

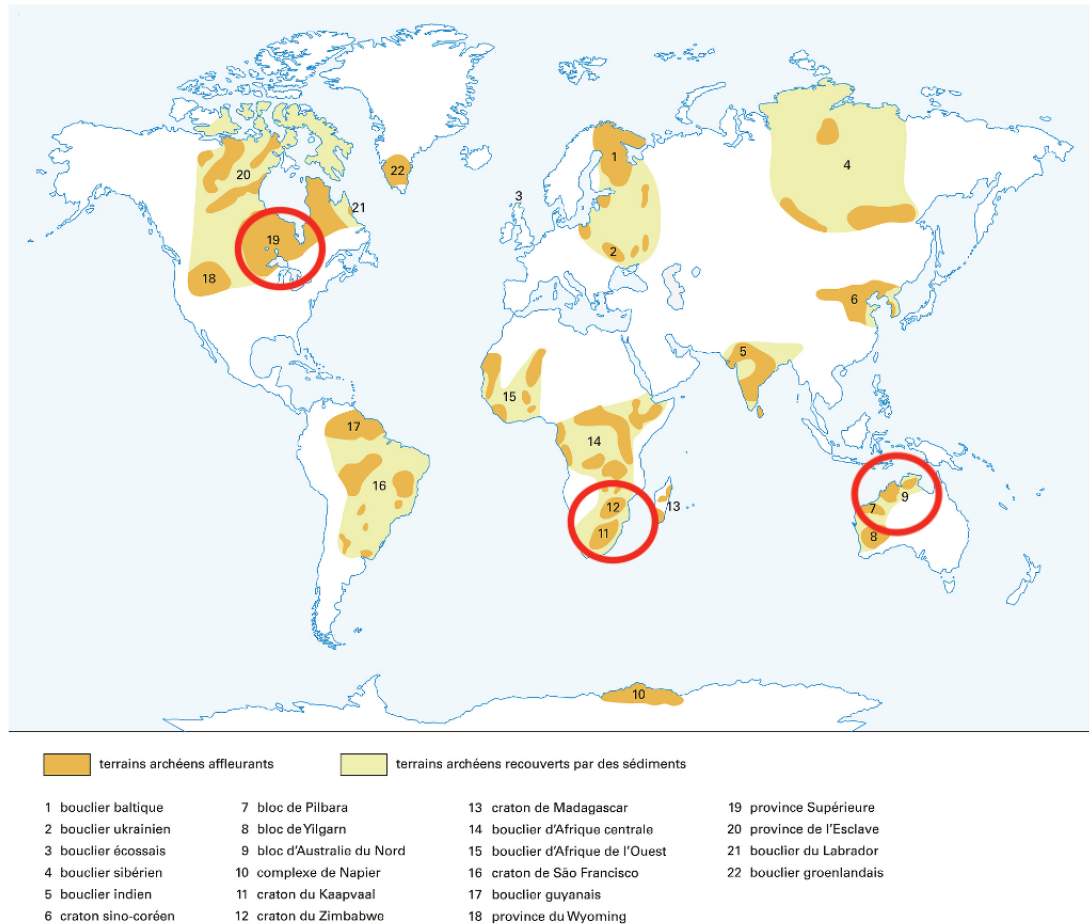


Figure 1

Localisation actuelle des cratons et boucliers archéens. Les cas discutés dans cette thèse sont entourés en rouge. (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Craton>- Septembre 2018)

archéennes. L'un fait appel à la présence d'un seul super-craton nommé Kenorland et existant entre 2.56 Ga et 2.45 Ga (Williams et al. 1991).

Le second modèle correspond à la présence de plusieurs cratons (**Figure 2**) :

- le craton du Pilbara daté entre 3.53 Ga et 2.83 Ga (Thorne and Trendall 2001 ; Hickman and Van Kranendonk 2012),
- le craton du Kaapval daté entre 3.10 Ga et 2.77 Ga (Moser et al. 2001),
- le craton de Superia daté entre 2.68-2.65 Ga et 2.47-2.45 Ga (Bleeker 2003),
- le craton de Sclavia daté entre 2.58-2.50 Ga et 2.22 Ga (Bleeker et al. 2000).

Du fait de la ressemblance stratigraphique de leurs roches, il a été proposé que les cratons Kaapval et Pilbara soient rassemblés en un même super-craton du Vaalbara (Cheney 1996), le premier se serait accrété au second. Les discussions sont toujours ouvertes concernant cet assemblage (e.g. de Kock et al. 2009). Par la suite, Kaapval et Pilbara se sont séparés en deux avec l'agencement d'un rift vers 2.77 Ga,

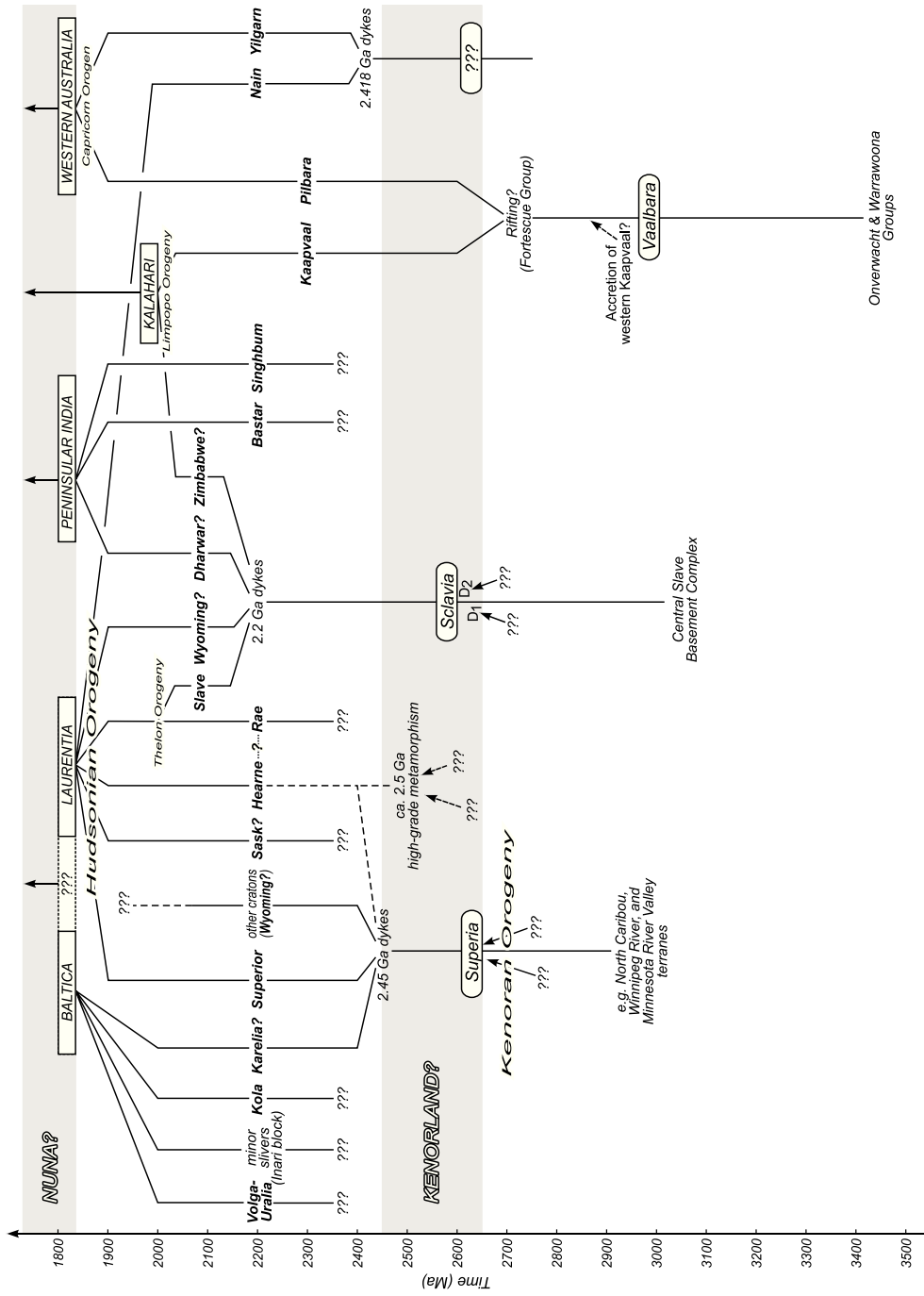


Figure 2

Modèle de reconstruction des cratons et super-cratons entre 3.5 et 1.8 Ga. Bleeker (2003).

illustré par la mise en place de roches volcaniques mafiques du Groupe Fortescue (e.g. Wingate 1999). Cette présence d'un domaine océanique entre deux continents justifie la présence d'une tectonique des plaques.

1.1.3. Le Protérozoïque.

Le Protérozoïque est le dernier éon du Précambrien (2.50-0.54 Ga). Le passage de l'Archéen vers le Protérozoïque est marqué par un changement de nature des roches. En effet, la Terre se refroidissant, les conditions de formation des roches magmatiques évoluent (taux de fusion plus bas, plus d'interaction avec le manteau). Ainsi les komatiites laissent place aux basaltes plus pauvres en magnésium et plus riches en silice, témoin de l'intervention du manteau péridotitique dans la formation des magmas. De leur côté les TTG laissent place à des roches granitiques et andésitiques, plus riches en feldspaths alcalins. Le refroidissement de la Terre agit également sur la formation des cratons et leur dislocation, puisque les roches étant plus froides, elles cassent plus facilement.

Au début du Protérozoïque le supercraton Kenorland, ou tout du moins le craton Superia, se fractionne comme en témoigne la présence de nombreux dykes vers 2.45 Ga (Emst 2001). Tandis que le craton Sclavia se brisera vers 2.2 Ga (LeCheminant et al. 1997). Par la suite les « petits » cratons se rassembleront en formant des orogénèses (suture de collision entre deux plaques, chaînes de montagnes) pour devenir, vers 1.85 Ga, un supercontinent du nom de Nuna (ou Columbia).

C'est le début du cycle de Wilson. Vers 1.6 Ga, à la fin du Paléo-protérozoïque, première ère du Protérozoïque, Columbia s'est à son tour divisée en plusieurs continents qui se sont par la suite regroupés en supercontinent Rodinia entre 1.3 et 0.9 Ga (à la fin de l'ère Méso-protérozoïque). Chaque dislocation de continent est accompagnée d'une activité magmatique massive du fait de la mise en place des rifts et des domaines océaniques. L'établissement du cycle de Wilson entraîne un enrichissement des roches crustales, initialement plutoniques, par des roches volcaniques et sédimentaires du domaine océanique lors de subduction ou de collision. Cette alimentation n'a pas été sans conséquence concernant l'évolution chimique de la croûte continentale au cours du Précambrien.

1.1.4. Compositions chimiques des croûtes du Précambrien.

Les études de composition de certains éléments chimiques permettent d'identifier et de différencier la nature et l'origine de la roche. Elles se portent principalement sur les éléments majeurs, constituant entre 95 et 99% de la roche comme, la silice (Si), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le magnésium, (Mg), le calcium (Ca), le sodium (Na), le potassium (K), et le phosphore (P).

Du fait des fortes températures au début de l'Archéen, entraînant un fort taux de fusion partielle, la nature du magma à l'origine des komatiites était différente de

celle du basalte. Les conditions de pression et de température agissant sur la nature des minéraux qui se forment dans le magma, des minéraux riches en Mg, tels que les olivines se formèrent ainsi dans les komatiites.

Les TTG ont également des compositions en éléments majeurs différentes de celles des granites. Les principales évolutions concernent les concentrations en silice et en magnésium. Les TTG sont en effet plus riches en Si que leurs homologues plus jeunes alors qu'à l'inverse ils sont appauvris en Mg.

Les études géochimiques s'intéressent également à certains éléments traces. Parmi ces derniers, les terres rares (REE) sont des éléments traces répandus dans la croûte terrestre. Leurs concentrations informent sur un grand nombre de paramètres géologiques et environnementaux comme nous allons le constater. Les concentrations en REE des roches continentales sont normalisées aux concentrations en REE des chondrites afin de tracer tout fractionnement dû à la différenciation des couches terrestres à partir du manteau primitif aux compositions semblables aux chondrites. Les enrichissements/appauvrissements de groupe de REE ou d'un élément individuel (anomalie) sont les outils d'études pour l'interprétation de l'origine et de la nature des roches.

Les sédiments clastiques (continentaux) archéens présentent un enrichissement des terres rares légères (LREE) comparées aux terres rares lourdes (HREE; **Figure 3**). De plus, aucune anomalie en Europium n'est observable pour ces roches. Plusieurs grandes tendances sont présentes dans les concentrations des REE des roches sédimentaires continentales archéennes : une forte chute ou une pente modérée. La première s'observe dans les sédiments provenant des TTG. L'appauvrissement en HREE peut avoir pour sa part plusieurs origines. L'une consiste en son appauvrissement dans le magma formant les TTG suite à la cristallisation de grenat resté dans la chambre magmatique (minéraux hôte de HREE; e.g. Martin 1986). La seconde consiste en la fusion partielle d'un manteau source possédant déjà un enrichissement en LREE. Dans ce cas, la perte des HREE est antérieure et provient du même processus de cristallisation de grenat. Le motif plat, quant à lui, s'explique par une origine basaltique des sédiments. Ceux-ci proviendrait donc des premiers cycles sédimentaires.

Les sédiments clastiques du Protérozoïque sont appelés sédiments post-Archéen puisque leur composition est semblable tout au long du Protérozoïque et du Phanérozoïque. L'étude des REE sur les sédiments clastiques post-archéens repose sur des ensembles d'argiles australiennes appelées *Post-Archean Australian Shale* (PAAS), d'Amérique du Nord (*North American Shale Composite*; NASC), ou Européennes

(European Paleozoic Shale Composite ; EPSC).

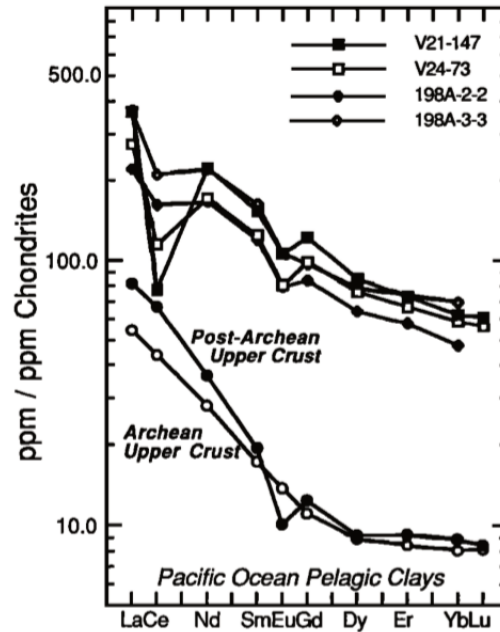


Figure 3

Concentrations en terre rare normalisées aux chondrites de sédiments pélagiques du bassin océanique du Pacifique (carrés et diamants), de la croûte supérieur continentale archéenne (ronds blancs), et de la croûte supérieur post archéenne (ronds noirs). Taylor and McLennan (1995).

Normalisés aux chondrites, les PAAS présentent un enrichissement en LREE plus important que les sédiments archéens, un motif plat des HREE, et une anomalie en europium (**Figure 3**). La croûte supérieure est pourvue de granite et granodiorite, riches en potassium. Ce sont des indicateurs de formation intra-crustale dans laquelle des plagioclases cristallisent par fractionnement du magma puis capturent l'euporium, laissant le magma granitique appauvri de cet élément chimique. L'aspect plat des HREE est quant à lui expliqué par un fractionnement peu intense de grenat et d'amphibole qui sont riches en HREE. Il est important de souligner que ces études s'appliquent à des sédiments clastiques qui peuvent être soumis à une altération jouant sur les compositions en REE. Par la suite, les concentrations en REE des sédiments archéens et PAAS vont à leur tour servir de concentrations de normalisation pour comprendre les conditions environnementales des sédiments étudiés.

1.2. Les océans du Précambrien

1.2.1. Mise en place des premiers bassins océaniques.

Le domaine océanique a également fortement évolué au cours du Précambrien. Au tout début la Terre était sûrement recouverte d'un « océan de magma ». Les

premières traces d'eau liquide remontent à 4.4 Ga (durant l'Hadéen). En effet, le fameux zircon de Jack Hills présente des données en isotopie de l'oxygène impliquant la présence d'oxygène d'origine marine et non mantellique (Wilde et al. 2001).

Comme il a été dit précédemment, la Terre plus chaude à l'Archéen, avait une activité magmatique plus intense en raison des forts taux de fusions. La croûte océanique mafique était donc épaisse et flottante sur le manteau. Cela implique que les bassins océaniques devaient être moins profonds en cette période. Puis la Terre s'est refroidie, le taux de fusion, et l'activité magmatique en domaine océanique diminuant également. Les croûtes océaniques sont alors devenues de plus en plus fines, et denses. Ceci, couplé à la tectonique des plaques, accrut la profondeur des bassins océaniques.

La proximité de la Lune a, semble-t-il, pu jouer sur le marnage aquatique de cette période (Coughenour et al. 2009). Celui-ci pouvait être plus conséquent, définissant des zones tidales plus grandes.

1.2.2. Paramètres physico-chimiques des océans du Précambrien.

Température.

L'étude des températures des océans du Précambrien s'effectue sur des sédiments chimiques riches en silice microcristalline, les cherts, mais aussi des carbonates. Néanmoins, ce paramètre physique intervient également lors des processus de métamorphisme, pouvant effacer le signal initial de température de l'eau de mer. Pour autant, plusieurs études, utilisant les compositions isotopiques de l'oxygène et de la silice (traceurs de température des océans actuels ; Knauth (2005) et Robert and Chaussidon 2006, respectivement), ont mis en évidence la présence d'une tendance générale au refroidissement des masses d'eaux océaniques (**Figure 4**). En plus de cette tendance de décroissance des températures des océans, de plus courts événements de refroidissement de l'océan semblent avoir eu lieu aux cours de grandes glaciations (voir **Figure 4** et Partie Atmosphère).

Salinité.

Il n'existe à ce jour aucun traceur de salinité des océans anciens. Néanmoins, la faible abondance de dépôts évaporitiques d'halite (NaCl) avant le Néoprotérozoïque ainsi que des modèles basés sur les températures et les concentrations en O₂ atmosphériques suggèrent que les océans antérieurs avaient une salinité beaucoup plus élevée (Knauth 2005).

La salinité agit sur la densité de l'eau de mer. Plus elle est élevée, plus l'eau est dense et plus les gaz ont des difficultés pour venir s'y dissoudre. Une augmentation de température agit de même sur la capacité de dissolution des gaz dans l'océan.

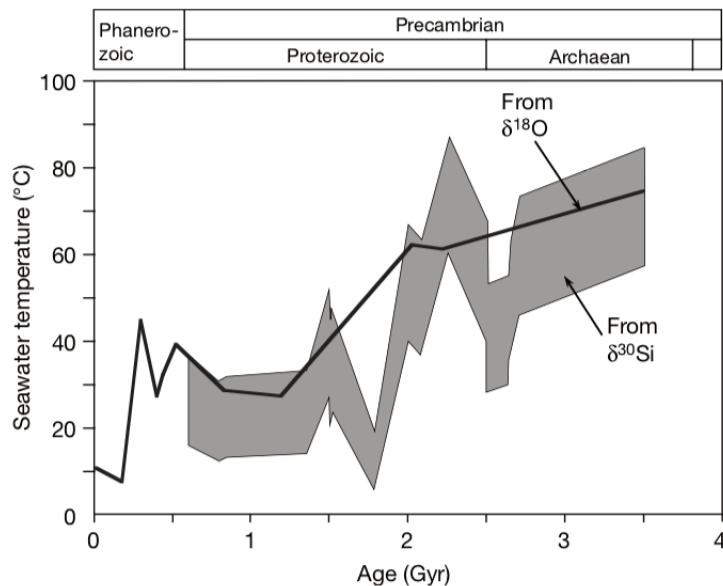


Figure 4

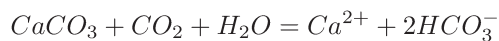
Modèle de variation des températures océaniques utilisant la composition isotopique en oxygène (Knauth 2005) et en silicium (Robert and Chaussidon 2006) dans des *cherts*. Image Robert and Chaussidon (2006).

Ainsi avec les eaux plus chaudes aux salinités plus élevées au cours du Précambrien, la capacité des océans à agir comme pompe des gaz atmosphériques était plus minime.

Alcalinité.

L'alcalinité correspond à la concentration des ions bicarbonates (HCO_3^-) et des ions carbonates (CO_3^{2-}) dans l'eau. Ces ions représentent, avec le CO_2 aqueux et l'acide carbonique (H_2CO_3), le carbone inorganique dissout (CID). Leurs présences sont régies par des conditions de pression, de température, et de pH (activité des ions H^+ , **Figure 5**). Or, leur taux de concentration agit sur la formation ou la dissolution de la calcite et de l'aragonite (CaCO_3) mais également sur la capture et la libération de CO_2 gazeux.

L'arrivée de CO_2 dans l'océan va favoriser la dissolution de CaCO_3 selon l'expression suivante :



L'arrivée de CO_2 dans les océans va également diminuer le pH (**Figure 5**). A l'inverse, une augmentation de pH va augmenter la production de carbonate et la libération de CO_2 .

Or il a été montré précédemment que l'eau de mer du Précambrien était très salée (donc plus dense) et plus chaude. Ces caractéristiques rendent difficile la disso-

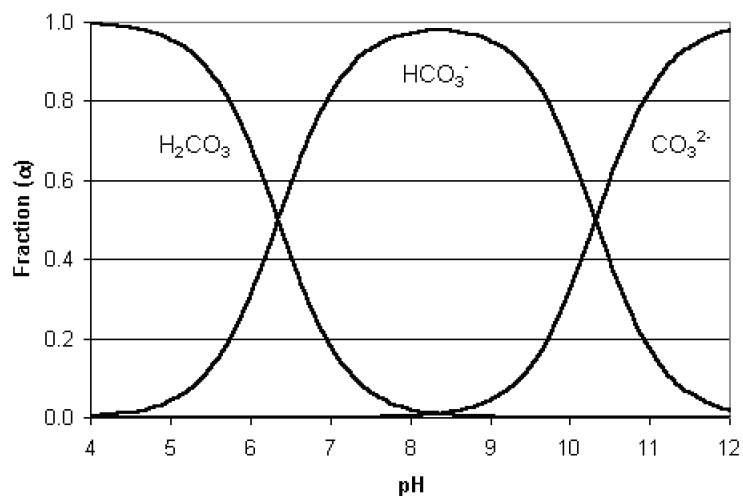


Figure 5

Abondance des espèces de carbones inorganiques dissous en fonction du pH. H₂CO₃ se forme à partir de CO_{2aq} et H₂O.

lution des gaz (CO_{2g} entre-autre). Le pH devait donc être élevé, ce qui est également suggéré par l'abondance des roches carbonatées sur cette période. Néanmoins, la pression atmosphérique en CO₂ était plus importante et pouvait écraser l'effet de la salinité et de la température sur la dissolution des gaz et ainsi diminuer le pH (Grotzinger and Kasting 1993).

Néanmoins, ces observations de forte alcalinité sont à modérer puisque la présence d'activité biologique peut également augmenter le pH d'un micro environnement permettant la précipitation de carbonate (voir Partie Biosphère).

Condition redox.

Les conditions redox d'un environnement consistent en la capacité d'un milieu à assimiler ou libérer des électrons et se traduisant par la présence d'éléments oxydants ou réducteurs dans un environnement. Ces conditions résultent de réactions d'oxydo-réduction dites redox, correspondant à un transfert d'électron entre deux réactifs. L'agent donneur d'électron (réducteur) est oxydé et l'agent gagnant l'électron (oxydant) est réduit. Les études paléo-environnementales du Précambrien se penchent principalement sur les éléments de l'oxygène et de plusieurs métaux. Nous développerons ici la description des cycles de l'oxygène, du fer, du manganèse, et du soufre dans les océans.

Avant d'être un environnement fortement oxygéné comme aujourd'hui, les océans étaient anoxiques. Dans de telles conditions, le fer réduit Fe(II) et le manganèse réduit Mn(II) enrichissaient les océans après y avoir été apportés par l'activité

volcanique océanique c'est-à-dire les sources hydrothermales.

Les environnements ferrugineux sont des environnements réduits riches en Fe(II). Ils furent présents avant l'arrivée de l'oxygène dans les océans. Lorsque l'atmosphère s'est enrichie en oxygène, les océans profonds ont été partagés entre des conditions ferrugineuses et des conditions euxiniques (voire infra). Néanmoins, il a été montré que le fer pouvait s'oxyder en Fe(III) dans des environnements réduits sans oxygène et ce grâce à l'activité photosynthétique de bactéries (voir Partie Roches sédimentaires des bassins océaniques).

L'oxydation du Mn(II) est actuellement considérée comme étant dépendante de la présence d'oxygène. Néanmoins, Johnson et al. (2013) ont mis en évidence la présence d'oxyde de manganèse dans un environnement soumis à une atmosphère anoxique à 2.41 Ga (Subgroupe du Koegas, craton du Kaapvaal, Afrique du Sud). Ils suggèrent alors que ces oxydes de Mn furent formés grâce à des organismes produisant la photosynthèse oxydante de manganèse n'ayant pas d'analogues modernes.

Les premières traces chimiques d'oxygène dans les océans peu profonds remontent à 3.2 Ga dans des formations de fers rubanés du Groupe Fig Tree, Barberton Greenstone Belt (Satkoski et al. 2015). Les auteurs ont découvert que le fer fut oxydé par de l'oxygène puisque les roches contenaient beaucoup d'uranium, un élément soluble uniquement par altération oxydative (voire Partie Atmosphère). Ils proposent que cet oxygène résulte de la présence de cyanobactérie utilisant la photosynthèse oxygénique. L'oxygène fût présent principalement dans la zone photique (avec une concentration en $O_2 \leq 10$ uM) mais également en plus petite quantité dans la colonne d'eau plus profonde ($O_2 \leq 0.4$ uM). Cette présence d'oxygène à la surface des océans est relativement locale et prend le nom d'« oasis » (Fischer 1965). Li et al. (2013) ont pour leur part montré que de telles conditions étaient inexistantes il y a 3.46 Ga. Ainsi la stratification des océans par une zone de réduction se mit vraisemblablement en place entre 3.46 Ga et 3.2 Ga. Olson et al. (2013) ont montré par un modèle que les oasis pouvaient également se trouver au large des côtes et que leur concentration en O_2 sous une atmosphère anoxique pouvaient être entre 1 et 10 nM. D'autres oasis d'oxygène ont été trouvées dans les enregistrements sédimentaires marins de l'Archéen. Ainsi à 2.95 Ga, des sédiments côtiers riches en fer de la formation Sinqeni ont enregistré une oxygénation du manganèse qui n'a pu se faire que par la présence d' O_2 (Pongola, Planavsky et al. 2014). A 2.80 Ga, sur la plateforme carbonatée de Steep Rock (Subprovince de Wabigoon, bouclier Canadien), les sédiments ont enregistré la présence d'une oasis d'oxygène par le biais d'une anomalie de cérium (Riding et al. 2014). Normalisées au PAAS, les concentrations en REE des roches sédimentaires enregistrent la signature

de l'eau et informent sur les conditions environnementales (Bolhar et al. 2004).

Par exemple, une tendance croissante entre LREE et HREE couplé à des anomalies positives en lanthane (La), en gadolinium (Gd), et en yttrium (Y), indique que le sédiment a précipité à partir d'une eau de mer (Bolhar et al. 2004). Les roches sédimentaires archéennes enregistrent également une anomalie en europium (Eu) résultant d'une influence de flux hydrothermal.

Enfin une anomalie négative en cérium (Ce) traduit la présence d'oxyde de manganèse dans les environs. Ceux-ci en précipitant sous l'influence d'oxygène, ont absorbé le cérium. Ainsi des roches présentant une anomalie positive en Ce montrent la présence initiale d'oxyde de manganèse en leur sein. Lorsque l'atmosphère est devenue oxygénée vers 2.45 Ga lors du Grand Evènement d'Oxydation (GEO; cf Partie Atmosphère), la couche supérieure de l'océan l'est devenue complètement. Néanmoins, les océans sont restés stratifiés tout au long du Protérozoïque et les profondeurs sont restées anoxiques sur cette période (**Figure 6**).

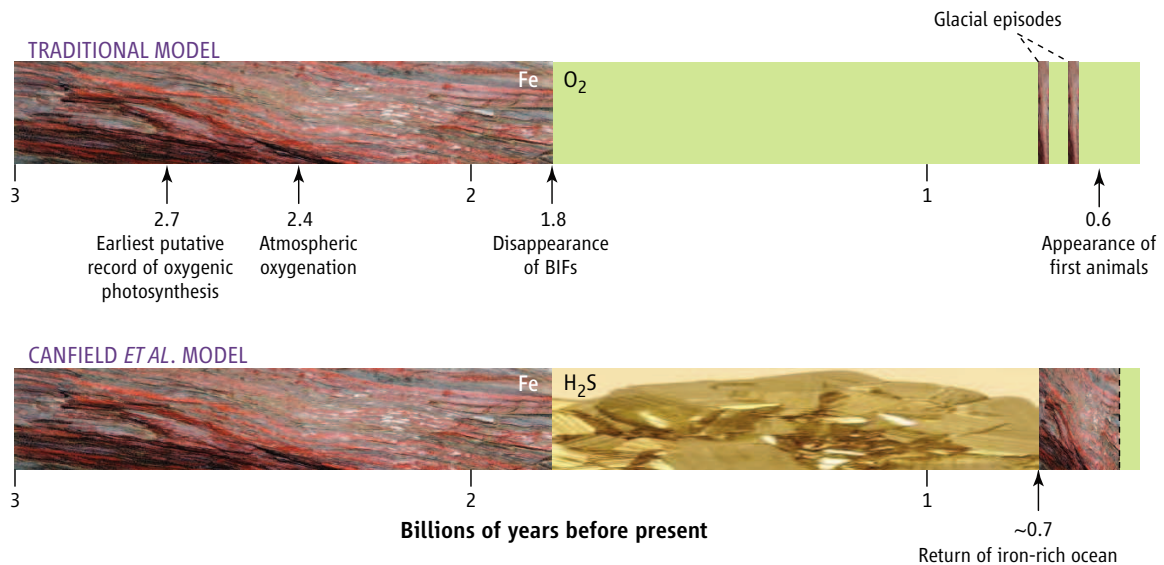


Figure 6

Comparaison du modèle traditionnel de Holland (2006) et du modèle de Canfield et al. (2008) concernant les conditions redox au fond des océans au cours des temps géologiques. Holland (2006) propose ici une oxygénation des océans vers 1.8 Ga ainsi que la présence éphémère de conditions ferrugineuses lors de périodes glaciaires tandis que Canfield et al. (2008) présentent un modèle dans lequel les eaux profondes des océans furent sulfidiques entre deux périodes de conditions ferrugineuses avant 1.8 Ga et après 0.7 Ga. Dans ce modèle l'oxygénation de l'océan se produit après le second épisode ferrugineux vers 0.55 Ga. Lyons (2008)

L'arrivée de sulfate (SO_4^{2-}) dans les océans a, avec l' O_2 , drastiquement modifié les conditions redox des océans. Le sulfate provient de l'altération oxydative des sulfures

du continent (ex : la pyrite). Il est alors transporté jusqu'aux océans où il est régi par l'activité sulfato-réductrice des bactéries qui le transforme en sa forme réduite d'acide sulfhydrique (H_2S aussi appelé sulfure d'hydrogène). Si le front réducteur des sulfates se trouve dans la colonne d'eau alors l'environnement est dit euxinique (riche en H_2S). Les premières traces d'un environnement euxinique remonte à 50 - 100 millions d'années avant le début du Protérozoïque (Reinhard et al. 2009), tandis que l'évidence de sa domination sur les environnements ferrugineux profonds sont âgés de 1.8 (Formation de Rove, Poulton et al. 2004).

La position des fronts de réduction de certains éléments permet de définir les conditions redox d'un environnement. Le schéma d'organisation des réactions d'oxydo-réduction est toujours le même dans la nature, que ce soit dans la colonne d'eau ou dans les sédiments (**Figure 7**). Si la zone de réduction du sulfate prend place dans les sédiments et que la colonne d'eau est réduite, alors l'environnement est dit anoxique et non euxinique. Les environnements euxiniques et ferrugineux règnent sur les conditions anoxiques. Lorsque les conditions oxygénées de l'atmosphère étaient restreintes, les zones proches des apports fluviaux s'enrichissaient en soufre tandis que les environnements ferrugineux restaient cloîtrés dans les profondeurs.

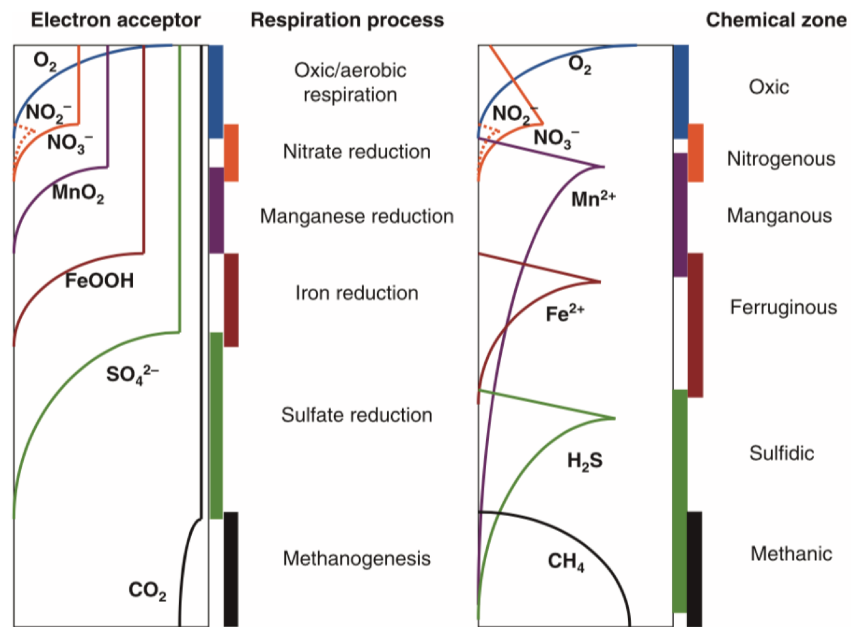


Figure 7

Ordre des réactions de réduction bactérienne par respiration. La nature des éléments réduits définit la position des fronts de réduction et des conditions redox dans un milieu aqueux ou sédimentaire. Par exemple, si l'océan est riche en Mn^{2+} et Fe^{2+} mais ni en O_2 ou en H_2S , alors c'est un environnement dit ferrugineux. Canfield and Thamdrup (2009)

Avec la mise en place d'un monde plus oxygéné, le fer réduit fut oxydé, les eaux ferrugineuses ont disparues, et les environnements euxiniques se sont déplacés vers les profondeurs (**Figure 6**, Poulton et al. 2004 ; Lyons (2008)).

1.3. Roches sédimentaires des bassins océaniques du Précambrien

Les océans du Précambrien avaient une chimie considérablement différente de celle d'aujourd'hui, produisant des sédiments spécifiques à la période. Ici seules les roches dont il sera question dans cette thèse sont présentées.

1.3.1. Les formations de fer rubané (Banded Iron Formation – BIF).

Les BIF sont des roches sédimentaires d'origine biochimique qui n'étaient présentes que pendant le Précambrien (**Figure 8**). Les plus anciennes roches de fer rubané ont 3.75 Ga et proviennent de Isua (Groenland ; Nutman et al. (1997)), et sont également fortement métamorphisées. La localisation actuelle de ces roches suit la position des boucliers /cratons archéens (**Figure 1**). Les formations de fer du Précambrien se retrouvent sous deux formes différentes : les formations de fer rubanée (BIF) présentent principalement avant le Grand Evènement d'Oxydation dans l'atmosphère (GEO) et les formations de fer granulaires (GIF) qui sont plus abondantes à partir du Paléo-Protérozoïque, soit après 2.40 Ga. Les formations de fer ont disparu après 1.85 Ga pour réapparaître vers la fin du Protérozoïque. Elles sont contemporaines à des activités volcaniques intensives (mise en place des larges provinces magmatiques) ainsi qu'à la présence de grandes glaciations (e.g. Huronienne, Marinoenne).

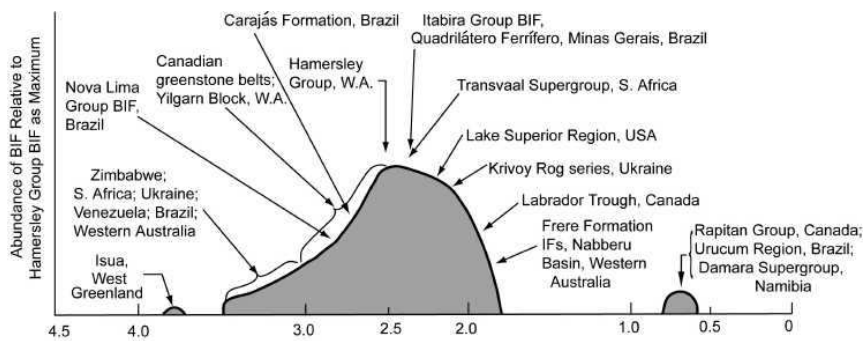


Figure 8

Abondance relative des dépôts de BIF et noms des Formations spécifiques au cours des temps géologiques. Klein (2005).

En effet, lors de ces grandes glaciations du Protérozoïque, les océans étaient recouverts par une grande surface de glace produisant un environnement anoxique marin. Le fer issu de l'activité volcanique restait donc sous sa forme réduite de Fe(II). Puis

lorsque la glace fondait et que l'oxygène revenait, les formations de fer précipitaient.

Composition des formations de fer.

Les roches de fer rubané sont composées d'alternance de quartz, présent sous forme de chert, et de minéraux de fer. Ces derniers sont variés et correspondent à des oxydes de fer, des silicates ferrifères, des carbonates de fer, et des sulfures de fer. Les premiers sont principalement issus de la transformation d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) par diagenèse produisant des hématites (Fe_2O_3) qui à leur tour peuvent devenir, par association avec un Fe^{2+} , de la magnétite (Fe_3O_4). Le processus d'oxydation du fer dans les milieux anoxiques du Précambrien est un sujet débattu qui sera présenté plus loin. Les silicates de fer (ex : la greenalite), tout comme les cherts, enrichissent les BIF puisque la silice est abondante dans les environs. En effet, le puit principal de silice, les organismes à test siliceux, n'existaient pas en ces temps. Ainsi ces minéraux siliceux sont abiotiques. Les carbonates de fer (ex : sidérite, ankérite) se sont formés par association du fer avec des ions bicarbonate dans des conditions de $\text{pH} > 6$. Enfin, les sulfures (ex : la pyrite) résultent pour leur part de l'association du fer avec de l' H_2S (milieu euxiniques). Les sédiments de fer rubané peuvent être alimentés ou non par des particules et composant terrigènes. Souvent métamorphisées, les formations de fer peuvent également contenir des minéraux spécifiques au grade de métamorphisme subit.

Environnements de dépôt.

Les formations de fer se sont formées dans deux environnements différents. Les formations de type-Algoma, se déposaient dans les fonds des océans près des sources hydrothermales. Elles intègrent donc les *Greenstone Belts*, en s'intercalant avec les roches volcaniques mafiques voire avec des gisements massifs de sulfures volcaniques (VMS). Les GIF en sont généralement absentes. Les formations de fer de type-Supérieur sont quant à elles présentes sur les marges passives, indépendantes des activités volcaniques. En ces lieux, les formations peuvent être intercalées avec des argiles noires. Elles sont plus étendues et plus riches en fer que les formations de type-Algoma. Certaines d'entre elles se sont formées en dessous de la zone d'action de la houle (Dales Gorge ; Krapež et al. 2003) tandis que d'autres ont été déposées à de plus faibles profondeurs (e.g. Weeli wolli, Williams 1990). Les formations de type Supérieur sont abondantes depuis leur apparition à 2.6 Ga et jusqu'à 2.4 Ga. Cette période correspond à une activité globale du magmatisme mafique dans les océans pouvant produire suffisamment de fer réduit pour enrichir les marges passives avec les courants remontant les eaux profondes vers la surface, les *upwellings*.

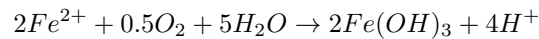
Origine des oxydes de fer.

La présence d'une anomalie d'euprium (Eu) dans l'étude des compositions des terres rares (relatif au PAAS) révèle l'influence des fluides hydrothermaux dans la

formation des BIF (Bau and Dulski 1996). Cette caractéristique justifie une origine hydrothermale du Fe(II) réduit et non continentale. Néanmoins, l'hypothèse d'une arrivée de fer réduite par une activité microbienne continentale existe (Li et al. 2015). Les grandes provinces magmatiques, apportent la majorité du Fe(II) des océans et agissent également sur le changement des chimies des eaux en apportant par exemple du soufre réduit (H₂S) ou du dihydrogène (H₂).

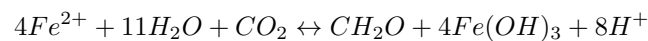
Les BIF étaient présents sous des conditions atmosphériques à la fois réduites (absence d'anomalie de Ce, Archéen et début Paléo-Protérozoïque) ou faiblement oxygénées (anomalie de Ce, fin Paléo-protérozoïque), supposant que les mécanismes d'oxydation du fer n'étaient pas toujours liés à la présence d'O₂. Plusieurs hypothèses existent concernant l'oxydation du Fe(II) en Fe(III).

La première, consiste en en l'oxydation du fer par de l'oxygène produit par photosynthèse oxygénique des cyanobactéries (**Figure 9A**; Cloud 1965). Cette oxydation inorganique prend la forme de l'équation chimique suivante :



Cette réaction se justifie dans un environnement faiblement oxygéné. Toutefois, il a été démontré que sous une atmosphère réduite, l'O₂ peut être présent localement dans des oasis océaniques. En ces lieux, la colonne d'eau est stratifiée en étant oxygénée à la surface et ferrugineuse dans les profondeurs. Une telle oxydation peut exister si ce type de photosynthèse existe et/ou si les cyanobactéries sont présentes (cf. état redox des océans).

La seconde hypothèse fait appelle à la photo-ferrotrophie, une photosynthèse anoxygénique oxydant le Fe(II) en Fe(III) (**Figure 9B** :



Cette photosynthèse peut se réaliser dans des conditions à très faible concentration d'O₂, et des analogues modernes existes. Des expériences ont montré que ce type de photosynthèse peut prendre place à de très fortes profondeurs (plusieurs centaines de mètres, Kappler et al. 2005) et donc au contact des upwellings dans les couches d'eau ferrugineuses. Planavsky et al. (2009) ont montré que de telles réactions pouvaient avoir lieu dans les zones de mélange entre les eaux oxygénées supérieures et les eaux anoxiques inférieures. Des modèles ont révélé que cette activité pouvait, à elle seule, produire les hydroxydes de fer Fe(OH)₃ primaire de la formation des hématites, pour former les BIF au fort taux d'accumulation (Konhauser et al. 2005).

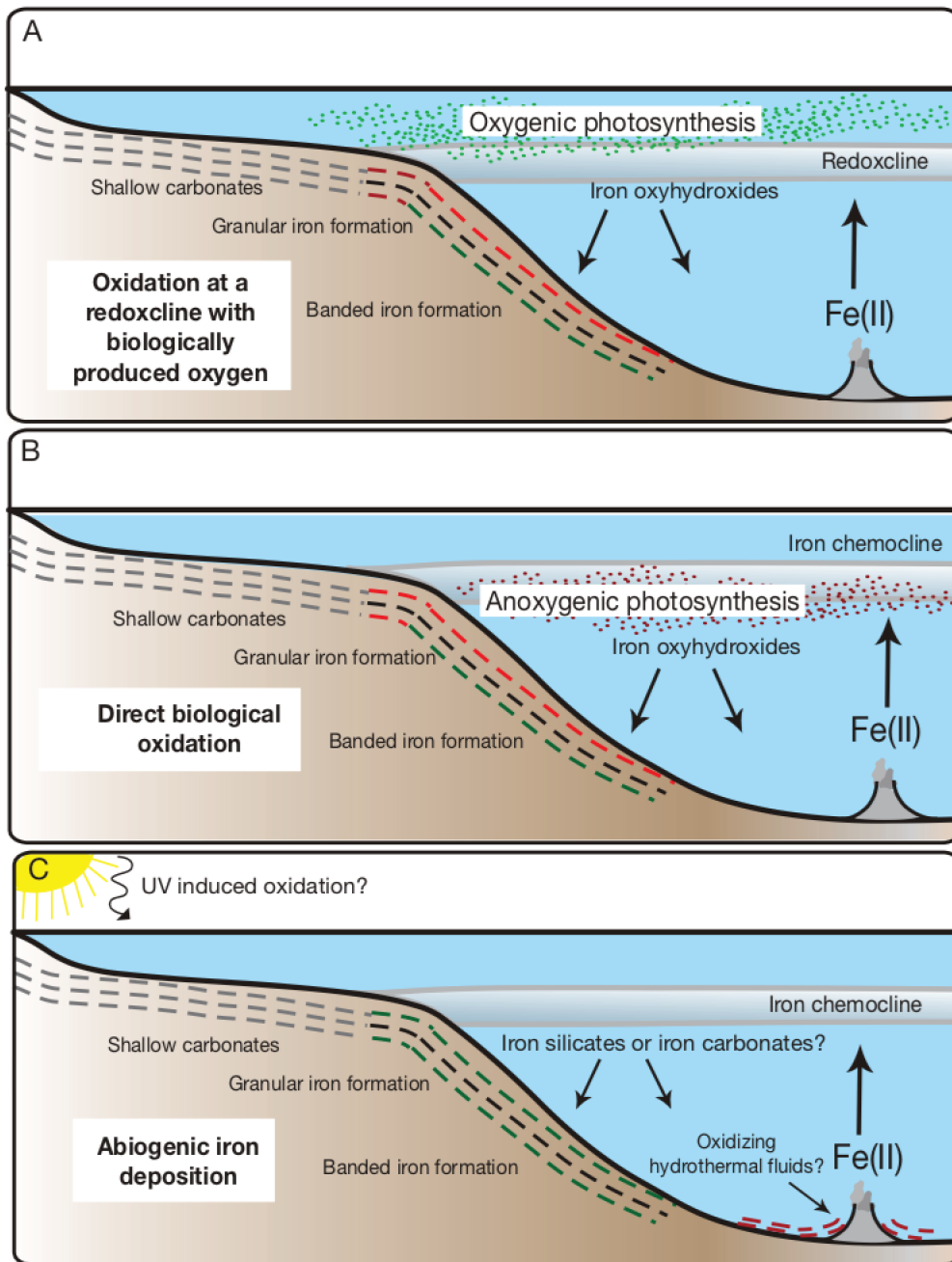
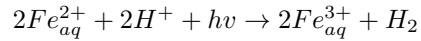


Figure 9

Modèles de production des formations de fer au Précambrien. A : Oasis d'oxygène où la photosynthèse oxygénée génère des oxydes au dessus de la chemocline; B : Condition avec une eau de surface réduite mais héberge des organisme producteur de photosynthèse anoxygénique, oxydant le Fe(II) en Fe(III); C : Photo-oxydation du fer par les UV. Bekker et al. (2010).

Enfin la dernière hypothèse d'oxydation du fer concerne la photo-oxydation du Fe(II) par les UV (**Figure 9B**); Cairns-Smith 1978). Lorsque l'atmosphère était réduite, les UV pouvaient atteindre les océans et engager la réaction suivante :



Dans des milieux aqueux au pH>6, les $Fe(OH)^+$ présents pouvaient donc s'hydrolyser et former des hydroxydes ferriques ($Fe(OH)_3$). Des modèles ont montré que cette action pouvait déposer plus d'hydroxyde de fer que le taux nécessaire pour former les BIF du Précambrien (François 1986 ; Braterman et al. 1983).

1.3.2. Les enrichissements de manganèse.

Le manganèse est comme le fer, un élément mobile lorsqu'il est en état réduit de Mn(II) tandis qu'il est insoluble sous son état oxydé de Mn(IV). Des études ont montré que le manganèse pouvait s'oxyder grâce à des oxydants tels que l'oxygène, le superoxydes, ou encore le peroxyde d'hydrogène (Kopp et al. 2005 ; Clement et al. 2009). Récemment il a aussi été proposé que des bactéries productrices de photosynthèse oxydative de Mn(II) aient pu exister dans les océans réduits de l'Archéen (Johnson et al. 2013), néanmoins, aucune existence de ce type de réaction ou de bactérie n'a été découverte dans le passé ou dans les environnements actuels.

Au cours de l'Archéen les dépôts de manganèse étaient insolites du fait de la rareté de ces oxydants, tandis que l'oxydation de l'océan au début du Protérozoïque a été mise en évidence par la mise en place d'un fort enrichissement de manganèse entre 2.4 et 2.2 Ga (**Figure 10** ; Wood 1973, Holland 2005).

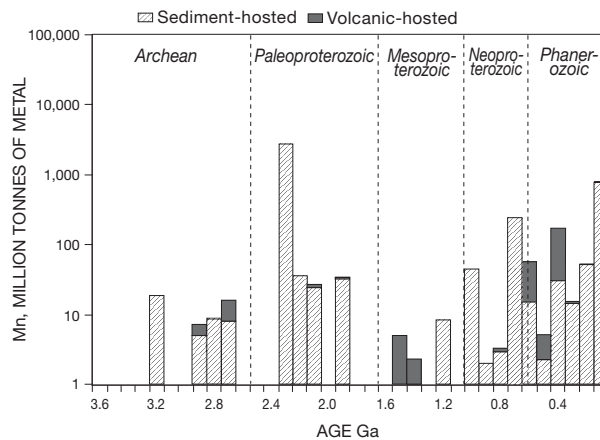


Figure 10

Masses des minerais de manganèse au cours des temps géologique. Maynard (2010).

Le plus large dépôt de manganèse terrestre correspond à la Formation de Hotazel (Groupe de Postmasburg, Basin de Griqualand Est, Afrique du Sud). Elle s'est constituée entre 2.426 Ga (datation en U-Pb des dépôts volcaniques antérieurs ;

Gumsley et al. 2017) et 2.394 Ga (datation en Pb-Pb de la dolomite Moodraai postérieure; Bau et al. 1999). La fluctuation de la chemocline liée à des variations du niveau marin serait à l'origine de la précipitation des oxydes de fer et de manganèse (Beukes 1983; Nel 1986). La formation de Hotazel contient trois unités riches en manganèse (jusqu'à 40% de Mn; Tsikos and Moore 1997). Il y est présent principalement dans des minéraux réduits qui résultent de l'altération après dépôt des minéraux : la braunite (silicate de manganèse; $Mn^{2+}(Mn^{3+})_6O_8SiO_4$), la kutnahorite (carbonate de Mn; $(CaMn^{2+}(CO_3)_2)$), et l'hausmannite (oxyde de Mn; $Mn^{2+}(Mn^{3+})_2O_4$; Tsikos et al. 2003).

Parallèlement aux gros dépôts de minerais de manganèse, des enrichissements sont également observables dans des sédiments marins. Un exemple proche de la Formation d'Hotazel reste les enrichissements du Sous-groupe de Koegas. Déposé entre 2.426 Ga (datation en U-Pb des dépôts volcaniques postérieurs; Gumsley et al. 2017) et 2.460 Ga (datation U-Pb sur les Bif de Kuruman antérieurs; Pickard 2003), les sédiments contiennent jusqu'à 17 wt. % de Mn (**Figure 11**; Johnson et al. 2013).

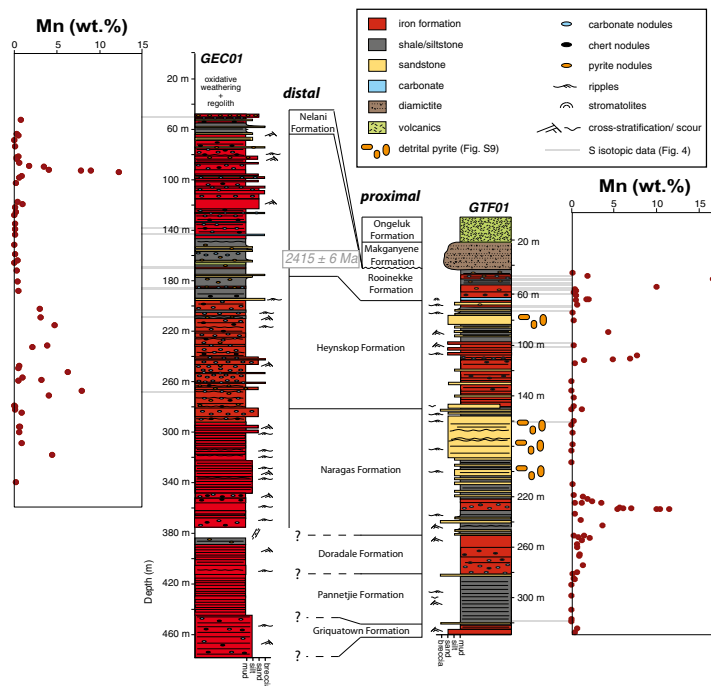


Figure 11

Enrichissements en manganèses dans des dépôts sédimentaires du Sous-groupe Koegas de 2.48 Ga, Afrique du Sud. Johnson et al. (2013).

1.3.3. Les black shales.

Les *black shales* sont des boues argileuses feuilletées riches en matière organique (MO) qui se déposent lentement et contiennent également des composants détritiques fins. Ce sont des sédiments réduits qui se forment en plusieurs étapes : la création de matière organique, sa précipitation accompagnée par celle des particules détritiques, et la dégradation de la MO par diagenèse. Les molécules organiques sont formées par la photosynthèse ou la chimiosynthèse. Dans un milieu oxygéné, l'O₂ et les microorganismes dégradent la matière organique ou la minéralisent dans les sédiments (libération de CO₂). Dans un milieu réduit et pauvre en sulfate (SO₄²⁻) et en nitrate (NO₃⁻; environnement euxinique, **Figure 7**), la MO reste intacte, sédimente, et s'enfouit. Dans un milieu anoxique, plus il y a de MO, plus celle-ci échappe à la minéralisation. Ces zones anoxiques riches en MO sont actuellement placées dans les zones de minimum d'oxygène (zone dans la colonne d'eau où il y a beaucoup de MO, diminuant les concentrations en O₂) et les zones proches des *upwelling* (courant profond remontant sur les plateaux des nutriments favorisant le développement des producteurs primaires). Dans de telles situations la MO atteint les fonds océaniques ; elle est enfouie, puis est exposée à la diagenèse dans les eaux interstitielles. Si la MO se retrouve en présence de SO₄²⁻ ou de NO₃⁻, elle est alors dégradée par l'action des bactéries réductrices de nitrate ou par les bactéries sulfato-réductrices. Dans le second cas, des sulfures (ex : pyrite) sont produits ainsi que du phosphate. Les réactions de diagenèse peuvent être plus conséquentes avec la méthanisation et la décarboxylation.

Les océans anoxiques du Protérozoïque ont permis le développement abondant de ces sédiments biochimiques. Les *black shales* se formaient alors sur les plateaux continentaux, là où les producteurs primaires se situaient. La taille des dépôts sédimentaires de *black shale* et le faible taux de sédimentation calculé (~10cm/Ky; Kennedy et al. 2002), laisse supposer des sédimentations plus profondes. De nombreuses formations montrent une alternance entre *black shales* et BIF. Deux hypothèses existent concernant ces dépôts : l'enregistrement de régression et transgression (e.g. Heckel 1977) ou bien l'afflux de Fe(II) activant la sédimentation rapide des BIF (19-225m/ma; Trendall 2000) sur les *black shales* dans un milieu de même profondeur. Pour autant, les connaissances d'environnement de dépôt des *black shales* sont encore limitées et engagent souvent le débat dans l'interprétation des données (cf. Etude "Compilation").

1.3.4. Les roches carbonatées.

Les roches carbonatées sont des roches sédimentaires de composition carbonatée regroupant les calcaires et les dolomies. Les premiers regroupent les carbonates de calcium (CaCO₃ : calcite, aragonite) et les carbonates de magnésium (MgCO₃). Les seconds sont composés de plus de 50% de dolomite (CaMg(CO₃)₂). Les plus vieilles

traces de carbonate sédimentaire peu métamorphisé et déformé remontent à 3.50 Ga (Groupe Warrawoon, Pilbara craton, Harnmeijer 2010). Les roches carbonatées sont présentes sur toutes les périodes géologiques, néanmoins, l'enregistrement des premières plateformes carbonatées remonte à 2.93 Ga (200m Red Lake, Canada, McIntyre and Fralick 2017).

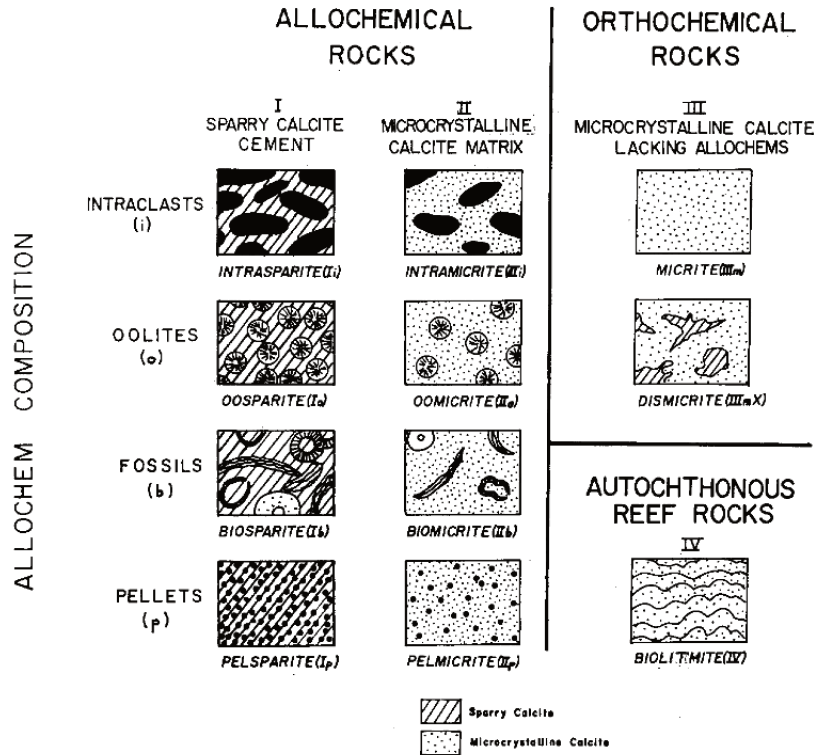


Figure 12

Classification des roches carbonatées selon Folk (1959).

Les carbonates précipitent dans des environnements au $\text{pH} > 6.5$ en milieu alcalin (cf. Alcalinité des océans du Précambrien) où les ions carbonatés (CO_3^{2-}) s'associent aux ions Ca^{2+} (ou Mg^{2+}), saturant l'environnement. Ils peuvent se former dans un milieu réduit sursaturé en Ca^{2+} (ex : profondeur de la mer Baltique) ou dans un environnement oxygéné (Bahamas). Il existe une large gamme de roche carbonatée (Folk 1959; **Figure 12**) : les roches allochimiques composées de débris coquillés ; les roches orthochimiques issues d'une précipitation chimique de carbonate ; et les roches récifales biolithites formées à partir d'animaux ou de bactéries morts, producteur de carbonate.

Les stromatolites.

Les roches carbonatées peuvent ainsi être issues de la biominéralisation : leur

cristallisation résulte de l'activité biologique (voir Biosphère du Précambrien). Parmi certaines de ces roches biochimiques, les stromatolites sont caractéristiques de la période précambrienne du fait de leur large expansion dans ces océans. Tout comme les thrombolites ou les léiolites, les stromatolites font partie de la catégorie des microbialites et sont encore présents mais en moins grande abondance (ex : Bahamas, Shark Bay - Australie).

Ces roches sont formées par l'activité de bactéries et/ou d'archées présentes en communauté, les voiles bactériens. Les plus anciens stromatolites observés datent de 3.49 Ga de la Formation Dresser (Australie; Walter et al. 1980; Van Kranendonk et al. 2003). Initialement abondants au Précambrien, leur déclin au cours du Phanérozoïque est associé à l'expansion des brouteurs (Garrett 1970) ou à une baisse de la saturation des ions carbonate (Grotzinger et al. 1990).

À la période actuelle, ces roches se forment dans des environnements variés :



Figure 13

Stromatolites dômes décémétriques du Groupe de Ghaap, 2.55 Ga, Craton du Transvaal, Afrique du Sud. crédit photo Marie Thoby.

lac, lagon, rivière, sources chaudes, zones intertidales, supratidales (Petryshyn et al. 2012; Gischler et al. 2008; Takashima and Kano 2008, Reid et al. 1995; Cockbain et al. 1976). La multiplicité de leurs formes (dôme, cône, plat, branché...) résulte de l'environnement dans lequel ils se trouvent ainsi que des forces qui leur sont appliquées, (vague, marée, apport détritiques, organismes). Au Précambrien les stromatolites avaient des tailles variables, de la dizaine de centimètres à plusieurs mètres (**Figure 13**).

Ils se formaient sur les plateformes (dites carbonatées), soit au-dessus de la limite d'action des vagues (dôme) ou en dessous dans des environnements plus calmes (conique, colonnaire) et accompagnés de boue carbonatée de décantation (**Figure 14**; Grotzinger et al. 1990).

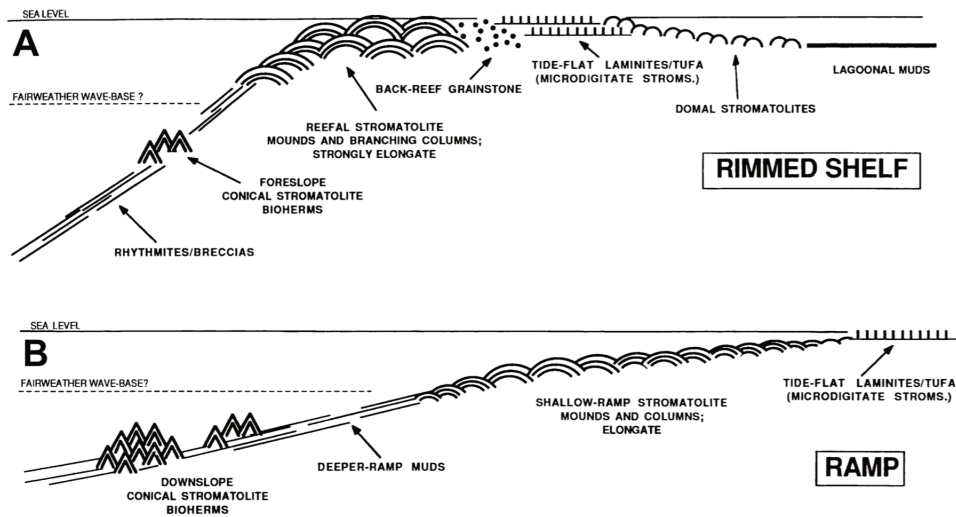


Figure 14

Environnement de formation de stromatolites au cours du Protérozoïque. A : Barrière récifale où les stromatolites subissent de fortes énergies ; B : Pente avec moins d'énergie. Grotzinger et al. (1990).

Ces environnements étaient peu profonds (<10^{me} de mètres) puisque les microbialites sont principalement le produit de réaction de photosynthèse réalisée par les bactéries ayant donc besoin de l'énergie solaire. Les stromatolites ont des structures stratifiées. L'origine de la rythmicité des couches est principalement proposée comme étant journalière (Takashima and Kano 2008), mais aussi saisonnière (Caudwell et al. 2001), annuelle (Suosaari et al. 2016), et plus récemment résultant du forçage climatique régional (ex : El Ninio, Petryshyn et al. 2012).

Lorsque les conditions sont favorables (lumière, sécheresse après période de pluie, salinité, niveau d'eau élevé, respectivement) le voile bactérien grandit verticalement tandis que lorsque l'activité bactérienne est au repos, des couches horizontales se construisent et sont alimentées par des apports détritiques, le tout formant des "HLM" de bactéries. La majorité des microbialites modernes sont calcifiées par l'activité des cyanobactéries, bactéries produisant de l'O₂ par photosynthèse. Des tapis bactériens de cyanobactérie ont également été retrouvés dans les roches carbonatées produites dans l'oasis de Steep Rock (2.7 Ga; Riding et al. 2014). Il a longtemps été considéré que la simple découverte de ces roches justifiait la présence de cyanobactéries et donc d'oxygène. Pour autant, de récentes études en laboratoire

ont montré que des bactéries produisant de la photosynthèse anoxygénique peuvent également construire des microbialites (Bosak et al. 2007,2013).

Enregistrement des conditions paléo-environnementales. Les carbonates sont formés à partir de conditions physico-chimiques spécifiques à un environnement aqueux. Comme les BIF ou les black shales, ils sont capables d'enregistrer les paramètres chimiques contemporains à leur formation. Ils présentent donc un intérêt géochimique pour des études paléo-environnementales employant des mesures de concentrations de terres rares (REE) ou de compositions isotopiques (ex : $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{98}\text{Mo}$, $\delta^{56}\text{Fe}$, ...). Pour autant, puisque les carbonates sont principalement composés d'éléments majeurs, les concentrations des éléments traces sont diluées par rapport aux concentrations aqueuses. Ainsi, les concentrations authigènes des éléments dans les carbonates sont sensibles à toutes modifications par des apports terrigènes ou par la diagénèse. Le signal de l'eau de mer peut être dominé par les apports terrigènes qui sont visibles grâce aux enrichissements en aluminium et en titane. Ces éléments chimiques spécifiques des roches silicatées sont faibles dans les environnements aqueux et ne sont pas nécessaires à la formation des roches biochimiques. L'apport détritique est donc maîtrisé par des calculs de dilution entre les concentrations de l'élément étudié (X) et de l'Al ou de Ti de la roche d'étude et de la croûte continentale (achéenne ou PAAS) :

$$X_{détritique} = [X/Al]_{croûte} \cdot Al_{échantillon} \text{ et } X_{authigénique} = X_{échantillon} - X_{détritique}$$

Ce contrôle est également effectué sur les BIF ou les black shales.

Les faibles concentrations en éléments traces des roches carbonatées sont également sensibles aux effets diagénétiques pouvant réagir avec les autres phases présentes dans les roches carbonatées telles la matière organique ou les oxydes. Ces réductions peuvent libérer des éléments qui, dans les eaux interstitielles alcalines et saturées en Ca^{2+} vont s'intégrer aux minéraux carbonatés authigènes formés dans ces interstices. La diagénèse se déroule en plusieurs étapes : la cimentation avec la précipitation de ciment carbonaté entre les grains calcaires ; la micritisation par l'activité biologique au sein de la roche ; et la dissolution, recristallisation et compaction. Chacune de ces étapes de diagénèse produit des cristaux spécifiques de carbonate. Le Ca^{2+} étant soluble, il peut être remplacé par du Mg^{2+} lors des dissolutions recristallisation. C'est la dolomitisation. Afin de contrôler l'effet diagénétique sur les mesures effectuées, les données (concentrations ou compositions isotopiques) sont comparées à des proxy d'effet diagénétique comme $\delta^{18}\text{O}$, sensible à la température ou encore Ca/Sr vs Mn (élément de solubilité différentes ; **Figure 15** ; Brand and Veizer 1980 ; Banner and Hanson 1990).

Concentrations
au-
thi-
gènes:
Concen-
tra-
tions
ré-
sul-
tant
des
condi-
tions
de
for-
ma-
tion

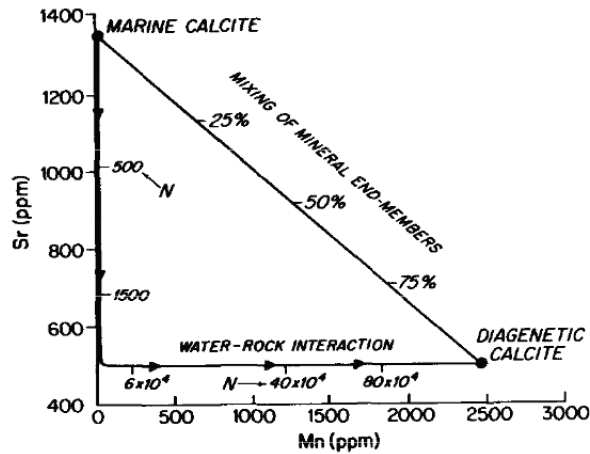


Figure 15

Variation des concentrations de strontium et de manganèse dans une roche calcaire en fonction du mélange entre les deux extrêmes, l'interaction eau-sédiment et la calcite après diagenèse totale. Banner and Hanson (1990).

1.4. L'atmosphère au Précambrien

Des modèles ont montré que la luminosité du soleil d'il y a 4.6 Ga aurait été 30 % inférieure à l'intensité lumineuse actuelle (Gilliland 1989). Pour autant la Terre n'était pas gelée comme elle l'aurait été si l'atmosphère du Précambrien était semblable à l'actuelle (paradoxe du « jeune soleil » Kasting 1993). Afin de contrebalancer la faible production de chaleur par le soleil, l'atmosphère était donc chargée de plusieurs composants à fort effet de serre différents, du CO₂ (Kasting et al. 1989) et du méthane (Pavlov et al. 2000) avec une pCH₄ = 10⁻⁴ bar à l'Archéen (Feulner 2012).

Marty et al. (2013) mesurent une pression atmosphérique en CO₂ inférieur à 0.7 bar pour l'atmosphère archéenne. De telles pressions sont suffisantes pour maintenir une température atmosphérique d'environ 15°C sous le soleil archéen avec seulement du CO₂ (Kasting et al. 1984). Les vapeurs d'eau ont également dû alimenter l'effet de serre initiale. L'atmosphère était également riche en N₂ (pN₂ entre 0.5 et 1.1 bar proche de la pression actuelle de 0.79 bar; Marty et al. 2013). Ces éléments ont été apportés dans l'atmosphère grâce au dégazage du manteau par les volcans. La libération de gaz fut massive dans un premier temps (vers 4.4Ga; Azbel and Tolstikhin 1990) puis plus faible au cours des différents temps géologiques, et encore actuellement.

1.4.1. Les glaciations.

Des événements de grande glaciation ont eu lieu durant le Précambrien. Les glaciations du Protérozoïque (Sturtienne : entre 0.75 et 0.71 Ga; Marinoenne : entre

0.66 et 0.63 Ga ; et Varangienne vers 0.58 Ga) ont conduit à des glaciations globales de la Terre (« *Snow Ball Earth* » par Hoffman et al. 1998 ; « *Slushball* » par Hyde et al. 2000 ; ou à une faible couche de glace avec des glaciers flottants par Goodman and Pierrehumbert 2003). La migration des continents vers les basses latitudes aurait augmenté l'effet d'albédo, refroidissant ainsi la Terre. Mais l'activité volcanique, constante, aurait réactivé l'effet de serre. La glaciation Huronienne a eu lieu, quant à elle, lors de la transition Archéen-Protérozoïque. Elle serait liée à une diminution de l'effet de serre dû à l'oxydation du méthane (Kasting et al. 2001) et plus particulièrement à la mise en place d'une atmosphère oxygénée.

1.4.2. L'évolution rédox de l'atmosphère.

La présence de pyrite ou d'uraninite stables sous forme de galets et de sables dans des roches sédimentaires continentales de l'Archéen justifie la nature réduite de l'atmosphère en cette période. En effet, dans un milieu oxygéné, ces minéraux sont oxydés et forment des sulfates et de l'uranium mobiles. A l'opposé, la formation de sol rouge au Protérozoïque (ex : Formation de Franceville, 2.15 Ga) illustre la présence d'oxygène dans l'atmosphère pour oxyder le Fe(II) en Fe(III) sur les continents. Cette transition d'un environnement atmosphérique réduit vers un environnement oxygéné, est datée entre 2.45 et 2.22 Ga (Bekker et al. 2004 ; Canfield 2005) et se nomme le Grand Evènement d'Oxygénation (GEO). Des mesures de composition isotopique du soufre montrent un signal drastiquement différent entre, avant et après le GEO (voir **Figure 16A** ; Farquhar et al. 2000).

Dans un environnement sans O₂, il n'y a pas d'ozone. Les rayons UV du soleil atteignent donc l'atmosphère, engageant des réactions chimiques. L'atmosphère de l'archéen contient du SO₂ qui, par photolyse des UV, se transforme en soufre (S₀) ou en sulfate (SO₄²⁻) (**Figure 16B**). Le fractionnement des isotopes du soufre enregistré est alors indépendant de leur masse (**Figure 16** ; *Mass Independent Fractionation* ; MIF ; $\Delta^{33}\text{S}=0\%$; où $\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - \delta^{33}\text{S}_{\text{FM}}$, $\delta^{33}\text{S}_{\text{FM}} = 0.5148 \cdot \delta^{34}\text{S}$, et FM= Fractionnement de Masse).

À l'opposé, dans un environnement où l'atmosphère est oxygénée, de l'ozone est produit à partir de l'O₂ et atténue l'effet des UV provenant du Soleil sur la surface terrestre. Le seul fractionnement du soufre existant alors sur Terre est celui des bactéries réductrices de sulfate qui sélectionnent les isotopes en fonction de leurs masses (mass dependent fractionation MDF ; $\Delta^{33}\text{S}\neq 0\%$).

Depuis cette découverte, la communauté scientifique cherche à définir la temporalité de cet évènement. Celui-ci fut considéré comme « instantané » dans un premier temps. Or il a été montré que des « bouffées » d'O₂ existaient dans

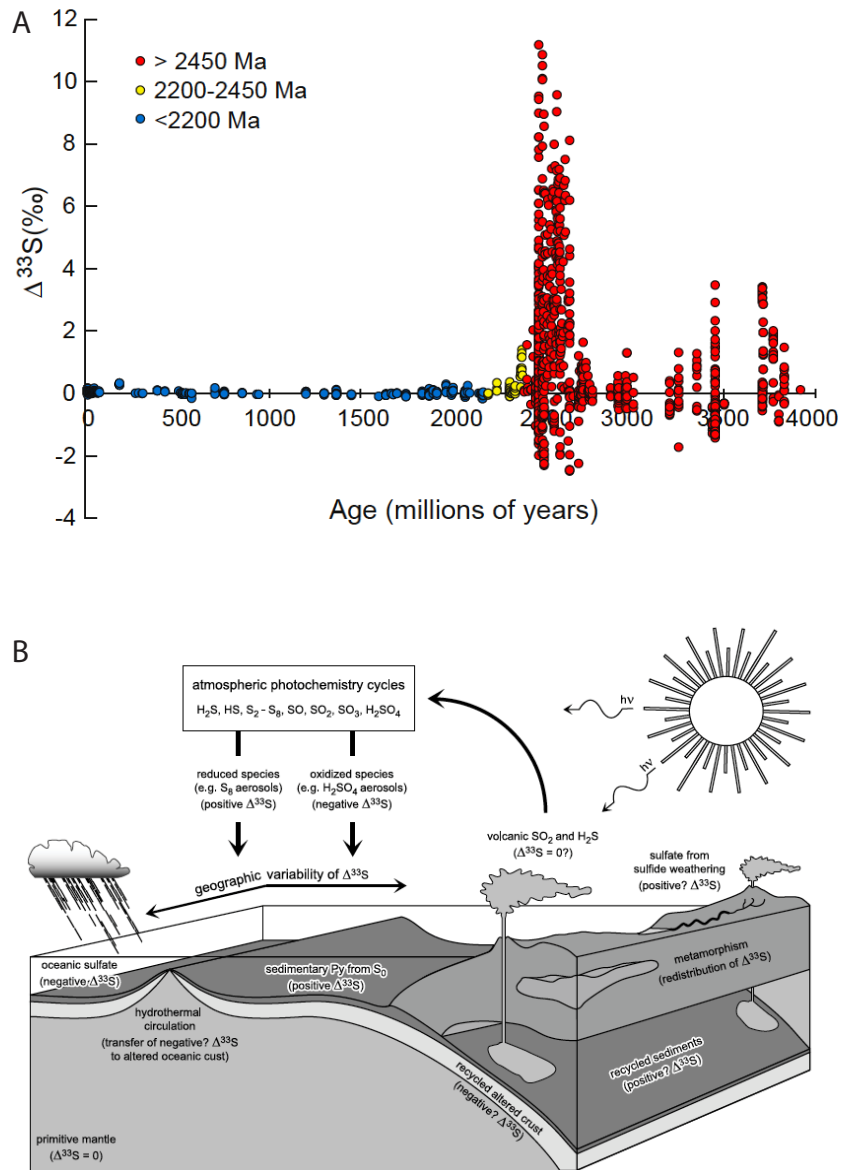


Figure 16

A :Signal isotopique du Soufre au cours des temps géologiques avec la présence du MIF à l'Archéen et du MDF après 2.2 Ga ; voir texte pour plus d'explication (Johnston 2011). B : Schéma explicatif des fractionnements isotopique du soufre dans un environnement archéen avec une atmosphère réduite, Farquhar and Wing (2003).

l'atmosphère bien avant le GEO. Celles-ci permettaient l'altération oxydative de minéraux réduits puis l'enrichissement de black shales de 2.50 Ga en éléments réduits (Mo, Re, U ; Mont McRae, Anbar et al. 2007). De plus, la présence d'un signal de MIF dans des roches plus jeunes que le GEO (Philippot et al. 2018) remet en question la rapidité de cet évènement. Ainsi la pression atmosphérique

en O_2 de l'Archéen était inférieure à 10^{-5} de la pression actuelle, puis est devenue supérieure à 10^{-2} au passage du GEO (Lyons et al. 2014). Cette arrivée d' O_2 dans l'atmosphère est considérée comme résultant de l'expansion des cyanobactéries, initialement productrices d' O_2 dans les océans.

1.5. Biosphère du Précambrien

Les plus vieilles traces de vie trouvées sur Terre sont invisibles à l'œil nu. Elles sont en effet l'expression de la présence de la vie par une signature très légère en isotopie du carbone dans un zircon de 4.1 Ga ($\delta^{13}C_{PDB} = -24 \pm 5\text{‰}$; **Figure 17**; Bell et al. 2015). Cette illustration de la vie est ainsi plus âgée que le dernier grand bombardement. Et à l'heure actuelle, du fait de la rareté des roches de l'Hadéen, il est difficile de trouver une empreinte de vie plus vieille. De telles traces biogéniques ont également été observées dans des cherts et des BIF datés de 3.80 Ga (Isua) et de 3.85 Ga (île d'Akilia) avec des signatures de $\delta^{18}C_{PDB} = -30\text{‰}$ et $\delta^{13}C_{PDB} = -37\text{‰}$, respectivement (Mojzsis et al. 1996). Ces compositions isotopiques ont été mesurées dans des apatites, des minéraux riches en phosphate, un élément essentiel pour la vie.

Néanmoins la composition en REE des apatites des sédiments métamorphisés de Isua indique une origine abiogénique pour ces minéraux, remettant en cause l'origine biologique du fractionnement isotopique du carbone (Lepland et al. 2002).

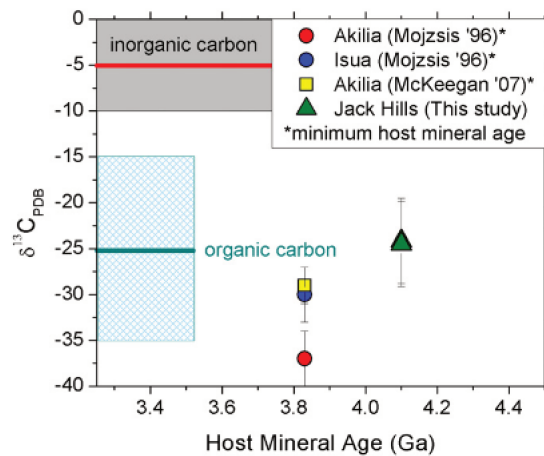


Figure 17

Composition isotopique du carbone d'échantillon de graphite de l'Archéen et de l'Hadéen. Bell et al. (2015).

C'est également dans cette formation que des chercheurs ont observé des formes qu'ils ont définies comme étant les plus vieux stromatolites, expression fossile d'ac-

tivité bactérienne et de photosynthèse (Nutman et al. 2016). Néanmoins, une toute récente étude réfute cette interprétation et associe ces formes à une déformation sédimentaire dû au métamorphisme (Allwood et al. 2018). Enfin, les plus vieilles traces de microfossiles semblables à des bactéries ont été observées dans la formation Dresser (3.49 Ga, Warrawoona Groupe, Pilbara; Ueno et al. 2001). Pour autant, les origines biologiques de ces signatures isotopiques et de ces macro- micro fossiles restent discutables puisque des processus de métamorphisme (Mojzsis et al. 1996), des cristallisations abiotiques (e.g. Buick 1990, Fralick and Riding 2015) ou des déformations (Brasier et al. 2011) peuvent s'exprimer de la même façon (voir Wacey 2009 pour une étude détaillée de chaque signature affiliée à l'expression de la vie primitive).

1.5.1. La vie primitive.

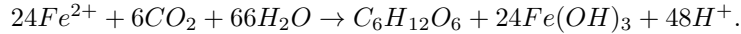
Certaines molécules organiques sont résistantes et restent présentes dans les roches sédimentaires, dans la matière organique fossilisée (e.g. kérogène). Des études sur ces molécules organiques (protéine, ARN) ont permis aux chercheurs de constituer un arbre phylogénétique afin de représenter les parentés des êtres vivants et de les séparer par espèce ou groupe. La notion d'une origine ancestrale est illustrée par le *Last Universal Common Ancestor* (LUCA) à partir duquel sont issues les bactéries mais aussi les archées et eucaryotes.

Les bactéries et les archées sont des procaryotes, c'est à dire qu'ils sont composés d'une cellule sans noyaux, tandis que les eucaryotes en possèdent un. Depuis la découverte d'organismes vivants dans les profondeurs des océans, dans les années 70, la vision des premières formes de vie a évolué. En effet, il fut alors possible d'envisager une vie primitive chemolithotrophe autotrophe, c'est-à-dire qui utilisait des minéraux comme énergie de production de matière organique. Ces réactions chimiques existent encore actuellement chez de nombreux organismes.

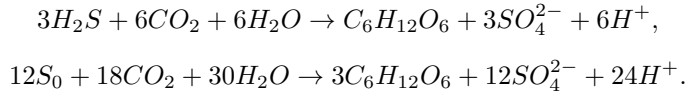
Puis les organismes ont migré vers la surface et sont devenus indépendants de la présence de réducteur locaux pour utiliser l'énergie du soleil par la photosynthèse. Les premières traces de vie dans les milieux aqueux continentaux remontent à 3.22 Ga (Groupe des Moodies; Homann et al. 2018).

1.5.2. La photosynthèse.

Il existe plusieurs types de photosynthèses. Dans les environnements réduits présents à l'Archéen, les bactéries pouvaient utiliser des photosynthèses anaérobiques telles que les réactions de photo-ferrotrophie qui ont pu jouer un rôle dans la formation des BIF (voir Partie Bassin Sédimentaire; Planavsky et al. 2009) :

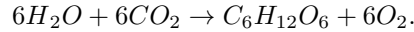


Dans de tels environnements, l'oxydation du soufre pouvait également se faire par photosynthèse :



Ces réactions pouvaient être à l'origine des formations de stromatolites antérieurs à l'arrivée de la photosynthèse oxygénique (Bosak et al. 2007,2013).

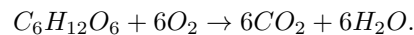
Cette dernière est souvent associée à l'arrivée des cyanobactéries dans les océans. Elle est actuellement la plus courante des réactions de photosynthèse :



Les cyanobactéries, productrices de dioxygène, semblent avoir existées bien avant le Grand Evènement d'Oxygénation dans des « oasis » marins (e.g. présence de voile bactérien de cyanobactérie vers 2.70 Ga, Steep Rock, Riding et al. 2014). Néanmoins, en apportant l'oxygène, un élément toxique pour les organismes anaérobiques, ces bactéries ont bouleversé l'activité des autres organismes. Elles ont ainsi pu se diffuser et apporter suffisamment d'O₂ pour enclencher le GEO. Par la suite, la vie n'a fait que se développer et des évènements comme les glaciations ont joué un rôle important dans le développement des eucaryotes.

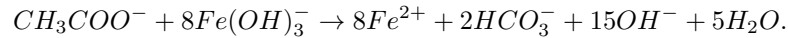
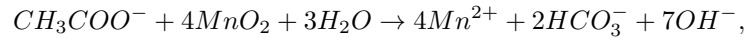
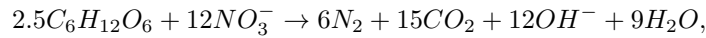
1.5.3. La respiration.

Le processus inverse de la photosynthèse correspond à la respiration. Cette réaction permet aux organismes de produire de l'énergie pour leur croissance grâce à l'oxydation de la matière organique. Pour cela ils utilisent des électrons issus de la réduction d'éléments chimiques présents dans l'environnement (chimiohétérotrophie), ce sont donc des organisme réducteurs d'un certain élément. Ces éléments sont multiples et spécifiques aux zones de réduction de la colonne d'eau ou du sédiment (**Figure 7**). Il peut s'agir de la réduction de l'O₂ dans le cas de la respiration aérobie :



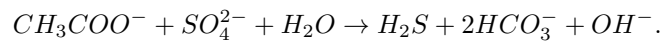
Les organismes se trouvant dans des environnements anaérobiques remplacent le donneur d'électron, O₂, par NO₃⁻, N₃⁻, Mn(IV), ou Fe(III). Ce sont les respirations

anaérobiques :



Les organismes anaérobiques peuvent procéder à ces respirations anaérobiques lorsque l'O₂ vient à manquer (Tiedje 1988).

À l'opposé, certains organismes tels que les bactéries sulfato-réductrices pour lesquelles l'O₂ est toxique, produisent des respirations anaérobiques en utilisant les électrons issus de la réduction du SO₄²⁻ ou de CO₂ :



1.5.4. Enregistrement élémentaires et isotopique de l'activité biologique.

L'activité biologique a laissée de nombreuses traces chimiques dans les sédiments. La première et la plus vieille correspond à la sélection d'isotope léger du carbone pour la fabrication de matière organique (**Figure 18**).

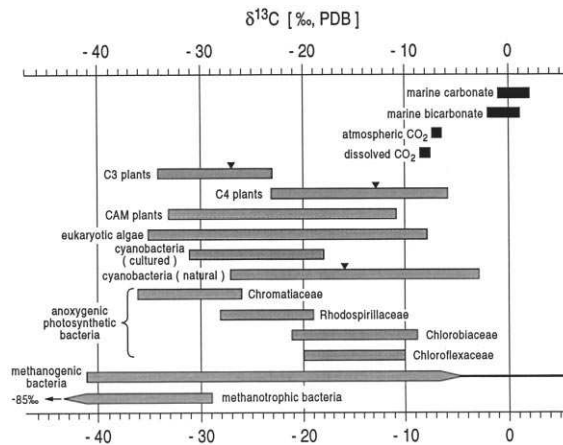


Figure 18

Distribution des compositions isotopiques du carbone des composants de carbone inorganique (noir) et des espèces de plantes et de microorganismes les plus courants (gris). Moyennes indiquées par les triangles. Schidlowski (2001).

Il en est de même avec l'isotopie du fer (δ⁵⁶Fe), du soufre (δ³⁴S), ou encore de l'azote (δ¹⁵N) puisque ces éléments sont indispensables à la vie (**Figure 19**).

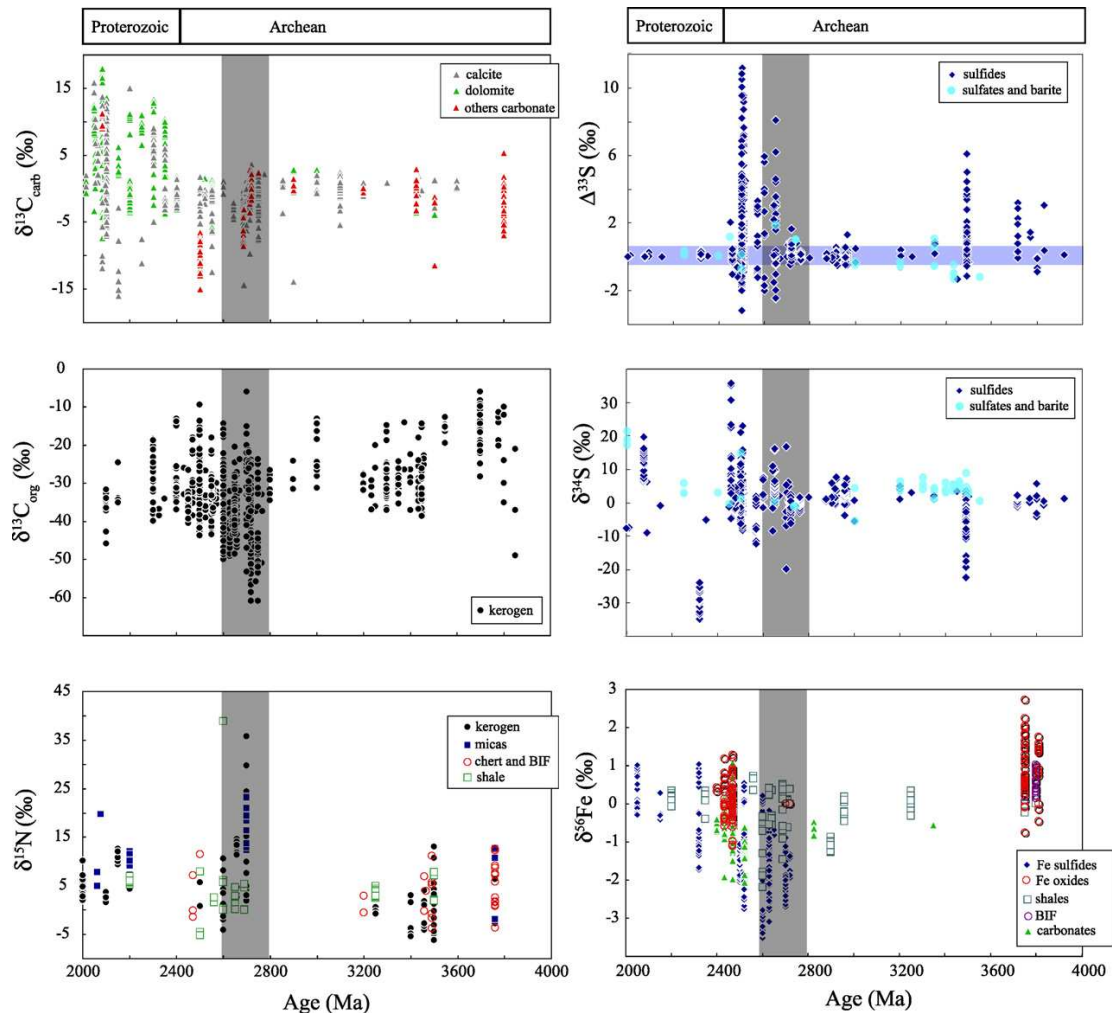


Figure 19

Multi proxy isotopiques de l'activité biologique et redox dans des sédiments au cours de l'Archéen et du Paléoprotérozoïque : $\delta^{13}\text{C}_{carb}$ dans des roches carbonatées ; $\delta^{13}\text{C}_{org}$ dans du kérogène ; $\delta^{15}\text{N}$ dans du kérogène, des micas, des argiles et des cherts et BIF ; $\Delta^{33}\text{S}$ et $\delta^{34}\text{S}$ dans des sulfures, des sulfates, et des barites ; et $\delta^{56}\text{Fe}$ dans des sulfures, des oxydes de fer issus de BIF, des carbonates, des shales, et des BIF. Thomazo et al. (2009).

1.5.5. Biominéralisation.

Les organismes procaryotes peuvent créer des phases minérales tels que des oxydes de fer, de la magnétite, des sulfures, des argiles, de la silice amorphe, ou encore des carbonates. Nous ne traiterons ici que de ce dernier. Les carbonates précipitent dans des environnements saturés en Ca^{2+} au pH élevé. Or la présence d'organismes producteurs de photosynthèse oxygénée ou anoxygénée, ou de dénitrification, pompe le CO_2 présent dans les environs, ce qui relève le niveau de pH. Il suffit alors que la solution alentour soit saturé en Ca^{2+} pour autoriser la précipitation de carbonate de calcium CaCO_3 . Cette minéralisation s'effectue principalement sur les parois cellulaires des bactéries (**Figure 20A** ; e.g. Krumbein

1974). Néanmoins, une étude récente a montré que la minéralisation de carbonate pouvait se réaliser au sein même de la cellule (**Figure 20B** ; Benzerara et al. 2014). Ces cristallisations de carbonate sont à l'origine des formations des stromatolites.

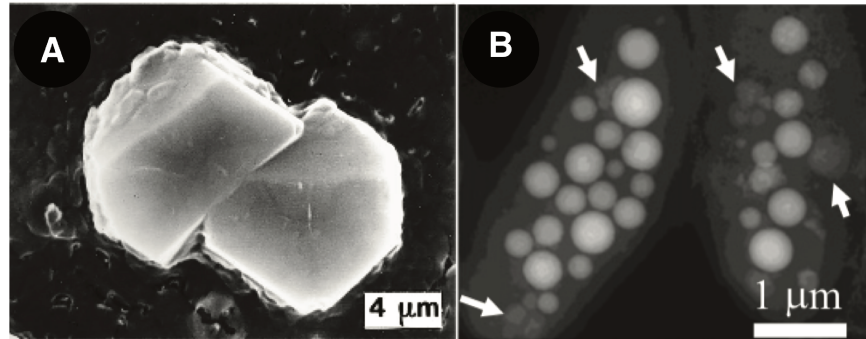


Figure 20

Biomérisation de calcite A : extracellulaire (Castanier et al. 1999) et B : intra cellulaire (Benzerara et al. 2014).

Pour autant, Visscher et al. (2000) a également montré l'implication de réactions de réduction de sulfate dans la production de carbonate de calcium :



2. Le molybdène - un proxy redox

Le molybdène (Mo) est un métal trace, un élément trace (présent en petite quantité) également métal. Cet élément de transition au nombre atomique 42 présente une masse atomique de 95.95u.

Dans le milieu industriel, son minéral, la molybdénite, est recherché pour ces capacités de dureté, ainsi que de résistance à de forte température et à l'érosion. Mais au-delà de cette utilisation, le molybdène est aussi un proxy de conditions redox comportant des propriétés biologiques.

2.1. Le Mo - un micro-nutriment

Le molybdène est un micronutriment important dans l'assimilation de l'azote (N), élément indispensable à l'activité biologique, tout comme le carbone (C) ou l'oxygène (O). Le Mo intervient dans l'activité enzymatique permettant de catalyser la réduction du diazote atmosphérique (N_2) en ammoniac biologique (NH_3) afin que les organismes fixent ce dernier. Cette enzyme, appelée nitrogénase est active chez les procaryotes. Le molybdène y est présent couplé au soufre (S) et au fer (Fe) dans des sites appelés Fe-Moco (polynucléaire). Des nitrogénases avec d'autres métaux existent aussi, mais la Mo-nitrogénase reste la plus efficace (Miller and Eady 1988; Eady 1996).

Le molybdène intègre également des enzymes mononucléaires (Kendall et al. 2017). Ces protéines agissent dans des cellules procaryotes et eucaryotes (voire humaines) et regroupent, entre autres, la nitrate réductase (réduction du nitrate (NO_3^-) en nitrite (NO_2^-)), des enzymes pour l'assimilation du nitrate dans les cellules eucaryotes, la sulfure-oxydase, la xanthine-oxydoréductase, l'aldéhyde-oxydase, ou encore la mitochondrial amidoxime-réductase (Mendel 2009).

Anbar and Knoll (2002) présentent le molybdène comme facteur limitant de l'activité biologique et plus précisément comme limitant de la production primaire marine. Le molybdène est actuellement l'élément de transition le plus abondant dans les océans (100uM; Collier 1985). Mais au cours du Protérozoïque, sa concentration dans les océans était faible et instable (Scott et al. 2008). Néanmoins l'origine de ces enzymes dépendantes du molybdène remonte au-delà du Protérozoïque. Des études phylogénétiques démontrent son existence dans l'arbre phylogénétique chez le dernier ancêtre commun universel (LUCA; Schoepp-Cothenet et al. 2012). Plus récemment, Stüeken et al. (2015) ont observé des fractionnements positifs de l'azote dans des roches sédimentaires marines et fluviales de 3.20 Ga et 2.75 Ga. Ces signatures isotopiques ne pouvant être associées à des processus abiotiques, les auteurs suggèrent la présence de Mo-nitrogénase à cette période ainsi que de suffisamment de molybdène disponible pour que cette activité biologique existe dans

les océans.

2.2. Le Mo - un élément sensible aux conditions redox

Le molybdène est présent dans la nature sous cinq états de valence différents Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(V), et Mo(VI). Il est facilement oxydable, rendant l'espèce Mo(VI) la plus abondante dans des milieux aqueux oxygénés. Sa forme la plus répandue, l'oxy-anion de molybdate (MoO_4^{2-}), provient principalement de l'altération oxydative des sulfures. Il ne s'associe que très rarement avec des ligands inorganiques tels que le Cl^- ou HO^- , faisant du molybdène un élément conservatif dans les environnements oxygénés (Kendall et al. 2017).

Ainsi, sa forte mobilité et sa caractéristique conservative en font l'élément de transition le plus abondant dans les océans modernes (100 M; Collier 1985). Dans les milieux dysoxiques et à $\text{pH} < 7$, l'espèce la plus présente est le Mo(V) sous la forme de MoO_2^+ (Figure 21; Wang et al. 2011).

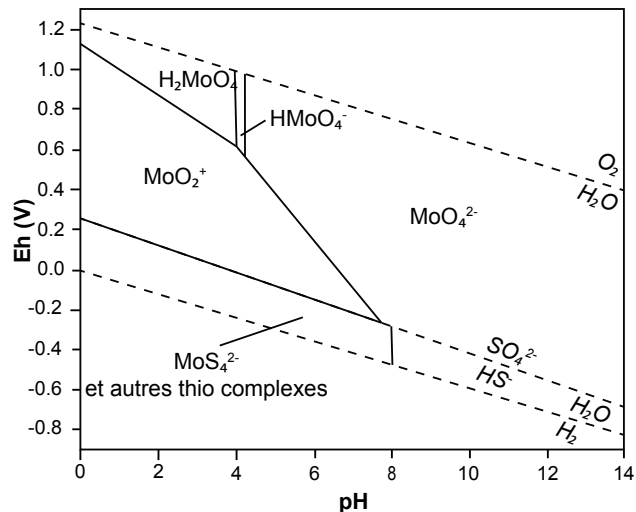


Figure 21

Diagramme Eh-pH des espèces dissoute du molybdène. Selon Kendall et al. (2017)

Quand l'oxyanion de molybdate de coordination tétraédrique domine les environnements aqueux oxic à $\text{pH} > 4$ et à concentration de molybdène ($[\text{Mo}]$) inférieur à 100M, les molybdates polynucléaires à coordination octaédrique ($\text{Mo}_{16}\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, et $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) dominent dans les environnements à $\text{pH} < 8$ et à plus forte $[\text{Mo}]$ ($> 1\text{mM}$). Tandis que les acides molybdique (HMoO_4^- et H_2MoO_4) sont conséquents dans les environnements à $\text{pH} < 6$.

Dans des milieux aqueux euxiniques, le molybdène s'associe avec du soufre pour former progressivement une série de thiomolybdate ($\text{MoO}_{4-x}\text{S}_x^{2-}$) jusqu'à atteindre l'état stable de MoS_4^{2-} . Pour cela, les conditions de concentration en H_2S_{aq} doivent être supérieures à 11 M (22-125 M de S à pH 7-8), c'est ce qui est appelé le « *geochemical switchpoint* » (Erickson and Helz 2000). Le molybdène présent dans les thiomolybdates se présente en Mo(IV) et résulte donc d'une réaction de réduction postérieure à la formation de la molécule. Cela peut être le fait du S_0 qui, dans des environnements sulfuriques, réduit le thiomolybdate en un anion de Mo polysulfure fortement réactif qui peut ensuite être absorbé par du FeS_2 , FeS , ou des argiles (Bostick et al. 2003, Helz et al. 2004).

Le second processus de réduction de Mo dans les thiomolybdates consiste en sa formation à la périphérie de cellule de bactérie réductrice de sulfate (Biswas et al. 2009). Ce processus explique également les fortes corrélations Mo/TOC présentes dans les sédiments.

Ainsi, le molybdène présente des comportements opposés entre un état oxic (Mo(VI)) mobile en milieu oxygéné, et un état réduit (Mo(V)) et particulaire venant enrichir les sédiments dans un milieu aqueux réduit, constituant un proxy redox.

2.3. Les isotopes du Mo - un proxy redox

2.3.1. Principe de fractionnement isotopique.

Le molybdène a sept isotopes stables (non sujet à une décroissance radiogénique) : ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , et ^{100}Mo . Les isotopes d'un élément ont un nombre de proton semblable (ici 42 protons) mais ils se différencient par un nombre de neutrons différents, engageant des masses différentes. L'isotope ^{100}Mo a 100 nucléons correspondant à 42 protons et 58 neutrons. Il est plus lourd que l'isotope ^{95}Mo qui a seulement 53 neutrons (**Table 1**). La répartition naturelle des isotopes n'est pas également répartie. Ainsi, l'isotope ^{98}Mo est le plus abondant (24.29%) tandis que les isotopes ^{92}Mo , ^{97}Mo , et ^{100}Mo sont les plus rares (9.19%, 9.58%, et 9.74%, respectivement ; **Table 1**).

Cette caractéristique massique interfère dans les sélections naturelles des isotopes d'un élément. Ainsi, lorsqu'un élément intervient dans une réaction chimique, il se peut qu'une ségrégation se produise pour utiliser prioritairement les isotopes légers ou lourds (ex : l'activité biologique peut utiliser les carbones légers en priorité par rapport aux carbones lourds). Cette sélection est appelée fractionnement isotopique et peut être à l'équilibre ou cinétique. Le premier type de fractionnement est dépendant de la température tandis que le second est lié à la différence de vitesse de transformation et de réaction des isotopes.

n°	Abondance naturelle (%)	Masse (u)
92	14.84	91.91
94	9.25	93.91
95	15.92	94.91
96	16.68	95.90
97	9.55	96.91
98	24.13	97.91
100	9.63	99.91

Table 1 Abondance naturelle (%) et masse (u) des isotopes stables du molybdène.

Pour étudier ces phénomènes, il est possible, grâce au développement instrumental, de mesurer l'abondance des isotopes dans des échantillons aqueux, géologiques, et biologiques. Le rapport de la quantité d'un isotope lourd (ici ^{98}Mo) sur la quantité d'un isotope léger (^{95}Mo) présent dans l'échantillon est ainsi mesuré puis normalisé à ce même rapport présent dans un standard. Cela permet de comparer universellement les données. L'expression finale est représentée comme suit :

$$\delta^{98}\text{Mo} = \left[\left(\frac{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{échantillon}}}{(^{98}\text{Mo}/^{95}\text{Mo})_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \cdot 1000 (\text{‰})$$

Dans le cas du molybdène, après de nombreuses années sans standard unique de référence, celui-ci a été défini comme étant le NIST SRM 3134. Nägler et al. (2014) propose également de relever les valeurs mesurées par 0.25‰ afin de retrouver la valeur de référence de l'eau de mer de 2.36‰ obtenue lors des premières études en isotopie du molybdène (Barling et al. 2001 et Siebert et al. 2003). Ainsi toutes les réflexions anciennes et actuelles concernant les fractionnements en molybdène de l'eau de mer vers les puits restent comparables entre elles.

2.4. Les réservoirs du molybdène

2.4.1. Le manteau et la croûte.

Afin de définir la signature isotopique en molybdène du manteau, Greber et al. (2015b) ont procédé à des mesures sur des komatiites provenant du monde entier. La valeur obtenue est de $0.04 \pm 0.12\text{‰}$ (2σ). Les auteurs attribuent celle-ci à l'ensemble des silicates terrestres. Le choix des komatiites pour représenter cet ensemble provient du fait que ces roches résultent d'une fusion partielle de très haut degré et donc de la quasi-totalité de la fusion des minéraux sulfurés du manteau source, induisant un transport complet du molybdène du manteau vers le magma. Cette valeur attribuée au manteau est semblable à la valeur moyenne de $0.09 \pm 0.02\text{‰}$ mesurée dans des météorites de fer et des chondrites (Burkhardt et al. 2014). Ceci implique que l'équilibre isotopique obtenu entre le noyau et le manteau

s'est produit sous des conditions de très forte température (impact et formation de la Lune; Greber et al. 2015b).

La croûte terrestre présente, quant à elle une grande variabilité dans ces valeurs en molybdène. Ces concentrations évoluent entre 0.8 ppm dans la croûte inférieure, 0.6 ppm dans la croûte moyenne, et 1.1 ppm dans la croûte supérieure (Rudnick and Gao 2003).

Concernant l'isotopie, Voegelin et al. (2014) ont étudié les roches ignées de l'arc volcanique grecque (Île Kos). Ils ont ainsi mis en évidence la présence d'un fractionnement isotopique du molybdène dû à la cristallisation. Quand les basaltes présentent des concentrations de 0.8 ppm et des compositions isotopiques en molybdène de 0.3‰, les dacites enregistrent des valeurs de 4.1 ppm et de 0.6‰. Ces valeurs sont proches des données moyennes de plus grands systèmes fluviaux terrestres, l'Amazone ($\delta^{98}\text{Mo}=0.60\text{‰}$) et le Nil ($\delta^{98}\text{Mo}=0.43\text{‰}$; Archer and Vance 2008).

Les minerais de molybdène, les molybdénites (MoS), ont une large étendue de valeurs isotopiques en molybdène (de -0.20‰ à 1.30‰; Greber et al. 2011). Néanmoins, la moyenne de ces données atteints 0.4‰ également.

Les sédiments réduits riches en matière organique ont aussi des valeurs dispersées (de -0.5‰ à 2.96‰; développé dans la Partie Puit de Mo) tandis que les sédiments pélagiques précipités dans des environnements oxygénés ont principalement des signatures légères (négatives). Contrairement aux sédiments réduits qui se situent en haut des marges continentales principalement, les sédiments pélagiques riches en isotopes légers peuvent enrichir le manteau par leur subduction. Cela peut accentuer le phénomène déjà observé d'une valeur isotopique en molybdène du manteau plus légère que celle de la croûte (Neubert et al. 2011, Freymuth et al. 2015).

2.4.2. L'océan.

La valeur actuelle de l'océan global en isotopie du molybdène a été mesurée à $2.36\pm 0.33\text{‰}$ grâce aux études de Barling et al. (2001) et Siebert et al. (2003). Cette valeur isotopique lourde résulte de la combinaison entre les flux rentrant de molybdène (les sources) et les flux sortant (les puits) ainsi que du fractionnement isotopique du molybdène utilisé lors de sa sortie du budget océanique. Ici vont être exposés les principales sources et puits agissant sur le budget moderne océanique du molybdène.

Les sources.

Eaux douces.

Les minéraux constituant le manteau et la croûte abrite le molybdène sous forme réduite. Il est alors indispensable de procéder à une oxydation de ces minéraux pour former le molybdène aqueux qui existe principalement sous sa forme oxygène de molybdate (Mo(VI)). Ainsi, l'altération oxydative de minéraux de sulfure permet de libérer le molybdène continental (Miller et al. 2011). Devenant mobile, le molybdène traverse le sol pour rejoindre les eaux souterraines ou enrichir les rivières.

L'apport de molybdène dans les océans par les rivières actuelles représente plus de 90% du flux d'entrée ($\sim 3.1 \times 10^8$ mol/an; Miller et al. 2011). Les compositions isotopiques du molybdène des rivières s'expriment sur une large gamme de valeurs : entre 0.03‰ et 2.29‰ (Archer and Vance 2008, Pearce et al. 2010). Archer and Vance (2008) ont procédé à une étude sur un ensemble de rivières représentant $\sim 22\%$ de la libération mondiale d'eau fluviale et ont mesuré une valeur moyenne de 0.69‰. Cette valeur est plus lourde que celle du manteau et de la croûte.

Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer l'origine de ce fractionnement : le retrait des isotopes légers du molybdène par absorption dans la matière particulaire lors du transport ou, un fractionnement pendant l'altération oxydative qui faciliterait la rétention des isotopes légers dans les sols, les oxydes de fer et de manganèse, les minéraux secondaires (argiles), ou les colloïdes. De manière à comprendre les processus géochimiques de fractionnement isotopique du molybdène dans les cours d'eau, Voegelin et al. (2012) ont observé l'action de l'altération sur des roches du Massif Central (orthogneiss, granites, basaltes). Ils ont également procédé à des expériences de lessivage sur du basalte et à un bilan de masse. Les résultats, montrent la présence d'une altération préférentielle des minéraux de sulfures. Or ceux-ci, malgré une faible abondance dans les basaltes, sont riches en isotopes lourds du molybdène et viennent enrichir les rivières. Tandis que les silicates plus présents dans les basaltes sont enrichis en molybdène léger mais en délivrent moins. Ainsi la nature de la roche altérée joue sur la signature isotopique de la rivière pouvant varier en fonction de la nature lithologique du bassin versant (Neubert et al. 2011; Voegelin et al. 2012). Une seconde étude a été menée dans des rivières islandaises (Pearce et al. 2010). Le molybdène dissout provient ici principalement des glaciers ($\delta^{98}\text{Mo} > 1.68\text{‰}$), du socle rocheux ($\sim 0\text{‰}$), et des sources hydrothermales (-3.28‰). Or une évolution du signal isotopique est observée entre les valeurs en amont des rivières (0.27‰) et en aval (0.89‰). Les particules des rivières enregistrent une signature isotopique légère (entre -0.61‰ et 0.54‰). Néanmoins, la présence d'une corrélation positive entre la composition isotopique des particules et celle de la

phase dissoute réfute l'hypothèse d'un fractionnement de l'eau des rivières dû à la précipitation de particules. Les auteurs supposent donc que des eaux souterraines lourdes en isotope du molybdène viennent alimenter les rivières après être passées à travers des couches pédologiques de régo-lite où les isotopes légers ont été absorbés et incorporés par les particules (sols, argiles, colloïdes, oxydes).

Ces eaux souterraines représentent un flux d'entrée direct du molybdène négligeable dans les océans modernes. Néanmoins, dans le passé, lorsque les apports fluviaux de molybdène aux océans étaient plus faibles, l'impact du flux entrant de Mo par les eaux souterraines pouvait être plus conséquent. De plus, son empreinte pouvait affecter plus facilement les sédiments formés dans les zones de mélange de masses d'eau près des côtes.

Ainsi il est important de comprendre le comportement du molybdène dans les aquifères modernes. Une étude menée sur les aquifères anglais (Smedley et al. 2014) a montré que les eaux souterraines conditionnées dans des milieux anaérobiques étaient les plus riches en molybdène dû à leur apport par réduction d'oxyde de fer et de manganèse. Les aquifères caractérisés par une réduction de sulfate ont, quant à eux, des concentrations en molybdène plus faibles. Ceci s'explique par la séquestration de l'élément dans des minéraux de sulfure.

A ce jour, aucune étude ne s'est penchée sur la signature isotopique des eaux souterraines. Mais il est fort probable que leurs valeurs s'étendent également sur une large gamme. En effet, ces eaux s'initient suite à la circulation d'eau dans les sols. Or les profils pédologiques présentent des valeurs isotopiques en molybdène très variables du fait de l'influence de plusieurs critères physico-chimiques sur son fractionnement au sein des sols (pH, Eh, %C, degré d'altération; Siebert et al. 2015). Néanmoins, une tendance générale a été observée puisqu'il semble que les sols appauvris en molybdène présentent des compositions isotopiques plus légères que la roche parente tandis que les sols enrichis ont une signature plus lourde que la roche mère (Siebert et al. 2015).

Enfin, l'effet anthropique sur les flux de molybdène dans les rivières et les océans est à prendre en considération dans les études modernes (Colodner et al. 1995; Smedley et al. 2014). Archer and Vance (2008) ont ainsi observé que les valeurs de rivière les plus légères dans leur étude proviennent de la rivière Clear Creek dans le Colorado (EU) qui se situe près d'une mine.

Eaux hydrothermales.

Les sources hydrothermales de basses températures sont le second plus grand fournisseur de Mo dans le budget océanique ($\sim 5\%$ avec 0.2×10^8 mol/an; Wheat et al. 2002). A l'opposé, les sources hydrothermales de hautes températures n'interviennent

pas dans le cycle du molybdène (Miller et al. 2011). Peu d'études existent sur les compositions isotopiques du molybdène dans les sources hydrothermales. Pearce et al. (2010) ont mesuré une valeur très légère de -3.28‰ avec une concentration de 211 nM dans une source islandaise. Wheat et al. (2002) ont mesuré des sources hydrothermales aux concentrations en molybdène trois fois supérieures à celle de l'eau de mer environnante. Ces sources présentent également des compositions isotopiques du molybdène plus légères que l'eau de mer (0.8‰ pour 2.36‰ ; McManus et al. (2002)).

Les puits.

Les oxydes de manganèse et de fer.

Malgré la stabilité du molybdène sous forme d'oxyanion de molybdate dans les milieux aqueux oxygénés, cet élément peut enrichir des sédiments oxics. C'est le cas des nodules et des croûtes ferromanganèses qui enregistrent des concentrations en molybdène de l'ordre du centième ou du millième de ppm tandis que les sédiments pélagiques oxiques sont de plus faible concentration.

Cet enrichissement en Mo authigénique se fait préférentiellement dans les oxydes de Mn(IV). Leur cœur est principalement composé de Mo sous forme octaédrique (*Oh*), tandis que le Mo tétraédrique (*Th*) se retrouve sur les couches externes (Kashiwabara et al. 2011). Avec une valeur de -0.7‰ , les oxydes de manganèse sont le puit le plus léger du molybdène océanique (Barling et al. 2001, Siebert et al. 2003, Barling and Anbar 2004). Le fractionnement de 3.3‰ entre la solution aqueuse et les oxydes de Mn(IV) est le facteur principal d'une signature isotopique lourde en molybdène de l'eau de mer. Un tel fractionnement est également observé par Goto et al. (2015) dans des croûtes de Mn de sources hydrothermales.

Le molybdène authigénique s'accumule aussi dans les oxydes de Fe(III). Le fractionnement en molybdène entre la solution aqueuse et les oxydes de fer évolue de la manière suivante : $\Delta^{98}M_{O_{aq}-magnetite}=0.83\pm 0.6\text{‰}$, $\Delta^{98}M_{O_{aq}-ferrihydrite}=1.11\pm 0.15\text{‰}$, $\Delta^{98}M_{O_{aq}-goethite}=1.4\pm 0.48\text{‰}$, et $\Delta^{98}M_{O_{aq}-hematite}=2.19\pm 0.54\text{‰}$ (Goldberg et al. 2009).

Tout comme pour les oxydes de manganèse, les larges fractionnements semblent être menés par les oxydes les plus riches en Mo de forme octaédrique (goethite : *Oh* =46% et *Th*=34% ; hématite : *Oh*=86% et *Th*=14% ; Kashiwabara et al. 2011). Finalement, les sédiments pélagiques oxiques présentent également des valeurs isotopiques négatives (-0.40‰ ; Siebert et al. 2003).

Malgré le fait que ces oxydes soient les puits de Mo les plus légers, l'impact de la formation de ces sédiments sur le budget océanique du molybdène reste

faible. Les nodules, les croûtes, et les sédiments pélagiques oxydés se forment très lentement (Morford and Emerson 1999). Lorsque ces sédiments chimiques sont enfouis, les réactions de réduction libèrent les isotopes légers du molybdène présents dans les oxydes. Or, si ce molybdène dissous ne traverse pas une eau interstitielle riche en H_2S , alors ces isotopes rejoignent la colonne d'eau.

Ainsi une réduction totale des oxydes libère l'ensemble des isotopes légers présents au cœur de l'oxyde de Mn(IV) où le Mo est présent sous forme octaédrique. Malgré une répartition sur plus de 80% des fonds marins, les sédiments oxydés ne retirent que ~35% de l'apport fluvial du molybdène dans les océans, en faisant l'un des plus faibles puits de Mo (Scott et al. 2008).

Les sédiments réduits en milieu euxinique.

En dépit de la très faible présence de condition euxinique dans les océans modernes (0.05%; Scott et al. 2008), les sédiments qui s'y forment retirent environ 15% du Mo fluvial apporté dans les océans. Un environnement euxinique contient de l' H_2S aqueux permettant la formation de thiomolybdate. Neubert et al. (2011) ont observés dans la Mer Noire, un fractionnement isotopique en molybdène de 0.7‰ entre l'eau euxinique environnante et le sédiment. Dans de telles conditions, le molybdène peut également s'associer avec des particules riches en métaux, des composants organiques, ou des sulfures de fer. Comme il a été décrit précédemment, les conditions euxiniques permettent l'enrichissement en Mo des sédiments.

Le meilleur exemple reste la Mer Noire. La couche supérieure de la colonne d'eau est riche en oxygène et présente une concentration en Mo de 40nmol/L (Nägler et al. 2011; **Figure 22**) et des sédiments aux concentrations de molybdène inférieures à 10ppm (Neubert et al. 2008). Passé la chemocline, vers 100 m de profondeur, l'eau s'appauvrit en Mo pour atteindre 8 nmol/L (Nägler et al. 2011) alors que les sédiments s'enrichissent progressivement en Mo (>60ppm; Neubert et al. 2008). Or le niveau d'enrichissement en molybdène des sédiments sous conditions euxiniques dépend fortement de la disponibilité de Mo dans la colonne d'eau (Algeo and Lyons 2006).

Ainsi dans un bassin restreint tel que la Mer Noire, nous pouvons observer que les concentrations en molybdène des sédiments augmentent jusqu'à atteindre ~70 ppm vers 400 m de profondeur, là où les concentrations en H_2S_{aq} sont de 11 nM, soit le « *geochemical switchpoint* ». Sous ces profondeurs, H_2S_{aq} est >11 nM, et les concentrations en Mo des sédiments diminuent jusqu'à 20 ppm (Neubert et al. 2008). Les conditions euxiniques conduisent à un fort taux d'accumulation de

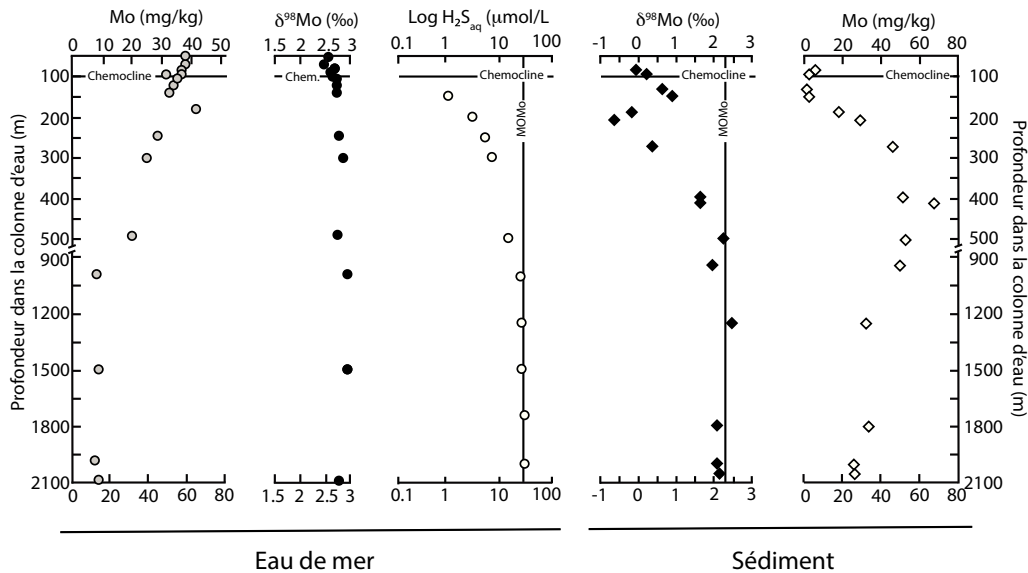


Figure 22

Profil de $[\text{Mo}]$, $[\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}]$, et $\delta^{98}\text{Mo}$ de la colonne d'eau (cercles) incluant les concentrations en Mo et H_2S et le $\delta^{98}\text{Mo}$. Profil de $[\text{Mo}]$ et de $\delta^{98}\text{Mo}$ des sédiments présents sur le fond du bassin aux différentes profondeurs (diamants). Données issues des études de Neubert et al. (2008) et Nägler et al. (2011).

molybdène. Néanmoins, l'absence d'apport régulier de cet élément dans le bassin, donc de sa recharge dans les eaux profondes, limite les concentrations des sédiments profonds ($[\text{Mo}] < 100$ ppm). Cette caractéristique entraîne une consommation totale du molybdène dissous présent dans les profondeurs. Transféré à la composition isotopique, cela engage donc l'enregistrement d'aucun fractionnement. Ainsi, du fait du long temps de résidence océanique du molybdène, les sédiments profonds de la mer Noire, tout comme ceux du Fjord Kyllaren, présentent des valeurs isotopiques égales à la signature de l'océan global.

A l'inverse, les sédiments produits dans des bassins euxiniques moins restreints ont de plus fortes concentrations en molybdène du fait de son réapprovisionnement continu ($[\text{Mo}] > 100$ ppm). La consommation du molybdène n'est pas totale, induisant un fractionnement. Le bassin de Cariaco est un des exemples mondiaux de bassins semi-restreints. Des mesures faites par Arnold et al. (2004) ont montrés des concentrations en molybdène de 180 ppm, et des compositions isotopiques de 1.66‰. Cette valeur engage un fractionnement de 0.7‰ entre les valeurs de l'eau de mer globale et les sédiments du bassin, rejoignant le fractionnement observé par Neubert et al. (2011) dans la Mer Noire.

Ces bassins semi-restreints, tout comme les eaux peu profondes proches des chemoclines (zone de minimum d'oxygène sur les pentes des marges continentales,

zone entre 100 m et 400 m de profondeur dans la Mer Noire) sont plus sensibles aux variations de concentration de H_2S_{aq} pouvant limiter la consommation totale du molybdène. A faible concentration de H_2S , les transformations de molybdate en thiomolybdate sont incomplètes et instables. De plus, il arrive que ces environnements euxiniques soient alimentés ponctuellement d'eau oxygénée produisant des oxydes de fer et manganèse qui sont, par la suite, réduits dans la couche de sédiment. C'est le cas de la Mer Baltique alimentée par les eaux de la Mer du Nord. Tous ces environnements d'euxinie flexible produisent des sédiments aux compositions isotopiques entre -0.63 et 2.27‰ (Arnold et al. 2004, Neubert et al. 2008, Noordmann et al. 2015).

Les sédiments réduits en milieu non sulfidique.

Quand les sédiments oxiques et euxiniques représentent les deux puits extrêmes du molybdène océanique, il en existe un troisième qui rassemble ~50% de l'apport en molybdène fluviatile : les environnements suboxiques et anoxiques mais non sulfidiques (Scott et al. 2008). Leurs sédiments présentent des concentrations en $\text{Mo} < 25$ ppm (Scott and Lyons 2012). Leur enrichissement en molybdène ainsi que leurs signatures isotopiques dépendent de la localisation des fronts de réduction du manganèse, du fer, et du sulfate dans la colonne d'eau et/ou dans le sédiment, ainsi que de la concentration de H_2S_{aq} présent dans les eaux interstitielles.

Ainsi si le fond de la colonne d'eau possède une concentration en $\text{O}_2 > 10$ μm (**Figure 23**), alors les oxydes de fer et de manganèses riches en molybdène précipitent. Les oxydes de manganèse sont alors réduits dans la zone de réduction du manganèse. Si le front de réduction des sulfates se trouve trop profondément dans le sédiment et ne fournit pas de H_2S dans les eaux interstitielles proches, alors le molybdène est relâché dans la colonne d'eau (ex : Baja California ; **Figure 23**). Le sédiment n'est alors pas enrichi en Mo et sa signature isotopique ne reflète pas la présence d'oxyde. Tandis que si le zone de réduction des sulfates se retrouve plus près et libère du H_2S dans les eaux interstitielles proches (ex : Loch Etive Scotland ; **Figure 23**), alors le Mo intègre les minéraux authigéniques réduits avec des isotopes légers ($\delta^{98}\text{Mo} = -1\text{‰} - 0.4\text{‰}$; Goldberg et al. 2012).

Enfin, si la zone de réduction du manganèse se situe dans la colonne d'eau et que celle du fer prend place dans le sédiment (ex : Santa Barbara, California ; **Figure 23**), alors la signature isotopique du sédiment sera plus affectée par les compositions isotopiques en molybdène des oxydes de fer (de -0.5‰ à 2.0‰ en fonction de la nature de l'oxyde de fer ; Goldberg et al. 2012).

Si le front de réduction des sulfates est très profond dans le sédiment alors celui-ci sera également très faiblement enrichi en molybdène.

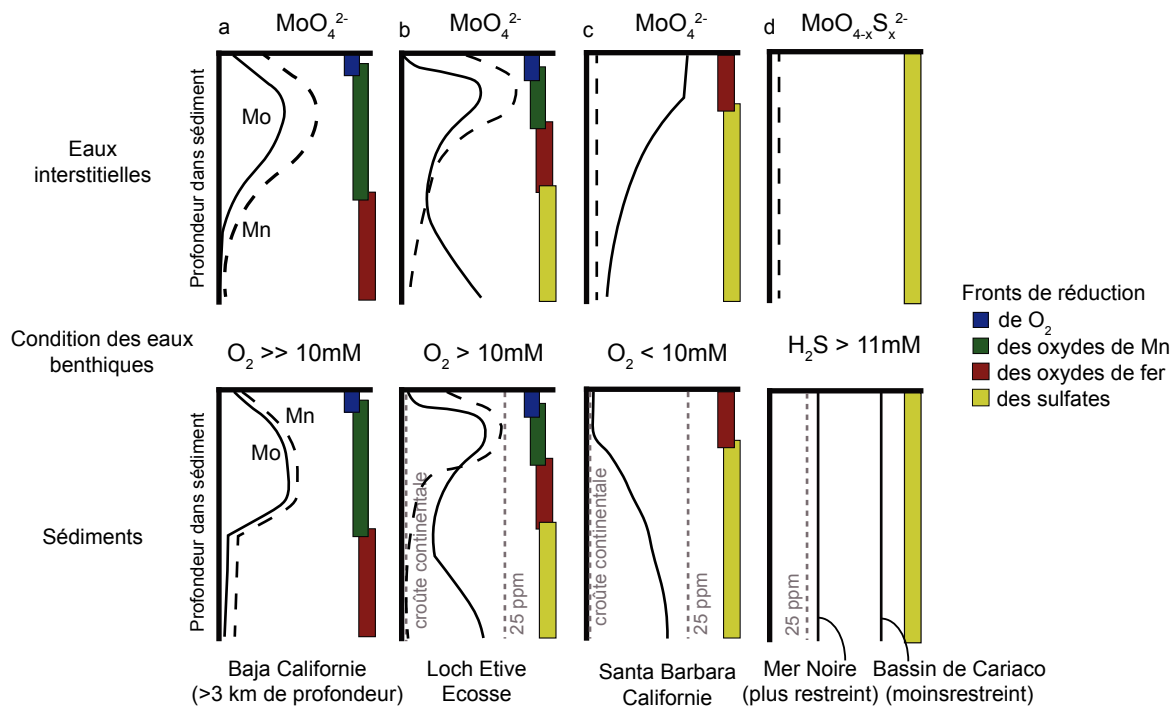


Figure 23

Comportement du molybdène et du manganèse sous différentes conditions redox dans les eaux interstitielles et les sédiments. a : conditions oxygénées à la surface et anoxiques en profondeur avec une zone de réduction du manganèse mais pas de zone de réduction des sulfates ; b : conditions oxygénées à la surface et anoxiques en profondeur avec une zone de réduction du manganèse et une zone de réduction des sulfates ; c : conditions anoxiques dès la surface sans avec zone de réduction du manganèse ; et d : conditions euxiniques. Adaptée de Scott and Lyons (2012) et Kendall et al. (2017).

Les carbonates.

Malgré de très faibles concentrations en molybdène et une influence quasi absente sur le budget océanique du molybdène, les carbonates présentent tout de même un intérêt dans les études paleo-redox de l'océan. En effet, en 2009, Voegelin et al. ont mis en évidence le potentiel de ce sédiment pour enregistrer la signature isotopique en molybdène de l'eau de mer global (**Figure 24a**).

La dispersion géographique et temporelle des carbonates en font donc ici un traceur complémentaire aux sédiments formés dans des conditions euxiniques en bassin restreint.

De par leur nature et la dilution des concentrations de tous les éléments traces entre la colonne d'eau et les carbonates, ceux-ci sont très pauvres en molybdène et donc très sensibles aux apports externes de cet élément. Ainsi, l'étude de Voegelin et al. (2009) soulève plusieurs effets pouvant impacter la capacité des carbonates à enregistrer la valeur de l'eau de mer par un enrichissement en molybdène léger. Premièrement, les carbonates modernes avec des composés coquillés présentant des valeurs très variables de concentration (0.004-0.120 ppm) et de composition isotopique (0.07-2.19

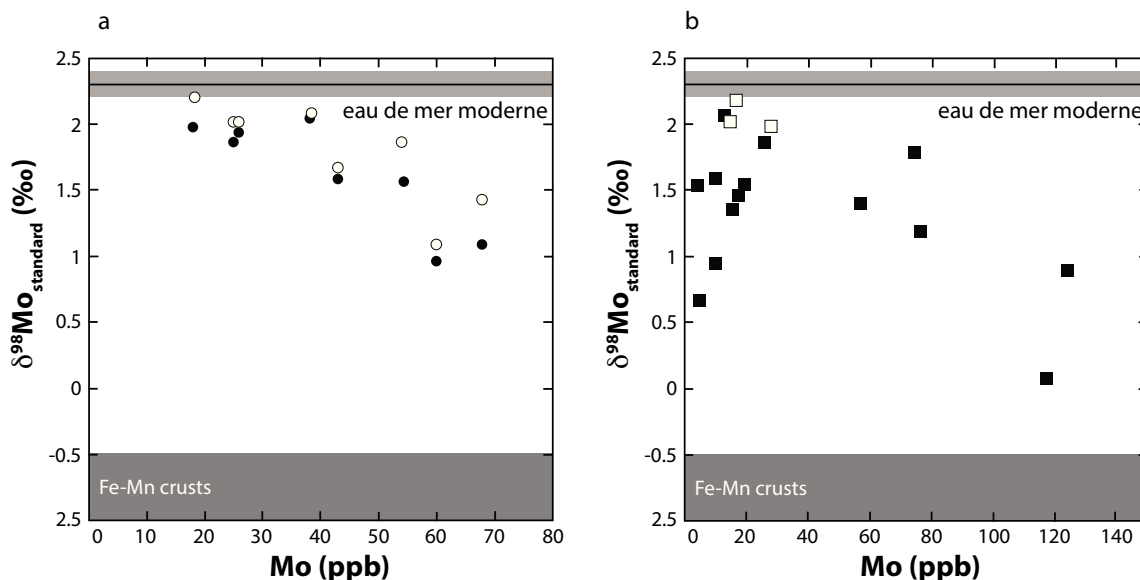


Figure 24

Concentrations et compositions isotopiques du molybdène de sédiment carbonaté issues de l'étude de Voegelin et al. (2009). a : Valeurs pour des sables carbonatés provenant des Bahamas, de l'Ecosse, de la Floride, et d'Abu Dhabi. Les cercles noirs sont les valeurs mesurées et les cercles blancs sont les valeurs corrigées du détritisme par l'Al. b : Valeurs pour des coraux (carrés blancs) ainsi que pour des gastéropodes, des bivalves, des algues calcaires, des brachiopodes, et des tubes de serpule (carrés noirs).

‰ ; **Figure 24b**) tandis que les coraux ont des compositions isotopiques proches de la valeur océaniques (2.0-2.2‰ ; **Figure 24b**) et des concentrations plus constantes (0.02-0.03 ppm). Deuxièmement, les apports détritiques viennent diluer les compositions isotopiques en molybdène des carbonates authigènes, conduisant vers des valeurs plus proches de la croûte continentale. Enfin, les fluides diagénétiques, aux valeurs plus légères en isotopes du molybdènes (provenant de la réduction de oxydes de fer et de manganèse par exemple ; voir paragraphe précédent), peuvent induire un biais sur la composition isotopique du carbonate. En effet, les carbonates peuvent être des minéraux réduits issus de la diagénèse. Ainsi, la valeur isotopique que ces minéraux diagénétiques correspond à la composition isotopique de l'eau interstitielle présente dans la roche. Une seconde étude menée par Romaniello et al. (2016) montre l'effet positif des fluides interstitiels riches en H_2S_{aq} sur la capacité des carbonates à enregistrer des valeurs proches de la signature isotopique de l'eau de mer globale (**Figure 25**).

La biologie.

Le molybdène étant un micronutriment, l'activité biologique participe à sa consommation dans les océans. Néanmoins, l'enfouissement du molybdène par la matière organique ne représente que 0.0007% du budget océanique global moderne

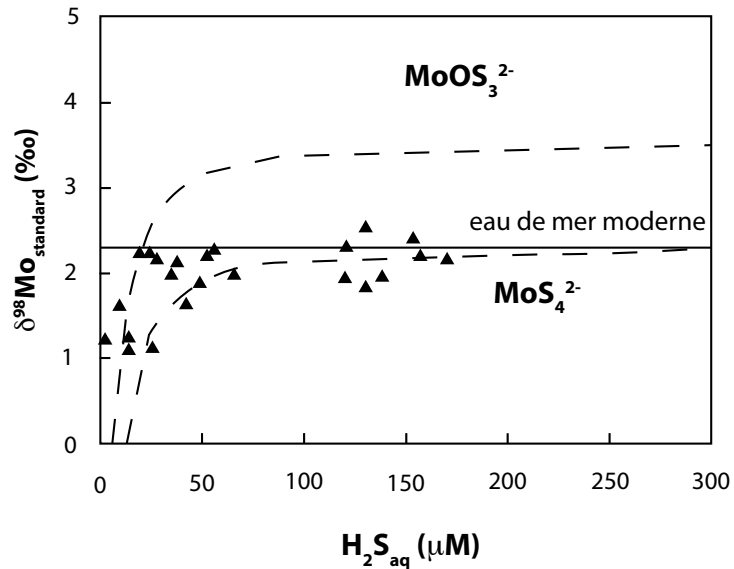


Figure 25

Relation entre le $\delta^{98}\text{Mo}$ des sédiments carbonatés et de la composition en $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ de l'eau interstitielle dans des échantillons des Bahamas. Les lignes en pointillées représentent les valeurs $\delta^{98}\text{Mo}$ calculées pour le tri- and tetramolybdate pour une eau de mer de 2.3‰, Romaniello et al. (2016).

(pour une concentration de Mo égale à 1 ppm dans la matière organique ; **Chapitre III**).

Etant donné l'importance du molybdène dans les enzymes de nitrogénase, Zerkle et al. (2011) ont étudié son fractionnement isotopique lors de l'utilisation de cet élément par les bactéries. Pour cela, ils ont travaillé sur une cyanobactérie d'eau douce (*Anabaena variabilis*) aux enzymes de nitrate réductases et nitrogénase aux bases-Mo. Les enzymes utilisées par ces bactéries sont semblables à celles des cyanobactéries marines. Une première observation concerne la variation du fractionnement isotopique dû aux sources d'azote utilisées lors de l'expérience (N_2 , NH_3 , NO_3^-). De plus, le fractionnement varie en fonction des phases de développement des bactéries. Les bactéries grandissant en présence de nitrate, présentent des fractionnements isotopiques de $0.3 \pm 0.1\text{‰}$. Tandis que lors des phases exponentielles d'évolution des bactéries pendant de la fixation du N_2 , le fractionnement atteint son paroxysme à $0.9 \pm 0.1\text{‰}$. Dans les phases stationnaires de développement la valeur est de $0.5 \pm 0.1\text{‰}$. Alors que le temps n'agit pas sur le fractionnement isotopique du molybdène par les acides humiques insolubles (AHI, constituant principale de l'humus), le pH montre un impact sur ces valeurs (King et al. 2018). Ainsi une étude menée en augmentant le pH de 2 à 7 montre que l'absorption du Mo par les acides humiques diminue alors que le fractionnement isotopique avec la solution augmente de 0.82‰ à 1.79‰ (King et al. 2018).

Les auteurs ont poussé l'étude vers des mesures de sol dans l'Orégon (EU) et ont observé un fractionnement moyen de 2.1‰ entre les précipitations et la matière organique. Cela met ainsi en lumière l'existence d'un deuxième puit d'isotopes légers dans la nature, semblable aux oxydes de fer et de manganèse.

2.5. Etude du molybdène dans le Précambrien

Toutes ces observations concernant le comportement élémentaire et isotopique du molybdène dans les environnements modernes ont poussé la communauté scientifique à l'utiliser comme proxy paléo-redox au cours des temps géologiques. Il ne sera ici question que de son application à la période Précambrienne fortement mouvementée par les événements majeurs d'oxydation.

2.5.1. Cycle du Mo et bilan de masse isotopique.

Du fait de la présence d'une atmosphère moins oxygénée ($<10^{-5}$ PAL, Lyons et al. 2014), les apports en molybdène dans les océans étaient inférieurs puisque cet élément est transporté par les rivières après l'altération oxydative des sulfures. Cette oxydation était efficace sous de faibles conditions d'atmosphère oxygénée de 10^{-3} PAL ou inférieur à 26.10^{-3} - 46.10^{-3} PAL (Greber et al. 2015a; Reinhard et al. 2009,2016) mais inefficace à 10^{-5} PAL (Reinhard et al. 2013). Néanmoins, les concentrations en molybdène des shales (relatif aux concentrations en TOC) au cours des temps géologique montrent que le budget de Mo dans les océans était fortement inférieur (plus de 5 fois inférieur) à celui du budget actuel (Scott et al. 2008). Arnold et al. (2004) ont été les premiers à tenter un modèle de bilan de masse de la composition isotopique du molybdène sur la période du Protérozoïque. Ils ont ainsi mesuré une valeur de l'eau de mer global de cette période à $\delta^{98}\text{Mo}=1.20\text{‰}$ en proposant une seule source de Mo par les rivières (justifiée par l'argumentation faite précédemment sur l'efficacité de l'altération oxydative des minéraux de soufre sous faible PAL) et avec un $\delta^{98}\text{Mo}$ de 0‰. Dans leur modèle, seuls deux puits de Mo existent, le puits oxique et le puit euxinique. Plus récemment Chen et al. (2015) ont proposé un modèle (sur la période du Cambrien) avec trois sorties de molybdène : oxique, sulfidique profond, et euxinique. Une valeur extrême de $\Delta^{98}\text{Mo}=3.3\text{‰}$ est attribuée aux sédiments oxiques alors que ceux-ci peuvent présenter des fractionnements plus petits avec l'eau de mer (ex : oxyde de fer). Une valeur de $\Delta^{98}\text{Mo}=0.5\text{‰}$ est attribuée au puit euxinique afin d'intégrer les sédiments se formant dans des conditions où H_2S_{aq} de la colonne d'eau est en faible quantité. Enfin, pour le puit intermédiaire, représentant les sédiments formés dans des environnements à faible concentration de O_2 dans la colonne d'eau profonde et où H_2S est présent dans les sédiments, une valeur de $\delta^{98}\text{Mo}=0.7\text{‰}$ lui a été attribué. Du fait des larges approximations de tous les paramètres, ces modèles sont très peu utilisés.

2.5.2. Pister les traces/oasis d'oxygène dans l'atmosphère et les océans avant le GEO.

Siebert et al. (2005) ainsi que Wille et al. (2007) ont procédé à des mesures de compositions isotopiques du molybdène dans des argiles archéennes (jusqu'à 3.47 Ga d'âge) et n'ont observé aucun fractionnement isotopique dans les roches antérieures à 2.76 Ga, supposant une absence d'altération oxydative des sulfures et de formation d'oxydes de fer ou de manganèse.

Or, en 2007, Anbar et al. ont observé des enrichissements d'élément trace sensible aux conditions redox (le molybdène et le rhénium) dans des argiles riches en matière organique (TOC > 15 wt.%) du Mont McRae âgé de 2.50 Ga (Groupe Hamersley, Australie), soit au moins 0.5 Ga avant le Grand Evènement d'Oxydation de l'atmosphère. Les auteurs proposent alors que ces apports dans les océans témoignent d'une altération oxydative de minéraux de soufre et donc de la présence de O₂ en petite quantité dans l'atmosphère.

Depuis la chasse aux enregistrements d'oxygène dans l'atmosphère a été ouverte. Pour compléter l'étude du Mont McRae et savoir si l'oxygène était également présent dans l'océan formant ainsi une oasis d'oxygène (Riding et al. 2014; Lalonde and Konhauser 2015; Eickmann et al. 2018), Duan et al. (2010) ont procédé à des mesures de composition isotopique du molybdène dans ces mêmes roches riches en matière organique. Les compositions observées varient entre 0.87‰ et 1.74‰. Les valeurs maximales sont présentes aux enrichissements maximums de Mo dans les argiles, pouvant justifier de la présence d'un puit oxique dans l'océan global. Néanmoins, dans cette étude l'auteur propose également un modèle de bilan de masse qui montre que de tels valeurs positives peuvent être présentes dans des océans anoxiques pauvres en molybdène. Ainsi, pour savoir si ces compositions isotopiques en molybdène dans les argiles riches en matière organique étaient ou non fruits d'oxygène dans une partie du bassin, Kurzweil et al. (2015) ont étendu les mesures aux formations sédimentaires précédant les argiles du Mont McRae : les argiles et formations ferreuses du Marra Mamba (2.60 Ga; Trendall et al. 1998), de Wittenoom et du Mont Sylvia (2.54 Ga; Woodhead et al. 1998), toutes issues du Groupe Hamersley, Australie. Une augmentation progressive des compositions isotopiques en molybdène des sédiments du Groupe Hamersley a alors été mise en lumière (de 0.76‰ dans les formations ferreuses de Marra Mamba à 1.76‰ dans les argiles du Mont McRae, **Figure 26**) argumentant pour une action progressive de puits oxiques dans le bassin, bien avant le GEO. Mais la question de la mise en place d'un environnement mi-oxygéné indépendant ou inscrit dans les prémices du GEO reste présente.

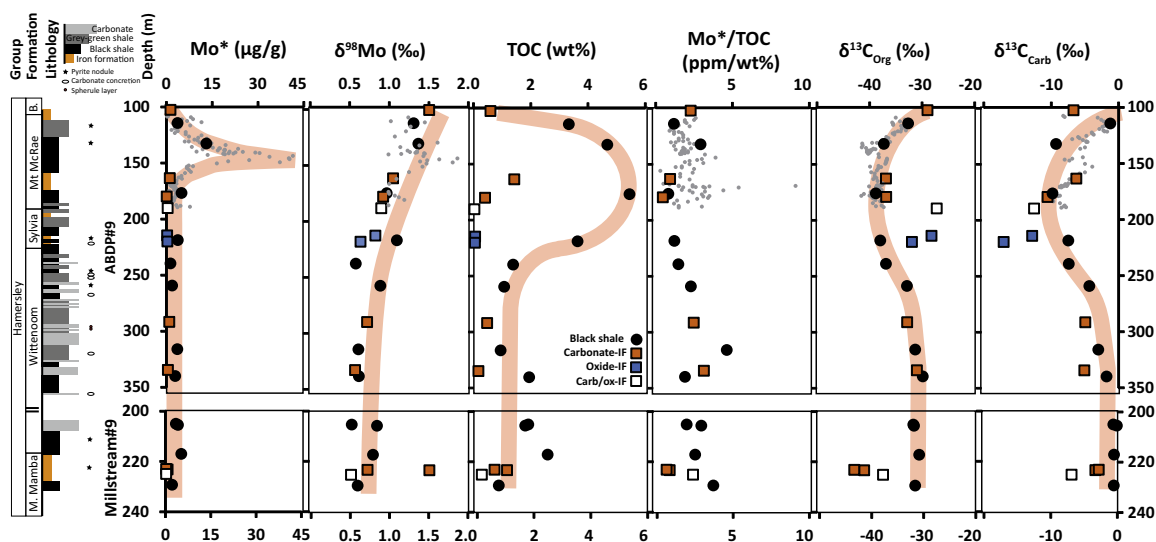


Figure 26

Profil géochimique des carottes ABDP9 et Millstream9 à travers le Groupe de Hamersley âgé de 2.6-2.5 Ga, en Australie. Les données comprennent des concentrations en Mo* authigénique et TOC, ainsi que le rapport Mo*/TOC, et les compositions isotopiques en molybdène, carbone organique, et carbone des carbonates. Figure provenant de l'étude de Kurzweil et al. (2015) et compilant également des valeurs (points gris) de la Formation de Mt McRae issues de l'étude de Duan et al. (2010).

2.5.3. Sur la piste des prémices du GEO.

Toujours dans cette quête d'oxygène avant le GEO, d'autres équipes ont réalisé des mesures de composition isotopique en molybdène dans des sédiments du Groupe Ghaap, en Afrique du Sud. Dans le sous-groupe du Transvaal (2.64 et 2.5 Ga), un environnement mi-oxygéné a ainsi été enregistré dans des argiles (entre -0.24‰ et 1.72‰ ; Wille et al. 2007) et des carbonates (entre -0.82‰ et 1.58‰ ; Voegelin et al. (2010) et Eroglu et al. 2015). Environ 30% des valeurs sont supérieures à 1‰. La série sédimentaire se divise entre la formation la plus vieille, Monteville, suivie par la formation Nauga, et par la formation la plus jeune, Klein Naute (**Figure 27**). Les compositions isotopiques les plus lourdes des argiles se situent dans la formation la plus jeune alors que dans la formation intermédiaire les valeurs varient et que dans les roches les plus anciennes les compositions sont inférieures à 0.75‰. A l'inverse, les données des argiles sont plus lourdes sur la période la plus ancienne, inférieures à 0.75‰ dans la formation intermédiaire, et inférieures à 1‰ dans les roches les plus jeunes. Regardant les enrichissements des éléments traces sensibles au redox, Kendall et al. (2010) ont observé dans la formation Nauga (intermédiaire) des enrichissements de rhénium seulement, tandis que tous, Mo, Re, et U sont enrichis dans la formation la plus jeune de Klein Naute.

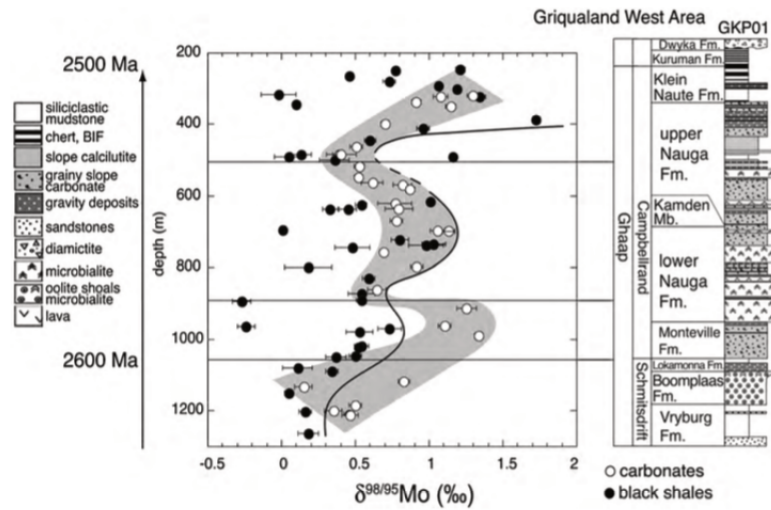


Figure 27

Valeurs isotopique en Mo de carbonate (cercles blancs) et de *black shales* (cercles noirs) de la carotte GKP01 du Groupe de Ghaap âgé de 2.64-2.5 Ga, Afrique du Sud. La Figure est issue de l'étude de Voegelin et al. 2010 et compile les données de *black shales* provenant de l'étude de Wille et al. (2007).

Ils proposent ainsi la présence d'un environnement mi-oxygéné sur les pentes de la plateforme carbonatée de la formation de Nauga (zone aphotique) et un environnement aux conditions variables entre euxinie et ferrugineux au pied de la plateforme carbonatée de la formation de Klein Naute (**Figure 27**). Des mesures complémentaires en isotopie du fer ont montré une corrélation entre les $\delta^{56}\text{Fe} < 0\text{‰}$ et les $\delta^{98}\text{Mo} > 0\text{‰}$ suggérant la présence de photosynthèse oxygénique pour transformer le Fe(II) en Fe(III) dans la zone photique. Ainsi, des oxydes de fer pouvaient se former et absorber du molybdène (Czaja et al. 2012). Cet environnement mi-oxygéné prenant place sous une atmosphère réduite riche en méthane (Zerkle et al. 2012), il correspond donc à une oasis d' O_2 dans l'océan.

Le déphasage présent entre les enregistrements de composition des argiles et des carbonates tout au long du sous-groupe est expliqué par les auteurs comme provenant d'effets diagénétiques et d'apports détritiques sur et dans les carbonates lorsque ceux-ci ont des valeurs inférieures à celles des argiles (Eroglu et al. 2015) ou, dans le cas contraire, résultant de la formation des argiles dans un milieu non euxinique (Voegelin et al. 2010).

2.5.4. Sur les traces du développement de l'euxinie.

Il a été présenté précédemment que les argiles ne peuvent enregistrer les valeurs de l'eau de mer seulement si elles sont issues d'un environnement fortement euxinique ($\text{H}_2\text{S} > 11 \mu\text{M}$) et restreint. Si ces conditions ne sont pas respectées, alors leurs compositions représentent une valeur minimale de la signature isotopique en

molybdène de l'eau de mer (avec un $\Delta^{98}\text{Mo}\approx 0.7\text{‰}$). Ainsi, pour définir la nature euxinique du milieu et le fait que les argiles enregistrent bien la valeur de l'océan, il est souhaitable de coupler l'étude des compositions isotopiques des argiles avec d'autres mesures de proxy redox locaux : [Mo], Mo/U, Mo/Re, et spéciation du fer.

Une corrélation positive entre $\delta^{98}\text{Mo}$ et [Mo] indique que tout changement global du cycle du molybdène est enregistré par la composition isotopique en Mo, tandis qu'une anti-corrélation montre une prise incomplète du molybdène disponible par les argiles, due aux faibles conditions euxiniques au fond de la colonne d'eau. Il faut donc appliquer la valeur de fractionnement de 0.7‰ pour visualiser la signature de l'eau de mer de la période d'étude. Un autre moyen pour savoir si les valeurs des argiles sont à projeter sur la signature isotopique de l'eau de mer consiste à regarder le rapport Mo/TOC. Si celui-ci est élevé alors, les argiles n'ont pas consommé tout le molybdène disponible car les conditions sont faiblement euxiniques. Dans le cas de la Formation Monteville dont il a été question précédemment, la valeur moyenne obtenue par les argiles (excepté la valeur négative) est de 0.53‰ (Wille et al. 2007). En appliquant le fractionnement de 0.7‰ défini pour les argiles formées en milieu faiblement euxinique, la valeur moyenne des argiles définit une signature isotopique de l'eau de mer de 1.23‰ , soit relativement proche de la valeur moyenne des carbonates de 1.29‰ (Voegelin et al. 2010). Ce fractionnement entre l'eau de mer et les argiles peut aussi évoluer en fonction de l'état stratifié de la colonne d'eau et de la présence d'oxyde de fer et de manganèse (exemple de la valeur négative dans la formation Monteville; Wille et al. 2007).

De telles variations de fractionnement ne sont pas si problématiques puisqu'elles sont des indicateurs de l'évolution de l'euxinie au fond des océans stratifiés, spécialement lors du Protérozoïque (Arnold et al. 2004, Kendall et al. 2011).

2.5.5. Sur la piste d'activité bactérienne productrice d'oxygène avant le GEO.

Le développement de la photosynthèse oxygénique est considéré comme étant l'amorce du Grand Evènement d'Oxydation. Mais l'âge de la mise en place de ce processus biologique reste incertain. En 2014, Planavsky et al. ont mesuré les concentrations et compositions isotopiques du molybdène dans des formations ferreuses de plusieurs périodes différentes. Les plus vieux sédiments chimiques de l'étude proviennent de la Formation Sinqeni de ~ 2.95 Ga (supergroupe du Pongola, Afrique du Sud) et ont des compositions isotopiques en molybdène entre -0.95‰ et 1.87‰ (**Figure 28**). Tout comme pour les échantillons de la Formation Animikie de 1.88 Ga (de -0.55‰ à 2.08‰ ; EU-Canada), une forte corrélation positive est présente entre $\delta^{98}\text{Mo}$ et le rapport Fe/Mn, les valeurs négatives en $\delta^{98}\text{Mo}$ étant dirigées par la présence de Mn relative au Fe, et ce malgré de faibles concentrations

de Mn dans les oxydes archéens. Or, les oxydes de Mn (puits négatifs des isotopes de Mo) impliquent la présence de photosynthèse oxygénique et Planavsky et al. (2014) ont ainsi trouvé l'expression de cette activité à 2.95 Ga.

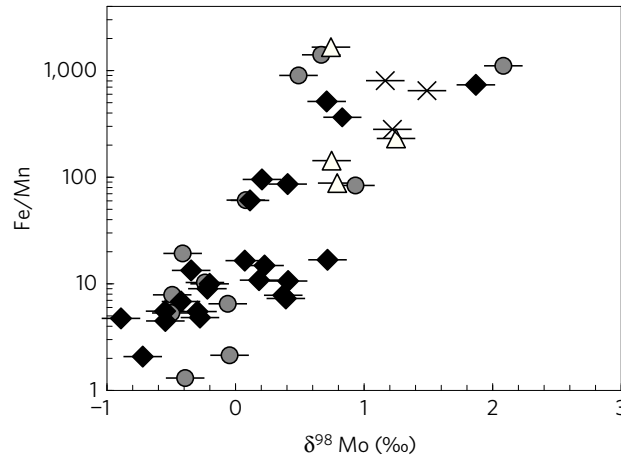


Figure 28

Relation entre le rapport Fe/Mn et la composition isotopique en molybdène de sédiments provenant de différentes formations de fer : de la Formation Singeni ~ 2.95 Ga (diamants) ; de la formation de fer de Manjeri ~ 2.7 Ga (triangles) ; de la formation de fer de Timeball Hill ~ 2.32 Ga (croix) ; et de la formation de fer du bassin d'animikie de 1.88 Ga (cercles) ; Planavsky et al. (2014).

2.5.6. Sur les traces des oxydes de manganèse.

En 2013, Johnson et al. ont présenté des données minéralogiques et chimiques de sédiments d'une formation de fer très riche en manganèse (>15 wt.%) du Sous-groupe Koegas (2.48 Ga, Afrique du Sud ; Kendall et al. 2013). Le manganèse est logé sous sa forme réduite de carbonate et les auteurs définissent ces minéraux comme résultant de la diagénèse d'oxyde de manganèse ($\delta^{13}C_{org} = -11\%$ et textures minéralogiques issu de diagénèse). Or les données de la multi isotopie du soufre indiquent un environnement atmosphérique aux concentrations très faibles en O_2 ($10^{-5.7}$ PAL), ne pouvant fournir de l'oxygène pour l'oxydation du manganèse. Les auteurs proposent donc la présence de bactérie de photosynthèse oxydant le manganèse. Une partie de cet enrichissement en manganèse a été étudiée par Kurzweil et al. (2016) (excepté les roches les plus riche en manganèse ; **Figure 28**). Malgré des valeurs positives (de -0.01 à 1%), les corrélations entre $\delta^{98}Mo$ et $\delta^{57}Fe$ ou Mn suggèrent l'implication d'oxyde de manganèse dans ces formations. Les auteurs expliquent également la nature positive des valeurs isotopiques des carbonates de Mn comme résultant de leur formation dans les eaux interstitielles lourdes après réduction des oxydes. Un

milieu pauvre en H₂S justifie la perte des isotopes légers vers la colonne d'eau.

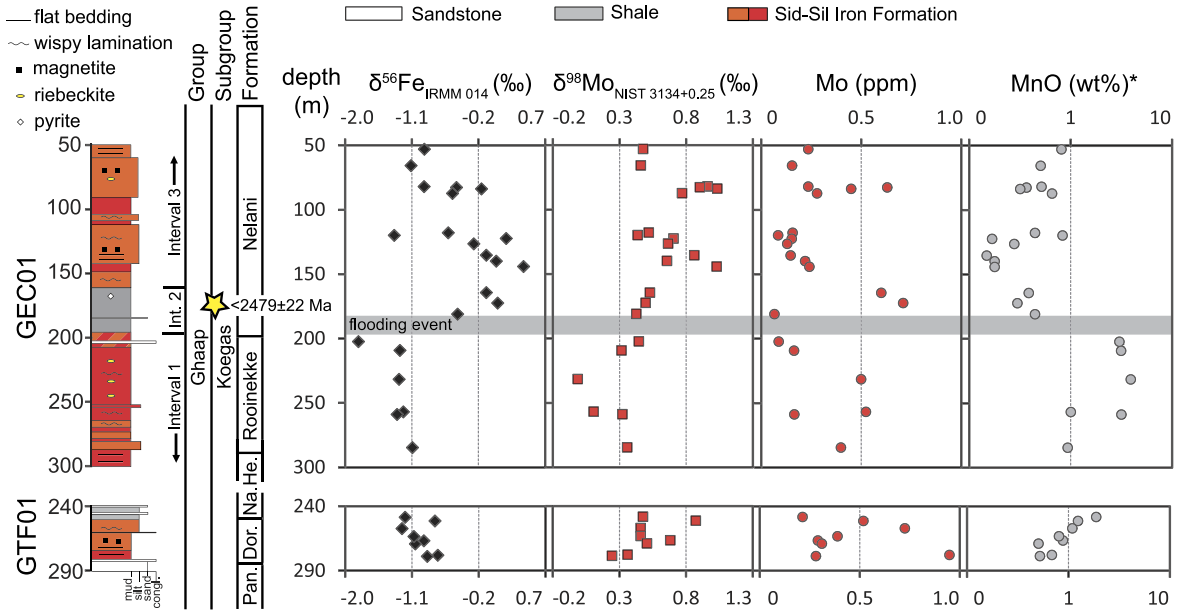


Figure 29

Profil géochimique des carottes GEC01 et GTF01 à travers le Subgroupe de Koegas âgé de 2.48 Ga, en Afrique du Sud. Les données comprennent des concentrations en Mo et en MnO, ainsi que les compositions isotopiques en molybdène et en fer, Kurzweil et al. (2016).

3. Présentations de la Thèse

3.1. Les problématiques

La composition isotopique du molybdène dans les carbonates est maintenant reconnue comme proxy des conditions redox globales de l'eau de mer d'un bassin. Utilisé sur la période du Précambrien, il peut permettre de répondre aux questions suivantes :

1- Dans quelle(s) phase(s) du carbonate le molybdène se loge-t-il? et qu'est ce qui contrôle ce partitionnement ?

2- Cette(es) phase(s) influence(nt)-elle(s) le fractionnement isotopique du molybdène observé dans les études sur des carbonates ?

Mais aussi :

3- Existait-il des oasis marines d'oxygène avant celui de Steep Rock à 2.7 Ga (Riding et al. 2014), avant ou en même temps que les évidences de présence de O₂ dans les formations de fer de la Formation de Sinqeni 2.95 Ga (Planavsky et al. 2014), et dans la Formation de Chobeni de 2.97 Ga (Eickmann et al. 2018) ?

4- L'apparition des premières conditions euxiniques remontent-elle effectivement à 2.63 Ga ou est-elle antérieure (Scott et al. (2011)) ?

5- Les enrichissements en manganèse du Précambrien sont-ils forcément issus de la réduction dans les sédiments d'oxyde de manganèse – puit du fractionnement du molybdène le plus important ?

6- La composition isotopique du molybdène dans les carbonates peut-elle répondre à ces questions ?

7- Apporte-elle des informations complémentaires à celles délivrées par les compositions isotopiques en molybdène dans les *black shales* et les formations de fer ?

8- Peut-elle enregistrer des signaux globaux indétectables par les autres sédiments ?

Ce qui revient dans cette thèse à poser pour principale question :

Quelles sont les conditions pour que la composition isotopique du molybdène des carbonates soit utilisée dans la compréhension des conditions redox du Précambrien ?

3.2. Organisation

Nous développerons ce questionnement en 5 parties.

La première consistera en la présentation des méthodes de mesures chimiques et minérales utilisées lors des phases expérimentales. Les protocoles de préparation, les principes techniques sur lesquels reposent les instruments de mesure, ainsi que les protocoles d'acquisition y seront exposés. Les tests de validation du protocole et de méthode principale portant sur les mesures de composition isotopique du molybdène y seront également présentés.

La seconde partie porte sur l'origine des signaux de concentration et de composition isotopique du molybdène délivrés par les roches carbonatées. Cette étude permet de mieux comprendre l'outil géochimique (dit « proxy ») utilisé ici afin de l'appliquer avec maîtrise dans les études paléo-environnementales. Egalement présenté sous forme d'un article scientifique, ce projet tente de répondre aux questions 1 et 2.

La troisième partie sera consacrée à l'étude de sédiments riches en manganèse d'un bassin formé au cours du GEO, présent actuellement en Australie et qui a fait l'objet d'un forage – Turee Creek Drilling Project (TCDP). Le proxy sera ici utilisé afin de découvrir la nature des minéraux primaires riches en manganèse enregistrés par ces sédiments. Ce projet est également présenté sous forme d'un article et répond aux questions 5 et 6.

La quatrième partie s'intéressera aux enregistrements de la signature isotopique du molybdène des océans au cours des temps géologiques avec une approche comparative entre les données de carbonates et les données des argiles. Cette partie prend également la forme d'un article et souhaite répondre aux questions 3, 4, 6, 7, et 8.

Une conclusion générale viendra répondre à l'hypothèse principale émise précédemment. Des propositions de perspectives d'étude y seront également exposées.

Références

- Algeo, T. J., Lyons, T. W., 2006. Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments : Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21 (1).
- Allegre, C. J., Manhès, G., Göpel, C., 1995. The age of the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (8), 1445–1456.
- Allwood, A. C., Rosing, M. T., Flannery, D. T., Hurowitz, J. A., Heirweh, C. M., 2018. Reassessing evidence of life in 3,700-million-year-old rocks of greenland. *Nature*, 1.
- 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 al., 2007. A whiff of oxygen before the great oxidation event? *Science* 317 (5846), 1903–1906.
- Anbar, A. D., Knoll, A. H., 2002. Proterozoic ocean chemistry and evolution : a bioinorganic bridge? *science* 297 (5584), 1137–1142.
- Archer, C., Vance, D., 2008. The isotopic signature of the global riverine molybdenum flux and anoxia in the ancient oceans. *Nature Geoscience* 1 (9), 597.
- Arnold, G. L., Anbar, A., Barling, J., Lyons, T., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-proterozoic oceans. *Science* 304 (5667), 87–90.
- Azbel, I. Y., Tolstikhin, I., 1990. Geodynamics, magmatism, and degassing of the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (1), 139–154.
- Banner, J. L., Hanson, G. N., 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (11), 3123–3137.
- Barling, J., Anbar, A., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217 (3-4), 315–329.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 447–457.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the penge and kuruman iron-formations, transvaal supergroup, south africa. *Precambrian Research* 79 (1-2), 37–55.
- Bau, M., Romer, R. L., Lüders, V., 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. *Earth and Planetary Science Letters* 174 (1-2), 43–57.
- Bekker, A., Holland, H., Wang, P.-L., Rumble Iii, D., Stein, H., Hannah, J., Coetzee, L., Beukes, N., 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427 (6970), 117.
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapez, 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 (3), 467–508.
- Bell, E. A., Boehnke, P., Harrison, T. M., Mao, W. L., 2015. Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon. *Proceedings of the National Academy of Sciences*

- 112 (47), 14518–14521.
- Benzerara, K., Skouri-Panet, F., Li, J., Férard, C., Gugger, M., Laurent, T., Couradeau, E., Ragon, M., Cosmidis, J., Menguy, N., et al., 2014. Intracellular ca-carbonate biomineralization is widespread in cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201403510.
- Beukes, N., 1983. Palaeoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basin of the transvaal supergroup, south africa. In : *Developments in Precambrian Geology*. Vol. 6. Elsevier, pp. 131–198.
- Biswas, P., Bhowmick, M., Bhattacharya, A., 2009. Effect of molybdenum and seed inoculation on nodulation, growth and yield in urdbean [vigna mungo (l.) hepper]. *Journal of Crop and Weed* 5 (1), 141–144.
- Bleeker, W., 2003. The late archean record : a puzzle in ca. 35 pieces. *Lithos* 71 (2-4), 99–134.
- Bleeker, W., Stern, R., Sircombe, K., 2000. Why the slave province, northwest territories, got a little bigger.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., Whitehouse, M. J., 2004. Characterisation of early archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1), 43–60.
- Bosak, T., Greene, S., Newman, D., 2007. A likely role for anoxygenic photosynthetic microbes in the formation of ancient stromatolites. *Geobiology* 5 (2), 119–126.
- Bosak, T., Knoll, A. H., Petroff, A. P., 2013. The meaning of stromatolites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 41, 21–44.
- Bostick, B. C., Fendorf, S., Helz, G. R., 2003. Differential adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate on pyrite (fes₂). *Environmental science & technology* 37 (2), 285–291.
- Brand, U., Veizer, J., 1980. Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system ; 1, trace elements. *Journal of Sedimentary Research* 50 (4), 1219–1236.
- Brasier, M. D., Green, O. R., Lindsay, J. F., McLoughlin, N., Stoakes, C. A., Brasier, A. T., Wacey, D., 2011. Earth's oldest putative fossil assemblage from the ~ 3.5 ga apex chert, chinaman creek, western australia : a field and petrographic guide.
- Braterman, P. S., Cairns-Smith, A. G., Sloper, R. W., 1983. Photo-oxidation of hydrated fe²⁺—significance for banded iron formations. *Nature* 303 (5913), 163.
- Buick, R., 1990. Microfossil recognition in archean rocks : an appraisal of spheroids and filaments from a 3500 my old chert-barite unit at north pole, western australia. *Palaios*, 441–459.
- Burkhardt, C., Hin, R. C., Kleine, T., Bourdon, B., 2014. Evidence for mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 201–211.
- Cairns-Smith, A., 1978. Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formations. *Nature* 276 (5690), 807.

- Canfield, D. E., 2005. The early history of atmospheric oxygen : homage to robert m. garrels. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33, 1–36.
- Canfield, D. E., Poulton, S. W., Knoll, A. H., Narbonne, G. M., Ross, G., Goldberg, T., Strauss, H., 2008. Ferruginous conditions dominated later neoproterozoic deep-water chemistry. *Science* 321 (5891), 949–952.
- Canfield, D. E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7 (4), 385–392.
- Castanier, S., Le Métayer-Levrel, G., Perthuisot, J.-P., 1999. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis—the microbiogeologist point of view. *Sedimentary geology* 126 (1-4), 9–23.
- Caudwell, C., Lang, J., Pascal, A., 2001. Lamination of swampy-rivulets rivularia haematites stromatolites in a temperate climate. *Sedimentary Geology* 143 (1-2), 125–147.
- 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 al., 2015. Rise to modern levels of ocean oxygenation coincided with the cambrian radiation of animals. *Nature communications* 6, 7142.
- Cheney, E., 1996. Sequence stratigraphy and plate tectonic significance of the transvaal succession of southern africa and its equivalent in western australia. *Precambrian Research* 79 (1-2), 3–24.
- Clement, B. G., Luther III, G. W., Tebo, B. M., 2009. Rapid, oxygen-dependent microbial mn (ii) oxidation kinetics at sub-micromolar oxygen concentrations in the black sea suboxic zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1878–1889.
- Cloud, P. E., 1965. Significance of the gunflint (precambrian) microflora : Photosynthetic oxygen may have had important local effects before becoming a major atmospheric gas. *Science* 148 (3666), 27–35.
- Cockbain, A., et al., 1976. .2 modern algal stromatolites at hamelin pool, a hypersaline barred basin in shark bay, western australia. In : *Developments in sedimentology*. Vol. 20. Elsevier, pp. 389–411.
- Collier, R. W., 1985. Molybdenum in the northeast pacific ocean. *Limnology and Oceanography* 30 (6), 1351–1354.
- Colodner, D., Edmond, J., Boyle, E., 1995. Rhenium in the black sea : comparison with molybdenum and uranium. *Earth and Planetary Science Letters* 131 (1-2), 1–15.
- Condie, K., 2007. .2 the distribution of paleoarchean crust. *Developments in Precambrian Geology* 15, 9–18.
- Coughenour, C. L., Archer, A. W., Lacovara, K. J., 2009. Tides, tidalites, and secular changes in the earth–moon system. *Earth-Science Reviews* 97 (1-4), 59–79.
- Czaja, A. D., Johnson, C. M., Roden, E. E., Beard, B. L., Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Beukes, N. J., Wille, M., 2012. Evidence for free oxygen in the neoproterozoic ocean based on coupled iron–molybdenum isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 118–137.

- de Kock, M. O., Evans, D. A., Beukes, N. J., 2009. Validating the existence of vaalbara in the neoproterozoic. *Precambrian Research* 174 (1-2), 145–154.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C. J., Delavault, H., Cawood, P. A., 2018. Rates of generation and destruction of the continental crust : implications for continental growth. *Phil. Trans. R. Soc. A* 376 (2132), 20170403.
- Duan, Y., Anbar, A. D., Arnold, G. L., Lyons, T. W., Gordon, G. W., Kendall, B., 2010. Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (23), 6655–6668.
- Eady, R. R., 1996. Structure- function relationships of alternative nitrogenases. *Chemical reviews* 96 (7), 3013–3030.
- Eickmann, B., Hofmann, A., Wille, M., Bui, T. H., Wing, B. A., Schoenberg, R., 2018. Isotopic evidence for oxygenated mesoproterozoic shallow oceans. *Nature Geoscience*, 1.
- Emst, R. E., 2001. Large mafic magmatic events through time and links to mantle-plume heads. *Mantle plumes : Their identification through time* 352, 483.
- Erickson, B. E., Helz, G. R., 2000. Molybdenum (vi) speciation in sulfidic waters : : stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (7), 1149–1158.
- Eroglu, S., Schoenberg, R., Wille, M., Beukes, N., Taubald, H., 2015. Geochemical stratigraphy, sedimentology, and molybdenum isotope systematics of the ca. 2.58–2.50 ga-old transvaal supergroup carbonate platform, south africa. *Precambrian Research* 266, 27–46.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289 (5480), 756–758.
- Farquhar, J., Wing, B. A., 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 213 (1-2), 1–13.
- Feulner, G., 2012. The faint young sun problem. *Reviews of Geophysics* 50 (2).
- Fischer, A. G., 1965. Nas symposium on the evolution of the earth's atmosphere : Fossils, early life, and atmospheric history. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 53 (6), 1205.
- Folk, R. L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *AAPG Bulletin* 43 (1), 1–38.
- Fralick, P., Riding, R., 2015. Steep rock lake : Sedimentology and geochemistry of an archean carbonate platform. *Earth-science reviews* 151, 132–175.
- François, L. M., 1986. Extensive deposition of banded iron formations was possible without photosynthesis. *Nature* 320 (6060), 352.
- Freyer, H., Vils, F., Willbold, M., Taylor, R. N., Elliott, T., 2015. Molybdenum mobility and isotopic fractionation during subduction at the mariana arc. *Earth and Planetary Science Letters* 432, 176–186.
- Garrett, P., 1970. Phanerozoic stromatolites : noncompetitive ecologic restriction by grazing and burrowing animals. *Science* 169 (3941), 171–173.
- Gilliland, R. L., 1989. Solar evolution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 75 (1-2), 35–55.

- Gischler, E., Gibson, M. A., Oschmann, W., 2008. Giant holocene freshwater microbialites, laguna bacalar, quintana roo, mexico. *Sedimentology* 55 (5), 1293–1309.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S. W., 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (21), 6502–6516.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Thamdrup, B., McAnena, A., Poulton, S. W., 2012. Controls on Mo isotope fractionations in a Mn-rich anoxic marine sediment, Gullmar fjord, Sweden. *Chemical Geology* 296, 73–82.
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., Morbidelli, A., 2005. Origin of the cataclysmic late heavy bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* 435 (7041), 466.
- Goodman, J. C., Pierrehumbert, R. T., 2003. Glacial flow of floating marine ice in “snowball earth”. *Journal of Geophysical Research : Oceans* 108 (C10).
- Goodwin, A., Smith, I., 1980. Chemical discontinuities in Archean metavolcanic terrains and the development of Archean crust. *Precambrian Research* 10 (3-4), 301–311.
- Goto, K. T., Shimoda, G., Anbar, A. D., Gordon, G. W., Harigane, Y., Senda, R., Suzuki, K., 2015. Molybdenum isotopes in hydrothermal manganese crust from the Ryukyu arc system : Implications for the source of molybdenum. *Marine Geology* 369, 91–99.
- Greber, N. D., Hofmann, B. A., Voegelin, A. R., Villa, I. M., Nägler, T. F., 2011. Mo isotope composition in Mo-rich high- and low-*T* hydrothermal systems from the Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (21), 6600–6609.
- Greber, N. D., Mäder, U., Nägler, T. F., 2015a. Experimental dissolution of molybdenum-sulphides at low oxygen concentrations : A first-order approximation of late Archean atmospheric conditions. *Earth and Space Science* 2 (5), 173–180.
- Greber, N. D., Puchtel, I. S., Nägler, T. F., Mezger, K., 2015b. Komatiites constrain molybdenum isotope composition of the Earth’s mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 421, 129–138.
- Grotzinger, J. P., Kasting, J. F., 1993. New constraints on Precambrian ocean composition. *The Journal of Geology* 101 (2), 235–243.
- Grotzinger, J. P., et al., 1990. Geochemical model for Proterozoic stromatolite decline. *American Journal of Science* 290 (80), e103.
- 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 of Sciences* 114 (8), 1811–1816.
- Harnmeijer, J., 2010. Squeezing blood from a stone : Inferences into the life and depositional environments of the Early Archean. University of Washington.
- Heckel, P. H., 1977. Origin of phosphatic black shale facies in Pennsylvanian cyclothems of mid-continent North America. *AAPG Bulletin* 61 (7), 1045–1068.
- Helz, G. R., Vorlicek, T. P., Kahn, M. D., 2004. Molybdenum scavenging by iron monosulfide. *Environmental Science & Technology* 38 (16), 4263–4268.
- Hickman, A. H., Van Kranendonk, M. J., 2012. Early Earth evolution : Evidence from the 3.5–1.8 Ga geological history of the Pilbara region of Western Australia. *Episodes* 35 (1),

- 283–297.
- Hoffman, P. F., Kaufman, A. J., Halverson, G. P., Schrag, D. P., 1998. A neoproterozoic snowball earth. *science* 281 (5381), 1342–1346.
- Holland, H. D., 2005. 100th anniversary special paper : sedimentary mineral deposits and the evolution of earth’s near-surface environments. *Economic Geology* 100 (8), 1489–1509.
- Holland, H. D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences* 361 (1470), 903–915.
- Homann, M., Sansjofre, P., Van Zuilen, M., Heubeck, C., Gong, J., Killingsworth, B., Foster, I. S., Airo, A., Van Kranendonk, M. J., Ader, M., et al., 2018. Microbial life and biogeochemical cycling on land 3,220 million years ago. *Nature Geoscience* 11 (9), 665.
- Hyde, W. T., Crowley, T. J., Baum, S. K., Peltier, W. R., 2000. Neoproterozoic ‘snowball earth’ simulations with a coupled climate/ice-sheet model. *Nature* 405 (6785), 425.
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Thomas, K., Ono, S., Kirschvink, J. L., Fischer, W. W., 2013. Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (28), 11238–11243.
- Johnston, D. T., 2011. Multiple sulfur isotopes and the evolution of earth’s surface sulfur cycle. *Earth-Science Reviews* 106 (1-2), 161–183.
- Kappler, A., Pasquero, C., Konhauser, K. O., Newman, D. K., 2005. Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe(II)-oxidizing bacteria. *Geology* 33 (11), 865–868.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Usui, A., 2011. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (19), 5762–5784.
- Kasting, J. F., 1993. Earth’s early atmosphere. *Science* 259 (5097), 920–926.
- Kasting, J. F., Pavlov, A. A., Siefert, J. L., 2001. A coupled ecosystem-climate model for predicting the methane concentration in the archaean atmosphere. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31 (3), 271–285.
- Kasting, J. F., Pollack, J. B., Crisp, D., 1984. Effects of high CO₂ levels on surface temperature and atmospheric oxidation state of the early earth. *Journal of atmospheric chemistry* 1 (4), 403–428.
- Kasting, J. F., Zahnle, K., Pinto, J., Young, A., 1989. Sulfur, ultraviolet radiation, and the early evolution of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19 (2), 95–108.
- Kendall, B., Dahl, T. W., Anbar, A. D., 2017. The stable isotope geochemistry of molybdenum. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 82 (1), 683–732.
- Kendall, B., Gordon, G. W., Poulton, S. W., Anbar, A. D., 2011. Molybdenum isotope constraints on the extent of late paleoproterozoic ocean euxinia. *Earth and Planetary Science Letters* 307 (3-4), 450–460.
- Kendall, B., van Aken, D., Creaser, R. A., 2013. Depositional age of the early paleoproterozoic Klippan member, Nelani formation (Ghaap Group, Transvaal Supergroup, South Africa) and implications for low-level Re-Os geochronology and paleoproterozoic global

- correlations. *Precambrian Research* 237, 1–12.
- Kennedy, M. J., Pevear, D. R., Hill, R. J., 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* 295 (5555), 657–660.
- King, E. K., Perakis, S., Pett-Ridge, J. C., 2018. Molybdenum isotope fractionation during adsorption to organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 584–598.
- Klein, C., 2005. Some precambrian banded iron-formations (bifs) from around the world : Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist* 90 (10), 1473–1499.
- Knauth, L. P., 2005. Temperature and salinity history of the precambrian ocean : implications for the course of microbial evolution. In : *Geobiology : Objectives, Concepts, Perspectives*. Elsevier, pp. 53–69.
- Konhauser, K., Newman, D., Kappler, A., 2005. The potential significance of microbial Fe(III) reduction during deposition of precambrian banded iron formations. *Geobiology* 3 (3), 167–177.
- Kopp, R. E., Kirschvink, J. L., Hilburn, I. A., Nash, C. Z., 2005. The paleoproterozoic snowball earth : a climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (32), 11131–11136.
- Krapež, B., Barley, M. E., Pickard, A. L., 2003. Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation : sedimentological evidence from the early palaeoproterozoic Brockman supersequence of western Australia. *Sedimentology* 50 (5), 979–1011.
- Krumbein, W. E., 1974. On the precipitation of aragonite on the surface of marine bacteria. *Naturwissenschaften* 61 (4), 167–167.
- 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.
- Kurzweil, F., Wille, M., Schoenberg, R., Taubald, H., Van Kranendonk, M. J., 2015. Continuously increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 164, 523–542.
- Lalonde, S. V., Konhauser, K. O., 2015. Benthic perspective on earth's oldest evidence for oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (4), 995–1000.
- LeCheminant, A., Buchan, K., van Breemen, O., Heaman, L., 1997. Paleoproterozoic continental break-up and reassembly : Evidence from 2.19 Ga diabase dyke swarms in the Slave and Western Churchill provinces, Canada. In : *Geological Association of Canada—Mineralogical Association of Canada, Abstract*. Vol. 22. p. A86.
- Lepland, A., Arrhenius, G., Cornell, D., 2002. Apatite in early Archean Isua supracrustal rocks, southern West Greenland : its origin, association with graphite and potential as a biomarker. *Precambrian Research* 118 (3–4), 221–241.
- Li, W., Beard, B. L., Johnson, C. M., 2015. Biologically recycled continental iron is a major

- component in banded iron formations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201505515.
- Li, W., Huberty, J. M., Beard, B. L., Kita, N. T., Valley, J. W., Johnson, C. M., 2013. Contrasting behavior of oxygen and iron isotopes in banded iron formations revealed by in situ isotopic analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 384, 132–143.
- Lyons, T. W., 2008. Ironing out ocean chemistry at the dawn of animal life. *Science* 321 (5891), 923–924.
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., 2014. The rise of oxygen in earth’s early ocean and atmosphere. *Nature* 506 (7488), 307.
- Martin, H., 1986. Effect of steeper archean geothermal gradient on geochemistry of subduction-zone magmas. *Geology* 14 (9), 753–756.
- Marty, B., Zimmermann, L., Pujol, M., Burgess, R., Philippot, P., 2013. Nitrogen isotopic composition and density of the archean atmosphere. *Science* 342 (6154), 101–104.
- Maynard, J. B., 2010. The chemistry of manganese ores through time : a signal of increasing diversity of earth-surface environments. *Economic Geology* 105 (3), 535–552.
- McIntyre, T., Fralick, P., 2017. Sedimentology and geochemistry of the 2930 ma red lake-wallace lake carbonate platform, western superior province, canada. *The Depositional Record* 3 (2), 258–287.
- McManus, J., Nägler, T. F., Siebert, C., Wheat, C. G., Hammond, D. E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation : Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3 (12), 1–9.
- Mendel, R. R., 2009. Cell biology of molybdenum. *Biofactors* 35 (5), 429–434.
- Miller, C. A., Peucker-Ehrenbrink, B., Walker, B. D., Marcantonio, F., 2011. Re-assessing the surface cycling of molybdenum and rhenium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 7146–7179.
- Miller, R., Eady, R., 1988. Molybdenum and vanadium nitrogenases of azotobacter chroococcum. low temperature favours n₂ reduction by vanadium nitrogenase. *Biochemical Journal* 256 (2), 429–432.
- Mojzsis, S. J., Arrhenius, G., McKeegan, K., Harrison, T., Nutman, A., Friend, C., 1996. Evidence for life on earth before 3,800 million years ago. *Nature* 384 (6604), 55.
- Morford, J. L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (11-12), 1735–1750.
- Moser, D., Flowers, R., Hart, R., 2001. Birth of the kaapvaal tectosphere 3.08 billion years ago. *Science* 291 (5503), 465–468.
- Nägler, T., Neubert, N., Böttcher, M., Dellwig, O., Schnetger, B., 2011. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia : evidence from the modern black and baltic seas. *Chemical Geology* 289 (1-2), 1–11.
- Nägler, T. F., Anbar, A. D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G. W., Greber, N. D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2014. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical*

- Research 38 (2), 149–151.
- Nel, C., 1986. The mamatwan manganese mine of the kalahari manganese field. *Mineral Deposits of Southern Africa*, 963–978.
- Neubert, N., Heri, A., Voegelin, A., Nægler, T., Schlunegger, F., Villa, I. M., 2011. The molybdenum isotopic composition in river water : constraints from small catchments. *Earth and planetary science letters* 304 (1-2), 180–190.
- Neubert, N., Nægler, T. F., Böttcher, M. E., 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments : Evidence from the modern black sea. *Geology* 36 (10), 775–778.
- Noordmann, J., Weyer, S., Montoya-Pino, C., Dellwig, O., Neubert, N., Eckert, S., Paetzel, M., Böttcher, M., 2015. Uranium and molybdenum isotope systematics in modern euxinic basins : Case studies from the central baltic sea and the kyllaren fjord (norway). *Chemical Geology* 396, 182–195.
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R., Rosing, M. T., 1997. 3710 and \geq 3790 ma volcanic sequences in the isua (greenland) supracrustal belt ; structural and nd isotope implications. *Chemical Geology* 141 (3-4), 271–287.
- Nutman, A. P., Bennett, V. C., Friend, C. R., Van Kranendonk, M. J., Chivas, A. R., 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature* 537 (7621), 535.
- Olson, S. L., Kump, L. R., Kasting, J. F., 2013. Quantifying the areal extent and dissolved oxygen concentrations of archean oxygen oases. *Chemical Geology* 362, 35–43.
- Patterson, C., 1956. Age of meteorites and the earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 10 (4), 230–237.
- 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 (E5), 11981–11990.
- Pearce, C. R., Burton, K. W., von Strandmann, P. A. P., James, R. H., Gíslason, S. R., 2010. Molybdenum isotope behaviour accompanying weathering and riverine transport in a basaltic terrain. *Earth and Planetary Science Letters* 295 (1-2), 104–114.
- Petryshyn, V. A., Corsetti, F. A., Berelson, W. M., Beaumont, W., Lund, S. P., 2012. Stromatolite lamination frequency, walker lake, nevada : implications for stromatolites as biosignatures. *Geology* 40 (6), 499–502.
- Philippot, P., Ávila, J. N., Killingsworth, B. A., Tessalina, S., Baton, F., Caquineau, T., Muller, E., Pecoits, E., Cartigny, P., Lalonde, S. V., et al., 2018. Globally asynchronous sulphur isotope signals require re-definition of the great oxidation event. *Nature communications* 9 (1), 2245.
- Pickard, A., 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. *Precambrian Research* 125 (3-4), 275–315.
- Planavsky, N., Rouxel, O., Bekker, A., Shapiro, R., Fralick, P., Knudsen, A., 2009. Iron-

- oxidizing microbial ecosystems thrived in late paleoproterozoic redox-stratified oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 286 (1-2), 230–242.
- Planavsky, N. J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C. T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa, F. O., Pecoits, E., Smith, A. J., et al., 2014. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience* 7 (4), 283.
- Poulton, S. W., Fralick, P. W., Canfield, D. E., 2004. The transition to a sulphidic ocean 1.84 billion years ago. *Nature* 431 (7005), 173.
- Reid, R. P., Macintyre, I. G., Browne, K. M., Steneck, R. S., Miller, T., 1995. Modern marine stromatolites in the exuma cays, bahamas : uncommonly common. *Facies* 33 (1), 1–17.
- Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N., Kump, L. R., 2013. Iron speciation and isotope perspectives on palaeoproterozoic water column chemistry. In : *Reading the Archive of Earth's Oxygenation-Volume 3 : Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia-Drilling Early Earth Project*. *Frontiers*, pp. 1483–1492.
- Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., Olson, S. L., Lyons, T. W., Erwin, D. H., 2016. Earth's oxygen cycle and the evolution of animal life. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 113 (32), 8933–8938.
- Reinhard, C. T., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A. D., Lyons, T. W., 2009. A late archean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents. *Science* 326 (5953), 713–716.
- Riding, R., Fralick, P., Liang, L., 2014. Identification of an archean marine oxygen oasis. *Precambrian Research* 251, 232–237.
- Robert, F., Chaussidon, M., 2006. A palaeotemperature curve for the precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature* 443 (7114), 969.
- Rogers, J. J., Santosh, M., 2003. Supercontinents in earth history. *Gondwana Research* 6 (3), 357–368.
- Romaniello, S. J., Herrmann, A. D., Anbar, A. D., 2016. Syndepositional diagenetic control of molybdenum isotope variations in carbonate sediments from the bahamas. *Chemical Geology* 438, 84–90.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* 3, 659.
- Satkoski, A. M., Beukes, N. J., Li, W., Beard, B. L., Johnson, C. M., 2015. A redox-stratified ocean 3.2 billion years ago. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 43–53.
- Schidlowski, M., 2001. Carbon isotopes as biogeochemical recorders of life over 3.8 ga of earth history : evolution of a concept. *Precambrian Research* 106 (1-2), 117–134.
- Schoepp-Cothenet, B., Van Lis, R., Philippot, P., Magalon, A., Russell, M. J., Nitschke, W., 2012. The ineluctable requirement for the trans-iron elements molybdenum and/or tungsten in the origin of life. *Scientific reports* 2, 263.
- Scott, C., Lyons, T., Bekker, A., Shen, Y.-a., Poulton, S., Chu, X.-l., Anbar, A., 2008.

- Tracing the stepwise oxygenation of the proterozoic ocean. *Nature* 452 (7186), 456.
- Scott, C., Lyons, T. W., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks : Refining the paleoproxies. *Chemical Geology* 324, 19–27.
- Scott, C. T., Bekker, A., Reinhard, C. T., Schnetger, B., Krapež, B., Rumble III, D., Lyons, T. W., 2011. Late archean euxinic conditions before the rise of atmospheric oxygen. *Geology* 39 (2), 119–122.
- Shirey, S. B., Richardson, S. H., 2011. Start of the wilson cycle at 3 ga shown by diamonds from subcontinental mantle. *Science* 333 (6041), 434–436.
- Siebert, C., Kramers, J., Meisel, T., Morel, P., Nägler, T. F., 2005. Pge, re-os, and mo isotope systematics in archean and early proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (7), 1787–1801.
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211 (1-2), 159–171.
- Siebert, C., Pett-Ridge, J., Opfergelt, S., Guicharnaud, R., Halliday, A., Burton, K., 2015. Molybdenum isotope fractionation in soils : Influence of redox conditions, organic matter, and atmospheric inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 162, 1–24.
- Smedley, P., Cooper, D., Ander, E., Milne, C., Lapworth, D., 2014. Occurrence of molybdenum in british surface water and groundwater : Distributions, controls and implications for water supply. *Applied Geochemistry* 40, 144–154.
- Stüeken, E. E., Buick, R., Guy, B. M., Koehler, M. C., 2015. Isotopic evidence for biological nitrogen fixation by molybdenum-nitrogenase from 3.2 gyr. *Nature* 520 (7549), 666.
- Suosaari, E. P., Reid, R. P., Araujo, T. A. A., Playford, P. E., Holley, D. K., McNamara, K. J., Eberli, G. P., 2016. Environmental pressures influencing living stromatolites in hamelin pool, shark bay, western australia. *Palaios* 31 (10), 483–496.
- Takashima, C., Kano, A., 2008. Microbial processes forming daily lamination in a stromatolitic travertine. *Sedimentary Geology* 208 (3-4), 114–119.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33 (2), 241–265.
- Thomazo, C., Pinti, D. L., Busigny, V., Ader, M., Hashizume, K., Philippot, P., 2009. Biological activity and the earth's surface evolution : insights from carbon, sulfur, nitrogen and iron stable isotopes in the rock record. *Comptes Rendus Palevol* 8 (7), 665–678.
- Thorne, A., Trendall, A. F., 2001. Geology of the Fortescue Group, Pilbara Craton, Western Australia. Geological Survey of Western Australia, Department of Minerals and Energy.
- Tiedje, J. M., 1988. Ecology of denitrification and dissimilatory nitrate reduction to ammonium. *Biology of anaerobic microorganisms* 717, 179–244.
- Trendall, A., 2000. The significance of banded iron formation (bif) in the precambrian stratigraphic record. *Geoscientist* 10, 4–7.
- Trendall, A., Nelson, D., De Laeter, J., Hassler, S., 1998. Precise zircon u-pb ages from

- the marra mamba iron formation and wittenoom formation, hamersley group, western australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 45 (1), 137–142.
- 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 (7), 1449–1462.
- Tsikos, H., Moore, J. M., 1997. Petrography and geochemistry of the paleoproterozoic hotazel iron-formation, kalahari manganese field, south africa ; implications for precambrian manganese metallogenesis. *Economic Geology* 92 (1), 87–97.
- Ueno, Y., Isozaki, Y., Yurimoto, H., Maruyama, S., 2001. Carbon isotopic signatures of individual archean microfossils (?) from western australia. *International Geology Review* 43 (3), 196–212.
- Van Kranendonk, M. J., Webb, G. E., 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. *Geobiology* 1 (2), 91–108.
- Visscher, P. T., Reid, R. P., Bebout, B. M., 2000. Microscale observations of sulfate reduction : correlation of microbial activity with lithified micritic laminae in modern marine stromatolites. *Geology* 28 (10), 919–922.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Beukes, N. J., Lacassie, J. P., 2010. Molybdenum isotopes in late archean carbonate rocks : implications for early earth oxygenation. *Precambrian Research* 182 (1-2), 70–82.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Pettke, T., Neubert, N., Steinmann, M., Pourret, O., Villa, I. M., 2012. The impact of igneous bedrock weathering on the mo isotopic composition of stream waters : natural samples and laboratory experiments. *Geochimica et cosmochimica acta* 86, 150–165.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates. *Chemical Geology* 265 (3-4), 488–498.
- Voegelin, A. R., Pettke, T., Greber, N. D., von Niederhäusern, B., Nägler, T. F., 2014. Magma differentiation fractionates mo isotope ratios : evidence from the kos plateau tuff (aegean arc). *Lithos* 190, 440–448.
- Wacey, D., 2009. *Early life on earth : a practical guide*. Vol. 31. Springer Science & Business Media.
- Walter, M., Buick, R., Dunlop, J., 1980. Stromatolites 3,400–3,500 myr old from the north pole area, western australia. *Nature* 284 (5755), 443–445.
- Wang, D., Aller, R. C., Sañudo-Wilhelmy, S. A., 2011. Redox speciation and early diagenetic behavior of dissolved molybdenum in sulfidic muds. *Marine Chemistry* 125 (1-4), 101–107.
- Wheat, C. G., Mottl, M. J., Rudnicki, M., 2002. Trace element and ree composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (21), 3693–3705.

- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., Graham, C. M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the earth 4.4 gyr ago. *Nature* 409 (6817), 175.
- Wille, M., Kramers, J. D., Nägler, T. F., Beukes, N., Schröder, S., Meisel, T., Lacassie, J., Voegelin, A., 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 ga from mo isotopes and re-pge signatures in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (10), 2417–2435.
- Williams, G., 1990. Precambrian cyclic rhythmites : solar-climatic or tidal signatures ? *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 330 (1615), 445–458.
- Williams, H., Hoffman, P. F., Lewry, J. F., Monger, J. W., Rivers, T., 1991. Anatomy of north america : thematic geologic portrayals of the continent. *Tectonophysics* 187 (1-3), 117–134.
- Wingate, M., 1999. Ion microprobe baddeleyite and zircon ages for late archaean mafic dykes of the pilbara craton, western australia. *Australian Journal of Earth Sciences* 46 (4), 493–500.
- Wood, J., 1973. Stratigraphy and depositional environments of upper huronian rocks of the rawhide lake-flack lake area, ontario. *Huronian stratigraphy and sedimentation* 12, 73–95.
- Woodhead, J. D., Hergt, J. M., Simonson, B. M., 1998. Isotopic dating of an archean bolide impact horizon, hamersley basin, western australia. *Geology* 26 (1), 47–50.
- Zerkle, A., Scheiderich, K., Maresca, J., Liermann, L., Brantley, S., 2011. Molybdenum isotope fractionation by cyanobacterial assimilation during nitrate utilization and n2fixation. *Geobiology* 9 (1), 94–106.
- Zerkle, A. L., Claire, M. W., Domagal-Goldman, S. D., Farquhar, J., Poulton, S. W., 2012. A bistable organic-rich atmosphere on the neoarchaean earth. *Nature Geoscience* 5 (5), 359.

Méthodologie

Résumé

Les études qui suivent reposent essentiellement sur des données chimiques. L'analyse chimique des sédiments s'effectue à plusieurs échelles et sous différentes formes : la roche totale et le lessivage du carbonate. Les études portent principalement sur des mesures de concentration d'élément (majeur et trace) et de composition isotopique. Toutes les préparations chimiques ont été menées au sein du Laboratoire Géosciences Océan (IUEM, UBO, Plouzané) et au Laboratoire Géosciences Marines (Ifremer, Plouzané) tandis que les mesures ont été réalisées avec les instruments du Pôle Spectrométrie Océan (Plouzané). Des analyses minéralogiques, complémentaires pour certaines études, ont été effectuées au sein du Laboratoire Géoscience Marines (Ifremer). Dans ce chapitre sont reportées les informations concernant les mesures a) des éléments majeurs ; b) des éléments traces ; c) des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ; c) de la minéralogie par diffraction des rayons-X, et d) des isotopes du molybdène.

Table des matières

1	Eléments majeurs.....	87
1.1	Chimie.....	87
1.2	ICP-AES.....	87
2	Eléments traces.....	88
2.1	Chimie.....	88
2.2	HR-ICP-MS.....	89
3	Isotopes stables du carbone et de l'oxygène.....	90
3.1	$\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{18}O_{carb}$	91
3.2	$\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N_{org}$	92
4	Mesure minéralogique au XRD.....	92
4.1	Principe de la machine.....	92
4.2	Mesure.....	93
5	Composition isotopique du molybdène.....	94
5.1	Chimie.....	94
5.2	MC-ICP-MS.....	98
5.3	Principe de la machine.....	98
5.4	Mesure.....	99
5.5	Traitement des données.....	100

Table des figures

1	Représentation théorique des pics sous les différentes résolutions. Modifiée selon le manuel du matériel Element2/ElementXR Thermoscientific.	91
2	Condition de Bragg : Pour observer un bon signal retour, il suffit que la différence de marche d soit un multiple de λ afin que les ondes soient en phase et ainsi obtenir un maximum d'intensité. Nous obtenons alors l'équation de Bragg : $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html)..	93
3	Test du protocole de purification du molybdène avec la quantité d'élément dans chaque fraction de chargement, d'élution, et de lavage lors des deux étapes de purification par colonnes chromatographiques, a : molybdène (ng); b : manganèse (ng); c : fer (ng); d : calcium (ng); e : zinc (ng). Tableau de quantité de charge des éléments lors du test et d'élution de ces mêmes éléments dans la fraction à analyser pour l'isotopie du molybdène.	97
4	Diagramme triple isotopes comprenant les données des échantillons présents dans cette thèse et ayant été analysés le 15 Décembre 2015, le 21 Décembre 2017, et le 26 Juin 2018. La droite suit une pente dépendante de la masse de -0.65, indiquant aucune interférence avec Ru.	101

Liste des tableaux

1	Liste des standards utilisés lors des analyses élémentaires et isotopiques.	89
2	Rapports des isotopes nécessaires pour le traitement et provenant du standard de mesure (SPEX Mo), du double spike, et de la nature. Les rapports du SPEX Mo ont été mesurés en considérant les isotopes ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , et ^{100}Mo comme isotopes uniques de du standard.	94
3	Protocole de purification du molybdène par colonnes chromatographiques.	96
4	Quantités de Molybdène, Calcium, Fer, et Manganèse chargés dans la première colonne et présent dans la fraction d'élué de molybdène de la seconde colonne du protocole de purification. Indication des rapports de quantité de Ca/Mo et Mn/Mo chargés et élués.	96
5	Test de variation isotopique du molybdène en fonction des rapports de concentration de standard pure de molybdénium enrichi au calcium (cercle) ou dopé au manganèse (croix).	98
6	Conditions de fonctionnement du MC-ICP-MS	99
7	Abondances naturelles relatives des isotopes du zirconium et du ruthénium qui peuvent être en interférence isobarique avec les isotopes du molybdène.	100

Auparavant, il est souhaitable de rappeler que les attaques chimiques ont été effectuées sur des poudres d'échantillons qui ont été préparées avec un concasseur en titane et un broyeur en agate afin d'éviter toute contamination.

1. Eléments majeurs

On entend par « éléments majeurs » les éléments principaux des minéraux. Cet ensemble constitue entre 95% et 99% des roches et regroupe la silice (Si), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le magnésium (Mg), le calcium (Ca), le sodium (Na), le potassium (K), et le phosphore (P).

1.1. Chimie

La mesure des éléments majeurs se fait principalement sur la roche totale. Néanmoins, dans le cas de l'étude « Où se trouve le molybdène dans les carbonates » les mesures ont été effectuées à la suite d'attaques séquentielles.

La préparation des solutions à analyser se fait dans une salle grise du fait de la forte concentration des éléments dans les échantillons et du faible impact de contamination par l'air ambiant.

Parallèlement aux attaques, certains échantillons ont été chauffés dans un four afin de déterminer par différence de masse la perte au feu (loss on ignition - LOI), un indicateur de quantité de matière organique présent dans l'échantillon. Les températures du four s'élèvent à 1020 °C pour les argiles et à 500 °C pour les carbonates (le carbonate se transformant en graphite au-delà de 650 °C).

L'échantillon en poudre (50 mg) est placé dans un bécher en PFA (Téflon) et est attaqué par 1 ml de HNO_3 et 3 ml de HF (acides pour analyse). Le tout est mis à chauffer une nuit à 80 °C puis est neutralisé par 96 ml d'acide borique (H_3BO_3 pour analyse; Cotten et al. 1995). La solution est alors analysée par spectrométrie optique.

1.2. ICP-AES

Les mesures de concentration en éléments majeurs ont été réalisées sur un Ultima 2 - Spectromètre d'Emission Atomique Couplé à un Plasma Inductif (ICP-AES) Horiba.

1.2.1. Principe de la machine.

L'ICP-AES est composé de trois parties : le nébuliseur, la torche au plasma inductif, et le spectromètre optique. L'échantillon passe par un nébuliseur afin d'être transformé en aérosol sec avant d'être introduit dans une torche à argon pour ionisation. Un plasma est alors créé. Il correspond à une lumière composée de plusieurs longueurs d'onde spécifiques aux éléments présents. La lumière est alors introduite

dans le spectromètre où elle est séparée en différentes longueurs d'onde. Un élément peut présenter plusieurs longueurs d'onde. Mais le choix d'une longueur d'onde donnée par élément est fait de manière à ne pas avoir d'interférence avec d'autres éléments ou associations d'éléments. L'intensité émise par chaque longueur d'onde est alors mesurée et est convertie en concentration de l'élément associé.

1.2.2. Mesure.

Une série de mesures à l'ICP-AES débute par une calibration du signal associé à la concentration en élément de solution connue (droite d'étalonnage). Les solutions de calibration peuvent être une série de solutions multi-élémentaires de dilution différente réalisées au sein du laboratoire ou des standards internationaux qui ont été attaqués selon le protocole décrit précédemment (**Tableau 1**). Cette calibration est de nouveau réalisée à la fin de la série afin de vérifier toute dérive instrumentale. Cette déviation instrumentale est néanmoins suivie tout au long de la série de mesure avec un encadrement des échantillons par un standard et avec l' H_3BO_3 qui agit comme standard interne à l'analyse. La série de mesure est vérifiée par les résultats obtenus pour un standard ayant suivi tout le protocole appliqué aux échantillons (BHVO2 et PRIS-S1). Le traitement se fait ensuite soit sur l'intensité mesurée soit sur la conversion en concentration réalisée suite aux calibrations.

2. Éléments traces

On appelle « éléments traces », les éléments chimiques qui ne sont pas majeurs et dont la somme représente entre 0.01% et 5% de la roche totale. Nombreux éléments traces présentent un intérêt dans l'étude des conditions de formation des roches.

2.1. Chimie

La mesure des éléments traces peut avoir un intérêt à l'échelle de la roche totale mais aussi du lessivage du carbonate. La préparation chimique des échantillons est réalisée avec des acides purifiés et au sein d'une salle blanche (ici Classe 1000) afin d'éviter toute contamination.

Lorsque les sédiments sont des argiles, un protocole d'attaque de roche totale est appliqué. Il consiste à dissoudre 250 mg de poudre dans un bécher en PFA avec 6 ml d' HF et 6 ml de HNO_3 . Le tout est chauffé à 80 °C durant une nuit avant d'être évaporé. Puis une solution de 8 ml d'eau régale (1/4 HCl , 3/4 HNO_3) est ajoutée dans un bécher. La solution est alors chauffée à 80 °C durant la nuit puis évaporée. Enfin 8 ml de 6N HCl sont ajoutés au bécher avant d'être chauffé à 80 °C pendant une nuit et stocké en l'état.

Le protocole de lessivage sur carbonate répond à l'observation faite dans l'étude de Rongemaille et al. (2011). En effet, les auteurs ont constaté qu'en attaquant un carbonate avec une solution de 5% d'acide acétique, seul le carbonate authigène

Nom	Référence	Nature	Utilisation
CAL-S	931300	Calcaire	Majeurs et traces
PRIS-S1	202	Sédiments d'estuaires	Majeurs et traces
BHVO2	3609	Basalt	Majeurs et traces
JB2	10-103	Basalt	Majeurs
CB15	Interne	Mélange de roche	Majeurs
CB18	Interne	Mélange de roche	Majeurs
AC-E	50512	Granite	Majeurs
CA21	Interne	Carbonate	Carbone et oxygène carbonates
NBS19	NBS19 RM8544 1404872	Carbonate	Carbone et oxygène carbonates
RENNES 0	Interne	Carbonate	Carbone et oxygène carbonates
ACROSS	Interne	Carbonate	Carbone et oxygène carbonates
IAEA-N2	IAEA 304020792	Sulfate d'ammonium	Azote organique
SED-IVA	33802151	sediment riche en matière organique	Carbone et azote organiques
LIPG	Interne	Levure	Carbone et azote organiques
SUCROSE	IAEA-CH6 301060721	Sucre	Carbone organique
VH1	Interne	Litière	Carbone et azote organiques
SPEX-Mo	Lot 11-177Mo	Pure Mo	Isotopie du Molybdène

Table 1 Liste des standards utilisés lors des analyses élémentaires et isotopiques.

est digéré excluant toute contamination détritique. Néanmoins, il est conseillé de vérifier toute contamination détritique mineur pour les mesures de concentrations (avec l'aluminium par exemple). Ainsi une attaque de carbonate authigène consiste en la digestion de 50 mg de poudre pour 1 ml de 5% d'acide acétique dans un bécher en PFA. Le tout est laissé à température ambiante le temps d'une nuit avant d'être centrifugé et de stocker le surnageant.

Afin de réaliser les mesures au spectromètre de masse, un volume d'échantillon stocké est retiré, asséché, et repris par une solution de 2% HNO_3 dopée par 2 ppb d'Indium (In ; voir paragraphe suivant pour les raisons de ce dopage).

2.2. HR-ICP-MS

Les analyses d'élément trace ont été réalisées sur un Element 2 puis un Element XR - Spectromètre de Masse de Haute Résolution Couplé à un Plasma Inductif (HR-ICP-MS) Thermo Fisher Scientific.

2.2.1. Principe de la machine.

L'HR-ICP-MS est composé de trois parties : le nébuliseur, la torche au plasma inductif, et le spectromètre de masse. L'échantillon est nébulisé puis injecté dans la torche à argon chauffée par induction (via une bobine) où il est ionisé. Il en résulte un plasma conducteur dont les ions sont dirigés en fonction de leur ratio masse sur charge (m/z) vers le spectromètre à travers des cônes, des lentilles, et un quadripôle. Les ions sont alors séparés en fonction de leur masse et de leur énergie par un aimant avant d'être récolté dans un collecteur simple. Les ions viennent frapper la cage de faraday qui transforme ces coups en un signal électrique.

2.2.2. Mesure.

Une série d'analyse à l'HR-ICP-MS débute et se termine avec des solutions multi-élémentaires réalisées au sein du laboratoire dans une matrice de 2% HNO_3 + 2 ppb In (indium) et diluée à différents degrés. Ces mesures permettent de calculer, lors du traitement des données, une droite de calibration entre le nombre de coups enregistrés et les concentrations connues des solutions. La dérive instrumentale est observée quant à elle à la fois par une alternance entre les échantillons d'une solution multi-élémentaires et par le suivi du signal de l'In qui doit être constant au long de toute la série. Si ce n'est pas le cas, une correction est appliquée afin de parer à la dérive instrumentale. Finalement, des rinçages de la solution de dilution sont intercalés entre les échantillons afin de mesurer le seuil de détection des éléments. La série est vérifiée avec une comparaison des résultats obtenus sur un standard international ayant suivi les protocoles d'attaque et de mesure (voir **Tableau 1**). La mesure d'élément se fait avec trois résolutions de masses différentes : la basse (~ 400 ; LR), la moyenne ($\sim 4\ 000$; MR), et la haute ($\sim 10\ 000$; HR). La résolution dépend de la masse de l'ion à analyser et de la différence de masse entre celui-ci et le voisin le plus proche (ou de la largeur du pic à mi-hauteur). Plus la résolution diminue, plus la fente d'entrée choisie pour le passage du plasma est grande, plus la forme du pic est large, et plus la distinction entre deux pics est faible (**Figure 1**). Le choix de résolution par élément est fait afin de contrôler les interférences possibles entre l'élément cible et ses voisins proches.

3. Isotopes stables du carbone et de l'oxygène

Le carbone (C), l'oxygène (O), mais aussi l'azote (N), sont des éléments importants dans la composition des carbonates (C et O) ou de la matière organique (C et N). Les fractionnements de ces éléments enregistrés dans les roches sont des indicateurs paléo-environnementaux. Dans le cas de cette étude, ces outils chimiques ont été utilisés pour déterminer principalement l'effet diagénétique sur nos échantillons mais aussi pour mesurer la quantité de matière organique et son signal isotopique enregistré dans le sédiment. Ces mesures suivent deux protocoles différents et sont réalisées par deux machines différentes.

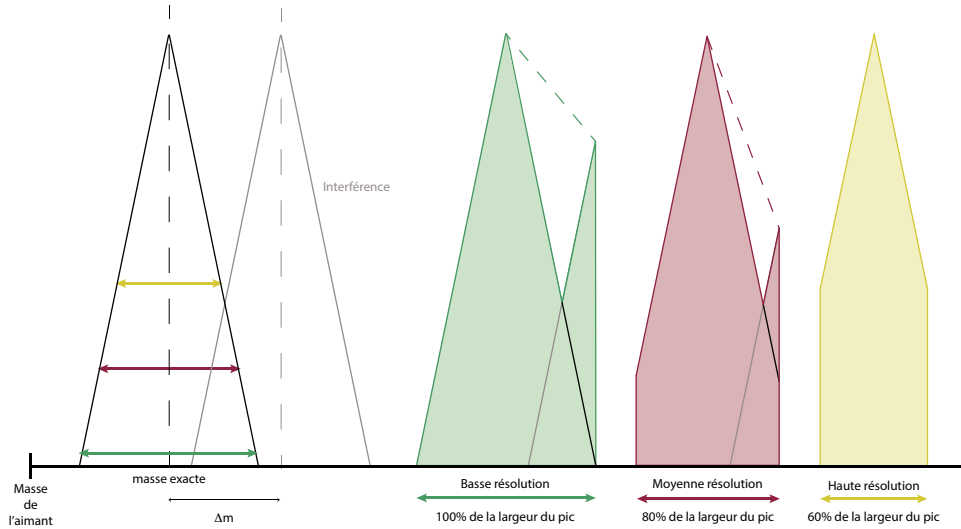


Figure 1

Représentation théorique des pics sous les différentes résolutions. Modifiée selon le manuel du matériel Element2/ElementXR ThermoScientific.

3.1. $\delta^{13}C_{carb}$ et $\delta^{18}O_{carb}$

La composition isotopique du carbone dans les carbonates présente un intérêt paléo-environnemental puisqu'il correspond à l'enregistrement du signal isotopique du DIC (carbone inorganique dissous) de la colonne d'eau, tandis que la composition isotopique de l'oxygène du carbonate apporte des informations concernant la nature des eaux de l'environnement de mise en place du sédiment et de contact postérieur (interaction avec les fluides météoritiques, ou métamorphiques).

Pour cela, 125 μg de poudre sont mis dans un tube en verre fermé par une membrane et placé dans un système d'introduction de gaz (GazBench Thermo Scientific). Le tube est ensuite purgé par l'hélium afin d'enlever tout gaz atmosphérique. 500 μL de H_3PO_4 pur sont ensuite ajoutés et la réaction se produit à 25 $^{\circ}\text{C}$ durant 4 heures afin d'extraire tout le CO_2 de la calcite. Ce gaz est alors transféré par un flux d'hélium vers le Spectromètre de Masse à Rapport Isotopique (IRMS) - Delta V+ - Thermo Scientific pour mesurer les rapports isotopiques en carbone et en oxygène. Puis le tube en verre est de nouveau purgé pour enlever le CO_2 provenant de la calcite avant de recevoir de nouveau du H_3PO_4 et de réagir à 80 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures afin de dissoudre la dolomite. Le CO_2 qui en ressort est alors envoyé vers le spectromètre de masse par le flux d'hélium pour une analyse de ses rapports isotopiques en carbone et oxygène. Les compositions isotopiques des échantillons sont reportées en fonction du standard PDB. Les standards utilisés sont reportés dans le **Tableau 1** et présentent des erreurs de 0.2‰ (2σ) pour le $\delta^{18}O_{carb}$ et de 0.1‰ (2σ) pour le $\delta^{13}C_{carb}$.

3.2. $\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N_{org}$

Afin de ne mesurer que le signal de la matière organique, les échantillons sont décarbonatés avec une solution de 6N *HCl* dans un tube à centrifuger, en salle grise. Après 3 heures à température ambiante (80 °C si l'échantillon contient de la dolomite), l'échantillon est centrifugé et le surnageant jeté. Le résidu est alors rincé et séché avant d'être transféré dans une capsule en étain : 9 mg si la poudre semble riche en matière organique (noire) et 30 mg si elle semble pauvre en matière organique (blanche). Une série d'analyse est composée de blanc, de plusieurs standards, d'une série d'un standard avec des masses différentes (mesure du biais de masse), et des échantillons. Les capsules sont intégrées dans un carrousel qui les délivre à l'Analyseur Élémentaire - Flash 2000 - Thermo Scientific couplé à un Spectromètre de Masse à Rapport Isotopique (IRMS) - Delta V+ - Thermo Scientific. L'échantillon est alors maintenu à 1020 °C dans un four. Le produit de combustion est oxydé par des oxydes de cuivre et de cobalt argenté et le gaz produit est transporté par un flux d'hélium dans une colonne de réduction (composé de cuivre actif) et chauffé à 650 °C afin de réduire l'azote et d'extraire tout oxygène. Le gaz est alors déshydraté, ionisé, et injecté dans le spectromètre de masse où les ions sont soumis à l'action d'un aimant puis collectés. Les concentrations en carbone organique (TOC) et azote (TN) sont calculées en fonction du signal obtenu par le détecteur de conductivité thermique, corrigé et référé aux concentrations des standards, tandis que les rapports isotopiques ($\delta^{13}C_{org}$ et $\delta^{15}N_{org}$) sont mesurés par la machine puis corrigés. Les rapports isotopiques du carbone et de l'azote sont mesurés grâce à des standards internationaux et maison (voir **Tableau 1**) et sont exprimés en fonction du PDB en ce qui concerne le carbone et de l' N_2 atmosphérique pour l'azote. Seule une série d'échantillon a été analysée lors de cette thèse. Elle présente une déviation de 0.23‰ (2σ) pour le $\delta^{13}C_{org}$ et de 0.36‰ (2σ) pour le $\delta^{15}N_{org}$.

4. Mesure minéralogique au XRD

L'analyse de poudre par diffractométrie des rayons-X (XRD) est une méthode qui permet d'identifier et de quantifier les minéraux présents dans un échantillon. Les mesures ont été réalisées au sein du Laboratoire Géosciences Marines à l'Ifremer, Plouzané pour une analyse qualitative de la présence des minéraux.

4.1. Principe de la machine

Un filament de tungstène chauffé par une résistance électrique produit des électrons qui sont ensuite accélérés par un champ électrique. Une partie de l'énergie cinétique des électrons devient des rayons-X (<1%) alors que le reste se retrouve principalement sous forme de chaleur. Les rayons-X ont une petite longueur d'onde (0,01 nm et 10 nm). Ils sortent du tube à rayon-X, passent par des fentes avant

de frapper les minéraux. Ceux-ci s'organisent selon des plans réticulaires. Lors de l'analyse, le rayon-X incident d'une longueur d'onde λ donnée vient diffracter sur ces plans réticulaires (**Figure 2**) répondant à la loi de Bragg (Moore and Reynolds (1989)) :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta,$$

où λ est la longueur d'onde de la source de rayon-X ; n est un nombre entier ; d est la distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin ; et θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau du plan. λ et θ étant connus de par la machine, il est alors permis de déterminer l'espacement entre les plans cristallins constitutifs de cet échantillon (d). La mesure se fait sur des faisceaux diffractés de la même longueur d'onde que les faisceaux incidents émis et sélectionnés par la fente de sortie.

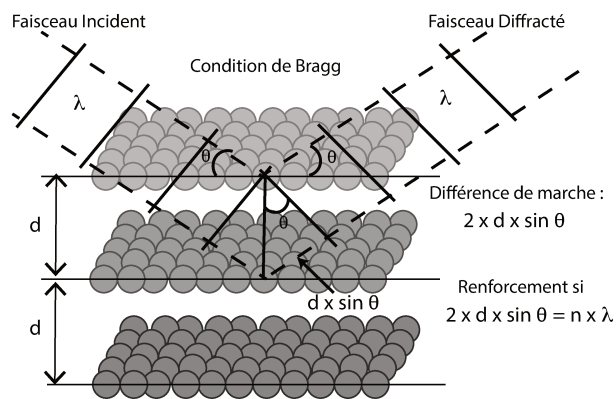


Figure 2

Condition de Bragg : Pour observer un bon signal retour, il suffit que la différence de marche d soit un multiple de λ afin que les ondes soient en phase et ainsi obtenir un maximum d'intensité. Nous obtenons alors l'équation de Bragg : $n\lambda = 2d.\sin\theta$ (<http://apelh.free.fr/Cristaux/bragg.html>).

4.2. Mesure

Les échantillons doivent être propres de tout résidu d'acide avec une taille de grain inférieure à $50 \mu\text{m}$. Ils sont alors placés sur des supports en plastique lorsque la poudre est disponible en quantité ou sur des supports en silice amorphe s'il n'y a que peu de matière. Les échantillons sur support en plastique ont été analysés sur l'XRD Bruker D8 tandis que les supports en silice ont été placés dans l'XRD Bruker D2. Le spectre mesuré est analysé par le logiciel DIFRAC. EVA puis comparé à une base de donnée de structure cristalline (Bruker-PDF2) afin de déterminer la nature des minéraux présents.

5. Composition isotopique du molybdène

L'outil principal de cette thèse reste la composition isotopique du molybdène dans les carbonates et les argiles. Le molybdène étant un élément trace, la chimie de préparation doit se dérouler dans une salle blanche (Classe 1000). Au cours de ces projets de thèse, les chimies ont été réalisées dans quatre salles blanches : au Laboratoire Géosciences Marines à l'Ifremer et au Laboratoire Géosciences Océan à l'IUEM.

5.1. Chimie

5.1.1. Attaque des échantillons.

Le protocole d'attaque est différent selon la nature de la roche. En effet, les argiles suivent un protocole d'attaque totale (cf **2. Eléments traces**). La solution stockée après une attaque totale est ainsi utilisée pour les mesures d'élément trace et de composition isotopique en molybdène.

Les carbonates ne peuvent recevoir une attaque totale au risque de créer des fluorures de calcium (CaF_2). De plus, ils sont si pauvres en molybdène qu'une attaque avec 5% d'acide acétique ne délivre que très peu de molybdène et cet acide augmente les risques de détérioration des résines de purification. Ainsi le protocole de Voegelin et al. (2009) a été choisi et consiste en la dissolution des carbonates par 6N HCl afin d'en mesurer la composition isotopique du molybdène. Pour palier aux faibles concentrations de Mo dans les carbonates, une plus grande quantité de poudre est dissoute (entre 3 et 4 g) dans un grand bécher en PFA. Puis 8ml de 6N HCl sont ajoutés pour 1 g de poudre. Le tout est chauffé à 80 °C durant une nuit et est centrifugé. Le surnageant est récupéré, évaporé, et repris de nouveau en 6N HCl dans des volumes plus accessible (5 ml).

	95/98	97/98	100/98
SPEX	0.67038	0.39795	0.39468
DS	0.28783	16.63095	15.34726
Naturel	0.96936	0.98979	1.02045

Table 2 Rapports des isotopes nécessaires pour le traitement et provenant du standard de mesure (SPEX Mo), du double spike, et de la nature. Les rapports du SPEX Mo ont été mesurés en considérant les isotopes ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , et ^{100}Mo comme isotopes uniques de du standard.

5.1.2. Double Spike.

Lors de cette étude, la méthode d'analyse des isotopes du molybdène par utilisa-

tion du Double Spike (DS) a été choisie (Siebert et al. 2001). Ce double spike a été fourni par Olivier Rouxel du Laboratoire Géosciences Marines, Ifremer, Plouzané. L'ajout d'un spike composé de deux isotopes permet de contrôler tout fractionnement isotopique pendant l'étape de purification ou pendant la mesure instrumentale. Si le DS est ajouté avant l'attaque cela permet aussi d'évaluer la perte de molybdène au cours de la procédure d'attaque.

Les isotopes ^{97}Mo et ^{100}Mo ont été choisis par Siebert et al. (2001) du fait de leur faible abondance relative naturelle (9.55% et 9.63%), de l'absence d'interférence isobarique entre ^{97}Mo et d'autre élément ainsi que de la faible et maîtrisable interférence isobarique entre ^{100}Mo et ^{100}Ru . De plus, ces isotopes sont facilement trouvables sur le marché.

Mais pour que cette méthode ait un intérêt, il est souhaitable d'ajouter une quantité de Mo par DS dans un rapport 1 : 1 avec la quantité de Mo naturel de l'échantillon, ceci afin de diminuer les erreurs de mesure et de calcul.

La solution DS utilisée fut calibrée dans les années précédant cette thèse. Et plusieurs vérifications des rapports isotopiques du DS ont été menées au cours de la thèse (**Tableau2**).

5.1.3. Purification.

La mesure du rapport isotopique du molybdène nécessite une purification des échantillons pour ne garder que le molybdène présent dans celui-ci. Cette purification se fait par colonne chromatographique. Plusieurs protocoles existent concernant la purification du Mo. Le protocole utilisé ici est une adaptation de celui délivré par Asael et al. (2013) et développé au sein du Laboratoire Géosciences Marines, Ifremer à Plouzané. La purification de l'échantillon se déroule en deux étapes. La solution d'attaque de l'échantillon dopé au DS en 6N HCl est ajoutée (1 ml) dans une première colonne chromatographique (Biorad) chargée d'une résine échangeuse d'anion (Biorad AG1-X8, mailles 200-400). La matrice de l'échantillon est la première à être enlevée par élution (**Table 3**) tandis que la fraction de molybdène accompagnée du fer reste dans la résine avant d'être éluée à son tour. Cette solution pure de fer et de molybdène provenant de l'échantillon est ensuite évaporée sur plaque et reprise par 1 ml de 0.24N HCl . Ce volume est chargé dans une seconde colonne chromatographique (Biorad) contenant cette fois une résine échangeuse de cation (Biorad AG 50W-X8, mailles 200-400). Tandis que la fraction du fer reste fixée à la résine, celle du molybdène est rapidement récupérée par ajout de volume supplémentaire du même acide. Cette solution est alors évaporée et reprise dans 0.5 ml de 2% HNO_3 afin d'être analysée au spectromètre de masse.

Le protocole de purification étant nouveau, des tests ont été effectués afin de vérifier que la fraction de molybdène est bien récupérée là où nous l'attendons, et que les éléments indésirables sont bien éliminés. Un premier test a été réalisé en Octobre

Protocole de purification pour analyse isotopique du molybdène

1^{ère} étape: Résine échangeuse d'anion
Biorad AG1-X8 (2 ml)

Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Lavage	HNO ₃	3N	2 Volumes
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Conditionnement	HCl	6N	2 Volumes
Chargement de l'échantillon	HCl	6N	1 ml
Elution de la matrice	HCl	6N	2 x 3 ml
Elution de la fraction Mo-Fe	HNO ₃	2N	3 x 3 ml
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Lavage	HNO ₃	3N	2 Volumes
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes

2^{ème} étape: Résine échangeuse de cation
Biorad AG50W-X8 (2 ml)

Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Lavage	HCl	6N	2 Volumes
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Conditionnement	HCl	0.24N	2 Volumes
Chargement de l'échantillon	HCl	0.24N	1 ml
Elution de la fraction Mo	HCl	0.24N	3 x 3 ml
Elution de la fraction Fe	HCl	6N	2 x 3 ml
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes
Lavage	HCl	3N	2 Volumes
Lavage	H ₂ O	18.2mQ	2 Volumes

Table 3 Protocole de purification du molybdène par colonnes chromatographiques.

2015 et un second en Octobre 2017. Les résultats de ce dernier sont présentés dans la **Figure 3**. Nous pouvons remarquer dans un premier temps la perte de Mo au cours du protocole (entre 5 et 60%). Néanmoins, l'ajout de DS permet de ne pas être affecté par cette perte lors des interprétations des résultats (**Tableau 4**).

	ng chargés dans la 1 ^{ère} colonne				ng sortis aux fractions Mo de la 2 ^{ème} étape			
	CAS09	Multi-élémentaire	SPEX	Blc	CAS09	Multi-élémentaire	SPEX	Blc
Mo	100	1000	50	0	40.68	676.03	45.39	0.97
Fe	562	20000	0	0	28.64	7.13	6.69	7.15
Ca	408	20000	0	0	109.29	33.75	32.14	18.48
Mn	24	20000	0	0	2.31	2.44	0.36	0.31
Ca/Mo	4.08	20	0	NaN	2.69	0.05	0.71	19.01
Mn/Mo	0.24	20	0	NaN	0.06	0.00	0.01	0.31

Table 4 Quantités de Molybdène, Calcium, Fer, et Manganèse chargés dans la première colonne et présent dans la fraction d'éluion de molybdène de la seconde colonne du protocole de purification. Indication des rapports de quantité de Ca/Mo et Mn/Mo chargés et élués.

Nous pouvons observer dans la **Figure 3 a** que le Mo est récupéré dans la bonne fraction mais que nous en laissons un peu dans la résine de l'étape 2. La séparation du fer et du molybdène se fait parfaitement comme le montre la **Figure 3 c**. La matrice calcaire est bien nettoyée lors de l'étape 1 mais nous constatons que le blanc révèle une contamination en calcium provenant de l'acide chlorhydrique puisque l'étape d'éluion du Fe de la deuxième colonne en relâche (**Figure 3 d**). Le manganèse ré-

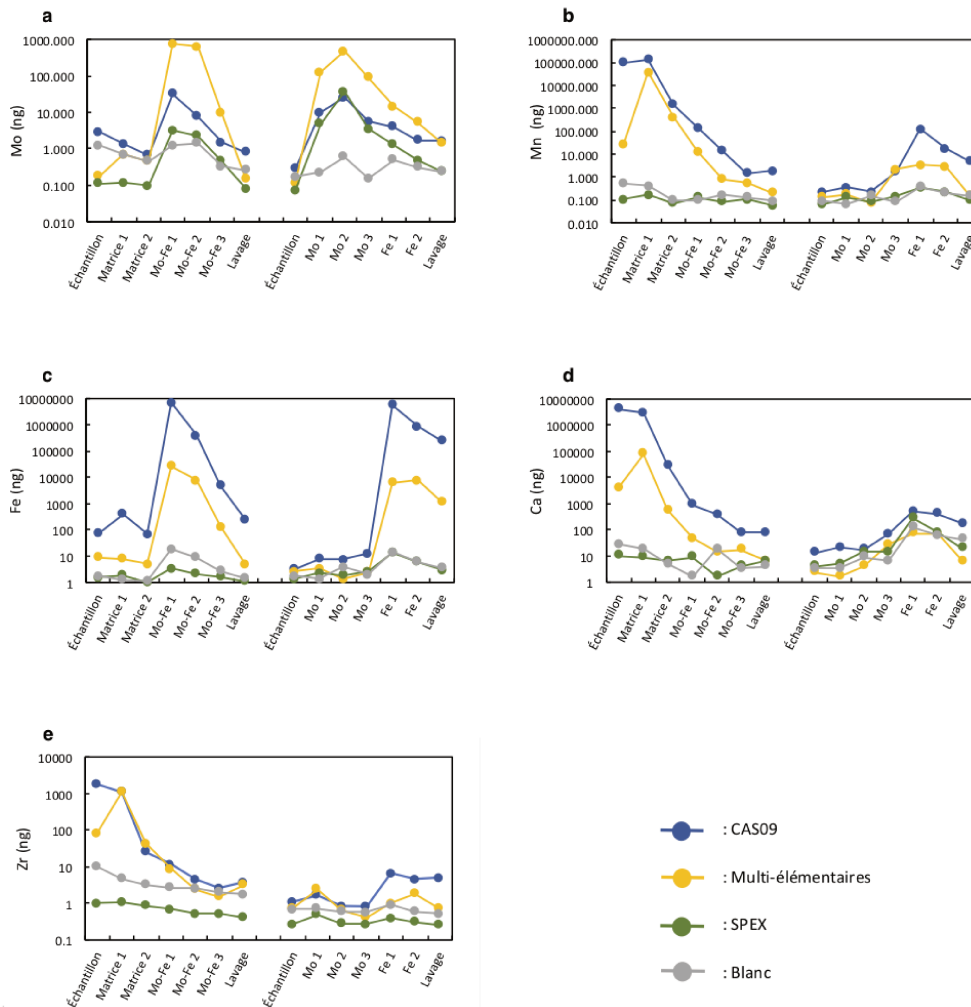


Figure 3

Test du protocole de purification du molybdène avec la quantité d'élément dans chaque fraction de chargement, d'élution, et de lavage lors des deux étapes de purification par colonnes chromatographiques, **a** : molybdène (ng) ; **b** : manganèse (ng) ; **c** : fer (ng) ; **d** : calcium (ng) ; **e** : zinc (ng). Tableau de quantité de charge des éléments lors du test et d'élution de ces mêmes éléments dans la fraction à analyser pour l'isotopie du molybdène.

agit de la même façon que le Ca mais avec une plus faible contamination (**Figure 3 b**). Enfin, le zinc, qui peut produire des interférences isobariques avec certains isotopes du Mo n'excède pas 4 ng dans la fraction à analyser (**Figure 3 e**).

Malgré les faibles teneurs en Fe et en Mn de la solution à analyser (**Tableau 4**), nous avons souhaité tester l'impact d'une présence de manganèse dans la solution sur le rapport isotopique en molybdène du fait d'un possible fractionnement en milieu oxyde (résultats à considérer semblable pour le fer). Il en va de même pour le calcium qui lui se retrouve en plus forte quantité dans la solution à analyser et qui

est susceptible d'être un contaminant par les acides. De plus, la matrice calcaire peut dégrader le signal d'analyse. Néanmoins, il est à observer que l'échantillon naturel est celui qui présente les plus petits rapports Ca/Mo et Mn/Mo alors que l'échantillon artificiellement riche en Ca présente les plus hauts rapports (**Tableau 4**). Les tests ont été réalisés sur des standards de Mo pure (SPEX : AA/ICP Mo standard solution, Lot 11-177Mo) enrichis par des standards de Ca purs ou de Mn purs (SPEX Ca, SPEX Mn) afin d'observer tout biais isotopique du molybdène (**Figure 5**). Nous pouvons ainsi observer que l'impureté d'un échantillon entraîne rapidement un fractionnement isotopique lors de l'analyse. Il est alors important d'avoir des échantillons purs en Mo présentant des rapports de contamination en Mn/Mo et Ca/Mo inférieurs à 0.1.

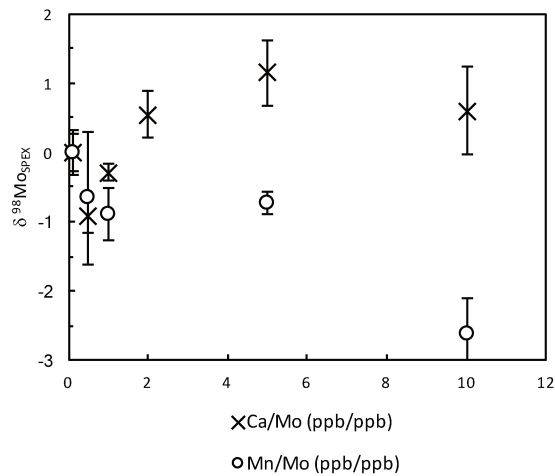


Table 5 Test de variation isotopique du molybdène en fonction des rapports de concentration de standard pure de molybdène enrichi au calcium (cercle) ou dopé au manganèse (croix).

5.2. MC-ICP-MS

Les mesures des rapports isotopiques en molybdène ont été réalisées sur un Neptune - Spectromètre de Masse Multicolecteur Couplé à un Plasma Inductif (MC-ICP-MS) Thermo Fisher Scientific.

5.3. Principe de la machine

Le Neptune MC-ICP-MS fonctionne selon le même principe que le Element XR HR-ICP-MS. Néanmoins, cet instrument est équipé d'un multi-collecteur pouvant mesurer simultanément la présence de plusieurs isotopes d'une même solution. Ce multi-collecteur est composé de 9 cages de faraday couplées à des amplificateurs (de $10^{10}\Omega$, $10^{11}\Omega$, ou $10^{13}\Omega$) qui sont positionnées en fonction de la masse et donc de la

trajectoir spécifiques à chaque isotope. Le signal enregistré est ainsi transformé en signal électrique.

5.4. Mesure

Le multi collecteur est composé de neuf cages de faraday. Pour une analyse de la composition isotopique du molybdène, les isotopes ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , et ^{100}Mo sont mesurés par les cages de faraday du multi collecteur (**Table 6**). Les deux cages restantes sont utilisées pour mesurer les isotopes ^{91}Zr et ^{99}Ru .

Inductively Coupled Plasma

RF power *	1304 W
Coolant Ar flow rate *	16.2 L min ⁻¹
Auxiliary Ar flow rate *	1 L min ⁻¹

Mass Spectrometer

Interface cones	Nickel								
Detector/Amplifiers	Faraday/ $10^{11}\Omega$ $10^{10}\Omega$ $10^{13}\Omega$								
Mesured isotopes-cups distribution	L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	^{91}Zr	^{92}Mo	^{94}Mo	^{95}Mo	^{96}Mo	^{97}Mo	^{98}Mo	^{99}Ru	^{100}Mo

Sample introduction

System	Apex Q - Elemental Scientific - Dissolved Nebulizer
Sample flow rate *	0.9 L min ⁻¹
Sample acidity HNO ₃	0.14N

* Values depending of the day session (here the 21/12/17)

Table 6 Conditions de fonctionnement du MC-ICP-MS

Le suivi du zirconium et du ruthénium est indispensable car ce sont les deux éléments susceptibles de créer des interférences isobariques avec les isotopes du molybdène. Les interférences du zirconium concernent les isotopes 92, 94, et 96, et celles du ruthénium s'appliquent pour les isotopes 96, 98, et 100 (voir **Table 7** pour les abondances relatives naturelles des isotopes du zirconium et du ruthénium). La présence d'interférence s'observe via un diagramme à triple-isotopes. Il y a interférence si la pente des deux rapports isotopiques est différente de la pente théorique de différence de masse (fractionnement dépendant de la masse; **Figure 4**). Néanmoins, si le protocole de purification est correct, ces deux éléments doivent être absent lors de la mesure.

Une série d'analyse est précédée d'une période de réglage sur un standard (SPEX : AA/ICP Mo standard solution, Lot 11-177Mo) dopé au DS afin d'obtenir un signal stable et suffisamment élevé pour permettre la mesure des échantillons de faible concentration en Mo. Les solutions traversent un système d'introduction Apex Q Elemental Scientific composé d'une tuyauterie interne en quartz et couplé à un nébuliseur, le tout permettant une désolvation. Le soluté est alors introduit à l'ICP-MS selon un flux spécifique à chaque session d'analyse et est couplé à une torche à plasma alimenté par de l'argon selon des flux de gaz également spécifiques à chaque

N° atomique	Zr	Ru
92	17.15	
94	17.38	
96	2.80	5.54
98		1.87
100		12.60

Table 7 Abondances naturelles relatives des isotopes du zirconium et du ruthénium qui peuvent être en interférence isobarique avec les isotopes du molybdène.

session (**Table 6**). Une première analyse est effectuée sur un aliquote dilué au 12^{me} de chaque échantillon. Cela permet ensuite de diluer tous les échantillons vers une même concentration afin de prévenir tout biais dû au DS présent dans les échantillons, celui-ci étant très contaminant, voire indélébile, dans les lignes d'extraction. S'il n'est pas possible de diluer les échantillons vers une seule concentration alors plusieurs lots sont créés. Les concentrations de dilutions types (25 ppb, 50 ppb, 100 ppb, ou 150 ppb) sont choisies en fonction de l'intensité du signal du jour et de la concentration minimale du jeu d'échantillon à analyser.

Une série d'analyse est alors organisée pour que les lots d'échantillons à plus faible concentration soient mesurés en premier et les lots les plus riches en derniers. Chaque mesure d'échantillon est alternée par une mesure d'un standard (SPEX Mo) dopé au DS et de concentration similaire au lot mesuré. La série se termine par un test de standard (SPEX Mo) dopé avec des rapports différents en DS (DS/Nat : 4, 3, 2, 1, 0.75, 0.5, et 0.25) afin d'observer le biais développé par les rapports DS/Nat. Cela permet aussi de vérifier les rapports isotopiques du standard et du DS puisque ceux-ci interviennent lors du traitement des données (voir **5.5 Traitement des données** paragraphe suivant).

Les séries d'échantillons qui sont traitées dans cette thèse présentent des incertitudes sur les standards ainsi que des quantités de Mo dans les blancs comme suit :

Chapitre I : erreurs 0.16‰ (2σ), blanc : 1.35 ng ;

Chapitre II : erreurs 0.17‰ (2σ), blancs : 0.60 ng et 2.78 ng ; et

Chapitre III : erreurs 0.15‰ (2σ), blanc : 1.80 ng.

5.5. Traitement des données

Le traitement des données s'effectue selon la vision géométrique présentée par Siebert et al. (2001). Pour cela les données d'intensité enregistrées par chaque collecteurs pour chaque isotope sont corrigées du blanc, du biais instrumental, du

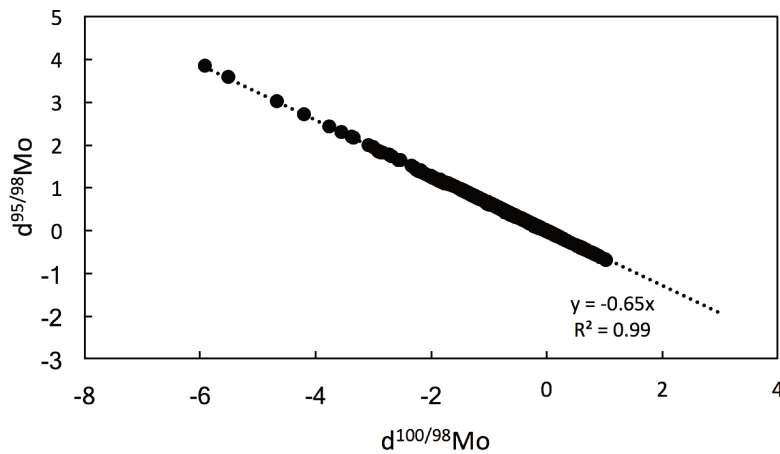


Figure 4

Diagramme triple isotopes comprenant les données des échantillons présents dans cette thèse et ayant été analysés le 15 Décembre 2015, le 21 Décembre 2017, et le 26 Juin 2018. La droite suit une pente dépendante de la masse de -0.65, indiquant aucune interférence avec Ru.

biais naturel, et du DS. Le traitement d'une série de mesure est séparé par lot de concentration différente. La méthode de traitement s'intéresse principalement aux isotopes ^{95}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , et ^{100}Mo du fait de leur grande abondance naturelle couplée au moindre risque d'interférence (^{95}Mo et ^{98}Mo) et de leur présence dans le DS (^{97}Mo et ^{100}Mo). Pour cela, leurs rapports isotopiques naturels, du DS, et du standard utilisé (SPEX Mo) sont connus (voir **Table 2**). Le rapport isotopique traité de l'échantillon est présenté en fonction du standard SPEX Mo, puis traduit en fonction du standard Roch Mo 2 puis du standard SRM-3134 selon les conversions mesurées respectivement par Asael et al. (2013) et Goldberg et al. (2013) :

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{Roch-Mo2}} = \delta^{98}\text{Mo}_{\text{Splex-Mo}} + 0.05 \pm 0.06(\text{‰})$$

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{SRM3134}} = \delta^{98}\text{Mo}_{\text{Roch-Mo2}} + 0.34 \pm 0.05(\text{‰})$$

Les données sont présentées à la communauté scientifique en fonction du standard SRM-3134 relevé à 0.25‰. Cela a été proposé par Nägler et al. (2014) afin de retrouver la valeur de référence de l'eau de mer de 2.36‰ issue des premières études en isotopie du molybdène (Barling et al. 2001 et Siebert et al. 2003). Ainsi toutes les réflexions anciennes et actuelles concernant les fractionnements en molybdène de l'eau de mer vers les puits restent comparables entre elles.

Références

- Arael, D., Tissot, F. L., Reinhard, C. T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T. W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S., 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the paleoproterozoic shunga event. *Chemical Geology* 362, 193–210.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 447–457.
- Cotten, J., Le Dez, A., Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse, R., 1995. Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts : evidence from french polynesia. *Chemical Geology* 119 (1-4), 115–138.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C. R., McManus, J., Anbar, A. D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in mo isotope data : an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (5), 724–735.
- Moore, D. M., Reynolds, R. C., 1989. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Vol. 322. Oxford university press Oxford.
- Nägler, T. F., Anbar, A. D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G. W., Greber, N. D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2014. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38 (2), 149–151.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the niger delta. *Chemical Geology* 286 (3-4), 196–206.
- Siebert, C., Nägler, T. F., Kramers, J. D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (7).
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211 (1-2), 159–171.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates. *Chemical Geology* 265 (3-4), 488–498.

Chapitre I : Où se trouve le molybdène dans les carbonates ?

Résumé

Cette étude est présentée comme un article scientifique intitulé 'A sequential leaching investigation of Mo concentrations and stable isotope compositions in different phases of carbonate rock' et qui sera soumis dans le journal *Chemical Geology*. Ce projet tente de répondre à cette question qui m'a accompagnée tout au long de ces années. Quand la nature des enregistrements de molybdène dans les sédiments réduits commence à être admise, peu d'étude scientifique porte sur l'origine du signal de molybdène dans les carbonates. Cela provient du fait que ces sédiments en sont très appauvris rendant difficile des études de localisation ou de spéciation du molybdène par des méthodes in-situ. Néanmoins, malgré la capacité des carbonates à enregistrer des valeurs proches de celle de l'eau global depuis laquelle ils ont précipité, nous ne savons pas par quel processus et à quel point ce signal est susceptible d'être modifié.

Cette étude d'attaque séquentielle sur des carbonates permet d'observer que le molybdène se trouve principalement dans la matière organique lorsque le carbonate provient d'un environnement réduit et riche en matière organique. Dans le cas de carbonate d'environnement oxygéné, le molybdène se retrouve prioritairement dans la fraction du carbonate authigène. De par sa large proportion dans ces échantillons, la phase authigène du carbonate influence par sa composition isotopique en molybdène, le signal isotopique obtenu lors des analyses courantes sur les carbonates après une attaque pseudo-total en 6N HCl. Des études complémentaires sont nécessaires afin de connaître l'état d'oxydation dans lequel se trouve le molybdène dans les carbonates ainsi son intégration à la structure cristalline.

Table des matières

1 A sequential leaching investigation of Mo concentrations and stable isotope compositions in different phases of carbonate rock	107
1.1 Abstract	107
1.2 Introduction	108
1.3 Samples	109
1.3.1 Sumba	109
1.3.2 Jura	109
1.3.3 Red Lake	109
1.4 Methods	110
1.4.1 Sample digestions	110
1.4.2 Sequential digestion	110
1.4.3 Parallel digestion	111
1.4.4 Major and trace elements measurements	112
1.4.5 X-ray diffraction	112
1.4.6 Mo isotopic composition measurements	112
1.5 Results	113
1.5.1 Mass contents of digested fraction	113
1.5.2 Major elements contents	116
1.5.3 Molybdenum element	118
1.5.4 Molybdenum isotopic compositions	120
1.6 Discussion	121
1.6.1 $\delta^{98}\text{Mo}$ isotope mass balance	121
1.6.2 $\delta^{98}\text{Mo}$ host phases for Mo and their Mo isotopic compositions	123
1.6.3 Implication for carbonate Mo isotope proxies	125
1.7 Conclusion	127

Table des figures

1	A : sequential digestion protocol and B : parallel digestion protocol. Mass of digested powder is indicated. Digestions : a leach of authigenic carbonate by 5% acetic acid (AA) ; a leach of oxides, carbonates, and dolomites by 1N NH_2OHHCl in 25% acetic acid (AA-HH) ; a leach of organic matter by 30% H_2O_2 (H_2O_2) ; and a digestion of silicate by a HF, HNO_3 , and HCl (Total ; see text for more descriptions). Samples have been digested in a 6N HCl leach (6N HCl) in the parallel protocol in order to compare results to earlier studies.....	111
2	A : fraction of digested mass powder from the sequential digestion protocol by samples ; B : fraction of digested mass powder from the parallel digestion protocol by acid digestion.....	113
3	Concentrations of selected major elements in the digested powder of specific fractions in samples from the sequential digestion protocol and the 6N HCl digestion.	117
4	Total mass of selected major elements (ng) and their percent distribution in specific fractions in samples from the sequential digestion protocol.	118
5	A : Concentrations of Mo in the digested powder of specific fractions in samples from the sequential digestion protocol and the 6N HCl digestion. B : Total mass of molybdenum (ng) and its percent distribution in specific fractions in samples from the sequential digestion protocol.....	119
6	Mo isotopic compositions from fractions of sample and from the digested fraction from the 6N HCl digestion.	120
7	A : mass balance test of Mo isotopic composition of samples. A bulk value from the sequential digestion protocol (bleu) is compared to the 6N HCl values (green), and to an artificial bulk from the 6N HCl digestion (light green ; see text). B : Plot of percent distribution of Mo from the different fractions of the sample versus the molybdenum isotopic composition of the fractions.	122

8	A : plot of mass of Fe (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their correlation in the Jura sample; B : plot of mass of Fe (ug) versus Mo isotopic composition (ng) in sample fractions showing their correlation in the Jura sample; C : plot of mass of Ca (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample; D : plot of mass of Mn (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample; E : plot of mass of Mn (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample; F : plot of mass of P (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample.	124
9	Comparison of Mo fractionation from the value of the 6N HCl digestion fraction to the sample's fractions with natural and experimental Mo fractionation from aqueous/seawater (green line) to organic matter (striped area; Zerkle et al. 2011; King et al. 2018) and to Fe- Mn-oxides (red area; Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003; Barling and Anbar 2004; Goldberg et al. 2009).	126

1. A sequential leaching investigation of Mo concentrations and stable isotope compositions in different phases of carbonate rock

Marie Thoby^{1*}, Kurt O. Konhauser², Sidonie Révillon^{3*}, Stefan V. Lalonde¹

¹*CNRS-UMR6538 Domaines Océaniques, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Plouzané, France*

²*Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada*

³*SEDISOR, Place Nicolas Copernic, Plouzané, France*

1.1. Abstract

The molybdenum (Mo) isotopic composition of carbonate is used as a redox proxy for tracking global Mn(IV)-Fe(III) oxide production in modern and ancient seawaters. Studies to date have used a pseudo-total digestion with strong HCl to obtain the Mo isotopic signature of contemporary seawater. However, the primary host phases of Mo in carbonate are currently unknown, as are the effect of different possible digestion protocols. In this paper, we investigate three different carbonates of contrasting composition and mineralogy by a sequential digestion protocol in order to analyze the Mo content and the $\delta^{98}\text{Mo}$ of authigenic calcite and aragonite, dolomite and Fe(III)-Mn(IV)oxides, organic matter, and silicate phases. Mo is hosted in different phases depending on the redox conditions. In an anoxic water-column, Mo is predominantly associated with the organic matter fraction, while in the presence of oxygen it is in the authigenic carbonate phase. Pseudo-total digestion with 6N HCl reflects the totality of Mo-bearing phases in a sample, and is generally in accordance with values calculated by mass balance of individual Mo-bearing components. Generally, the individual phases with the closest values of $\delta^{98}\text{Mo}$ to the bulk value are the authigenic and the silicate phases. However, with the exception of detrital phases, all phases appear to be susceptible to variable signal preservation or resetting as a function of diagenetic conditions, meaning that caution is warranted when attempting to constrain paleoenvironmental Mo cycling using the Mo isotope composition of specific Mo carrier phases in carbonate rocks. Instead, we suggest that the most reliable Mo compositions are derived from pseudo-bulk (6N HCl) and bulk digestions.

Keywords : Molybdenum, Carbonate, Isotope, Organic matter, Authigenic carbonate, Sequential digestion

1.2. Introduction

Molybdenum (Mo) is the most abundant transition metal in modern oxic seawater (~ 105 nM, Collier 1985), with speciation dominated by the molybdate oxyanion (MoO_4^{2-}). This conservative element is well mixed in the modern ocean and has residence time is ~ 800 Ky (Emerson and Husted 1991). Measurements of its concentrations and isotopes in the sedimentary rock record have proven useful for determining the timing of the onset of the oxidative continental weathering (McManus et al. 2002; Anbar et al. 2007; Scott et al. 2008), as well as the extent of seafloor euxinia (e.g. Reinhard et al. 2013). Its utility arises from how Mo is sequestered under both oxic and anoxic conditions. In the case of the former, Mo absorption to, and co-precipitation with, Mn(IV)-Fe(III) oxides preferentially select its light isotopes ($\Delta^{98}\text{Mo}_{\text{SW}-\text{Mnox}} = 3.3\text{-}2.76$ ‰; Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003; Barling and Anbar 2004 B; and $\Delta^{98}\text{Mo}_{\text{SW}-\text{Mnox}} = 2.19\text{-}0.83$ ‰, Goldberg et al. 2009), leaving seawater with a heavy Mo isotopic signature of 2.36‰ (Siebert et al. 2003). This value is homogeneous in global seawater thanks to the long residence time of Mo. In the case of the latter, another significant sink for Mo are sulfide minerals, in particular when water column or sediment pore-water $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq}}$ concentrations exceed 11 nM, a critical threshold that enable quantitative drawdown of Mo in restricted basins and the preservation of seawater signatures (Helz et al. 1996; Neubert et al. 2008). This feature has proven particularly useful in the study of black shales that were deposited under euxinic (i.e., high dissolved sulfide) conditions (Neubert et al. 2008; Nägler et al. 2011).

Recently, Voegelin et al. (2009) highlighted the ability of carbonate minerals to also record seawater signatures. Although carbonates tend to be depleted in Mo due to the dissolutions of all trace element during calcite crystallization in seawater, when they are non-skeletal, largely free of detrital components, and unaffected by diagenesis, carbonates faithfully record seawater Mo fractionations, thus making them potential proxies for paleo-seawater composition (e.g. Arnold et al. 2004; Siebert et al. 2005, 2006; Wille et al. 2007, 2008; Eroglu et al. 2015). However, unlike Mn- and Fe-rich sediments and black shales, the mechanisms of sequestration of Mo in carbonate rocks remain unknown. This is problematic because without understanding how Mo partitions into various phases within carbonate rocks (e.g., calcite/aragonite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), metal oxide inclusions, organic matter, detrital components) might affect the isotopic fractionation, it is unclear whether the studied rock signal reflects the value of seawater, the value of specific phases that may be offset from seawater, or even diagenetic processes.

To address these uncertainties, we examined here the major and trace element compositions, mineralogy, and Mo isotopic composition of three different

carbonate samples with different contrasting lithologies. They include a 500 ky carbonate from the Indonesian platform, a S-rich carbonate from a 157 My fossil lagoon in Jura (France), and dolomitic stromatolitic samples from the 2.93 Gy Red Lake Greenstone Belt (Canada). All samples were digested using different solutions following both a sequential and a parallel protocol in order to study the content of each phase of the carbonate and to constrain the content of fraction from each digestion.

1.3. Samples

1.3.1. Sumba.

The “Sumba” sample was taken on the paleo carbonate platform of Sumba Island, Indonesia, Indian Ocean (9°35'06.9”S, 120°12'44.1.4”E). Sumba is a volcanic island separating two fore-arc basins (Lombok and Savu) between the Eurasian and the Indian-Australian plates (Nexer et al. 2015). This junction consists of an arc-continent collision zone to the east and an oceanic subduction zone (Java trench) to the west. Sumba is surrounded by a carbonate terrace formed during the Comerian interglacial period around 500 ky, corresponding to Marine Isotope Stage number 13 (MIS 13 - terrace number IIIc; Nexer et al. 2015).

1.3.2. Jura.

The “Jura” sample comes from a Jurassic carbonate platform (45°57'22.0”N, 5°49'40.20”E, near Orbagnoux, Jura, France (Tribovillard et al. 1999). This dark-colored, parallel-laminated sedimentary rock was sampled from unit 2 of the “Calcaires en Plaquettes” formation from the upper Kimmeridgian (~152 ky). It formed by microbial mats in a lagoon protected by a reef. It is sulfur- and bitumen- rich and displays molybdenum concentrations up to 60 ppm (Tribovillard et al. 1999; Pierre SansJofre, personnel communication). Its parallel laminated facies present an average $\delta^{13}\text{C}_{carb}$ of 1.63‰ and an average $\delta^{18}\text{O}_{carb}$ of -0.29‰ (Pierre SansJofre, personnel communication), which are relatively close to Kimmeridgian seawater values (1.62‰ and -0.55‰, respectively, Wierzbowski 2004) and thus largely unaffected by post-depositional fluid exchange. This sample is relatively free of detrital components (Al=0.156 wt. %) but is not pure carbonate (<39 wt. %); it also contains abundant organic matter (up to 8.55 wt. %; Tribovillard 1998) which holds specific interest in this study.

1.3.3. Red Lake.

The “Red Lake” sample was taken from the 2.93 Gyr carbonate platform of Red Lake Greenstone Belt (51°1'51.72”N, 94°11'26.62”W, Ball Assemblage, Ontario, Canada; Corfu and Wallace 1986). This sample is a dolomitized stromatolite and its sedimentary section presents average values of $\delta^{13}\text{C}_{carb} = 0.61\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{carb} =$

15.12‰, reflecting its Archean origin. It has been recrystallized to dolomite during early diagenesis (McIntyre and Fralick 2017). It was deposited in an anoxic basin (no Ce anomaly, McIntyre and Fralick 2017), thus the biogenic formation of this stromatolite as well as its age and the dolomitization of this sample give it a specific interest in this study. This sample was analyzed in duplicate in order to constrain the reproducibility of the selective digestion methods.

1.4. Methods

1.4.1. Sample digestions.

Rock samples were crushed and digested with Mo-free materials (tungsten carbide crusher, agate mill, PFA vials, and PP centrifugation tubes). Each sample was digested twice following a sequential and a parallel protocol (see below). A reagent blank was run alongside each protocol and each digestion, as well as a duplicate experiment for the “Red Lake” sample. Samples were subject to five types of digestions, each enabling the removal of a specific set of phases of the rock : 5% acetic acid (AA) to dissolve the authigenic carbonate phase; a 1N $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% acetic acid (AA-HH for Acetic Acid-Hydroxylamine Hydrochloride) to reduce oxide phases; 30% H_2O_2 to digest organic matter (H_2O_2); and a Total digestion using 1 :1 HF and HNO_3 , aqua regia, and 6N HCl to dissolve silicate minerals and all residue (Total). Finally, a 6N HCl digestion was also used in the parallel protocol for comparison to studies on molybdenum isotopic composition of carbonates (Voegelin et al. 2009, 2010; Eroglu et al. 2015; Thoby et al. submitted).

1.4.2. Sequential digestion.

A sequential protocol was used to study each phase of the carbonate samples, whereby each digestion was applied on the residue from the previous digestion (see **Figure 1A**). Approximately 8 g of primitive powder were digested in 192 ml of 5% acetic acid overnight at 80 °C in PP centrifuge tubes. After separation by centrifugation, the supernatant was dried and resuspended in 6N HCl for storage, while the residue was rinsed with 18.5 mQ water, dried, and weighed before the next digestion. These protocol steps were repeated between each digestion. The residue of the 5% AA digestion was then digested in a 1N $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in 25% acetic acid (with an acid volume :residue mass ratio of 70) in PP centrifuge tubes over three hours at 90 °C in an agitated water bath. The next stage consisted of digesting the residue in 40 ml of 30% H_2O_2 overnight at 80 °C in a PFA vial. To conclude the sequential digestion protocol, a total digestion was done on the residue in the PFA vial, firstly with 24 ml of HF and 24 ml of HNO_3 (overnight at 80 °C), then the result was dried and digested in 48 ml of aqua regia (overnight at 80 °C), then dried again and digested in 48 ml of 6N HCl (overnight at 80 °C). At this final step of the sequential protocol, if a residue persisted it was washed and stored as a final residue.

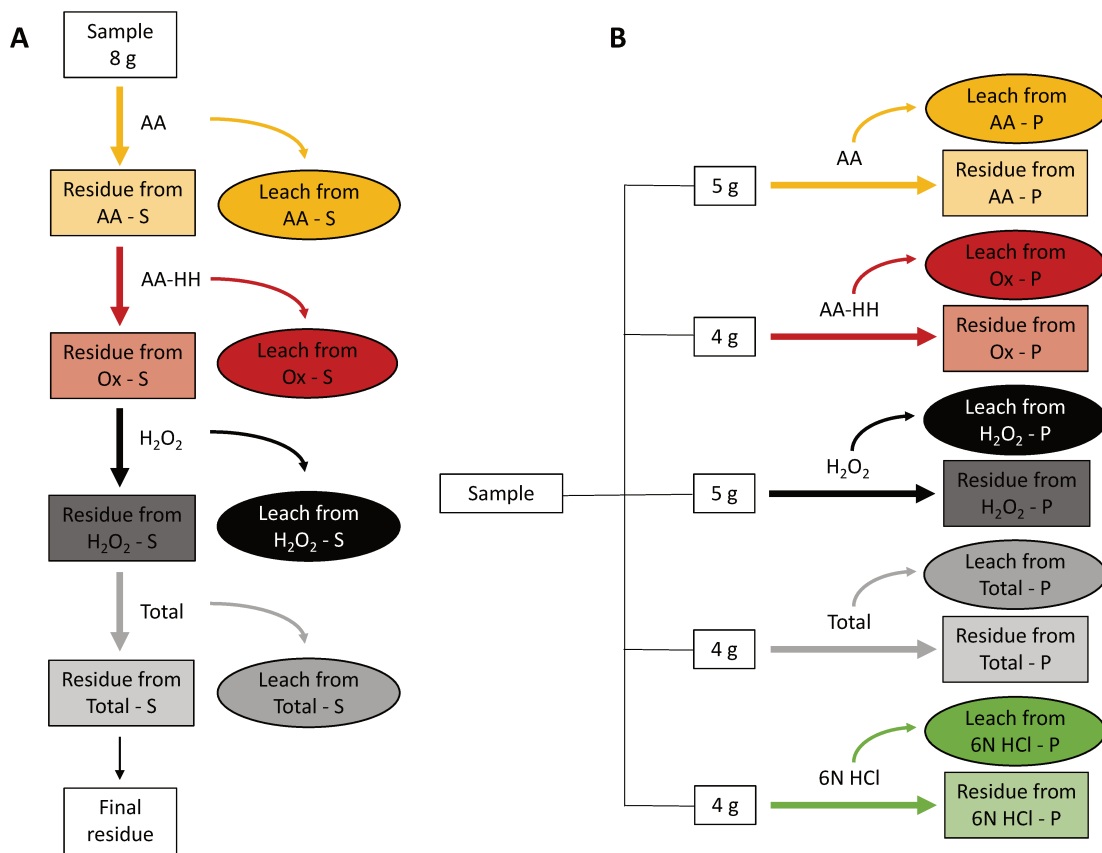


Figure 1

A : sequential digestion protocol and B : parallel digestion protocol. Mass of digested powder is indicated. Digestions : a leach of authigenic carbonate by 5% acetic acid (AA) ; a leach of oxides, carbonates, and dolomites by 1N NH₂OH.HCl in 25% acetic acid (AA-HH) ; a leach of organic matter by 30% H₂O₂ (H₂O₂) ; and a digestion of silicate by a HF, HNO₃, and HCl (Total ; see text for more descriptions). Samples have been digested in a 6N HCl leach (6N HCl) in the parallel protocol in order to compare results to earlier studies.

1.4.3. Parallel digestion.

To complement the sequential results, a parallel protocol was also applied to the same samples (see **Figure 1A**). Approximately 5 g of sample powder were digested in 120 ml of 5% acetic acid in PP centrifuge tubes overnight at ambient temperature. A centrifugal separation was performed and the supernatant was dried and redissolved in 6N HCl for storage, while the residue was rinsed with 18.5 mQ water, dried, weighed, and stored. These protocol steps were repeated after each digestion. Another digestion was performed using 300 ml of 1N NH₂OH.HCl in 25% acetic acid on 4 g of powder in PP centrifuge tubes over three hours at 90 °C in an agitated water bath. The 30% H₂O₂ digestion was done using 25 ml of H₂O₂ and 5 g of powder in a PFA vial overnight at 80 °C. The Total digestion was divided in three steps : 4 g of

powder were digested in a PFA vial with 48 ml of HF and 48 ml of HNO₃ (overnight at 80 °C), the leach and residue were dried together and digested in 4 ml of aqua regia (overnight at 80 °C), and then dried and digested in 48 ml of 6N HCl (overnight at 80 °C). Finally, 4 g of sample powder were digested in 6N HCl in a PFA vial overnight at 80 °C.

1.4.4. Major and trace elements measurements.

An aliquot of the digested sample was dried and redissolved in with 2% HNO₃ spiked with 2 ppb of Indium. The In spike was used to observe the stability of the signal and to correct any instrumental drift during the session. Measurements were performed using a Thermo Fisher ElementXR HR-ICP-MS at Pôle Spectrometry Océan (PSO), Brest, France.

1.4.5. X-ray diffraction.

Residual powders from each digestion step the digestion of the parallel protocol, as well as initial sample powders, were analyzed by X-ray diffraction (XRD) in order to constrain the nature and intensity of each digestion on the sample phases. Measurements were provided at Ifremer (Brest, France) using a Bruker D8 XRD with plastic supports when there was a large quantity of residual powder, and using a Bruker D2 XRD with silicon supports for low quantities of residual powder. XRD spectra were analysed using the software package DIFFRAC-EVA (Bruker) and compared to the Bruker PDF2 data base of crystal structures for mineral identification.

1.4.6. Mo isotopic composition measurements.

An aliquot of each digested volume was dried and redissolved in 6N HCl, adding a ⁹⁷Mo and ¹⁰⁰Mo double spike (DS) for a spike :natural Mo ratio of 1 on the basis of the molybdenum concentration determined by the trace element measurement (Siebert et al. 2001). Samples were then diluted in 1 ml of 6N HCl and was Mo purified following a two-step column chromatographic purification of Mo (see Thoby et al., submitted). The pure Mo solution was dried and taken up in 2% HNO₃ for measurement using a ThermoFisher Neptune MC-ICP-MS (PSO, Brest, France). Our in-house standard, Mo-SPEX, demonstrated a 2SD reproducibility of 0.14‰ across all sessions. Our specific Mo measurement blank was 2.63 ng; Mo blanks for all digestions are reported along with sample data (see **Annexe 1 : Table 1** and Results). Our data were acquired relative to Mo-SPEX and converted relative to Roch-Mo2 and then to SRM 3134=0.25‰ (Nägler et al. 2014). Mo isotope compositions are expressed as δ⁹⁸Mo and are equivalent to :

$$\delta^{98}Mo = \left(\left[\frac{\left(\frac{{}^{98}Mo}{{}^{95}Mo} \right)_{sample}}{\left(\frac{{}^{98}Mo}{{}^{95}Mo} \right)_{NIST3134}} - 1 \right] \cdot 1000 \right) + 0.25 \text{ (‰)} \quad (1)$$

1.5. Results

1.5.1. Mass contents of digested fraction.

Parallel digestion.

The masses of powder that were effectively digested by each of the different solutions are presented in **Figure 2A** and **Annexe 1 : Table 2**. Our results show that the AA digestion (AA-P) dissolves almost all of the sample for those dominated by calcite, aragonite, and magnesian calcite (e.g. Sumba and Jura, see **Annexe 1 : Table 3**). XRD analysis on undigested part reveals traces of calcite minerals, as well as quartz and clays. In contrast, the AA digestion removed only 47% of the Red Lake sample which is dominated by calcite, dolomite, and silicate phases (see **Annexe 1 : Table 4**).

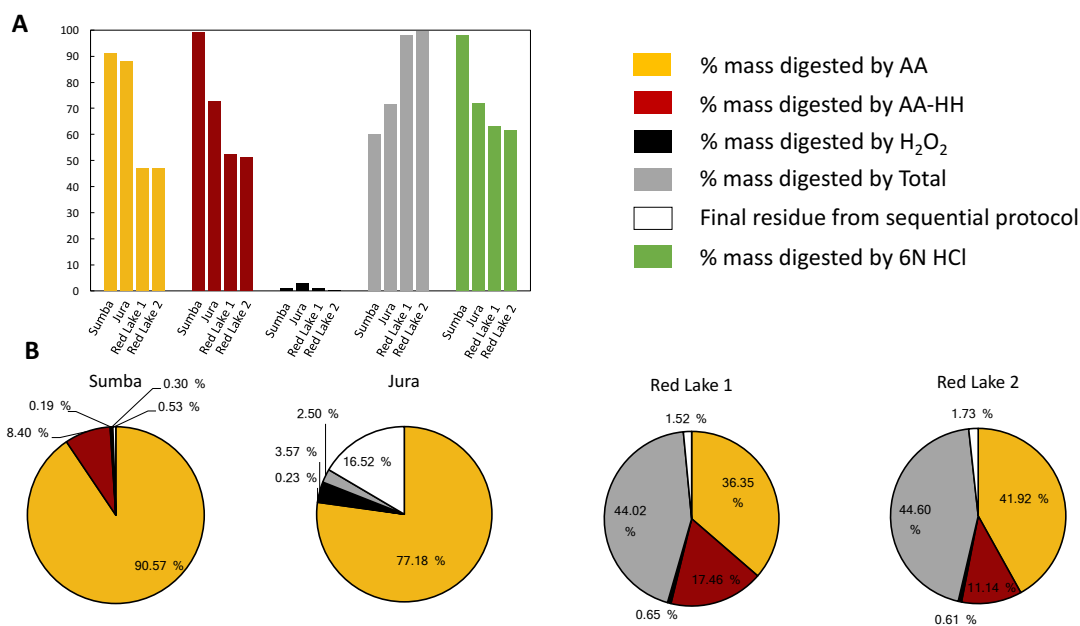


Figure 2

A : fraction of digested mass powder from the sequential digestion protocol by samples ; B : fraction of digested mass powder from the parallel digestion protocol by acid digestion.

The AA-HH digestion (AA-HH-P) consumed nearly the entirety of the Sumba sample (99%), while only 73% of Jura sample and 52% of Red Lake samples were digested, leaving only quartz. It is evident that the sum total of this digested material does not only correspond to the Mn-Fe oxide phase since no oxides have been observed by XRD. The AA-HH digestion solution is composed of 25% acetic acid and acts on the carbonate phases as well. Nevertheless, the diffe-

rence between the AA and AA-HH digestions may be attributed to Mn-Fe-oxides, calcite, and dolomite that were digested by AA-HH in Sumba and Red Lake samples.

The H_2O_2 digestion (H_2O_2 -P) digests only the organic matter fraction. This is confirmed by XRD analysis, which shows that the digestion did not affect carbonate or silicate components. This digestion removed more mass from the Jura sample than from the others.

For samples that were decarbonated in prior steps to the sequential digestion procedure, the total digestion was complete, as was also the case for samples in the parallel digestion that were highly silicified (e.g. Red Lake, see Sequential and **Annexe 1 : Table 4**). Total digestion using the parallel protocol often resulted in the precipitation of fluorite minerals (CaF_2) due to the presence of carbonates. Indeed, digestion solutions were depleted in some elements by the creation of CaF_2 (Sumba and Jura) and sellaite (MgF_2 ; Red Lake), which results from the impact of HF on calcium or dolomite. Brushite ($\text{CaPO}_3(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Jura) is also present in the Jura sample and may result from the association of phosphorus from organic matter with calcium.

The residue from the 6N HCl digestion shows a more completed digestion compared to AA and AA-HH digestions but it does not digest quartz and clay in the same manner as the Total digestion.

Sequential digestion.

During the sequential digestion, the residue of each digestion step was dried and weighed in order to understand the proportion of each digested fraction in the sample (see **Figure 2B** and **Annexe 1 : Table 2**). Thus, using the quantity of initial powder, a mass difference calculation shows that the Sumba sample was essentially digested in its entirety by the AA and the AA-HH digestions (AA-S = 90.57% and AA-HH-S = 8.40%, respectively). The Jura sample was mostly digested in AA (AA-S= 77.19%). This sample shows the highest degree of mass loss after H_2O_2 digestion (H_2O_2 -S=3.57%) as well as a quantity of residue after the final digestion step (16.52%). Indeed, unlike other samples, XRD measurement on the final residue powder was possible (see **Annexe 3 : Tables 3 and 4**). The presence of anhydrite (CaSO_4), potassium aluminum sulfate ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), and brushite ($\text{CaPO}_3(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are highlighted by this analysis and seem to result from the release of elements (SO4 and P) from the organic matter or the sulfide mineral phase (e.g. pyrite) that react with elements released from carbonate and silicate phases. The duplicated Red Lake samples agree with each other and show the impact of two principal digestions, the AA and the Total digestion (RedLake 1 : AA-S=36.35% and

Total-S=44.02%, respectively), while the AA-HH digestion removes a further 1/4 of the residue powder after the AA digestion (AA-S=17.46% of the total sample). The Red Lake samples comparison shows some difference in the content of digested powder for both AA and AA-HH digestion. Nevertheless, the total content of digested powder after the sum of AA and AA-HH digestions is the same between Red Lake samples.

Sample components revealed by sequential digestion.

This sequential protocol was used to separate different phases of the carbonate rocks. The 5% acetic acid digestion is considered an effective digestion for authigenic carbonate phases (Rongemaille et al. 2011). Sequential and parallel protocols started with this digestion on the initial rock powder. Thus, the percentage of digested sample should be the same between the AA-S and AA-P protocols. While the Sumba sample showed the same digested mass, the Red Lake and Jura samples displayed differences of 5 and 11%, respectively. These differences may come from experimental error as well as heterogeneity of the sample. Nonetheless, the authigenic carbonate phases of these samples should be approximately equivalent to the mass of digested powder after the AA-S digestion.

The 1N $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ in 25% acetic acid solution (AA-HH) was used to reduce Mn(IV)- and Fe(III)-oxides phases. Following the AA-S digestion, this solution primarily digested both oxides. Its composition of 25% acetic acid and the presence of HCl in the solution make it effective against more crystalline carbonate phases, as well as dolomite. This is evident in the AA-HH-P data, which display a higher digested mass than the AA-P and AA-HH-S protocols. Moreover, with the exception of the Jura sample (see before), the difference in digested mass between the AA-HH-P and AA-P protocols is approximately equal to the AA-HH-S digested mass. Thus, the phases digested during the AA-HH-S digestion consist of more crystalline carbonate, dolomite, and Mn- Fe- oxides phases (from herein called CDO).

The 30% H_2O_2 digestion appears to have been highly selective for organic matter. Indeed, low quantities of sample were digested with H_2O_2 -S and H_2O_2 -P, and the XRD data shows the presence of all initial minerals after the H_2O_2 -P digestion. Nevertheless, it should be noted that organic matter in this sample set has different maturities. Some is relatively fresh (Sumba), while for others, organic matter has been thoroughly kerogenized (Red Lake). Thus, we have to consider that even if there is a difference in the apparent quantity of organic matter digested between samples, total organic carbon contents may be equivalent. However, the digested mass powder from the H_2O_2 -S digestion is still equivalent to the organic matter digested phase from the protocol digestion (**Figure 2**).

The Total digestion is complicated under the parallel protocol by the creation of new minerals from the combination of HF and carbonate. However, the digested mass from the Total-S digestion is equal to the silicate phases (e.g. quartz, clays). Meanwhile, the digested fractions from the sequential protocol are representatives of authigenic carbonate, carbonate-dolomite and Mn(IV)-Fe(III) oxides, organic matter, and silicate phases. The final residue from the Jura sample results from the creation of new minerals due to reactions between elements released from digested biomass and the HF solution.

In summary, the digested mass percentage of the samples from the parallel protocol confirms the sequential protocol is an efficient process for digesting each mass fraction. In order to focus this study on host phases for Mo and the Mo isotopic composition in carbonates, only data from sequential protocol are considered further and compared to data for 6N HCl digestion from the parallel protocol; the latter method is typically used for analysis of the Mo isotopic composition of carbonates. The following concentration data are expressed as total quantity (ng) and concentration (wt. %) in the digested fraction.

1.5.2. Major elements contents.

We present data for major elements (Ca, Mg, Fe, Mn, P, Al, and Ti) and total REE as a means of inferring the effects of dolomitization, Mn(IV)-Fe(III)-oxides, organic matter, and detrital contamination on molybdenum concentrations and isotope compositions in the different digested fractions. Concentrations of elements (wt. %) in digested fractions are presented in **Annexe 1 : Table 5** and in **Figure 3**. Due to the large variability of digested powder mass, results are presented as content of element (ng) as well (see **Annexe 1 : Table 5** and **Figure 4**). All concentrations of elements in each digested fraction are lower than 25 wt. %, with the exception of the Ca concentration from the CDO fractions of the Jura samples due to the very low proportion of CDO fractions in the Jura sample (see text above).

The reproducibility of concentration data is illustrated by the duplicated Red Lake sample. Here, the authigenic carbonate fraction and the digested fraction from 6NHCl display higher concentrations of Ca, Mg, Fe, Mn, and total REE (between 15.3% and 21.1% for Ca, 7.8 and 10.8% for Mg, 1.3% and 1.9% for Fe, 0.41% and 0.55% for Mn, and 1.1ppm and 1.6ppm for total REE), while the silicate fraction presents lower concentrations for these elements (<0.03% for Ca, Mg, and Fe, <6ppm for Mn, and <0.1ppm for total REE). The higher concentrations of P and Al come from organic matter (0.01% and 0.2%, respectively) and the

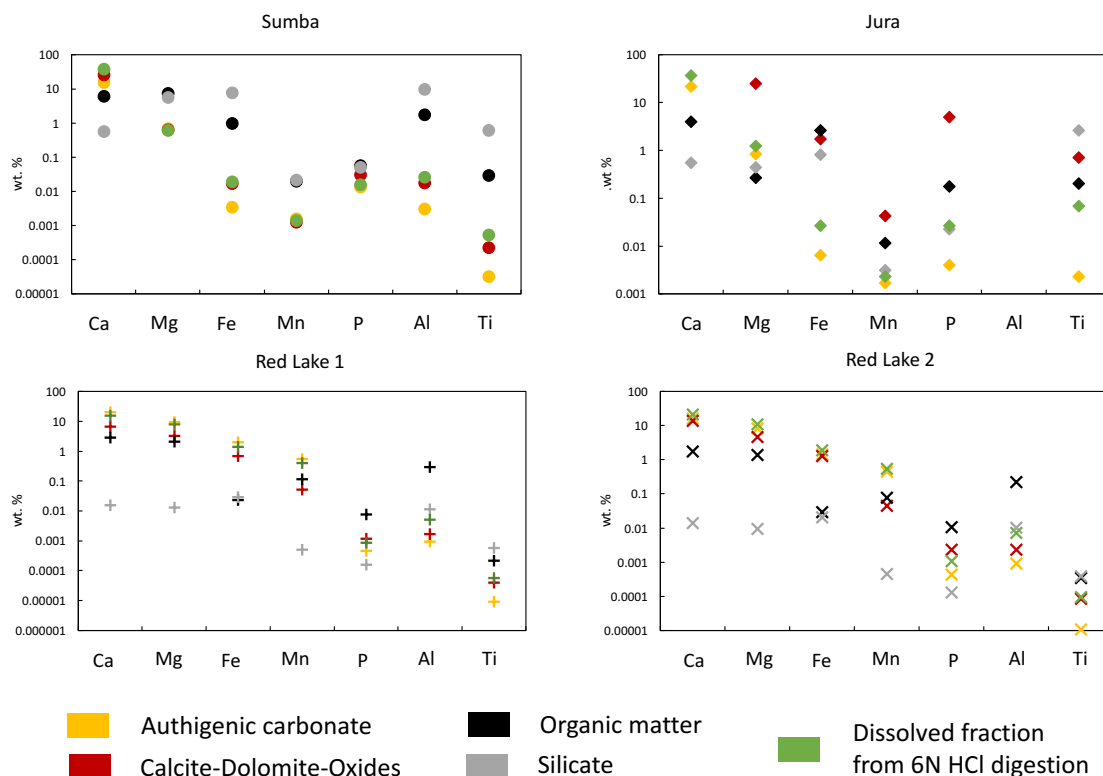


Figure 3

Concentrations of selected major elements in the digested powder of specific fractions in samples from the sequential digestion protocol and the 6N HCl digestion.

higher concentration of Ti comes from the silicate fraction (between 4ppm and 6ppm). The Sumba sample is very different since the silicate fraction displays the highest concentration of Fe, Al, Ti, and total REE (7.71%, 9.65%, 0.62%, and 0.004%, respectively). This fraction also shares the highest concentrations of Mg, Mn, and P with the organic matter fraction (5.7% and 7.5%, ~0.02%, and ~0.05%, respectively). The highest concentrations of Ca come from the 6N HCl digested fraction and the CDO fraction (38% and 25%, respectively). The Jura sample also has a specific repartition of elemental concentrations between fractions. The CDO fraction has the highest concentrations of Mg, Mn, P, and total REE (25.10%, 0.04%, 4.97%, and 0.02%, respectively). The unrealistically high concentration of Ca is due to the low quantity of digested powder from the CDO fraction. The highest Ti and Al concentrations are in the silicate phase and the highest Fe concentrations come from both organic matter and CDO.

Masses of elements recovered from each fraction are reported as a percent fraction of the total mass released by the samples and are shown in **Figure 4**. Good reproducibility is visible with the duplicated Red Lake samples. Out of the

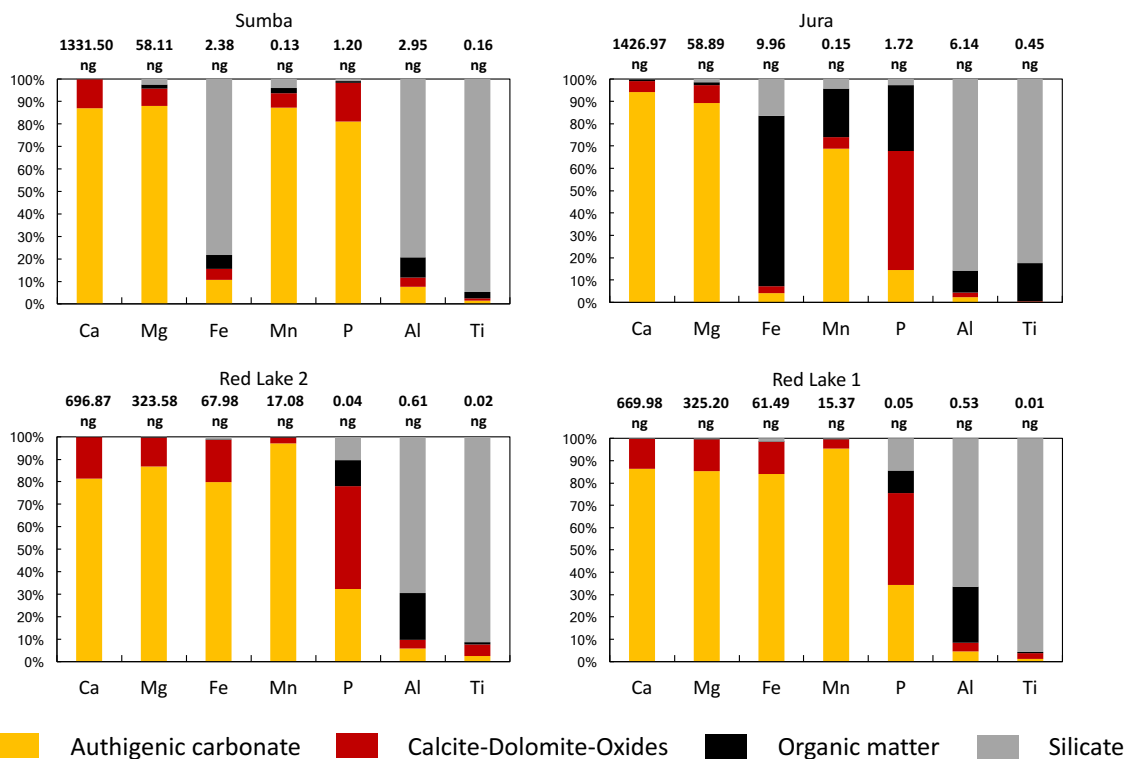


Figure 4

Total mass of selected major elements (ng) and their percent distribution in specific fractions in samples from the sequential digestion protocol.

whole set, Red Lake is the sample richest in Mg, Fe, and Mn. Most of the Ca, Mg, Fe, Mn, and total REE are released by the authigenic carbonate fraction. Al and Ti are principally released by the silicate fraction, with ~20% of Al being released by the organic matter phase. P is primarily released from both the CDO and the authigenic carbonate phases (~41% and ~32%, respectively). The authigenic carbonate fraction of the Jura sample releases the majority of Ca, Mg, Mn, and total REE of the rock. Silicate residues are the main host of Al and Ti, and the organic matter phase delivers the greatest amount of Fe and important amounts of Mn and P. Nevertheless, P is mostly in the CDO phase. In the Sumba samples, most of the Ca, Mg, Mn, P, and total REE come from the authigenic carbonate phase, while Fe, Al, and Ti principally come from the silicate phase. Moreover, the CDO phase hosted more than 10% of the Ca and P.

1.5.3. Molybdenum element.

Molybdenum concentrations and total digested masses for each fraction are shown in **Annexe 1 : Table 5** and **Figure 5**. The reproducibility of the measurements is constrained by the duplicate treatment of the Red Lake samples. Overall, digested fractions from Red Lake and Sumba display Mo concentrations lower than 3.2 ppb

while Jura fractions show concentrations reaching 432 ppb. In the Red Lake sample, the organic matter phase displays a higher Mo concentration due to the low proportion of this fraction in the sample. The second highest Mo concentration is in the CDO phase, between 0.05 ppb to 0.09 ppb, while silicate, authigenic carbonate, and the 6N HCl pseudo-total digested fractions show concentrations averaging 0.03 ppb. The Sumba sample displays a higher Mo concentration due to organic matter and silicate contributions (1.56 ppb and 1.33 ppb, respectively). The authigenic carbonate, CDO, and 6N HCl digested fractions have Mo concentrations of 0.19 ppb, 0.08 ppb, and 0.03 ppb, respectively. The Jura sample displays the highest Mo concentrations from the CDO (432 ppb), organic matter (375 ppb), and silicate (196 ppb) phases. CDO is sensitive to its low proportion in the sediment (0.23%, **Figure 5A**), while organic matter and silicate are largely represented in the sediment at 3.57% and 2.50%, respectively. The digested fractions from 6N HCl and AA digestions display Mo concentrations of 3.5 ppb and 1.31 ppb.

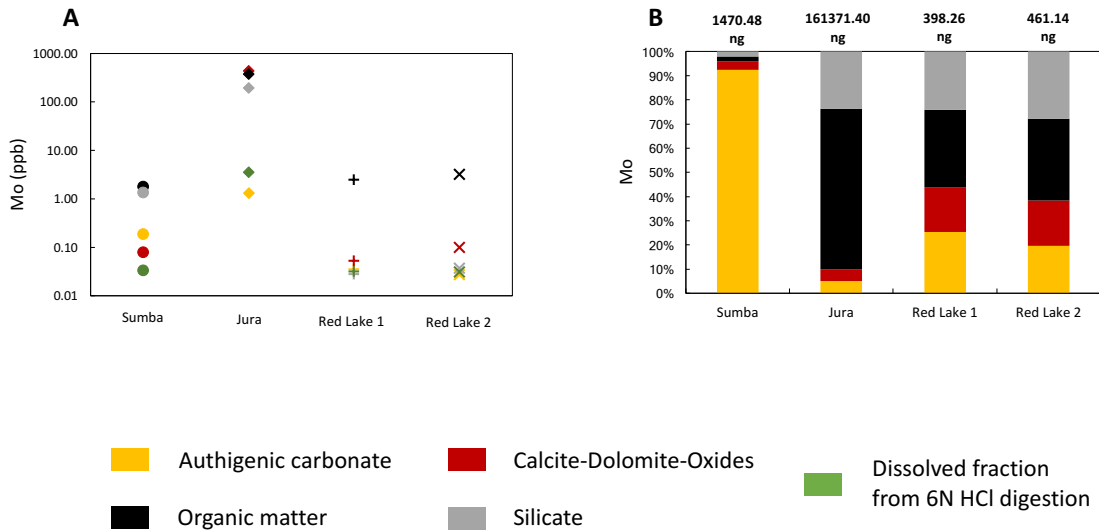


Figure 5

A : Concentrations of Mo in the digested powder of specific fractions in samples from the sequential digestion protocol and the 6N HCl digestion. B : Total mass of molybdenum (ng) and its percent distribution in specific fractions in samples from the sequential digestion protocol.

The Jura samples released a large amount of Mo (161 ug), mainly from the organic matter (66% of the total Mo, **Figure 5B**). Its second most significant host of Mo is the silicate phase with 23.7%, while CDO and authigenic carbonate each host ~5% of the total Mo. The Sumba sample has the second highest total Mo content of this sample set (1.47 ug). This Mo is mostly present in the authigenic carbonate phase (92.4%). CDO, silicate, and organic matter phases represent 3.6%, 2.2%, and 1.8% of the total release of Mo, respectively. Red Lake has lower Mo content (between 398

ng and 461 ng). The repartition of this Mo is more balanced between phases, with organic matter as the most important host (~32.8%), follow by silicate (~26.15%), authigenic carbonate (~22.45%), and finally CDO (~18.6%).

1.5.4. Molybdenum isotopic compositions.

The molybdenum isotopic composition of each digested fraction of the samples was measured to determine the origin of Mo isotopic signal and its applicability as a redox proxy in carbonate rocks. $\delta^{98}\text{Mo}$ was measured from the 6N HCl digestion, and this classic technique is taken as the reference for comparison (Figure 6; Voegelin et al. 2009, 2010; Eroglu et al. 2015; Thoby and al. submitted). Firstly, $\delta^{98}\text{Mo}$ from the CDO phase and the digested fraction from 6N HCl show good reproducibility ($0.975 \pm 0.005\text{‰}$ and $0.0305 \pm 0.015\text{‰}$, respectively). The authigenic carbonate and silicate phases present little variability ($0.165 \pm 0.1\text{‰}$ and $0.04 \pm 0.05\text{‰}$, respectively), while the organic matter phase shows poor reproducibility ($0.05 \pm 0.42\text{‰}$). With the lowest Mo contents, Red Lake samples display the largest uncertainty of $\delta^{98}\text{Mo}$ measurements (up to 0.44‰ 2SD).

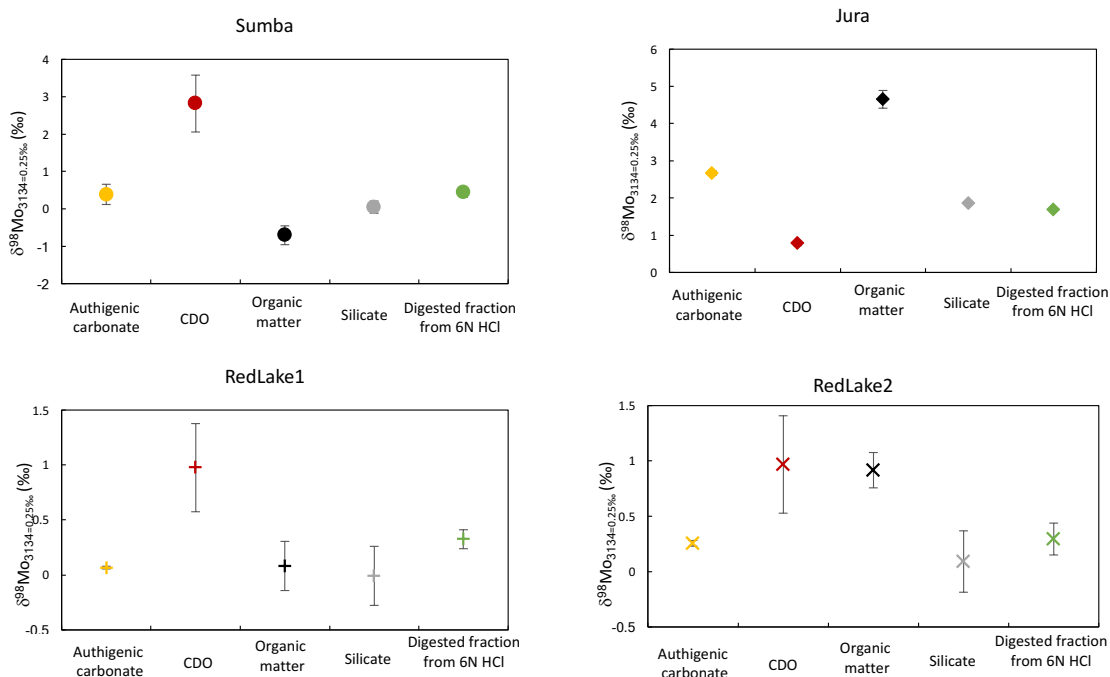


Figure 6

Mo isotopic compositions from fractions of sample and from the digested fraction from the 6N HCl digestion.

The 6N HCl reference value from Sumba was 0.44‰ . Its authigenic carbonate phase displays a similar value ($\delta^{98}\text{Mo}=0.39\text{‰}$). The CDO phase has a remarkably heavy signature ($\delta^{98}\text{Mo}=2.82\text{‰}$) but it also has the largest uncertainty (0.76‰ 2SD). The organic matter phase has a light $\delta^{98}\text{Mo}$ signature to -0.71‰ , and the silicate phase

displays $\delta^{98}\text{Mo}=0.05\text{‰}$. The 6N HCl reference value of the S- and organic-rich Jura carbonate shows a molybdenum isotopic composition of 1.69‰. The authigenic carbonate phase of the Jura sample is relatively heavy at $\delta^{98}\text{Mo}=2.67\text{‰}$, but an even heavier signature is recorded by the organic matter phase, which raises the molybdenum isotopic composition to 4.65‰. The CDO phase records a lighter molybdenum composition than the reference ($\delta^{98}\text{Mo}=0.79\text{‰}$). The silicate phase has a similar Mo isotopic signature to the reference ($\delta^{98}\text{Mo}=1.85\text{‰}$).

1.6. Discussion

1.6.1. $\delta^{98}\text{Mo}$ isotope mass balance.

Before examining the repartitioning of Mo between different digest fractions, we performed an isotope mass balance test to evaluate how well the weighted average of the different digestion fractions (the bulk composition indicated by sequential digestion) reproduces the pseudo-total digest (6N HCl) employed in most Mo isotope studies of carbonate to date. We also compare these results with sum of the 6N HCl digestion and the silicate fraction, referred as « bulk composition from 6N HCl ». Equations used to calculate the bulk data from sequential protocol (S) are as follows :

$$Mo_{\Sigma S} = \sum (F_i \cdot Mo_i) \quad (2)$$

$$\delta Mo_{\Sigma S} = \sum \left(\frac{F_i \cdot Mo_i}{Mo_{\Sigma S}} \cdot \delta Mo_i \right) (\text{‰}) \quad (3)$$

where $Mo_{\Sigma S}$ is the sum of molybdenum masses (Mo in ng) from each digestion ($i= \text{AA}, \text{AA-HH}, \text{H}_2\text{O}_2$, and Total). F_i is the fraction of dissolved powder from digestion i of the samples and Mo_i is the mass of molybdenum released by digestion i . $\delta Mo_{\Sigma S}$ is weighted average isotopic composition of the bulk sample calculated from sequential digestion and δMo_i is the Mo isotopic composition of the individual digestion fraction i .

Equations used to calculate the bulk composition from the 6N HCl digestion along with the silicate fraction are as follows :

$$Mo_{6NHCl}^* = Mo_{6NHCl} \cdot \frac{m_S}{m_{6NHCl}} \quad (ng) \quad (4);$$

$$Mo_{Bulk6NHCl} = (F_{6NHCl} \cdot Mo_{6NHCl}^*) + ((1 - F_{Tot}) \cdot Mo_{Tot}) \quad (ng) \quad (5);$$

$$\delta Mo_{Bulk6NHCl} = \left(\frac{F_{6NHCl} \cdot Mo_{6NHCl}^*}{Mo_{Bulk6NHCl}} \cdot \delta Mo_{6NHCl} \right) + \left(\frac{(1 - F_{Tot}) \cdot Mo_{Tot}}{Mo_{Bulk6NHCl}} \cdot \delta Mo_{Tot} \right) (\text{‰}) \quad (6)$$

where m_S is initial mass of powder used for the sequential protocol and $m_{6N HCl}$ is the initial mass of powder used for the 6N HCl parallel digestion. Equation 4 is essential in order to determine the amount of Mo associated with the silicate phase for the amount of powder digested in the parallel protocol.

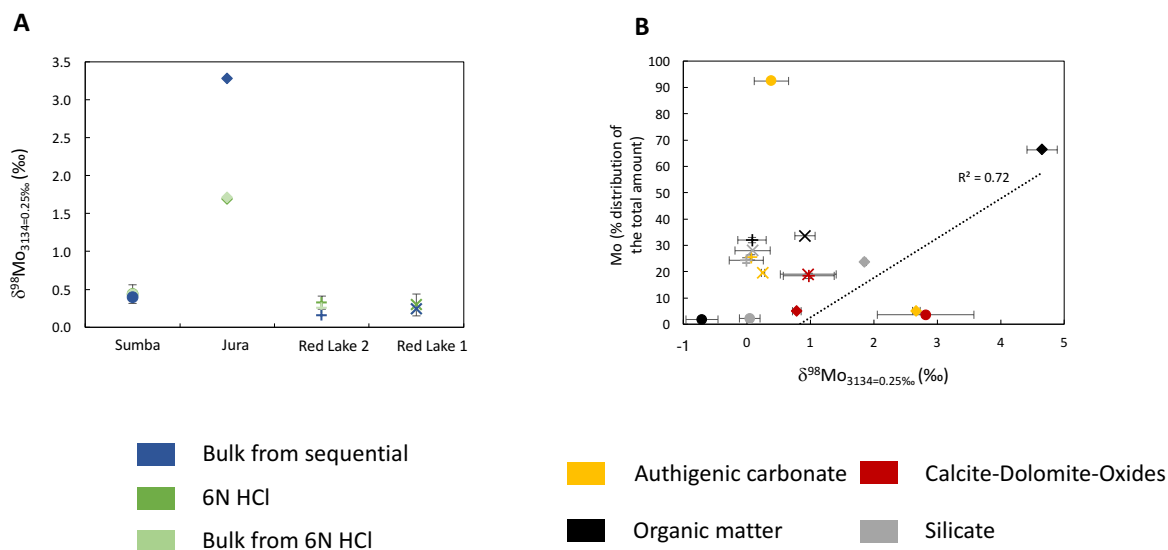


Figure 7

A : mass balance test of Mo isotopic composition of samples. A bulk value from the sequential digestion protocol (bleu) is compared to the 6N HCl values (green), and to an artificial bulk from the 6N HCl digestion (light green ; see text). B : Plot of percent distribution of Mo from the different fractions of the sample versus the molybdenum isotopic composition of the fractions.

Bulk Mo isotopic data for each sample are shown in **Figure 7A** and are compared to the Mo isotopic composition obtained by the pseudo-total 6N HCl digestion. We observe good agreement between Sumba and Red Lake samples with bulk isotopic compositions from sequential and 6N HCl digestions being equal, i.e., within the analytical error of 0.10‰(2SD). Significant discrepancies are visible with the Jura sample. The Jura sample's bulk isotopic composition, as calculated from the results of the sequential protocol, is strongly affected by the large proportion of authigenic carbonate coupled to its heavy Mo signature and to the very heavy Mo isotopic signature indicated for the organic matter phase. With the highest quantity of undigested residual at the end of the sequential protocol, equal to 16.52% of the initial mass (**Figure 2B**), the Jura sample's discrepancy in isotope mass balance relative to the pseudo-bulk value may have resulted from the formation of new minerals (fluorides, perhaps Mn(IV)-Fe(III) oxides, see **Annexe 1 : Table 3**) sequestering light Mo isotopes. Moreover, we observe that the bulk from the 6N HCl digestion of all samples is equal to their pseudo-total 6N HCl Mo isotopic signature equal within

the analytical error of 0.12‰ (2SD). This illustrates that the silicate phase may be disregarded when 6N HCl digestion is used to evaluate the Mo isotopic composition of carbonate.

1.6.2. $\delta^{98}\text{Mo}$ host phases for Mo and their Mo isotopic compositions.

For all samples, the highest concentrations of Mo are observed in the organic matter phase (**Figure 5A**). Nevertheless, the phase hosting the greatest amount of Mo varies between samples (**Figure 5B**). In the Jura sample, Mo is hosted principally in the organic matter phase and displays a positive correlation with Fe ($R_2 : 0.87$; **Figure 8A**). This sample is S- and organic matter-rich and comes from a reducing lagoon environment. The link between Fe, S, and Mo is known to result from the capture of Mo by sulfurization of organic matter during diagenesis concomitant with pyrite formation (Tribovillard et al. 2004). Iron is also positively correlated with the Mo isotopic composition of the different phases ($R_2=0.63$; **Figure 8B**) in much the same way as Mo is correlated to $\delta^{98}\text{Mo}$ ($R_2=0.72$; **Figure 7B**). This may result from the sensitivity of these different phases in recording the reducing stages of sedimentary diagenesis as a function of mineralogy. The second most important host of Mo in the Jura sample are silicate phases, with $\sim 1/5$ of the total 161 μg of Mo. In fact, this phase gives the closest Mo isotopic value to the 6N HCl digestion reference (1.85‰ vs. 1.69‰). However, isotope mass balance indicates incomplete release of Mo during sequential digestion (**Figure 7A**). Indeed, after all sequential digestions, 16.52% of the total sample mass remained undigested and may host the missing light Mo isotope component (**Figure 2B**). The $\delta^{98}\text{Mo}$ of 1.69‰, determined by the 6N HCl digestion of the Jura sample, is consistent with paleo-environmental interpretations proposed by Tribovillard et al. (1999) for deposition of this sample in a reduced lagoon relatively close to the reef and replenished with seawater during storm events. The strongly reduced nature of the sediment would have facilitated capture of isotopically heavy seawater preferentially in the organic phase. This preferentially drives the capture of Mo into the organic phase.

The Red Lake samples contain the least amount of Mo in the sample set, and display a significant proportion of its total Mo in the organic matter phase ($\sim 1/3$ of the total Mo). Interestingly, each of the other phases of the sample also release more than $1/5$ of the total Mo. The Red Lake Mo isotopic composition from 6N HCl digestion gives a value of 0.29‰. The phase closest in composition to this value is the authigenic carbonates with a value of $\delta^{98}\text{Mo}=0.26\text{‰}$, followed by the silicates with a value of $\delta^{98}\text{Mo}=0.01\text{‰}$. These two phases represent the bulk of the sample, with 41.92% and 44.60% of the total sample, respectively. This results in the value determined by the weighted average of sequential digestions to display a

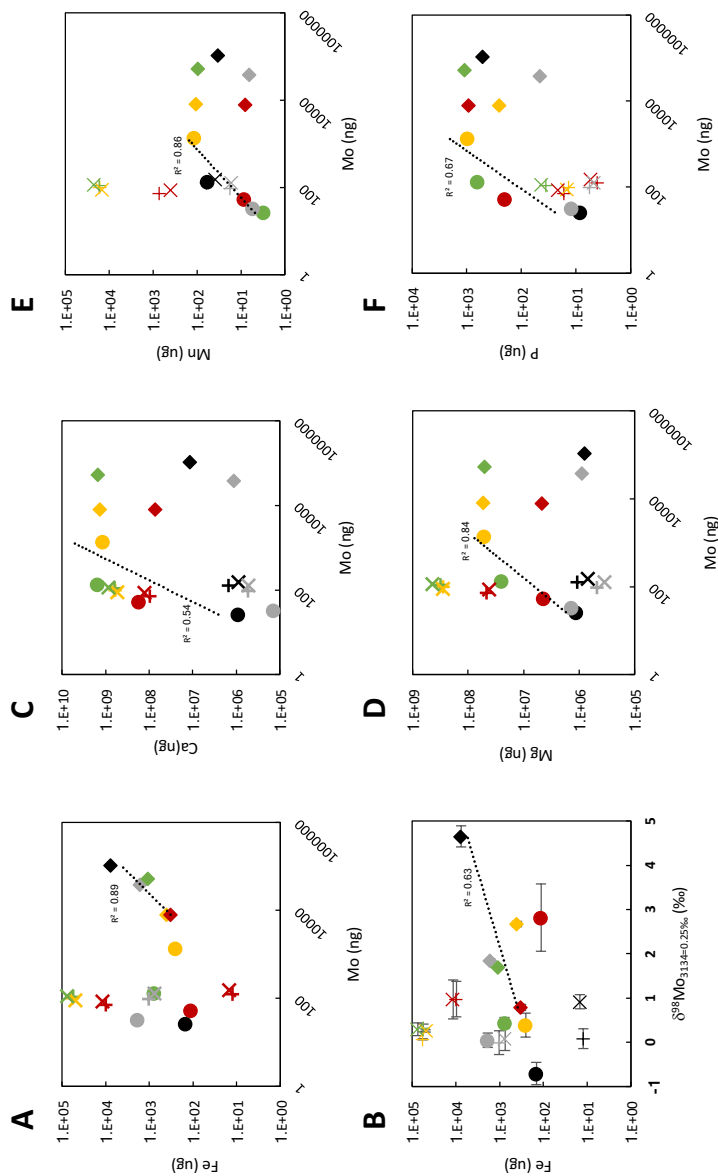


Figure 8

A : plot of mass of Fe (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their correlation in the Jura sample ; B : plot of mass of Fe (ug) versus Mo isotopic composition (ng) in sample fractions showing their correlation in the Jura sample ; C : plot of mass of Ca (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample ; D : plot of mass of Mn (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample ; E : plot of mass of Mn (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample ; F : plot of mass of P (ug) versus mass of Mo (ng) in sample fractions showing their weak correlation in the Sumba sample.

value close to that of the 6N HCl digestion, which primarily digests the authigenic carbonate phase as well. In this dolomitic sample, Mo and $\delta^{98}\text{Mo}$ are not correlated and no major element influences either Mo or $\delta^{98}\text{Mo}$. The anoxic nature of the

Red Lake basin is illustrated by the low value of the 6N HCl digested phase. Nevertheless, compared to the Jura sample, the reduced characteristic of the Red Lake environment did not appear to drive the Mo segregation into the organic matter.

The second richest sample of the set is Sumba, which hosts 90% of the 1.47 ug total Mo in its authigenic carbonate phase. The segregation of Mo is positively correlated with Mg, Mn, and P ($R^2=0.84$, $R^2=0.86$, and $R^2=0.67$, respectively, **Figure 8D-F**). Despite the non-dolomitic nature of the Sumba sample, the Mg comes principally from the authigenic carbonate phase. In contrast, Ca shows a weak positive correlation with Mo ($R^2=0.54$; **Figure 8C**). This is not unexpected as no relationships between major elements hosted in different digested phases (carbonate, CDO, organic matter, silicates) and Mo is necessarily expected. Like the Red Lake sample, the authigenic carbonate is the fraction of the sediment with the closest value of $\delta^{98}\text{Mo}$ to the reference value from the 6N HCl digestion. Moreover, as the authigenic carbonate fraction accounts for 90.57% of the total sample, it strongly controls the Mo isotopic composition of the bulk sample. Mo isotopic compositions show no relation with Mo or other major elements in the Sumba sample. This sample comes from a more oxidizing aqueous environment relative to the other samples in this study. Its specific Mo segregation in authigenic carbonate may result from the reduction of primary Mn-oxides and organic matter which absorb the Mo from seawater and delivered it to carbonate during diagenesis.

The ensemble of data indicates that molybdenum in carbonates is mostly associated with authigenic carbonate and organic matter phases, and these associations vary as a function of depositional conditions. The association of Mo with organic matter is already known, but the connection with the authigenic carbonate phase is unclear and should be investigated further.

1.6.3. Implication for carbonate Mo isotope proxies.

The molybdenum isotopic composition of carbonates holds significant promise for tracking the molybdenum isotopic signature of global seawater in the geological past (Voegelin et al. 2009, 2010; Eroglu et al. 2015; Thoby and al. submitted). The highest value recorded by carbonate is generally considered a lower bound on the composition of contemporaneous seawater, and a 6N HCl digestion is usually employed. If we consider the value from the 6N HCl digestion as representing the seawater Mo isotopic signature for each sample (here we consider Red Lake 2 as the more representative sample of the two duplicates), we observe Mo fractionation between this 6N HCl value and the authigenic carbonate phase of 0.04‰ for Red Lake 2, 0.05‰ for Samba, and -0.98‰ for Jura (Figure 9). Mo fractionation of the organic matter phase varies considerably between each sample. The $\Delta^{98}\text{Mo}_{6\text{N HCl-OM}}$ of

the Sumba sample is consistent with experimental measurements from King et al. (2018), while the fractionation in Jura and Red Lake samples are outside the range of experimental data. The $\Delta^{98}\text{Mo}_{6\text{N HCl}-\text{CDO}}$ value of the Jura sample displays a value comparable to Mo isotope fractionation onto magnetite from experimental solution, which appears consistent with the relationship between Fe and Mo isotope composition in this sample. In contrast, the Red Lake and Sumba samples display large negative Mo fractionation between the 6N HCl digested fraction and the CDO phase. This information highlights the fact that these CDO fractions are not simply composed of oxides.

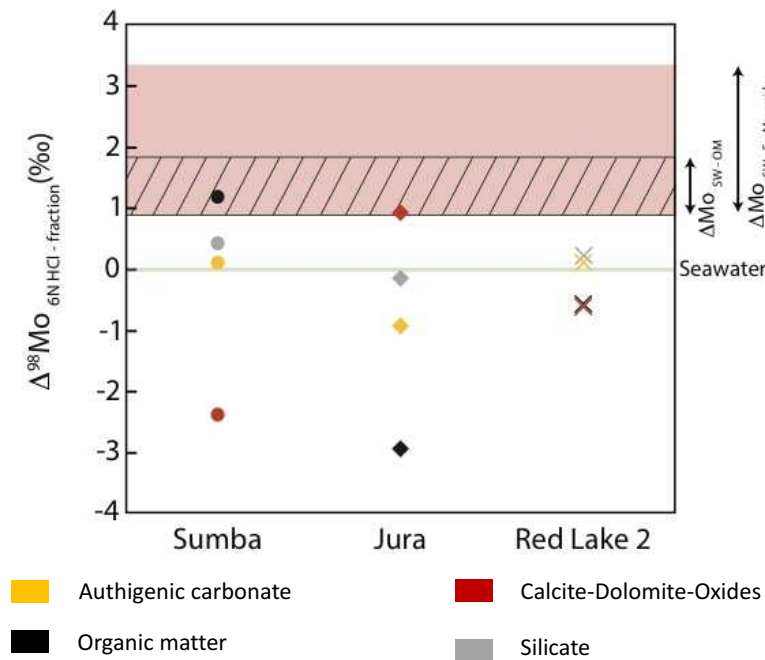


Figure 9

Comparison of Mo fractionation from the value of the 6N HCl digestion fraction to the sample's fractions with natural and experimental Mo fractionation from aqueous/seawater (green line) to organic matter (striped area; Zerkle et al. 2011; King et al. 2018) and to Fe- Mn- oxides (red area; Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003; Barling and Anbar 2004; Goldberg et al. 2009).

In general, fractionation values which are outside of their expected range come from fractions with a heavier Mo isotopic composition than the reference 6N value. Such heavy data have been observed in bulk sediments by McManus et al. (2002) who associated the heavy values with diagenetic effects, which releases light Mo isotopes into pore waters. Thus, it appears likely that post depositional effects may influence the apparent fractionation into some phases (e.g., Mo fractionation from seawater to Mn oxides). That said, experimental fractionation studies do not necessarily reflect natural conditions and must be considered as supporting information when evaluating

isotope mass balance in sequential leach experiments or for inferring seawater values from a specific sedimentary component (e.g., constraining the Mo isotopic signature of seawater from ancient Fe- or Mn- oxide records).

1.7. Conclusion

In this study, we investigated host phases for Mo in carbonate rocks and evaluated the Mo isotopic composition of these phases to better understand the origin of Mo isotopic signals in carbonate; especially those obtained by digestion in 6N HCl as this method has been frequently employed for Mo isotope redox proxy studies of seawater through geological time. We performed sequential digestion experiments in order to study each carbonate phase in the following order: authigenic carbonate, CDO (calcite-dolomite-oxides), organic matter, and silicate phases. We then compared the results to the classic pseudo-total digestion protocol using a 6N HCl. Our findings are summarized as follows:

- Mo is hosted primarily in organic matter phase in the most Mo-rich sample (Jura), deposited in a strongly reducing environment, in authigenic carbonate in the sample from an oxygenic environment (Sumba), and in all phases, but with a preference for organic matter, in silicified carbonate from an Archean anoxic basin (Red Lake).
- Only one sample (Jura) showed an important relationship between major element chemistry (specifically Fe content) and Mo isotope composition, likely as the result of organic sulfurization associated with pyritization.
- The Jura sample displays very heavy $\delta^{98}\text{Mo}$ compositions in organic matter and authigenic carbonate phases. Isotope mass balance identifies a missing light Mo component in the studied fractions. This component may be in the final residue.
- A mass balance test on the Sumba and Red Lake samples revealed good agreement between bulk and sequential digestion protocols.
- Fractions with the closest value of $\delta^{98}\text{Mo}$ to the reference (6N HCl digestion) are the authigenic carbonate and silicate fractions.
- Except for the Mo-rich reduced sediment (Jura), Mo isotope compositions do not appear to depend on Mo segregation into different phases in carbonate rocks.
- Mo associated with organic matter and oxides is isotopically consistent with prior experimental constraints, and may be strongly affected by diagenetic effects.

While these results represent only a first step towards understanding segregation and isotopic fractionation of Mo into carbonate rocks, they validate some previous assumptions regarding digestion protocols, notably that 6N HCl represents a sufficient digestion protocol for estimating whole-rock Mo isotope composition. However, they also highlight a disconnection between natural isotope segregation and experimentally determined isotope fractionation factors, which indicate that further studies into mineralogical, diagenetic, and compositional factors affecting sedimentary metal isotope records is warranted.

Références

- 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 al., 2007. A whiff of oxygen before the great oxidation event? *Science* 317 (5846), 1903–1906.
- Arnold, G. L., Anbar, A., Barling, J., Lyons, T., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-proterozoic oceans. *Science* 304 (5667), 87–90.
- Barling, J., Anbar, A., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217 (3-4), 315–329.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 447–457.
- Collier, R. W., 1985. Molybdenum in the northeast pacific ocean. *Limnology and Oceanography* 30 (6), 1351–1354.
- Corfu, F., Wallace, H., 1986. U–pb zircon ages for magmatism in the red lake greenstone belt, northwestern ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences* 23 (1), 27–42.
- Emerson, S. R., Huested, S. S., 1991. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. *Marine Chemistry* 34 (3-4), 177–196.
- Eroglu, S., Schoenberg, R., Wille, M., Beukes, N., Taubald, H., 2015. Geochemical stratigraphy, sedimentology, and mo isotope systematics of the ca. 2.58–2.50 ga-old transvaal supergroup carbonate platform, south africa. *Precambrian Research* 266, 27–46.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S. W., 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to fe (oxyhydr) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (21), 6502–6516.
- Helz, G., Miller, C., Charnock, J., Mosselmans, J., Patrick, R., Garner, C., Vaughan, D., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales : Exafs evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19), 3631–3642.
- King, E. K., Perakis, S., Pett-Ridge, J. C., 2018. Molybdenum isotope fractionation during adsorption to organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 584–598.
- McIntyre, T., Fralick, P., 2017. Sedimentology and geochemistry of the 2930 ma red lake–wallace lake carbonate platform, western superior province, canada. *The Depositional Record* 3 (2), 258–287.
- McManus, J., Nägler, T. F., Siebert, C., Wheat, C. G., Hammond, D. E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation : Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3 (12), 1–9.
- Nägler, T., Neubert, N., Böttcher, M., Dellwig, O., Schnetger, B., 2011. Molybdenum isotope fractionation in pelagic euxinia : evidence from the modern black and baltic seas. *Chemical Geology* 289 (1-2), 1–11.
- Nägler, T. F., Anbar, A. D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G. W., Greber, N. D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2014. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38 (2), 149–151.
- Neubert, N., Nägler, T. F., Böttcher, M. E., 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope

- fractionation into euxinic sediments : Evidence from the modern black sea. *Geology* 36 (10), 775–778.
- Nexer, M., Authemayou, C., Schildgen, T., Hantoro, W. S., Molliex, S., Delcaillau, B., Pedroja, K., Husson, L., Regard, V., 2015. Evaluation of morphometric proxies for uplift on sequences of coral reef terraces : A case study from sumba island (indonesia). *Geomorphology* 241, 145–159.
- Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N., Kump, L. R., 2013. Iron speciation and isotope perspectives on palaeoproterozoic water column chemistry. In : *Reading the Archive of Earth's Oxygenation-Volume 3 : Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia-Drilling Early Earth Project*. *Frontiers*, pp. 1483–1492.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the niger delta. *Chemical Geology* 286 (3-4), 196–206.
- Scott, C., Lyons, T., Bekker, A., Shen, Y.-a., Poulton, S., Chu, X.-l., Anbar, A., 2008. Tracing the stepwise oxygenation of the proterozoic ocean. *Nature* 452 (7186), 456.
- Siebert, C., Kramers, J., Meisel, T., Morel, P., Nägler, T. F., 2005. Pge, re-os, and mo isotope systematics in archean and early proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (7), 1787–1801.
- Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R., Berelson, W. M., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 241 (3-4), 723–733.
- Siebert, C., Nägler, T. F., Kramers, J. D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (7).
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211 (1-2), 159–171.
- Tribouvillard, N., 1998. Mise en evidence de peloides d'origine cyanobacterienne dans des sediments carbonates lamines riches en matiere organique du kimmeridgien du jura. *AAnnales-Societe Geologique du Nord* 6, 35–42.
- Tribouvillard, N., Riboulleau, A., Lyons, T., Baudin, F., 2004. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in mesozoic limestones and shales. *Chemical Geology* 213 (4), 385–401.
- Tribouvillard, N., Trichet, J., Défarge, C., Trentesaux, A., 1999. Jurassic lagoonal environments and quasi-abiotic platy limestone accumulation : microbial interventions. *Sedimentology* 46 (6), 1183–1197.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Beukes, N. J., Lacassie, J. P., 2010. Molybdenum isotopes in late archean carbonate rocks : implications for early earth oxygenation. *Precambrian Research* 182 (1-2), 70–82.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009. Molybdenum isotopic

- composition of modern and carboniferous carbonates. *Chemical Geology* 265 (3-4), 488–498.
- Wierzbowski, H., 2004. Carbon and oxygen isotope composition of oxfordian–early kimmeridgian belemnite rostra : palaeoenvironmental implications for late jurassic seas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 203 (1-2), 153–168.
- Wille, M., Kramers, J. D., Nögler, T. F., Beukes, N., Schröder, S., Meisel, T., Lacassie, J., Voegelin, A., 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 ga from mo isotopes and re-pge signatures in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (10), 2417–2435.
- Wille, M., Nögler, T. F., Lehmann, B., Schröder, S., Kramers, J. D., 2008. Hydrogen sulphide release to surface waters at the precambrian/cambrian boundary. *Nature* 453 (7196), 767.
- Zerkle, A., Scheiderich, K., Maresca, J., Liermann, L., Brantley, S., 2011. Molybdenum isotope fractionation by cyanobacterial assimilation during nitrate utilization and n2fixation. *Geobiology* 9 (1), 94–106.

Chapitre II : Enrichissement de manganèse dans le Groupe Turee Creek : Implications pour le cycle du Mn pendant le GEO

Résumé

Ce chapitre prend également la forme d'un article scientifique qui s'intitule « *Manganese enrichments in the Paleoproterozoic Turee Creek Group, Western Australia : Implications for Mn cycling during the Great Oxidation Event* » et qui sera soumis dans le journal EPSL. Il est issu de la collaborations avec l'Université d'Alberta et l'IPGP et s'inscrit dans le projet « *Turee Creek Drilling Project* » (TCDP) porté par Pascal Philippot (Université de Montpellier). Ce projet consiste en l'étude d'enregistrements sédimentaires déposés au cours du Grand Evènement d'Oxydation et actuellement localisés en Australie.

L'étude est portée sur des enrichissements en manganèse (Mn) dans deux carottes : TCDP1 provenant de la Formation Boolgeeda (bassin d'Hamersley) et TCDP3 de la Formation Kazput (bassin de Turee Creek). Une analyse minéralogique menée par Tyler Warchola (UAlberta) a révélé la nature réduite des minéraux hôtes du manganèse (carbonates). J'ai réalisé des mesures de composition isotopique de molybdène sur ces échantillons. Cela m'a permis de montrer que les enrichissements en Mn de la Fm. de Boolgeeda sont indépendants de la présence d'oxyde de Mn initiale dans le sédiment, tandis que les sédiments de la Fm. de Kazput sont enrichis suite à la réduction d'oxydes de Mn dans la colonne d'eau proche du sédiment. Ces observations sont appuyées par une étude élémentaire du molybdène et de l'uranium.

Comparée à des analogues modernes que sont les bassins profonds et anoxiques du Gotland et du Landsort (mer Baltique), cette étude permet de souligner le fait que les enrichissements en Mn ne sont pas toujours associés à la présence d'oxyde. Il convient donc de faire attention quant à l'interprétation de telles archives géologiques anciennes, comme par exemple celles enregistrées dans le Sous-groupe de Koegas qui ont été interprétées comme résultantes d'une oxydation bactérienne du manganèse à défaut de présence d'O₂.

Table des matières

1 Manganese enrichments in the Paleoproterozoic Turee Creek Group, Western Australia : Implications for heterogeneous Mn cycling during the Great Oxidation Event	138
1.1 Abstract	138
1.2 Introduction	139
1.3 Methods	143
1.4 Results and Discussion	143
1.4.1 Mn-enrichment zones	143
1.4.2 Carbonate-hosted Mn	145
1.4.3 A Mo isotope test for Mn oxidation	148
1.4.4 Water column redox conditions.....	154
1.4.5 TCDP in the context of modern Mn enrichments : a cautionary tale for the interpretation of ancient Mn enrichments.....	156
1.5 Conclusion.....	158
2 Supporting information.....	160
2.1 Methods	160
2.1.1 XANES spectra	160
2.1.2 Micro-X-Ray-Fluorescence	160
2.1.3 Powder-XRD	161
2.1.4 Mo isotope measurement	161
2.1.5 Bulk major elements measurement	162
2.1.6 Leach trace element measurement	162
2.2 Exceptional texture descriptions	162
2.3 Model.....	162

Table des figures

- 1 (a) Geographic localisation of Pilbara Carton in Western Australia. (b) Geological map of the Pilbara Craton with the Hamersley Basin and the Turee Creek Group outcrops in yellow. (c) Localisation of the TCDP drill cores in the Hardey Synclinal (Caquineau et al. 2018). 142

- 2 (A) Stratigraphy and geochemistry of core TCDP1 and TCDP3 from the Hamersley and Turee Creek Groups, including whole-rock concentrations (circles) of Ca (light green), Fe (red), Mn (orange), S (dark green), and Mo (blue). Manganese concentrations determined high resolution by core-scan XRF are also represented by grey lines, with arrows indicating values outside of the limits of the plots. Mn-enrichments in TCDP1 are visible in intervals B1 and B2, spanning from 151.40 m to 150.58 m and from 130.39 m to 129.95 m, while Mn-enrichments in TCDP3, labeled K1 and K2, span from 182.25 m to 174.22 m and from 164.57 m to 144.34 m. (B) The geochemistry of B1, K2, and carbonates overlying K2, including Mo isotopic compositions (black circles), Mo_{EF} (enrichment factor over crust; blue circles), U_{EF} (white circles), and the Mo_{EF}/U_{EF} ratio (grey circles). For comparison, dash lines represent the Mo_{EF}/U_{EF} ratio of the modern Atlantic Ocean. See **Annexe 2 : Tables 1-5**. 145

- 3 μ XRF mapping for sample T1-130.01 (B2). The location of the thin section on which analysis was performed is outlined in green. The location where XRF maps were acquired is highlighted in yellow. Maps are 1mm x 2mm in size. Mn is concentrated in thin carbonate layers, banded on the mm-scale. 146

- 4 a : Europium anomalies vs MnO (%) of Mn rich layers from TCDP1 (B1 and B2), and TCDP3 (K1 and K2). b : Europium anomalies vs Al_2O_3 (%) of Mn rich layers from TCDP1 (B1 and B2), and TCDP3 (K1 and K2). 147

5	Molybdenum isotopic composition and Mn concentration for B1, K2, and Kazput carbonate samples alongside data from modern sediments, including an isotopically light end-member of Mn(IV)-Fe(III) oxides (Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003) and an isotopically heavy end member comprised of Mn-poor reduced sediments (Neubert et al. 2008; Noordmann et al. 2015). Also plotted are modern Mn-rich reduced sediments (Goldberg et al. 2012; Noordmann et al. 2015; Hardisty et al. 2016). The solid line represents the trend between the average composition of the end-members described above. The black star represents an estimate for the modern upper continental crust (Rudnick and Gao 2003; Siebert et al. 2003; Voegelin et al. 2012) and the brown star represents the estimated composition of Turee Creek shaley components ($\delta^{98}Mo=0.45\%$) from this study, plotted assuming an Mn concentration equivalent to Post Archean Australian Shale, PAAS (Taylor and McLennan 1985).....	150
6	a : Al_2O_3 vs Mo concentrations of B1, K2, and Kazput carbonates samples. The dash line represents the main tendency; b : Al_2O_3 concentration vs $\delta^{98}Mo$ composition of B1, K2, and Kazput carbonates samples.....	151
7	Ce/Ce* vs Pr/Pr* of TCDP1 (Warchola et al. 2018 and TCDP3 (this study). TCDP1 presents true negative cerium anomalies suggesting an oxic sink in the water column while TCDP3 has almost no cerium anomaly (anoxic water column) with the exception of three true positive cerium anomalies (Mn(IV) oxyhydroxide in the sediment).....	152
8	Ca vs Mo concentrations of the same samples. Dash line represent the correlation in B1.	153
9	Mo_{EF} and U_{EF} (Enrichment Factor) data from the first Mn-enrichment in the Boolgeeda Iron Formation (B1), the second Mn-enrichment from the Kazput Formation (K2), and data from Kazput carbonates. The grey area corresponds to samples depleted relative to PAAS and the white area represents enriched samples. The solid line is the Mo_{EF}/U_{EF} molar ratio of the modern Atlantic Ocean and dashed lines represent ratios lower than modern (Algeo and Tribovillard 2009).	155

10	Mass balance models of Mo isotopic composition of bulk sediment as a function of the coeval seawater Mo isotopic signature ($\delta^{98}\text{Mo}=2.36\text{‰}$ or $\delta^{98}\text{Mo}=0.5\text{‰}$) and the fraction of Mn(IV)oxide phase (X-axis) and its Mo concentration (grey lignes). The Mo isotopic composition of the source is 0.45‰ and its concentration is 0.1 ppm (see text).	164
----	--	-----

1. Manganese enrichments in the Paleoproterozoic Turee Creek Group, Western Australia : Implications for heterogeneous Mn cycling during the Great Oxidation Event

Marie Thoby^{1*}, Tyler Warchola^{2*}, Stefan V. Lalonde¹, Bryan Killingsworth^{1,4}, Md. Samrat Alam², Daniel S. Alessi², Pascal Philippot^{3,4}, Kurt O. Konhauser²

¹*CNRS-UMR6538 Domaines Océaniques, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Plouzané, France*

²*Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada*

³*Institut de Physique du Globe de Paris, Sorbonne-Paris Cité, Université Paris Diderot, CNRS, Paris, France*

⁴*CNRS-UMR 5243 Géosciences Montpellier, Université de Montpellier, Montpellier, France*

* *co-first authors*

1.1. Abstract

Pronounced enrichments of manganese (Mn) in sedimentary rocks aged between 2.45 and 2.2 Ga has been used as evidence for the evolution of oxygen (Tsikos et al. 2003) or Mn(II)-based phototrophy (Johnson et al. 2013). In most cases, Mn is found in various Mn(II)-bearing minerals, and it is assumed that precursor sediment rich in Mn(IV) oxyhydroxides was diagenetically reduced prior to lithification. Here we report on multiple Mn-enrichment horizons in metasediments of the uppermost Hamersley Group and overlying Turee Creek Group that span nearly 100 million years of the early Paleoproterozoic in Western Australia. Two specific enrichment horizons were analysed for their petrographic, trace element, and molybdenum stable isotope compositions. Present at concentrations of up to 7 wt. %, Mn is found in reduced form and hosted by carbonate minerals in all enrichments. In the Boolgeeda Formation, Mn-rich sediments show heavy Mo isotopic compositions, from 0.54‰ to 1.36‰, which are not correlated with Mn concentrations but rather with Ca concentrations. These data indicate against the former presence of Mn(IV) oxyhydroxides in the sediment and are consistent with capture of seawater Mo during carbonate precipitation. Coupled to Mo_{EF}/U_{EF} , these data suggest a former reduced Mn mineral forming at the seafloor, while Mn(IV) oxyhydroxides were present in the shallow water column but did not reach the sedimentary pile. In the Kazput Formation, the upper Mn-enrichment and its overlying carbonate range from -0.32‰ to 1.46‰ in $\delta^{98}Mo$, with a mean of 0.47‰. These isotopic data fall

along the Mn - $\delta^{98}\text{Mo}$ trend of modern sediments and suggest a more proximal link between Mn(II) oxidation and Mn-enrichment, however significantly lighter $\delta^{98}\text{Mo}$ values that would be indicative of direct Mo shuttling by Mn(IV) oxyhydroxides into the sediment are absent. A modern analogue of both of these Mn-enrichments may be found in the anoxic Landsort Deep (Baltic Sea), where reductive dissolution of Mn(IV) hydroxides in the water column or in shallow sediments occurs across a fluctuating deep-water chemocline, below which authigenic Mn carbonate minerals precipitate. These complexities in the formation of both modern and ancient Mn-rich sediments indicate that caution is warranted when extrapolating from reduced sedimentary Mn-enrichments to surface redox conditions or implicated metabolic pathways in deep time.

Keywords : Manganese, Molybdenum Isotopes, Great Oxidation Event, Boolgeeda Formation, Hamersley Group, Kazput Formation, Turee Creek Group

1.2. Introduction

The history of Earth's oxygenation is intimately tied to the evolution of oxygenic photosynthesis, and in this regard, a number of studies have provided geochemical evidence indicative of cyanobacteria – likely the first O_2 producers - in the marine realm as early as 2.7 Ga (e.g., Summons et al. 1999; Eigenbrode and Freeman 2006; Godfrey and Falkowski 2009; Thomazo et al. 2011), but potentially even earlier (Crowe et al. 2013; Planavsky et al. 2014; Satkoski et al. 2015). However, despite the apparent early rise of cyanobacteria – a suggestion that has received significant push back based on genomic data (e.g., Shih et al. 2016; Soo et al. 2017) – the first geological evidence for an accumulation of oxygen in the atmosphere is not until ca. 2.45 Ga, the so-called Great Oxidation Event (GOE).

Geological arguments for a rise of oxygen were initially made by MacGregor (1927), and subsequent studies linked the first occurrences of “red beds” (Chandler 1980; Melezhik et al. 2005), copper deposits (Kirkham and Roscoe 1992), iron rich paleosols (Rye and Holland 1998), and sulfate evaporites (Schröder et al. 2008; Pope and Grotzinger 2003; Grotzinger and Kasting 1993). Other lines of geological evidence for the GOE included the preservation of well-rounded detrital pyrite, uraninite, and siderite grains in clastic deposits of the Archean Eon (Grandstaff 1980) but not thereafter because these grains are unstable under oxic conditions (Rasmussen and Buick 1999; Roscoe 1996; England et al. 2002; Hofmann et al. 2009). The timing for the GOE has subsequently been pushed back to between ~ 2.45 and ~ 2.32 Ga with the observations that mass-independent fractionation of sulfur isotopes disappeared during that time interval (Farquhar et al. 2000).

Traditionally the GOE is thought to have occurred slowly as reduced sinks were gradually depleted by rising oxygen levels (e.g., Catling and Claire 2005; Konhauser

et al. 2011). Using a combination of multiple sulfur isotope analyses obtained throughout different drill cores of the Turee Creek Group (Western Australia, see below), Philippot et al. (2018) showed the persistence of a monotonous small magnitude mass-independent sulfur isotope (MIF-S) signal in sedimentary sulfides occurring from the top of the Hamersley Group to above the Meteorite Bore Member diamictite. This MIF-S signal is punctuated by short episodes of mass dependent sulfur isotope perturbations attributed to increased oxidative weathering of the Archaean continental surface. Given the age constraints and uninterrupted sequence of Boolgeeda IF and Turee Creek deposition, this is inconsistent with an abrupt, globally synchronous, atmospheric transition at about 2.32–2.33 Ga as previously advocated (Bekker et al. 2004; Guo et al. 2009; Luo et al. 2016). Rather, it is consistent with the view of the GOE as a transitional period (Reinhard et al. 2013; Lyons et al. 2014), where an early (> 2.45 Ga) rise of atmospheric oxygen above the threshold value of 10^{-5} Present Atmospheric Level (PAL) was followed by a long period of continued delivery of MIF-S anomalies to the oceans until their exhaustion from weathering catchments. In the case of the Boolgeeda-Turee Creek sedimentary basin in W. Australia, the source MIF-S rocks were not weathered out until sometime after 2.31 Ga.

Another important piece of evidence for oxygenation of the atmosphere is the presence of extensive manganese deposits between 2.4 to 2.2 Ga (Wood 1973; Holland 2005; Melezhik et al. 2005). Intervals of manganese enrichment are rare throughout the Archean, and their sparsity has traditionally been attributed to a paucity of oxidants that could oxidize dissolved Mn(II) in seawater to form Mn(IV)oxyhydroxides; the high redox potential required to oxidize Mn(II) necessitates the presence of molecular oxygen, superoxide, or hydrogen peroxide (Kopp et al. 2005; Clement et al. 2009) and the lack of evidence for the latter on the ancient Earth (Pecoits et al. 2015) make molecular O₂ the most likely candidate for Mn(II) oxidation. Recently, it has also been proposed that some of these Mn-enrichments may be attributable to an ancient and now extinct prototype of photosystem II, dependent on Mn(II) photooxidation (Johnson et al. 2013).

Despite the importance of Paleoproterozoic Mn-enrichments for understanding metabolic and atmospheric evolution during the GOE, most work to date has focused on the Kaapvaal craton. There, the Postmasburg Group of the Griqualand West Basin, South Africa, hosts the Hotazel Formation, the largest Mn deposit in the world. The timing of deposition is constrained by a 2.426 Ga U-Pb baddeleyite age from the underlying Ongeluk volcanics (Gumsley et al. 2017) and a Pb-Pb age of 2.394 Ga from the overlying Moodraai dolomite (Bau et al. 1999). Previous authors have suggested that the Hotazel was formed by the combined effects of distal hydrothermal activity and transgression-regression cycles; iron and manganese were effused from hydrothermal vents, and the rise and fall of sea level shifted marine chemo-

clines up and down, which promoted temporal precipitation of Fe(III)- and Mn(IV) oxyhydroxides as the primary metal phases (Beukes 1983; Nel 1986). The Hotazel is composed of three Mn-rich units, all of which contain up to 40% Mn (Tsikos and Moore 1997), with a mineralogy dominated by braunite $[\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_6\text{O}_8\text{SiO}_4]$, kutnahorite $[(\text{CaMn}^{2+}(\text{CO}_3)_2)]$, and hausmannite $[\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4]$ – the present mineralogy represents the post-burial alteration of primary oxyhydroxides phases (Tsikos et al. 2003). The BIF that compose the Hotazel Formation generally have Mn concentrations below 0.5 wt.%, but display slightly higher values in hematite and carbonate rich samples (Tsikos and Moore 1997). Thinner Mn deposits are found in the Koegas Subgroup, which lies stratigraphically below the Hotazel Formation, separated by the Ongeluk Andesite, the Makganyene Diamictite, and an unconformity. The Koegas Subgroup was deposited between 2.426 Ga (Gumsley et al. 2017 – based on SIMS and ID-TIMS U-Pb baddeleyite age for Ongeluk volcanics) and 2.460 Ma (Pickard 2003 – based on SHRIMP U-Pb zircon ages of the underlying Kuruman BIF).

In this study, we report a similar sequence of Mn-enrichments from the uppermost Hamersley Group and the overlying Turee Creek Group, Western Australia (**Figure 1**). The samples were collected as part of the Turee Creek Drilling Project (TCDP; Philippot et al. 2018) that captured representative portions of the Boolgeeda Iron Formation of the uppermost Hamersley Group and formations within the overlying Turee Creek group. These cores, referred to as TCDP1, TCDP2, and TCDP3, provide a representative sample of over 4 km of conformable sediments. The Boolgeeda Iron Formation has recently been dated to younger than 2.46 Ga (Caquineau et al. 2018), using detrital zircons from a thin diamictite layer found within the unit (Philippot et al. 2018), making it possible that the Koegas Subgroup and Boolgeeda Iron Formation represent time equivalent deposits. The Boolgeeda Iron Formation is overlain by the Kungarra Formation, an approximately ~2.5 km thick package of shale and siltstone that in addition to several thick dolerite intrusions, hosts the ~400 m-thick Meteorite Bore Member diamictite. The Meteorite Bore Member diamictite is expressed in two major packages, a thicker (~300 m) lower occurrence and a thinner (<100 m) upper occurrence, that are hosted in the upper third of the Kungarra Formation. New detrital zircon U-Pb ages (Caquineau et al. 2018) and a Re-Os age (Philippot et al. 2018) from the thicker lower occurrence constrain the Meteorite Bore Member age to <2.31 Ga. Overlying the Kungarra Formation is the ~200 m thick Koolbye Formation of quartzite, which itself is overlain by the ~400 m thick Kazput Formation. The Kazput Formation is characterized by at least three dolomitic carbonate units, at times stromatolitic, separated by thick units (up to ~200 m) of shale and siltstone. The Turee Creek Group is capped by the Beasley River Quartzite upon which the Cheela Spring's Basalt overlies unconformably; a

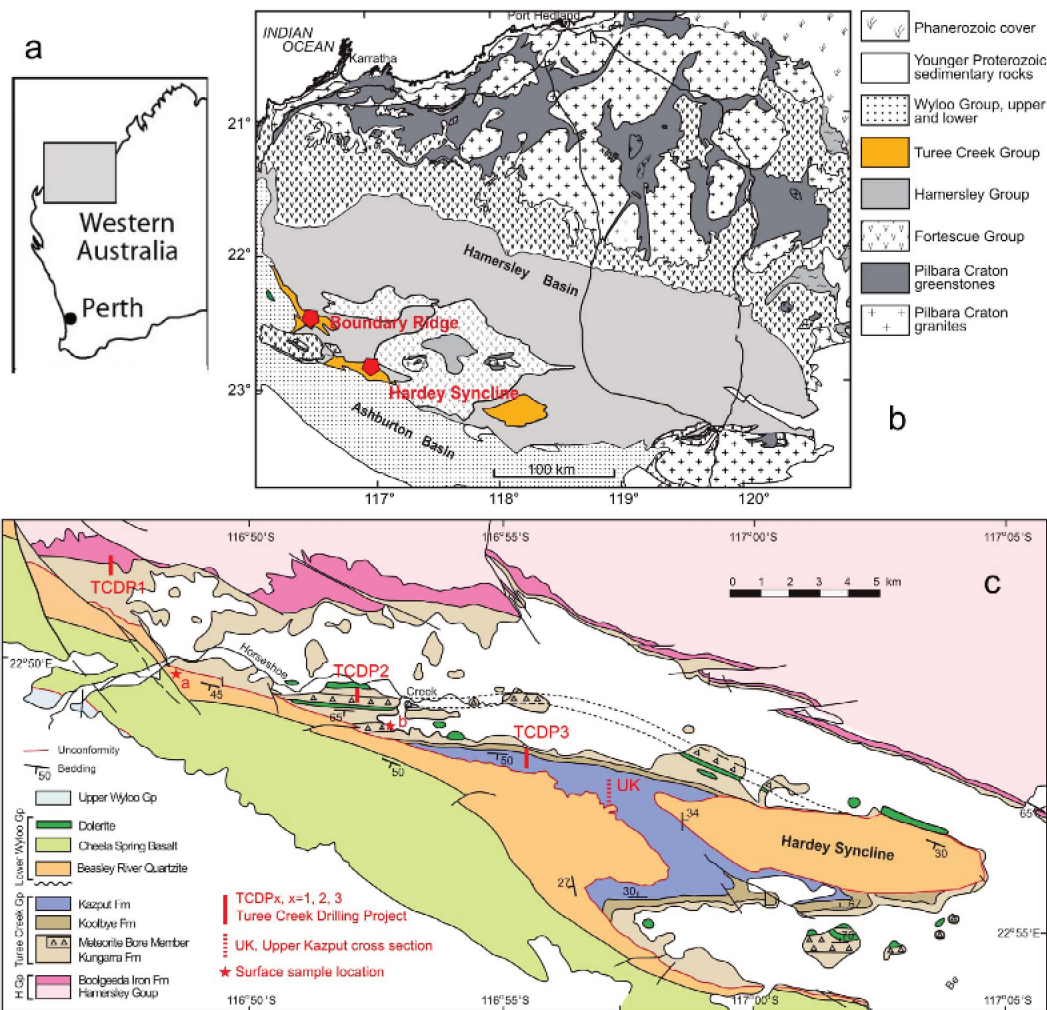


Figure 1

(a) Geographic localisation of Pilbara Craton in Western Australia. (b) Geological map of the Pilbara Craton with the Hamersley Basin and the Turee Creek Group outcrops in yellow. (c) Localisation of the TCDP drill cores in the Hardey Syncline (Caqueneau et al. 2018).

SHRIMP U-Pb zircon age of 2.209 ± 15 Ga for the latter (Martin et al. 1998), along with a similar Pb-Pb baddeleyite 2.208 ± 10 Ga age for dolerite sills intruding the Turee Creek Group (Müller 2005), constitute an upper age limit for this Group. No less than four major Mn-enrichment zones, reaching up to ~ 20 m thick and up to 7 wt.% Mn, were discovered in the TCDP drill cores. These Mn-enrichments from W. Australia around the time of the GOE could be further causal evidence for atmospheric oxygenation but their origin needs to be clarified. Here we examine in detail the chemostratigraphic expression of these enrichments and the mineralogy of Mn-hosting phases responsible for these excursions. We further examine molybdenum isotope and molybdenum-uranium systematics to better understand the source

of these enrichments and their diversity.

1.3. Methods

Drill cores from the TCDP were analyzed by X-ray fluorescence (XRF) core scanning using an Avaatech core scanner at Ifremer, Brest, France. Data were cross-calibrated using the approach of Weltje and Tjallingii (2008) against high-precision bulk-rock major and trace element compositions determined by Ultima 2 ICP-OES Horiba and Element XR HR-ICP-MS Thermo Fisher Scientific, respectively. For high-precision major and trace element measurements, samples were digested in PTFE vials in the clean laboratories of the Pôle Spéctrométrie Océan (PSO), Brest, France, using multiple digestion protocols (two-acid, three-acid, and acetic acid leach), and calibrated against international matrix-matched geostandards. Elemental imaging was acquired using a Cameca SX100 electron microprobe and Horiba μ -XRF scanner at the University of Alberta, Edmonton, Canada. Molybdenum concentrations and stable isotope compositions were determined after chromatographic separation by isotope dilution and Neptune MC-ICP-MS Thermo Fisher Scientific measurement at the PSO, Brest, France. Synchrotron-based X-ray absorption spectroscopy (XAS) analyses were conducted at the Canadian Light Source (CLS), including the collection of Manganese K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra at the Hard X-ray MicroAnalysis (HXMA) beamline, and micro-X-ray-fluorescence (μ -XRF) maps at the Very Sensitive Elemental and Structural Probe Employing Radiation from a Synchrotron (VESPERS) beamline. Sample mineralogy was confirmed using powder-XRD at the XRD Diffraction Laboratory, University of Alberta, Edmonton, Canada. See **Supporting information - Methods** for detailed methodological description.

1.4. Results and Discussion

1.4.1. Mn-enrichment zones.

Two Mn-enrichments are recorded in the Boolgeeda Iron Formation of TCDP1 (**Figure 2**). The oldest Mn-rich layer, hereon referred to as B1, is the largest in TCDP1 and occurs between 151.40 m to 150.58 m depth in a green siltstone, above a layer of diamictite. Over its approximate 0.80 m-thickness it records a maximal Mn concentration of 2.06 wt.% MnO and an average of 1.16 wt.% MnO (n=6; **Annexe 2 : Table 1**). The upper Mn-enrichment within TCDP1 (called B2) lies at the transition from the Boolgeeda Iron Formation to the overlying Kungarra mudstones. This Mn-enriched zone is thinner, spanning \sim 45 cm between 130.39 m and 129.95 m depth in TCDP1. Its maximum Mn concentration is 1.39 wt.% MnO, with an average of 0.71 wt.% MnO (n=3; **Annexe 2 : Table 1**). Two thicker and more pronounced Mn-enrichments lie within the Kazput Formation in TCDP3 (**Figure 2**). The lower Mn-rich layer (called K1) is found at the base of the Kazput Formation

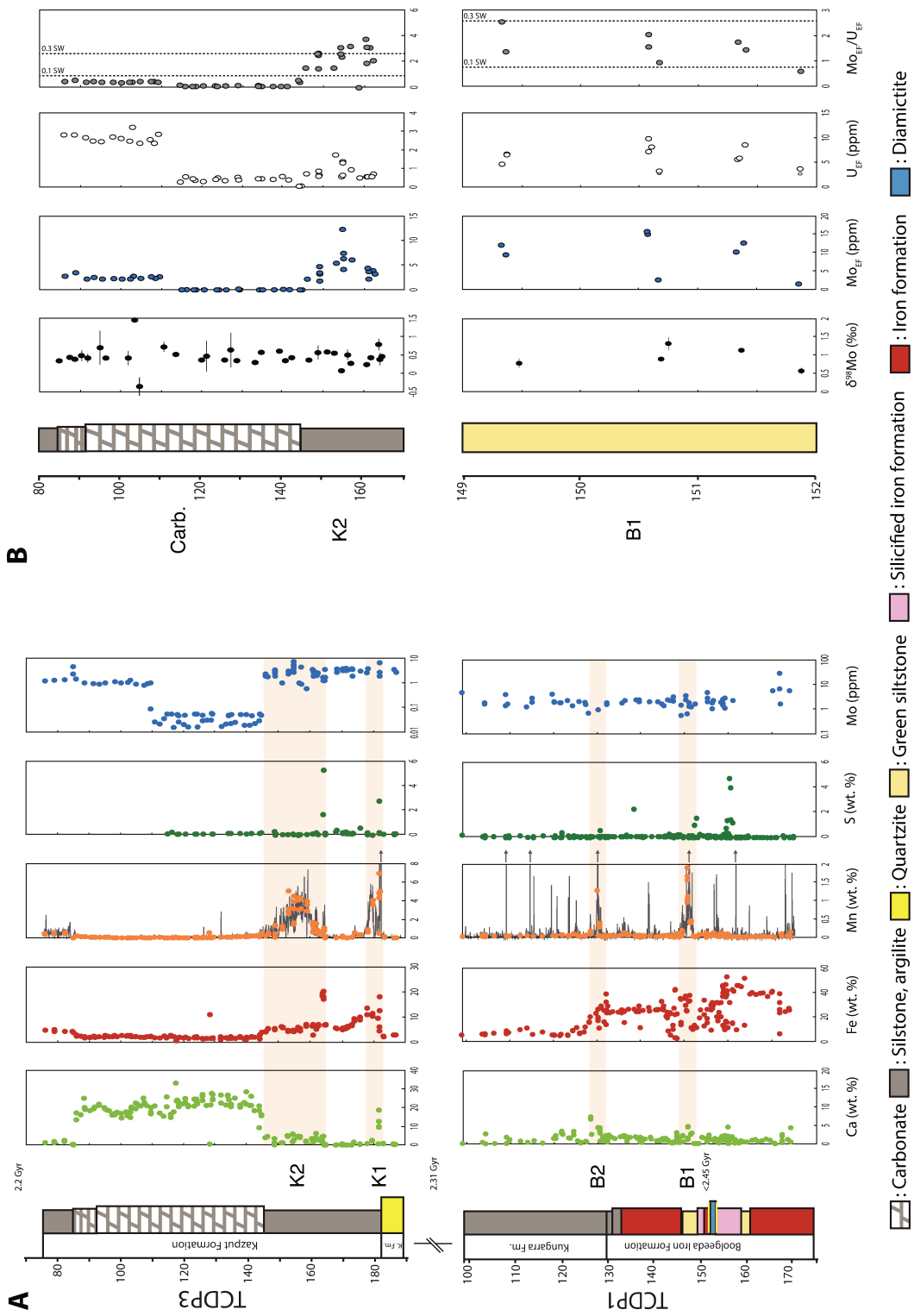


Figure 2

(A) Stratigraphy and geochemistry of core TCDP1 and TCDP3 from the Hamersley and Turee Creek Groups, including whole-rock concentrations (circles) of Ca (light green), Fe (red), Mn (orange), S (dark green), and Mo (blue). Manganese concentrations determined high resolution by core-scan XRF are also represented by grey lines, with arrows indicating values outside of the limits of the plots. Mn-enrichments in TCDP1 are visible in intervals B1 and B2, spanning from 151.40 m to 150.58 m and from 130.39 m to 129.95 m, while Mn-enrichments in TCDP3, labeled K1 and K2, span from 182.25 m to 174.22 m and from 164.57 m to 144.34 m. (B) The geochemistry of B1, K2, and carbonates overlying K2, including Mo isotopic compositions (black circles), Mo_{EF} (enrichment factor over crust; blue circles), U_{EF} (white circles), and the Mo_{EF}/U_{EF} ratio (grey circles). For comparison, dash lines represent the Mo_{EF}/U_{EF} ratio of the modern Atlantic Ocean. See **Annexe 2 : Tables 1-5**.

between 182.25 m and 174.22 m depth, just above the contact with the underlying quartzite of the Koolbye Formation. Enrichment K1 is 8 m thick and records a maximal Mn concentration of 7.56 wt.% MnO, the highest observed in all TCDP cores. The average Mn concentration over this interval is 2.75 wt.% MnO (n=13; **Annexe 2 : Table 3**). Finally, the youngest and thickest zone of Mn-enrichment in the TCDP cores (called K2) lies between 164.57 m and 144.34 m depth in TCDP3. Enrichment K2 begins in the middle of the lower shale and siltstone unit of the Kazput Formation and terminates prior to the Kazput carbonate units. Its maximum Mn concentration is 5.50 wt.% MnO, with an average of 1.74 wt.% MnO (n=38; **Annexe 2 : Table 3**). We note that each Mn-enrichment begins with or follows pronounced enrichments in sulfur (**Figure 2**), with sulfur concentrations in adjacent sediments reaching up to 1.0% for B1, 0.5% for B2, 2.7 for K1, and 5.3% for K2.

1.4.2. Carbonate-hosted Mn.

Manganese enrichments in TCDP1 and TCDP3 are predominantly hosted in carbonate-rich layers interlaminated with mudstones (see **Figure 3**, **Annexe 2 : Figure 1**, and **Supporting information - Exceptional texture descriptions**). Numerous analyses including -XRF, SEM-EDS, XANES, and XRD support the association of Mn with carbonates in the four Mn-rich intervals. Sequential extractions performed on bulk samples and cross-correlation plots of major elements further support the presence of Mn-carbonates. Post depositional structures (i.e., eyelet structures in B1 and mottled carbonate in K1, see **Supporting information - Exceptional texture descriptions**) suggest that Mn-rich carbonate layers were likely in place prior to regional deformation. Moreover, the presence of chlorite layers surrounding “eyelet” structures in enrichment B1 constrain the formation of the Mn-carbonate layers to conditions below greenschist metamorphism.

XANES analyses on powdered samples from B1, B2, and K2 show an average Mn speciation of 2 (see **Annexe 2 : Figure 3**). XRD reveals the presence of dolomite and ankerite in B1, ankerite in B2, and kutnohorite in K2 (see **Annexe 2 : Fi-**

figure 4). All of these minerals belong to the ankerite-kutnohorite carbonate series ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$ to $\text{Ca}(\text{Fe}[\text{II}],\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ to $\text{Ca}(\text{Mn}[\text{II}])(\text{CO}_3)_2$), and it could be possible that this mineralogical shift between the TCDP cores represents an increase in background marine Mn concentrations over the ~ 140 Ma separating the Boolgeeda IF and Kazput Formation. The similarity in Mn-enriched phases and textures between the two cores suggests that Mn-enrichments B1, B2, K1, and K2 may have been formed in a similar manner. The greater thickness of enrichment and higher Mn concentration in the Kazput Formation may be a result of prolonged environmental conditions promoting Mn-rich carbonate deposition. Alternatively, the thickness of each Mn-enrichment may be influenced by varying basin geometries at the time of deposition (Force and Maynard 1991). The seawater from which Mn-enriched inter-

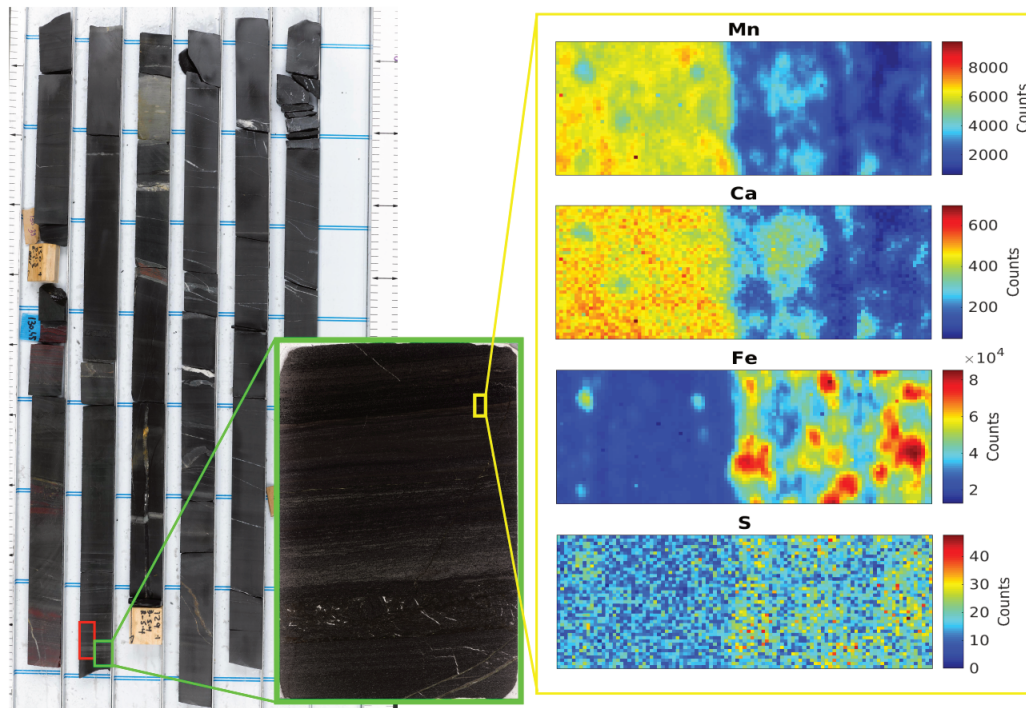


Figure 3

μ XRF mapping for sample T1-130.01 (B2). The location of the thin section on which analysis was performed is outlined in green. The location where XRF maps were acquired is highlighted in yellow. Maps are 1mm x 2mm in size. Mn is concentrated in thin carbonate layers, banded on the mm-scale.

vals in TCDP1 and TCDP3 precipitated appears to have been partially influenced by hydrothermal activity, as all Mn-enriched layers display positive Eu anomalies. Further, Mn concentrations in B1, B2, K1, and the central Mn-enrichment of K2 are slightly correlated with the Eu anomaly (see **Figure 4**). Although the source of Mn in seawater appears to be hydrothermal, Mn-enrichment in sediments likely resulted from other environmental conditions that promoted the concentration of Mn into relatively thin horizons. Lithological changes within TCDP1 and TCDP3

suggest that sea level change served as a mechanism for concentrating Mn in particular horizons as a function of shifting chemocline. For instance, enrichment B1 lies above a diamictite layer but prior to a return to BIF deposition, which has been interpreted to represent a transition from relatively shallow to deeper water conditions (Philippot et al. 2018; Warchola et al. 2018). Enrichment B2 occurs at the contact between the Boolgeeda Iron Formation and overlying Kungarra Formation, which coincides with a major lithological transition from BIF to mudstone marked by the presence of a thin chert layer (at ~129.60 m depth in TDP1). Enrichment K1 was deposited within the Kazput mudstone directly overlying quartzite of the Koolbye Formation, which again likely reflects a transition from shallow marine to deeper marine settings. Enrichment K2 was deposited within the Kazput mudstone prior to deposition of Mn-poor shallow water carbonates of the Kazput Formation. In essence, all Mn-enrichments in the TCDP cores are tied to significant changes in lithology which represent transgressions or regressions within the basin, during which the depth of the chemocline would have also varied relative to the seafloor.

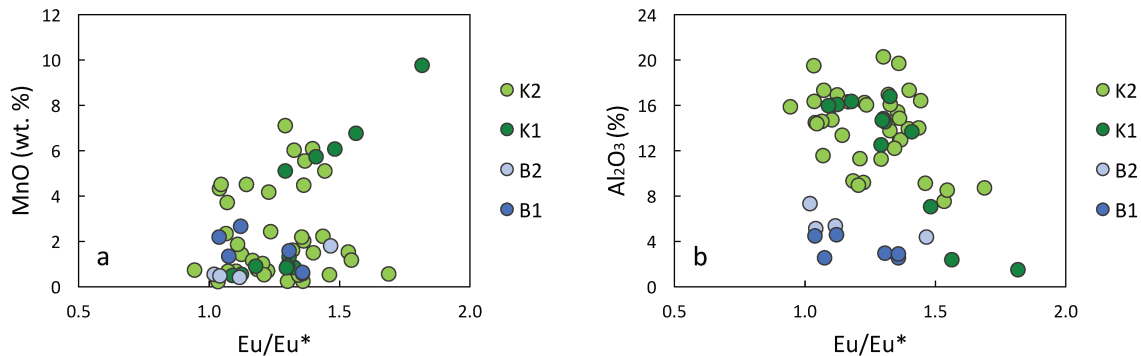


Figure 4

a : Europium anomalies vs MnO (%) of Mn rich layers from TCDP1 (B1 and B2), and TCDP3 (K1 and K2). b : Europium anomalies vs Al₂O₃ (%) of Mn rich layers from TCDP1 (B1 and B2), and TCDP3 (K1 and K2).

The ensemble of data indicates that Mn-enrichments observed in the TCDP cores have a sedimentary to early diagenetic origin, and the majority of samples are not significantly influenced by secondary or hydrothermal enrichment. However, these observations provide little insight into the redox conditions surrounding Mn-enrichment, specifically whether Mn was supplied to the sediment as Mn(IV) oxyhydroxide or as dissolved Mn(II) that subsequently formed Mn(II)-carbonate in the water column or sedimentary pile during early diagenesis. Resolving the primary Mn source is crucial because Mn-enrichments throughout Earth history have been used to support the presence of oxidizing conditions at the time of deposition. Traditional thought is that Mn-enrichments are the result of Mn(IV) oxyhydroxides concentrating at the sea floor and subsequently becoming reduced during diagenesis, with incorporation

of liberated Mn(II) into authigenic carbonates (e.g. Calvert and Pedersen 1996). This theory stems from observations of modern Mn-enrichments. Modern Mn oxyhydroxide nodules have been found in numerous oceanic deep fields (e.g., the Pacific; Hein et al. 1997) and are proposed to result from the oxidation of Mn(II) sourced from hydrothermal vents. When these primary Mn oxyhydroxides are subjected to anoxic conditions, they can be reduced to Mn carbonates; such a process occurs in the Gotland Deep of the Baltic Sea (Heiser et al. 2001). However, Mn rich layers found within the modern Landsort Deep result from the precipitation of primary Mn(II) carbonates under anoxic conditions in a highly alkaline Mn and Ca-supersaturated water column (Lepland and Stevens 1998). Thus, modern Mn-enrichments do not appear to be entirely dependent on oxidizing conditions, complicating interpretations made based on ancient Mn-enrichments. The question remains as to whether Mn-enrichments in the TCDP cores are indicative of oxidizing conditions capable of producing primary Mn(IV) oxyhydroxides, which were subsequently reduced to Mn(II) carbonates during diagenesis, or if they were initially deposited as an Mn(II) phase and hence not a direct indication of the redox state of contemporary seawater. To address these possibilities, we measured the molybdenum isotopic composition of TCDP sediments due to their proven track record at deciphering the original redox state of marine sediments (see below).

1.4.3. A Mo isotope test for Mn oxidation.

Seawater Mo inputs are dominated by the oxidative weathering of continental crust sulfide minerals, yielding a riverine flux with an average $\delta^{98}\text{Mo}$ signature of 0.20‰ (Siebert et al. 2003; Voegelin et al. 2012) relative to SRM 3134=0.25‰ (Nägliger et al. 2014). Modern oxic seawater is enriched in heavy Mo isotopes (modern $\delta^{98}\text{Mo}_{SW}=2.36\text{‰}$, Siebert et al. 2003) due to the preferential removal of light Mo isotopes by Mn(IV)- and Fe(III)-oxyhydroxides (e.g., Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003). Chemically-pure carbonates have been shown to record the $\delta^{98}\text{Mo}$ of seawater without significant fractionation, but trend towards continental crust values when skeletal, detrital, or diagenetic input is significant (Voegelin et al. 2009; Thoby et al. 2019). Black shales may also record the Mo isotopic composition of seawater, but only if they were deposited in the presence of sufficient ($> 11 \mu\text{M}$) water column H_2S (Helz et al. 1996).

Molybdenum isotope measurements were performed on the Mn-rich layers B1 from TCDP1 and K2 from TCDP3, which represent the thickest Mn-enrichments in the Boolgeeda IF and Kazput Formation, respectively. Additional data spanning tens of meters into the carbonate formation above the K2 excursion was collected for TCDP3 in hopes of detecting Mo isotopic changes across the boundaries of K2. TCDP1 and TCDP3 samples are neither pure carbonates nor euxinic black shales; specifically, Ca is $\leq 33 \text{ wt.}\%$; **Figure 2**) and the TOC values are below 0.1 wt%; Magali Ader and

Christoph Thomazo, personnel communications.). Thus, they are not particularly well-adapted samples for capturing global authigenic Mo isotopic signatures derived from contemporary seawater. However, lithologies other than carbonates and euxinic shales are still capable of preserving large Mo isotope fractionations indicative of primary Mn(IV)-oxyhydroxides. For example, Planavsky et al. (2014) found that BIF of different ages trend to negative $\delta^{98}\text{Mo}$ values at elevated Mn/Fe ratios; the values they observed (as low as -1‰) are lower than marine Mo inputs, and were best explained by the sorption of isotopically lighter Mo onto Mn(IV) oxyhydroxides in the water column. Significantly, the former presence of Mn(IV) oxyhydroxides are revealed by light sedimentary Mo isotopic signatures despite Mn being found in totally reduced form. As the fate of nearly all sedimentary Mn(IV) oxyhydroxides are reduced during early diagenesis (Aller 1980; Johnson et al. 2013), Mo isotopes are particularly useful for their ability to see through diagenetic reduction and reveal the former presence of Mn(IV)-oxyhydroxides. Therefore, we analyzed the Mo isotope composition of TCDP sediments across Mn excursions B1 and K2 with this application in mind, specifically with the expectation that the former presence of Mn(IV)-oxyhydroxides would result in a light Mo isotopic fingerprint in the sediments despite total diagenetic Mn(IV) reduction.

Molybdenum concentrations across the B1 excursion range from 0.58 to 1.38 ppm (at 149.34 m and 151.34 m, respectively) with an average of 0.93 ppm (**Figure 2** and **Annexe 2 : Table 5**). They also show weak correlations with S and Mn ($R^2=0.32$, and 0.26 , respectively). Molybdenum concentrations across K2 range from 0.96 to 4.13 ppm (at 157.30 m and 155.02 m, respectively) with an average of 2.05 ppm (**Figure 2** and **Annexe 2 : Table 5**). Unlike B1, no correlation exists between Mo concentration and other elements in K2. In the shaley Kazput carbonate overlying K2, Mo concentrations are significantly lower, reaching a maximum of 0.16 ppm, consistent with an abundance of Mo-poor carbonate (**Figure 2** and **Annexe 2 : Table 5**).

The general absence of negative $\delta^{98}\text{Mo}$ values suggests that primary Mn(IV) oxyhydroxides made only minor (or no) direct contributions to Mn-enrichment in the TCDP cores. Across the K2 enrichment, $\delta^{98}\text{Mo}$ values range from 0.09‰ to 0.80‰ (from 155.02 m and 164.21 m, respectively), with an average of 0.45‰ (**Annexe 2 : Table 5**). These samples appear to fall along the modern Mn- $\delta^{98}\text{Mo}$ trend, defined by a low- $\delta^{98}\text{Mo}$ Mn(IV)-Fe(III) oxyhydroxides end-member and a positive end-member comprising of Mn-poor reduced sediments from modern anoxic basins whose $\delta^{98}\text{Mo}$ values approach the composition of modern seawater ($>2‰$) (**Figure 5**). Negative correlation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mn concentration results from the large fractionation of Mo isotopes during absorption to Mn(IV) oxyhydroxides ($\Delta^{98}\text{Mo}_{\text{aq.}-\text{Mnoxide}}=-3.3‰$, Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003),

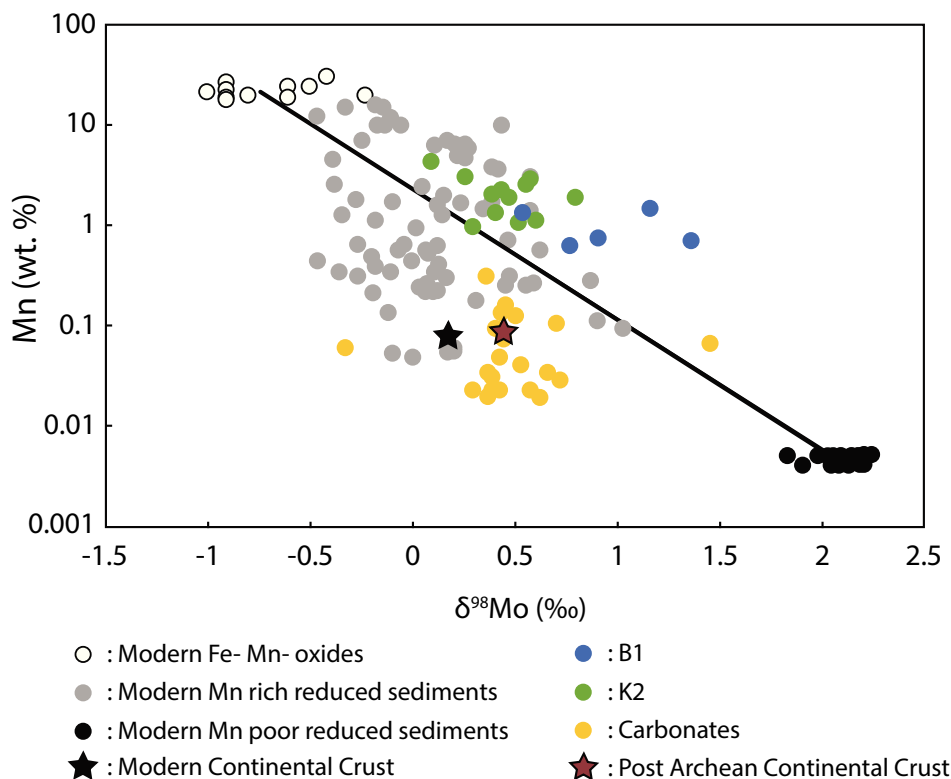


Figure 5

Molybdenum isotopic composition and Mn concentration for B1, K2, and Kazput carbonate samples alongside data from modern sediments, including an isotopically light end-member of Mn(IV)-Fe(III) oxides (Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003) and an isotopically heavy end member comprised of Mn-poor reduced sediments (Neubert et al. 2008; Noordmann et al. 2015). Also plotted are modern Mn-rich reduced sediments (Goldberg et al. 2012; Noordmann et al. 2015; Hardisty et al. 2016). The solid line represents the trend between the average composition of the end-members described above. The black star represents an estimate for the modern upper continental crust (Rudnick and Gao 2003; Siebert et al. 2003; Voegelin et al. 2012) and the brown star represents the estimated composition of Turee Creek shaley components ($\delta^{98}\text{Mo}=0.45\text{‰}$) from this study, plotted assuming an Mn concentration equivalent to Post Archean Australian Shale, PAAS (Taylor and McLennan 1985).

with sedimentary Mo isotope compositions trending to lighter values with increasing contribution from primary Mn(IV) oxyhydroxides. The trend observed for K2, although of limited spread, suggests there was a relationship between Mn-enrichment and the nature of Mo sequestration into the sediment during deposition of the K2 interval. However, only one sample in the entire TCDP3 core shows a $\delta^{98}\text{Mo}$ composition below zero (a shaley carbonate at 105.04 m, outside the Mn-enriched interval, with $\delta^{98}\text{Mo} = -0.32\text{‰}$; **Annexe 2 : Table 5**), and in the Mn-enriched interval, only two points appear to deviate appreciably to lighter $\delta^{98}\text{Mo}$ values (by about 0.3‰) relative to the mean. Indeed, most $\delta^{98}\text{Mo}$ values in TCDP3 cluster around what we infer to be the composition of detrital components (see below); lighter values

consistent with an important Mn(IV) oxyhydroxides contribution are generally absent. Furthermore, samples of shaley carbonate immediately overlying the K2 enrichment zone, with low to negligible Mn-enrichments, show comparable $\delta^{98}\text{Mo}$ values during the transition out of the K2 enrichment zone. This indicates little relation between Mn-enrichment and $\delta^{98}\text{Mo}$ composition despite a spread of two orders of magnitude in Mn content. With the exception of two points where $\delta^{98}\text{Mo}$ values deviate to -0.32‰ (the light sample mentioned above) and as high as 1.46‰ (one sample at 103.85 m), the shaley carbonate is tightly clustered around an average of 0.49‰ , similar to the average value for K2.

The shaley carbonate, like many modern Mn-poor reduced sediments, does not display a Mn- $\delta^{98}\text{Mo}$ redox trend (**Figure 5**), but instead trends downwards in Mn- $\delta^{98}\text{Mo}$ space towards the composition of the continental crust as detrital Mo contributions increase. Indeed, strong detrital influence on Mo isotopic compositions is suggested by the relative stability of $\delta^{98}\text{Mo}$ data through the entirety of the TCDP cores (**Figure 2**), mild correlation between Al and Mo concentrations in all data ($R^2=0.28$; **Figure 6**), and the convergence of B1, K2, and Kazput carbonate samples to a $\delta^{98}\text{Mo}$ value of $\sim 0.47\text{‰}$ with increasing Al_2O_3 (wt.%) content (**Figure 6**). A simple mass-balance model (see SI) shows that when mixing detrital Mo sources with Mo associated with Mn(IV)-oxyhydroxides, the mixture becomes less sensitive to the Mn(IV)-oxyhydroxides contribution as Mo concentrations in the Mn(IV)-oxyhydroxides phase decrease from modern values (100's of ppm) to lower values that might be expected for the Paleoproterozoic (ppm levels). It appears that the light Mo isotope signal expected during Mn(IV)-oxyhydroxides shuttling of Mo should be muted at low seawater Mo concentrations in all but the most chemically-pure (detritus-free) sediments, which may explain why Mo isotope signals for Mn(II) oxidation are muted in almost all TCDP3 samples.

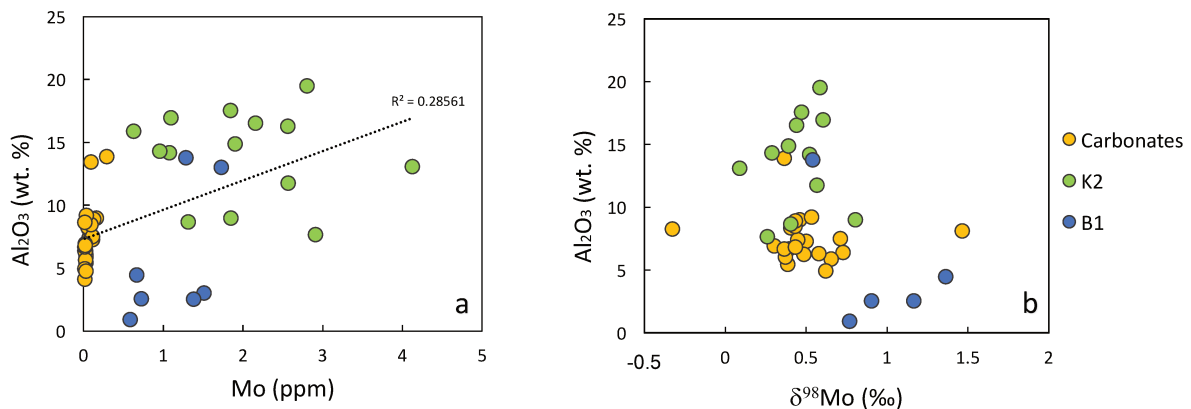


Figure 6

a : Al_2O_3 vs Mo concentrations of B1, K2, and Kazput carbonates samples. The dash line represents the main tendency ;
 b : Al_2O_3 concentration vs $\delta^{98}\text{Mo}$ composition of B1, K2, and Kazput carbonates samples.

In the Kazput Formation, both shaley carbonates and shales from the K2 enrichment zone are generally shifted slightly heavier in $\delta^{98}\text{Mo}$ than the modern crust and modern Mn-poor reduced sediments. This might indicate a local difference in the $\delta^{98}\text{Mo}$ of detrital sources (e.g. Willbold and Elliott 2017), or perhaps a small contribution from seawater-derived Mo. In any case, with the exception of one low $\delta^{98}\text{Mo}$ sample from outside of the Mn-enrichment zone, the Mo isotope data from TCDP3 does not indicate the former presence of Mn oxyhydroxides in the sediment as the primary mechanism for Mn-enrichment. It is important to note that three TCDP3 samples display mild positive Ce anomalies, that similar to the Mo isotope data, indicate occasional direct contributions Mn(IV) oxyhydroxides that sedimented at, or dissolved close to, the sediment-water interface. However, and again similar to the Mo isotope data, Kazput Formation samples display for the most part no Ce anomalies, indicating general anoxia and a predominance of Mn(II) in bottom waters at the time of deposition (see **Figure 7**).

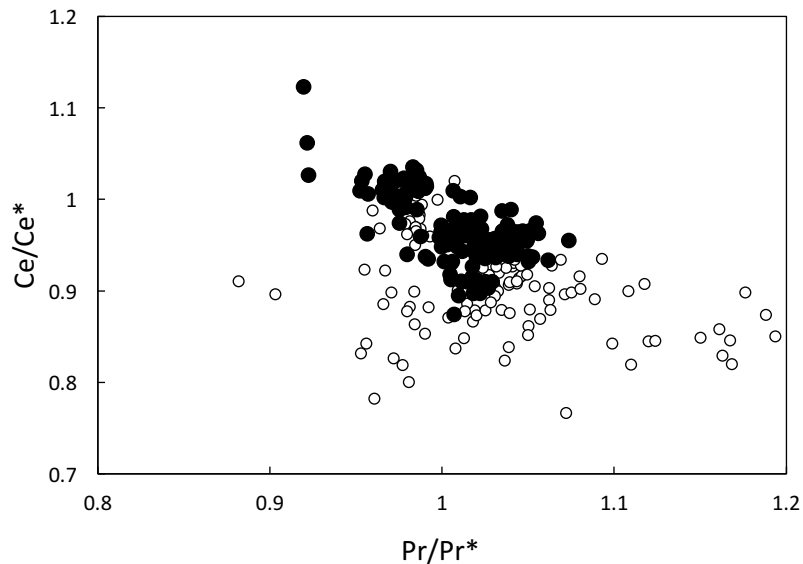


Figure 7

Ce/Ce* vs Pr/Pr* of TCDP1 (Warchola et al. 2018 and TCDP3 (this study). TCDP1 presents true negative cerium anomalies suggesting an oxic sink in the water column while TCDP3 has almost no cerium anomaly (anoxic water column) with the exception of three true positive cerium anomalies (Mn(IV) oxyhydroxide in the sediment).

Samples spanning the B1 enrichment interval in the Boolgeeda Iron Formation display no relation between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mn concentration (**Figure 5**). They reach heavier $\delta^{98}\text{Mo}$ values, ranging from 0.54 to 1.36‰ (from 151.87 m and 150.68 m, respectively, **Annexe 2 : Table 5**), with an average Mo isotope composition of 0.94‰. These positive values are opposite to those expected for the former presence of Mn(IV) oxyhydroxides. This enrichment zone contains a higher relative proportion

of carbonate (in the form of ankerite and dolomite), and intriguingly, $\delta^{98}\text{Mo}$ values scale with Ca content (**Figure 8**). It would appear that in this interval, authigenic carbonates, and perhaps also Fe(III) oxyhydroxides that do not strongly fractionate Mo (e.g. magnetite; $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{aq.}-\text{mgt}} = -0.83$) delivered a Mo component captured from isotopically heavy seawater. The relatively heavy maximum value of 1.36‰ places a minimum constraint on the isotopic composition of seawater, indicating that oxic sinks were likely important (but muted relatively to today) for the marine Mo cycle at the time of deposition. When a detrital correction is applied (as per Voegelin et al. 2009), $\delta^{98}\text{Mo}$ approaches 2.47‰, further suggesting that global seawater was partially oxygenated during deposition of B1. This signature complements the findings of Warchola et al. (2018) who noted that sediments from the Boolgeeda Formation host a true negative Ce anomaly, indicative of oxygen in the local water column (**Figure 7**). However, for the Mn-enriched interval in B1, and contrary to K2, it appears that Mn(IV) oxyhydroxides never reached the sedimentary intact. That said, in the case of B1, the imprint of isotopically heavy seawater indicates that Mn(II) oxidation was occurring somewhere in the basin during deposition of the Boolgeeda IF. Similarly, and also in the case of TCDP3, here the association between Mn and S enrichment (as sulfides, Philippot et al. 2018) is further evidence for environmental conditions that favor generation of oxidized species such as Mn(IV) oxides and sulfates whose sinks are preferentially in the form of reduced species such as Mn(II) and sulfides in the sediment.

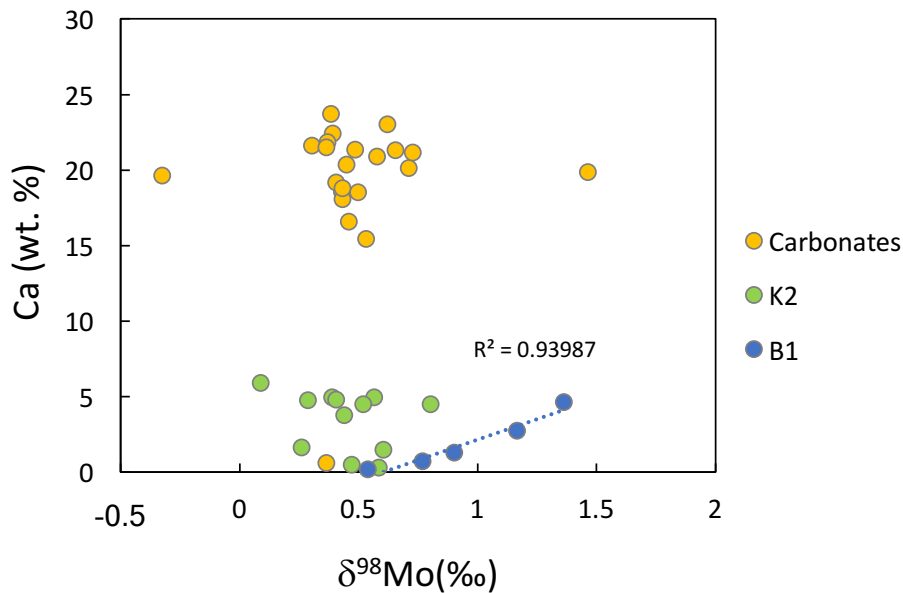


Figure 8

Ca vs Mo concentrations of the same samples. Dash line represent the correlation in B1.

1.4.4. Water column redox conditions.

A plot of the enrichment factors of U and Mo over crustal values (Mo_{EF} vs U_{EF} ; **Figure 9**) provides further insight into the environmental conditions under which Mn-enrichments B1 and K2 were deposited (Algeo and Tribovillard 2009). This proxy relies on the fact that concentrations of both Mo and U in upper continental crust (UCC) are similar (1.5 ppm and 2.7 ppm, respectively; Taylor and McLennan 1995; and in PAAS, 1 ppm and 3.1 ppm, respectively; Taylor and McLennan (1985)) and that both behave conservatively under oxic conditions, resulting in relatively long residence times in seawater (~ 780 kyr and ~ 450 kyr, respectively). Although the concentrations of both elements are likely to have been lower in less oxic Precambrian seawater, both their inputs should have scaled positively as a result of increased oxidative weathering as O_2 levels increased during the Precambrian.

In marine systems with suboxic bottom waters, sediments present an enrichment of U over Mo due to the reduction, accumulation, and precipitation of U (IV) at the Fe(II)-Fe(III) reduction boundary close to the water-sediment interface, while the sulfate reduction required to generate thiomolybdate would occur below the sediment-water interface. Under reducing conditions approaching euxinia, Mo accumulation in the sediments begins to outpace U due to the formation of particle-reactive thiomolybdates in the water column (which requires H_2S ; Helz et al. 1996; Zheng and Ding 2000), resulting in higher Mo/U ratios. Manganese and Fe-oxyhydroxide particle shuttles can also enhance the burial flux of Mo to the sediments while U presents has less compatibility with those metal oxides (Klinkhammer and Palmer 1991). These Mn(IV)- and Fe(III)-oxyhydroxides can subsequently be reduced in the water column or in the sediment pile, thereby releasing Mo and leading to the idea of a “Mo Pump” that may operate in shallow environments, especially where the anoxic-oxic chemocline was positioned much closer to the sediment water interface (Algeo and Lyons 2006). In the modern Cariaco Basin and Saanich Inlet, vertical movement of the chemocline stimulates such Mo pumping (Algeo and Lyons 2006); Mo is scavenged from the water column when Mn(IV)- and Fe(III)-oxyhydroxides precipitate as the chemocline drops to the sediment water interface, and Mo is released when the chemocline rises and previously formed Mn(IV) and Fe(III)-oxyhydroxides are exposed to sulfidic bottom waters, which induce reductive dissolution.

On a Mo_{EF} -vs- U_{EF} diagram (**Figure 9**), all samples present a Mo_{EF}/U_{EF} ratio that falls under the modern seawater ratio, indicating a smaller oceanic Mo reservoir relative to U during deposition of the TCDP1 and TCDP3. The Mo_{EF}/U_{EF} ratio of B1 increases from the bottom to the top of B1, indicating a greater availability of Mo at the top of the Mn-enrichment. While this trend is similar to a modern continental margin with an Oxygen Minimum Zone (Algeo and Tribovillard 2009), the low amount of TOC in all the TCDP cores argues against upwelling and enhanced productivity as a driver of low O_2 conditions. Instead, these observations are better

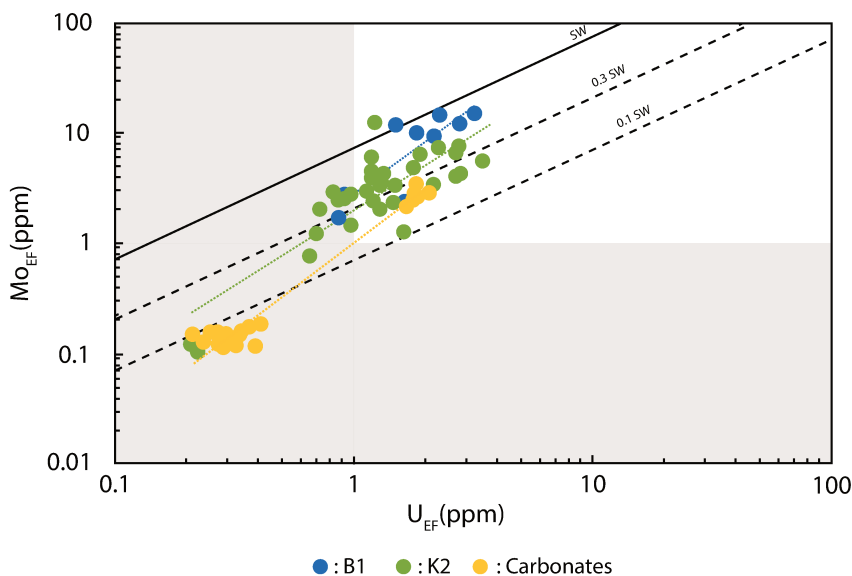


Figure 9

Mo_{EF} and U_{EF} (Enrichment Factor) data from the first Mn-enrichment in the Boolgeeda Iron Formation (B1), the second Mn-enrichment from the Kazput Formation (K2), and data from Kazput carbonates. The grey area corresponds to samples depleted relative to PAAS and the white area represents enriched samples. The solid line is the Mo_{EF}/U_{EF} molar ratio of the modern Atlantic Ocean and dashed lines represent ratios lower than modern (Algeo and Tribovillard 2009).

explained by lower of seawater oxygenation during the Paleoproterozoic. K2 samples present a similar slope to B1, indicating that processes fractionating Mo from U were similar between the two environments. Significant spread in $Mo_{EF}-U_{EF}$ along these slopes may suggest that benthic redox conditions were variable, and that the reservoirs of both Mo and U were subject to significant fluctuation. Some part of this variation can be attributed to variable dilution by relatively Mo- and U-free carbonate in the Kazput Formation. However, this dilution should move along a 1 :1 slope, such that some variation in benthic redox is still required to explain this dataset. One possibility that is consistent with the data is variability in chemocline depth, which is also supported by the evolving lithologies in TCDP1 and TCDP3 (see above). Sediments recording high Mo and U enrichments may have been formed under a water column with more reducing bottom waters, a shoaled chemocline, and reductive dissolution of Mn(IV)-oxyhydroxides further from the sediment-water interface, while sediments with low or no Mo and U enrichments indicate contraction of anoxic bottom waters, a deeper chemocline, reductive dissolution of Mn(IV)-oxyhydroxides closer to the sediment-water interface, and less efficient transfer of Mo to the sedimentary pile (and U, but to a lesser extent ; c.f. slopes on **Figure 9**).

1.4.5. TCDP in the context of modern Mn enrichments : a cautionary tale for the interpretation of ancient Mn enrichments.

Mn-enrichments also occur in modern marine sediments, and while nodules or crusts composed of Mn(IV) oxyhydroxides are most common, there also exist multiple environments where Mn-enrichment occurs primarily in reduced (carbonate) form. For example, in the Baltic sea, the Gotland Deep shows multiple horizons where mild but notable enrichments of Mn (up to 1.5 wt. percent) occur in carbonates form as the result of early diagenesis of Mn(IV) oxyhydroxides that had previously accumulated at the seafloor during influx events of oxygenated water from the North Sea (Heiser et al. 2001). In the nearby Landsort Deep, the bottom is composed of sapropel (an organic-rich sediment) with high Mn and Mo concentrations (>20% and up to 222 ppm, respectively), with Mn carbonates forming directly in the water column, leading to deposition of laminated Mn-rich (up to 1.5 wt. %) and S-rich (up to 4 wt.%) carbonated sediments on the deep basin margins (Lepland and Stevens 1998). On the shallower margins, Mn(IV) oxyhydroxides accumulate in sediments exposed to oxic waters, until shoaling of the chemocline leads to their reductive dissolution, driving Mn(II) carbonate precipitation on the deeper margins and Mn-enrichment in the deepest (sapropelic) sediments. Thus, like in the Gotland Deep, Mn-enrichment is still linked to the formation of primary Mn(IV) oxyhydroxides phases in oxic seawater, but in the Landsort Deep, Mn(IV) oxyhydroxides appear to rarely reach the deepest anoxic parts of the basin. Instead, variations in the depth of the chemocline drive a more complex Mn cycle in the Landsort Deep, where reductive dissolution of Mn(IV) oxyhydroxides at shallower depths exert control over deep-water Mn-enrichment. Interestingly, in the most Mn- and Mo-rich layers of the Landsort Deep, $\delta^{98}\text{Mo}$ signatures range between -0.5‰ and 1‰; the Mo isotopic imprint of oxidative Mn cycling is more often absent than it is present (Hardisty et al. 2016).

A similar degree of complexity in processes of Mn-enrichment is implicated in the case of the Turee Creek Mn-enrichments. In all cases, Mn-enrichment occurs during lithofacies transition, suggesting migration of an Mn chemocline. In the case of the Kazput Formation, a weak relationship between Mo isotope composition and Mn-enrichment, and the occurrence of a few data points that are isotopically lighter than the rest of the data, suggest that Mn-enrichment was driven by Mn(IV) oxyhydroxide formation, but only in rare cases did those oxides reach the sedimentary pile, similar to the modern cases of the Gotland Deep and the shallow margins of the Landsort Deep. In contrast, Mn-enrichment in the Boolgeeda Iron Formation shows no apparent link to Mn(IV) oxyhydroxide formation, representing a situation more akin to greater depths in the Landsort Deep, where persistent bottom water anoxia acts as a barrier across which Mn(IV) oxyhydroxides do not pass. In both cases, Mn(II) oxidation may be the ultimate driver for Mn-enrichment, but water column conditions dictate diverse mechanisms of Mn-enrichment in the sediment – without necessarily

carrying direct signals of Mn oxidation from more oxidizing surface waters.

This set of observations represents a more nuanced paradigm for interpreting Precambrian Mn-enrichment. Traditional thought is that Mn-enrichment is most likely the result of Mn(IV) oxyhydroxides precipitating to the sea floor and subsequently being reduced to Mn(II) carbonate during burial. Yet, our data from the TCDP cores, as well as from the study of modern sites in the Baltic Sea, indicate that this simple mechanism is unlikely to be widely applicable, and the reality is much more complicated. The possibility of rapid reduction of Mn(IV) oxyhydroxides in redox-stratified water bodies has been generally overlooked, despite its probable importance for Precambrian Mn-enrichments, where more restricted depths of oxygen penetration and expanded bottom water anoxia would have favored the reductive-dissolution side of the marine Mn cycle.

These observations have important implications for other previously described Precambrian sedimentary Mn-enrichments. For example, the closest Mn-enrichment in age to the TCDP enrichments are found in the Koegas Subgroup (South Africa; 2.426-2.460 Ga; Gumsley et al. 2017; Pickard 2003, respectively). There, deposition occurred in deltaic and near-shore marine environments (Schröder et al. 2011; Johnson et al. 2013; Johnson et al. 2016) and was associated with multiple Mn-enrichments, generally between 2-4 wt. % Mn, but with one excursion reaching almost 6.2 wt.% Mn (Nel 2013). Johnson et al. (2013) also noted Mn-rich carbonate nodules, with Mn concentrations up to 9 wt. % hosted in a solid solution series of reduced Mn carbonate minerals (ferroan rhodochrosite, manganoan siderite, and manganoan calcite with 'rhodochrosite-like' and 'kutnohorite-like' endmembers; Johnson et al. 2016). The origin of these Mn-enrichments has been related to the reduction of Mn(IV) oxyhydroxides in the sedimentary pile (Johnson et al. 2016). A separate Mo isotope study of those same units suggested mixing of isotopically heavy Mo from seawater with light Mo from dissolution of Mn(IV) oxyhydroxides to explain the preservation of positive $\delta^{98}\text{Mo}$ values (up to 1.03‰) in relatively Mn-rich carbonates (Kurzweil et al. 2016). However, like the TCDP samples, the Koegas Subgroup presents an average $\delta^{98}\text{Mo}$ of 0.55‰ (Kurzweil et al. 2016). Moreover, although data from the most Mn-enriched samples from the Koegas are not available, only one sample displays a negative value of -0.01‰ despite the same negative trend between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mn as observed in Kazput sediments. In our opinion, this likely indicates that Mn(IV) oxyhydroxides rarely reached the seafloor, if at all. Similar to the Boolgeeda Iron Formation, the Mn-rich Doradale Formation of the Koegas Subgroup does not display the expected negative relationship between Mn concentrations and $\delta^{98}\text{Mo}$ values (Kurzweil et al. 2016), and also contains Ce anomalies (Nel 2013), as if Mn(IV) oxyhydroxides formed in the upper water column but never reached bottom waters nor the seafloor. In short, our results from the TCDP cores, combined with examples from modern anoxic environments and perhaps even other ancient Mn-

enrichment horizons where primary Mn(IV) oxyhydroxides have been suggested, all point to the idea that Mn-enrichments in the Precambrian represents a heterogeneous phenomena that goes far beyond the simple paradigm of “Mn-enrichment means Mn oxide in the sediment”. Instead, the ensemble of available data suggest that a complex set of factors, including variations in depth of the chemocline, temporary oxygenation events or incursions of O₂-rich waters, and even seafloor topography, may all interact to leave a sedimentary imprint of Mn-enrichment, regardless of whether Mn(IV) oxyhydroxides actually reached the sedimentary pile.

1.5. Conclusion

The Boolgeeda Iron Formation (sampled in core TCDP1) and the Kazput Formation (core TCDP3) from the Hamersley and the Turee Creek Groups, respectively, record four important sedimentary Mn-enrichments. In this study, we analyzed the oldest Mn-enrichment in green siltstones of the Boolgeeda Iron Formation (B1, from 151.40 m to 150.58 m depth in TCDP1), with Mn concentrations up to 2.06 wt.%, and the youngest Mn-enrichment in shales of the Kazput Formation (K2, between 164.57 m and 144.34 m depth in TCDP3), with Mn concentrations up to 5.50 wt.% and with analyses extending upwards into the shaley carbonate immediately overlying the K2 enrichment. In these intervals, Mn is hosted in Mn(II)-bearing minerals; in B1 in a carbonate series with ankerite, and in K2 in a carbonate series with kutnohorite. Mo isotope systematics were examined in these same intervals to probe the redox history of Mn-enrichment. Boolgeeda samples present heavy Mo isotope signatures that show no relation with Mn content but scale positively with Ca content, and combined with the presence of Ce anomalies, indicate water column oxidation of Mn(II) and subsequent reduction of Mn(IV), but without delivery of Mn(IV) oxyhydroxides to the seafloor. This system appears equivalent to the deepest reaches of the Landsort Deep (modern Baltic Sea), where primary Mn(II) carbonates form in Mn-rich anoxic bottom waters with high alkalinity, driven by reductive dissolution of Mn(IV) oxyhydroxides deposited at the basin margins. Samples from the Kazput Formation show negative scaling between Mo isotope composition and Mn content, suggesting a more proximal link between Mn(II) oxidation and Mn-enrichment. However, only a few samples show mild light Mo isotope enrichment, suggesting that Mn(IV) oxyhydroxides rarely reached the seafloor. The latter is more akin to Mn cycling occurring on slope of the Landsort Deep, where Mn(IV) oxyhydroxides reaching shallow sediments around the basin margin are reduced by a dynamic chemocline deeper in the water column or occasionally at the sediment-water interface. For these examples, and likely other previously-studied Precambrian Mn-enrichment events (e.g. in the ca. 2.42–2.46 Ga Koegas Subgroup, S. Africa), it appears that the process of Mn-enrichment is more complicated than conventionally thought, consisting not simply of deposition and subsequent reduction of Mn(IV) oxyhydroxides in the sedimentary

pile, but rather likely involved water-column reduction of sinking Mn(IV) oxyhydroxides and/or delivery of dissolved Mn(II) from nearby shallow sediments that themselves passed from oxic to anoxic conditions during shoaling of a chemocline. Collectively, framed in the context of modern understanding of the marine Mn cycle, our results indicate that caution is warranted when extrapolating from reduced sedimentary Mn-enrichment to surface or water column redox conditions or implicated metabolic pathways in deep time.

2. Supporting information

2.1. Methods

2.1.1. XANES spectra.

Synchrotron-based X-ray adsorption spectroscopy (SR-XAS) was used to investigate the oxidation states of Mn hosted in the Mn-enriched TCDP intervals. The XAS data were collected using the Hard X-ray MicroAnalysis (HXMA) beamline at the Canadian Light Source (CLS) in Saskatoon, Saskatchewan, Canada. Pelleted rock powder samples were prepared from rock chips of the intervals of interest. Pellets were made by combining rock powder with boron nitride in proportions that varied depending on Mn concentrations within the sample. Pellets were subsequently attached to the sample holder and placed in the beamline for analysis. Spectra for braunite, pyrolusite, tephroite, rhodochrosite, manganite, bixbyite, and kutnohorite standards were also acquired for comparison and sample fitting. Scans were completed across an energy range spanning the 1s electron excitation energy (K-shell) for Mn (6537 eV). A silica (220) double crystal monochromator was used during the experiment. To reject higher harmonic components of the incident X-ray beam, the second crystal of the monochromator was detuned by 60%. All spectra were recorded in both transmission mode and fluorescence mode using a 32-element Ge solid state detector.

The graphical interface ATHENA from DEMETER was used for processing raw data, background subtraction, smoothing, and X-ray adsorption near edge structure (XANES) linear combination fitting.

2.1.2. Micro-X-Ray-Fluorescence.

Synchrotron X-ray fluorescence (SR-XRF) mapping was performed on thin-sections prepared at the University of Alberta Thin Section Laboratory. Thin wafers of rock approximately 100 nm thick were attached to pure quartz glass in order to avoid any metal contamination typically hosted in standard glass slides. XRF maps were acquired at the Canadian Light Source (CLS) Very Sensitive Elemental and Structural Probe Employing Radiation from a Synchrotron (VESPERs) beamline in Saskatoon, Saskatchewan, Canada. A single-element dispersive silicon drift XRF detector (Hitachi Vortex-90EX) was used to detect photons transmitted through the sample.

Elements, shells, and corresponding energy ranges mapped were as follows :

Fe : Ka1 6293.81 eV 6513.87 eV ; Mn : Ka1 5793.15 eV 6004.35 eV ; Ti : Ka1 4418.49 eV 4603.19 eV ; V : Ka1 4855.44 eV 5048.96 eV ; Cr : Ka1 5313.54 eV 5515.9 eV ; Ca : Ka1 3608.14 eV 3775.22 eV ; As : Ka1 10402.5 eV 10684.9 eV ; S : Ka1 2241.79 eV 2373.89 eV ; Zr : Ka1 15602.4 eV 15947.8 eV ; Mo : Ka1 17297.6 eV 17661.1 eV ; K : Ka1 3234.65 eV 3392.95 eV ; Co : Ka1 6815.85 eV 7044.79 eV ; Ni : Ka1 7359.25 eV 7597.05 eV.

The approximate dimensions of each map was 500 μm by 200 μm . A Kirkpatrick-Baez (KB) mirror system was used to focus the beam down to 5 μm . Step size used in both the vertical and horizontal direction was 5 μm , dwell-time was 1 s per analysis point, and the fluorescence detector distance to the sample was 100.2 mm. Fluorescence data were collected using the “Pink Beam” mode, during which the samples were continuously exposed to X-ray energy between 2 and 30 keV. The experimental setup used an 800 μm thick aluminum filter, a horizontal slit separation of 0.1 mm, and a vertical slit separation of 0.1 mm. Gas used in the ion chambers was nitrogen.

Ion Chamber Gain Settings

Split : 20 nA/V ; Pre-KB : 20 nA/V ; Mini : 200 pA/V ; Post : 500 pA/V.

2.1.3. Powder-XRD.

Sample mineralogy was confirmed using powder-XRD (Rigaku Geigerflex Powder Diffractometer equipped with a cobalt cube, graphite monochromator, and scintillation detector) at the XRD Diffraction Laboratory, University of Alberta, Edmonton, Canada. Resulting spectra were matched to crystal structures using the JADE 9.1 software and the ICDD and ICSD databases.

2.1.4. Mo isotope measurement.

All material used during this chemistry was Mo free. After crushing, carbonate sample powders were digested by 6N *HCl* (Voegelin et al. 2009) while a total digestion was done on shale sample powders. A ^{97}Mo - ^{100}Mo double-spike (DS) was added before digestion in order to track any isotopic fractionation during chemistry and to correct for instrumental mass bias (Siebert et al. 2001). Chemistry of the Mo purification by chromatography columns followed protocol from Asael et al. (2013) with the utilization of the anion exchange resin of Biorad AG1-X8 (200-400 mesh) and the cation exchange resin of Biorad AG 50W-X8 resin (200-400 mesh). The pure Mo solution was analyzed by Neptune MC-ICP-MS Thermo Fisher Scientific (Pôle Spectrometry Océan, Brest, France) for Mo isotopic measurement. The DS deconvolution method of Siebert et al. (2001) was applied to obtain both $\delta^{98/95}\text{Mo}$ and Mo concentration. Our in-house standard, the Mo-SPEX, demonstrated a 2SD reproducibility of 0.17‰ across all sessions, while our blanks were under 0.60 ng. Our data were acquired relative to Mo-SPEX and converted relative SRM 3134 following the tow next calculations before to be expressed relative to relative SRM 3134 = 0.25‰.

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{SPEX}} = \delta^{98}\text{Mo}_{\text{RochMo2}} - 0.05 \pm 0.06 (\text{‰}; \text{Asael et al., 2013}) \quad (1);$$

$$\delta^{98}\text{Mo}_{\text{RochMo2}} = \delta^{98}\text{Mo}_{\text{SRM3134}} - 0.34 \pm 0.05(\text{‰}; \text{Goldberg et al., 2013}) \quad (2)$$

2.1.5. Bulk major elements measurement.

An aliquot of each sample powder was digested in 1 ml HNO_3 and 3 ml HF overnight and neutralized by boric acid before measuring major elements by Ultima 2 ICP-AES Horiba (Pôle Spectrometry Ocean, Brest, France). Some samples were previously ashed at 500C to determine the relative loss on ignition (LOI) of the sample.

2.1.6. Leach trace element measurement.

An aliquot of each carbonate sample powder was digested by 5% acetic acid overnight at ambient temperature to analyze the authigenic carbonate fraction composition (Rongemaille et al. 2011). An aliquot of each other sediment samples powder was digested by HF , and aqua regia overnight at 80C. All final leaches were dry and retake in 2% HNO_3 +2 ppb In and measuring by Element 2 HR-ICP-MS Thermo Fisher Scientific (Pôle Spectrometry Ocean, Brest, France). In spike was used to follow the instrumental deviation.

2.2. Exceptional texture descriptions

In the banded texture of B1, a layer with silicate core from eyelets, surrounding by Mn carbonate associate with Fe and Mg, and lock up by chlorite is visible. While eyelets are secondary due to deformations, the presence of in-tact carbonate beds above and below the eyelet horizon, which also show a spatial association between Ca, Mn, Mg, and Fe, suggests the source of Mn-carbonate was primary to the formation of carbonate rims. Moreover, the chlorite outermost layers constrain the formation of Mn-carbonate layers to conditions below (and prior to) greenschist metamorphism. The Mn rich layer K1 presents a different texture than others Mn rich layers. The banded carbonates and mudstones are there but the bottom of the Mn-rich layers is composed of more mottle carbonate lacking well define bands. K1 is just between the Kazput Formation and the Koolbye Quartzite below. This mottle carbonate texture may be the outcome of fluid delivered by the below pressured quartzite.

2.3. Model

In order to understand the sensitivity of additions of primary Mn(IV) oxyhydroxides carrying isotopically light Mo during deposition of Mn rich sediments, we did a simple mass balance model. The low abundance of Mo in the carbonate unit renders it insignificant as a determinant of the bulk Mo isotopic signature of the sediment. Thus, the bulk $\delta^{98}Mo$ value can be evaluated using the following three equations :

$$f_{MnOx} + f_{Detrital} = 1 \quad (3);$$

$$[Mo]_{Bulk} = [Mo]_{MnOx} \cdot f_{MnOx} + [Mo]_{MnOx} \cdot f_{Detrital} \quad (4);$$

$$\delta^{98}Mo_{Bulk} = \left(\frac{[Mo]_{MnOx} \cdot f_{MnOx}}{[Mo]_{Bulk}} \right) \cdot \delta^{98}Mo_{MnOx} + \left(\frac{[Mo]_{MnOx} \cdot f_{Detrital}}{[Mo]_{Bulk}} \right) \cdot \delta^{98}Mo_{Detrital} \quad (5);$$

where $\delta^{98}Mo_{MnOx}$ is offset from the isotopic composition of seawater by the natural measured fractionation factor $\delta^{98}Mo_{SW-MnOx}$ of 3.3‰ (Barling et al. 2001; Siebert et al. 2003), the concentration of Mo in the Mn(IV)-oxyhydroxide fraction, $[Mo]_{MnOx}$, is varied from 0 ppm to 1000 ppm, the upper end reaching values comparable to modern Mn nodules (Barling et al. 2001). While a $\delta^{98}Mo$ value of 0.1‰ and an Mo concentration of 1.1 ppm is currently estimated for the upper crust (Siebert et al. 2003; Rudnick and Gao 2003), we fixed $\delta^{98}Mo_{Detrital}$ at 0.45‰ (see main text) and $[Mo]_{detrital}$ to 0.1 ppm, as higher concentrations for the detrital fraction are excluded by the composition of the shaley carbonate in which no sample is above 0.16 ppm despite approaching >65% detrital material (<35% carbonate). Our assignment of $\delta^{98}Mo_{Detrital}$ at 0.45‰ based on the average of our dataset of samples with $Al_2O_3 > 10$ wt. % from B1, K2, and carbonate samples. Two models are presented here where $\delta^{98}Mo_{bulk}$ is explored as a function of the initial seawater composition : 2.36‰, representing the modern oxic seawater (Siebert et al. 2003) and 0.5‰, representing an anoxic global ocean with a crust-like Mo isotope signature. The mass balance model calculated for different sedimentary Mn concentrations and different Mo contents in the Mn(IV)-oxyhydroxide fraction reveal that the sediments should be highly sensitive to the smallest additions of Mn-bound Mo (**Figure 10**; see interpretation in the main text).

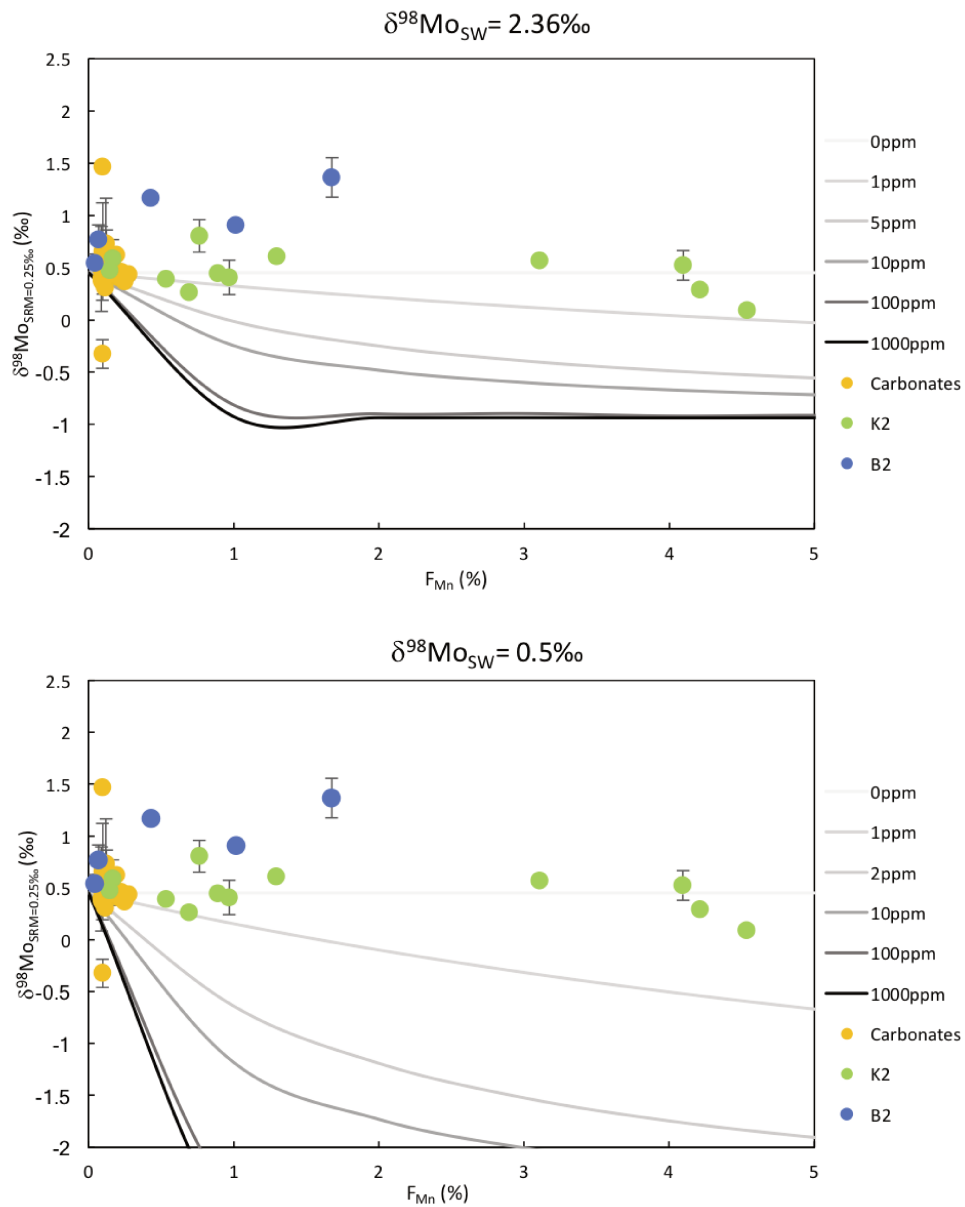


Figure 10

Mass balance models of Mo isotopic composition of bulk sediment as a function of the coeval seawater Mo isotopic signature ($\delta^{98}Mo=2.36\text{‰}$ or $\delta^{98}Mo=0.5\text{‰}$) and the fraction of Mn(IV)oxide phase (X-axis) and its Mo concentration (grey lines). The Mo isotopic composition of the source is 0.45‰ and its concentration is 0.1 ppm (see text).

Références

- Algeo, T. J., Lyons, T. W., 2006. Mo–total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments : Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21 (1).
- Algeo, T. J., Tribovillard, N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. *Chemical Geology* 268 (3-4), 211–225.
- Aller, R. C., 1980. Diagenetic processes near the sediment-water interface of long island sound. ii. fe and mn. In : *Advances in Geophysics*. Vol. 22. Elsevier, pp. 351–415.
- Asael, D., Tissot, F. L., Reinhard, C. T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T. W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S., 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the paleoproterozoic shunga event. *Chemical Geology* 362, 193–210.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 447–457.
- Bau, M., Romer, R. L., Lüders, V., 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. *Earth and Planetary Science Letters* 174 (1-2), 43–57.
- Bekker, A., Holland, H., Wang, P.-L., Rumble Iii, D., Stein, H., Hannah, J., Coetzee, L., Beukes, N., 2004. Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature* 427 (6970), 117.
- Beukes, N., 1983. Palaeoenvironmental setting of iron-formations in the depositional basin of the transvaal supergroup, south africa. In : *Developments in Precambrian Geology*. Vol. 6. Elsevier, pp. 131–198.
- Calvert, S., Pedersen, T., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese ; implications for the environment of formation of manganese black shales. *Economic Geology* 91 (1), 36–47.
- Caqueneau, T., Paquette, J.-L., Philippot, P., 2018. U-pb detrital zircon geochronology of the turee creek group, hamersley basin, western australia : timing and correlation of the paleoproterozoic glaciations. *Precambrian Research* 307, 34–50.
- Catling, D. C., Claire, M. W., 2005. How earth’s atmosphere evolved to an oxic state : a status report. *Earth and Planetary Science Letters* 237 (1-2), 1–20.
- Chandler, F. W., 1980. Proterozoic redbed sequences of Canada. *Energy, Mines and Resources Canada, Geological Survey of Canada*.
- Clement, B. G., Luther III, G. W., Tebo, B. M., 2009. Rapid, oxygen-dependent microbial mn (ii) oxidation kinetics at sub-micromolar oxygen concentrations in the black sea suboxic zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (7), 1878–1889.
- Crowe, S. A., Døssing, L. N., Beukes, N. J., Bau, M., Kruger, S. J., Frei, R., Canfield, D. E., 2013. Atmospheric oxygenation three billion years ago. *Nature* 501 (7468), 535.
- Eigenbrode, J. L., Freeman, K. H., 2006. Late archean rise of aerobic microbial ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103 (43), 15759–15764.

- England, G. L., Rasmussen, B., Krapez, B., Groves, D. I., 2002. Palaeoenvironmental significance of rounded pyrite in siliciclastic sequences of the late archaean witwatersrand basin : oxygen-deficient atmosphere or hydrothermal alteration? *Sedimentology* 49 (6), 1133–1156.
- Farquhar, J., Bao, H., Thiemens, M., 2000. Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle. *Science* 289 (5480), 756–758.
- Force, E., Maynard, J., 1991. Manganese : syngenetic deposits on the margins of anoxic basins. *Rev Econ Geol* 5, 147–156.
- Godfrey, L. V., Falkowski, P. G., 2009. The cycling and redox state of nitrogen in the archaean ocean. *Nature Geoscience* 2 (10), 725.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Thamdrup, B., McAnena, A., Poulton, S. W., 2012. Controls on mo isotope fractionations in a mn-rich anoxic marine sediment, gullmar fjord, sweden. *Chemical Geology* 296, 73–82.
- Grandstaff, D., 1980. Origin of uraniferous conglomerates at elliot lake, canada and witwatersrand, south africa : implications for oxygen in the precambrian atmosphere. *Precambrian Research* 13 (1), 1–26.
- Grotzinger, J. P., Kasting, J. F., 1993. New constraints on precambrian ocean composition. *The Journal of Geology* 101 (2), 235–243.
- 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 of Sciences* 114 (8), 1811–1816.
- Guo, Q., Strauss, H., Kaufman, A. J., Schröder, S., Gutzmer, J., Wing, B., Baker, M. A., Bekker, A., Jin, Q., Kim, S.-T., et al., 2009. Reconstructing earth's surface oxidation across the archean-proterozoic transition. *Geology* 37 (5), 399–402.
- Hardisty, D. S., Riedinger, N., Planavsky, N. J., Asael, D., Andrén, T., Jørgensen, B. B., Lyons, T. W., 2016. A holocene history of dynamic water column redox conditions in the landsort deep, baltic sea. *American Journal of Science* 316 (8), 713–745.
- Hein, J. R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F. T., Bau, M., Kang, J.-K., Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the pacific. Geological Society, London, *Special Publications* 119 (1), 123–138.
- Heiser, U., Neumann, T., Scholten, J., Stüben, D., 2001. Recycling of manganese from anoxic sediments in stagnant basins by seawater inflow : a study of surface sediments from the gotland basin, baltic sea. *Marine Geology* 177 (1-2), 151–166.
- Helz, G., Miller, C., Charnock, J., Mosselmans, J., Patrick, R., Garner, C., Vaughan, D., 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales : Exafs evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (19), 3631–3642.
- Hofmann, A., Bekker, A., Rouxel, O., Rumble, D., Master, S., 2009. Multiple sulphur and iron isotope composition of detrital pyrite in archaean sedimentary rocks : A new tool for provenance analysis. *Earth and Planetary Science Letters* 286 (3-4), 436–445.
- Holland, H. D., 2005. 100th anniversary special paper : sedimentary mineral deposits and

- the evolution of earth's near-surface environments. *Economic Geology* 100 (8), 1489–1509.
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Ma, C., Fischer, W. W., 2016. Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 173, 210–231.
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Thomas, K., Ono, S., Kirschvink, J. L., Fischer, W. W., 2013. Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (28), 11238–11243.
- Kirkham, R., Roscoe, S., 1992. Atmospheric evolution and ore deposit formation. In : *International geological congress*.
- Klinkhammer, G., Palmer, M., 1991. Uranium in the oceans : where it goes and why. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (7), 1799–1806.
- 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., et al., 2011. Aerobic bacterial pyrite oxidation and acid rock drainage during the great oxidation event. *Nature* 478 (7369), 369.
- Kopp, R. E., Kirschvink, J. L., Hilburn, I. A., Nash, C. Z., 2005. The paleoproterozoic snowball earth : a climate disaster triggered by the evolution of oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (32), 11131–11136.
- 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.
- Lepland, A., Stevens, R. L., 1998. Manganese authigenesis in the landsort deep, baltic sea. *Marine geology* 151 (1-4), 1–25.
- Luo, G., Ono, S., Beukes, N. J., Wang, D. T., Xie, S., Summons, R. E., 2016. Rapid oxygenation of earth's atmosphere 2.33 billion years ago. *Science Advances* 2 (5), e1600134.
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T., Planavsky, N. J., 2014. The rise of oxygen in earth's early ocean and atmosphere. *Nature* 506 (7488), 307.
- MacGregor, A., 1927. The problem of the precambrian atmosphere. *South African Journal of Science* 24, 155–172.
- Martin, D. M., Li, Z., Nemchin, A., Powell, C. M., 1998. A pre-2.2 ga age for giant hematite ores of the hamersley province, australia? *Economic Geology* 93 (7), 1084–1090.
- Melezhik, V. A., Fallick, A. E., Hanski, E. J., Kump, L. R., Lepland, A., Prave, A. R., Strauss, H., 2005. Emergence of the aerobic biosphere during the archean-proterozoic transition : challenges of future research. *GSA Today* 15 (11), 4–11.
- Müller, S. G., 2005. The tectonic evolution and volcanism of the Lower Wyloo Group, Ashburton Province, with timing implications for giant iron-ore deposits of the Hamersley Province, Western Australia. University of Western Australia Perth.
- Nägler, T. F., Anbar, A. D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G. W., Greber, N. D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2014. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical*

- Research 38 (2), 149–151.
- Nel, B. P., 2013. Petrography and geochemistry of iron formations of the paleoproterozoic koegas subgroup, transvaal supergroup, griqualand west, south africa. Ph.D. thesis, University of Johannesburg.
- Nel, C., 1986. The amatwan manganese mine of the kalahari manganese field. *Mineral Deposits of Southern Africa*, 963–978.
- Neubert, N., Nägler, T. F., Böttcher, M. E., 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments : Evidence from the modern black sea. *Geology* 36 (10), 775–778.
- Noordmann, J., Weyer, S., Montoya-Pino, C., Dellwig, O., Neubert, N., Eckert, S., Paetzel, M., Böttcher, M., 2015. Uranium and molybdenum isotope systematics in modern euxinic basins : Case studies from the central baltic sea and the kyllaren fjord (norway). *Chemical Geology* 396, 182–195.
- Pecoits, E., Smith, M., Catling, D., Philippot, P., Kappler, A., Konhauser, K., 2015. Atmospheric hydrogen peroxide and eoproterozoic iron formations. *Geobiology* 13 (1), 1–14.
- Philippot, P., Ávila, J. N., Killingsworth, B. A., Tessalina, S., Baton, F., Caquineau, T., Muller, E., Pecoits, E., Cartigny, P., Lalonde, S. V., et al., 2018. Globally asynchronous sulphur isotope signals require re-definition of the great oxidation event. *Nature communications* 9 (1), 2245.
- Pickard, A., 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. *Precambrian Research* 125 (3-4), 275–315.
- Planavsky, N. J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C. T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa, F. O., Pecoits, E., Smith, A. J., et al., 2014. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience* 7 (4), 283.
- Pope, M. C., Grotzinger, J. P., 2003. Paleoproterozoic stark formation, athapuscow basin, northwest canada : Record of cratonic-scale salinity crisis. *Journal of Sedimentary Research* 73 (2), 280–295.
- Rasmussen, B., Buick, R., 1999. Redox state of the archaean atmosphere : evidence from detrital heavy minerals in ca. 3250–2750 ma sandstones from the pilbara craton, australia. *Geology* 27 (2), 115–118.
- Reinhard, C. T., Lyons, T. W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N., Kump, L. R., 2013. Iron speciation and isotope perspectives on palaeoproterozoic water column chemistry. In : *Reading the Archive of Earth's Oxygenation-Volume 3 : Global Events and the Fennoscandian Arctic Russia-Drilling Early Earth Project*. *Frontiers*, pp. 1483–1492.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the niger delta. *Chemical Geology* 286 (3-4), 196–206.
- Roscoe, S., 1996. Paleoplacer uranium, gold. *Geology of Canadian Mineral Deposits*. Edited

- by OR Eckstrand, WD Sinclair, and RI Thorpe. Geological Survey of Canada, *Geology of Canada* 8, 10–23.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* 3, 659.
- Rye, R., Holland, H. D., 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen : a critical review. *American Journal of Science* 298 (8), 621–672.
- Satkoski, A. M., Beukes, N. J., Li, W., Beard, B. L., Johnson, C. M., 2015. A redox-stratified ocean 3.2 billion years ago. *Earth and Planetary Science Letters* 430, 43–53.
- Schröder, S., Bedorf, D., Beukes, N., Gutzmer, J., 2011. From bif to red beds : Sedimentology and sequence stratigraphy of the paleoproterozoic koegas subgroup (south africa). *Sedimentary Geology* 236 (1-2), 25–44.
- Schröder, S., Bekker, A., Beukes, N., Strauss, H., Van Niekerk, H., 2008. Rise in seawater sulphate concentration associated with the paleoproterozoic positive carbon isotope excursion : evidence from sulphate evaporites in the 2.2–2.1 gyr shallow-marine lucknow formation, south africa. *Terra Nova* 20 (2), 108–117.
- Shih, P. M., Occhialini, A., Cameron, J. C., Andralojc, P. J., Parry, M. A., Kerfeld, C. A., 2016. Biochemical characterization of predicted precambrian rubisco. *Nature communications* 7, 10382.
- Siebert, C., Nägler, T. F., Kramers, J. D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (7).
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211 (1-2), 159–171.
- Soo, R. M., Hemp, J., Parks, D. H., Fischer, W. W., Hugenholtz, P., 2017. On the origins of oxygenic photosynthesis and aerobic respiration in cyanobacteria. *Science* 355 (6332), 1436–1440.
- Summons, L., Jahnke, J., Hope, G., Logan, N., et al., 1999. Molecular fossils for cyanobacteria recording a geological history of oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554–557.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Vol. 144. Oxford : Blackwell Scientific.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics* 33 (2), 241–265.
- Thoby, M., Konhauser, K. O., Fralick, P. W., Altermann, W., Visscher, P. T., Lalonde, S. V., 2019. Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 ga revealed by the mo isotope composition of precambrian carbonates. *Geology* doi.org/10.1130/G45706.1.
- Thomazo, C., Ader, M., Philippot, P., 2011. Extreme 15n-enrichments in 2.72-gyr-old sediments : evidence for a turning point in the nitrogen cycle. *Geobiology* 9 (2), 107–120.
- Tsikos, H., Beukes, N. J., Moore, J. M., Harris, C., 2003. Deposition, diagenesis, and se-

- condary enrichment of metals in the paleoproterozoic hotazel iron formation, kalahari manganese field, south africa. *Economic Geology* 98 (7), 1449–1462.
- Tsikos, H., Moore, J. M., 1997. Petrography and geochemistry of the paleoproterozoic hotazel iron-formation, kalahari manganese field, south africa ; implications for precambrian manganese metallogenesis. *Economic Geology* 92 (1), 87–97.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Pettke, T., Neubert, N., Steinmann, M., Pourret, O., Villa, I. M., 2012. The impact of igneous bedrock weathering on the mo isotopic composition of stream waters : natural samples and laboratory experiments. *Geochimica et cosmochimica acta* 86, 150–165.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates. *Chemical Geology* 265 (3-4), 488–498.
- Warchola, T., Lalonde, S. V., Pecoits, E., von Gunten, K., Robbins, L. J., Alessi, D. S., Philippot, P., Konhauser, K. O., 2018. Petrology and geochemistry of the boolgeeda iron formation, hamersley basin, western australia. *Precambrian Research* 316, 155–173.
- Weltje, G. J., Tjallingii, R., 2008. Calibration of xrf core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores : theory and application. *Earth and Planetary Science Letters* 274 (3-4), 423–438.
- Willbold, M., Elliott, T., 2017. Molybdenum isotope variations in magmatic rocks. *Chemical Geology* 449, 253–268.
- Wood, J., 1973. Stratigraphy and depositional environments of upper huronian rocks of the rawhide lake-flack lake area, ontario. *Huronian stratigraphy and sedimentation* 12, 73–95.
- Zheng, Y., Ding, S., 2000. Algebraic description of stretching and bending vibrational spectra of h₂o and h₂s. *Journal of molecular spectroscopy* 201 (1), 109–115.

Chapitre III : Mise en évidence d'un cycle oxygénique global du molybdène dans des environnements marins antérieurs à 2.6 Ga.

Résumé

L'étude qui suit porte sur la composition isotopique en molybdène (Mo) des carbonates au cours des temps géologiques. Les données sont comparées à d'autres lithologies sédimentaires pouvant s'enrichir en Mo provenant de l'eau de mer tels que les *black shales* et les formations de fer. Elle prend la forme d'un article qui a été accepté dans la revue *Geology* sous le nom de « *Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 Byr revealed by the Mo isotope composition of Precambrian carbonates* » (DOI :10.1130/G45706.1).

L'étude se concentre sur l'Archéen où, entre 2.62 Ga et 2.50 Ga, toutes les valeurs maximales enregistrées par les sédiments suggèrent la présence d'oxyde de manganèse dans les océans. A l'opposé, sur la période qui s'étend de 2.62 Ga à 2.96 Ga, une ségrégation s'observe entre des valeurs crustales enregistrées par les *black shales* et les valeurs lourdes inscrites dans les carbonates. Cela serait dû à une absence de conditions optimales pour enrichir le signal global par les *black shales* marins. Plus précisément, ces *black shales* se sont formées dans des conditions où le molybdène local était limité et n'a pu être entièrement absorbé par les sédiments réduits. L'étude est agrémentée de données isotopiques en molybdène des formations de fer ainsi que de données d'anomalies de cérium – proxy redox local - afin de confirmer l'origine d'un signal isotopique marin global et non local dans les carbonates.

Ainsi, les carbonates sont des archives sédimentaires complémentaires aux *black shales* lorsque ceux-ci ne peuvent enregistrer la signature de l'eau de mer. Cette étude confirme également les modèles antérieurs qui proposent l'installation d'un cycle oxydatif marin du molybdène avant 2.7 Ga.

Table des matières

1 Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 Ga revealed by the Mo isotope	
composition of Precambrian carbonates	176
1.1 Abstract	176
1.2 Introduction	177
1.3 Samples and methods	178
1.4 Results and discussion	180
1.4.1 The Phanerozoic Mo Isotope Record	180
1.4.2 Mo Cycling in the Precambrian	180
1.5 Conclusion	186
2 Data Repository	187
2.1 Description of samples and localities	187
2.1.1 Modern microbialitic carbonate samples from the Bahamas	187
2.1.2 2.52 Ga stromatolitic carbonates, Gamohaana Formation, Campbellrand Subgroup	187
2.1.3 2.80 Ga microbialitic carbonates and crystal fans, Mosher Carbonate, Wabigoon Subprovince	187
2.1.4 2.93 Ga stromatolitic carbonates, Ball Assemblage, Red Lake Greenstone Belt	188
2.1.5 2.97 Ga stromatolitic carbonates, Chobeni Formation, Nsuze Group, Pongola Supergroup	188
2.2 Mo isotope measurements	189
2.3 Data compilation and differences between shale and carbonate records	190
2.3.1 Data sources for shales	193
2.3.2 Data sources for carbonates	195
2.3.3 Data sources for iron formations	196
2.4 Supplemental methods and interpretation	196
2.4.1 Measurement of major elements	196
2.4.2 REE+Y measurement, normalization, and signatures	196
2.5 Evidence for marine origins of the studied carbonates	198
2.6 Potential contamination and post depositional effects on Mo isotopes in carbonates	200

Table des figures

- 1 A : Isotope fractionation of Mo from modern seawater to selected sedimentary Mo archives and major sinks ($\Delta^{98/95}Mo$) : carbonates (Voegelein et al. 2009) ; oxic sediments (Barling et al. 2001 ; Siebert et al. 2003) ; suboxic and anoxic sediments (Barling et al. 2001 ; Siebert et al. 2003 ; Siebert et al. 2006 ; Poulson et al. 2006) ; and euxinic sediments (Barling et al. 2001 ; Arnold et al. 2004). All Mo isotope compositions have been recalculated as $\delta^{98}Mo$ relative to the standard reference material NIST 3134=0.25‰ (Table 1, Greber et al. 2012, Nägler et al. 2014 ; Goldberg et al. 2013). B : Oxidation state of seawater relative to its molybdenum isotopic signature. 178
- 2 Map of locations of the ancient samples from this study..... 179
- 3 New and compiled $\delta^{98}Mo$ data for shales, iron formations, and carbonates through geological time : (A) data from 3.5 Ga to present ; (B) focus on the period from 3.0 Ga to 2.5 Ga. See Data Repository for values and data sources. The dark grey area represents modern continental crust values ($\pm 2SD$; Siebert et al. 2003) and the light grey area represents the value of modern seawater ($\pm 2SD$; Siebert et al. 2003). (C) New and compiled Mo concentration data for shales, iron formation, and carbonates through geological time..... 181
- 4 Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) manganese concentration and (b) manganese/iron ratio. 184
- 5 $\delta^{98}Mo$ data for carbonate samples analyzed in this study plotted against PAAS-normalized Pr anomalies as a proxy for true Ce anomalies (see Data Repository). Grey areas represent crustal ranges for both proxies, with the darker grey box indicating their intersection ; black lines represent mixing trajectories between crust ($\delta^{98}Mo \approx 0\%$ and $Pr/Pr^* = 1$) and different authigenic end-members, including modern seawater ($\delta^{98}Mo=2.36\%$ and $Pr/Pr^* = 1.4$) and different hypothetical $\delta^{98}Mo$ compositions of ancient seawater and Mn- and Fe-oxides ($\delta^{98}Mo$ ranging from 1.5 to 0‰ ; Pr/Pr^* fixed at 1.2). Grey arrows show the trajectory of admixing of Mo associated with Mn- and Fe-oxide sources. 185

6	Ternary diagram representing the degree of purity of carbonate samples (CaCO ₃ +MgCO ₃ ; Fe and Mn as FeCO ₃ and MnCO ₃ being insignificant at this scale), as well as influences from detrital contamination (TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅) and silicification (SiO ₂). Post-Archean Australian Shale (PAAS) and Upper Archean Continental Crust from Taylor and McLennan (1985) are plotted on a CaCO ₃ +MgCO ₃ scale.	190
7	Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) Mo concentration determined by isotope dilution and (b) oxygen isotope composition of carbonates.	191
8	Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) iron concentration and (b) silica concentration. For (b), data was corrected for detrital contamination and arrows indicate a putative silicification trend.	192
9	Rare earth element and yttrium patterns of carbonate samples normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS; Taylor and McLennan (1985); McLennan (1989)).	199

Liste des tableaux

1	Conversion from Mo standards to NIST 3134 and NIST 3134=0.25‰.	179
2	Calculations of Mo exit flux attributable to organic matter in modern and ancien oceans.	183

1. Global importance of oxic molybdenum sinks prior to 2.6 Ga revealed by the Mo isotope composition of Precambrian carbonates

Marie Thoby¹, Kurt O. Konhauser², Philip W. Fralick³, Wladyslaw Altermann⁴, Pieter T. Visscher⁵, and Stefan V. Lalonde¹

¹*CNRS-UMR6538 Laboratoire Géosciences Océan, Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France, marie.thoby@univ-brest.fr*

²*Department of Earth and Atmospheric Sciences (EAS), University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada*

³*Department of Geology, Lakehead University, Thunder Bay, Ontario, Canada*

⁴*Department of Geology, University of Pretoria, Pretoria, South Africa*

⁵*Department of Marine Sciences, University of Connecticut, USA*

1.1. Abstract

Sedimentary molybdenum (Mo) isotope compositions are a promising paleoredox indicator as the Mo isotope composition of seawater reflects the balance between anoxic and oxic sinks. Most available data are from shales, however the Mo isotope composition of carbonates also reflects the composition of ancient seawater. Here we provide an expanded dataset of carbonate Mo isotope compositions, including the first data for carbonates older than 2.64 Ga, which we evaluate against a compilation of published data for carbonates, shales, and iron formations spanning geological time. Modern carbonates from the Bahamas displayed a maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ value of 1.76‰, lower than the modern global seawater value of 2.36‰. Archean carbonate samples reveal maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ values that are generally above 1‰. These heavy values indicate that Mn(IV)- or Fe(III)-oxide sinks were sufficiently important to influence the Mo isotope composition of seawater as far back as 2.93 Ga. Comparison of Mo isotope and rare earth element data, as well as residence time considerations, indicates that this metal oxide influence was likely global. Available Mo isotope data for shales over the same time period generally show crustal values, which we attribute to negligible authigenic enrichment of Mo from seawater due to low ambient concentrations and a paucity of euxinic conditions. Our work demonstrates that the carbonate record provides important new insights into marine paleoredox, especially when shale records are absent or unsuitable, and re-enforces the emerging paradigm that oxic Mo sinks were important in the marine realm prior to 2.7 Ga.

Keywords : Molybdenum isotopes, Carbonates, Archean, Paleoredox, Oxygenation

1.2. Introduction

Molybdenum (Mo) stable isotopes have emerged as a powerful proxy for marine redox evolution that is based on the redox sensitive nature of Mo sources and sinks. Under modern oxic conditions, seawater shows a homogenous value of 2.36‰ (Siebert et al. 2003; **Figure 1**). Modern Mo seawater sources are principally derived from the oxidative weathering of continental crust sulfide minerals (~90%; mean $\delta^{98}\text{Mo}$ value of 0.20‰; Siebert et al. 2003; Voegelin et al. 2012) variably modified during transport to values as high as 2.39‰ (e.g., Voegelin et al. 2012). Modern Mo sinks are dominated by Mn(IV) and Fe(III) oxide minerals that sequester Mo by adsorption and co-precipitation. With an equilibrium Mo fractionation of 3.3‰ onto Mn(IV) oxides (Siebert et al. 2003, Barling and Anbar 2004) and from 0.83 to 2.19‰ onto Fe(III) oxides (Goldberg et al. 2009), they constitute the isotopically lightest sink and are responsible for the heavy Mo isotope enrichment of seawater. The second most important sink is sedimentary Mo scavenging under suboxic, anoxic, and euxinic conditions, which also favor the lighter isotope but to a lesser degree (see **Figure 1**). However, as oxygen decreases and sulfide increases, their isotope compositions approach that of seawater as Mo scavenging becomes near-quantitative (e.g., Neubert et al. 2008). This explains why black shales are used to track marine paleoredox using Mo isotopes.

The Mo isotope proxy has been used to provide critical insights into the relative importance of oxic and anoxic marine waters through geological time. Arnold et al. (2004) reported $\delta^{98}\text{Mo}$ values ~0.69‰ for mid-Proterozoic euxinic sediments of the Velkerri (1.40 Ga) and Wollongorang (1.70 Ga) formations, implying significant areas of seafloor anoxia at the time. Heavy Mo isotope signatures in shales extend back to 2.60 Ga. Conversely, prior to 2.60 Ga, shales generally show crustal Mo isotope values (Siebert et al. 2005; Wille et al. 2007), suggesting that either oxic Mo sinks were minimal prior to the Great Oxygenation Event (GOE) ca. 2.45 Ga, or that Mo in shales is a poor proxy for Archean oxygenation. Interestingly, Planavsky et al. (2014) demonstrated that iron formation (IF) as old as 2.95 Ga show highly fractionated $\delta^{98}\text{Mo}$ values ranging from -0.71‰ to 2.32‰, which vary as a function of Fe/Mn ratio. The lightest values are best explained by syndepositional adsorption of Mo to Mn(IV) oxides, implying that sufficient O_2 for Mn(II) oxidation, and thus the evolution of oxidative photosynthesis, had already occurred by 2.95 Ga.

Here we turn here to another sedimentary proxy capable of recording ancient Mo cycling : the molybdenum isotope composition of Mo hosted in carbonates ($\delta^{98}\text{Mo}_{carb}$; Voegelin et al. 2009, 2010; Wen et al. 2011; Eroglu et al. 2015; Romaniello et al. (2016)). Although carbonates are a negligible Mo sink, their Mo isotopic signature may record the $\delta^{98}\text{Mo}$ of seawater from which they were formed

(Voegelin et al. 2009; Romaniello et al. (2016)). Our study provides an expanded dataset for modern and Archean carbonate Mo isotopic compositions, which we compare to published data from carbonate, shale, and iron formation records to shed new light on marine Mo cycling in the Archean.

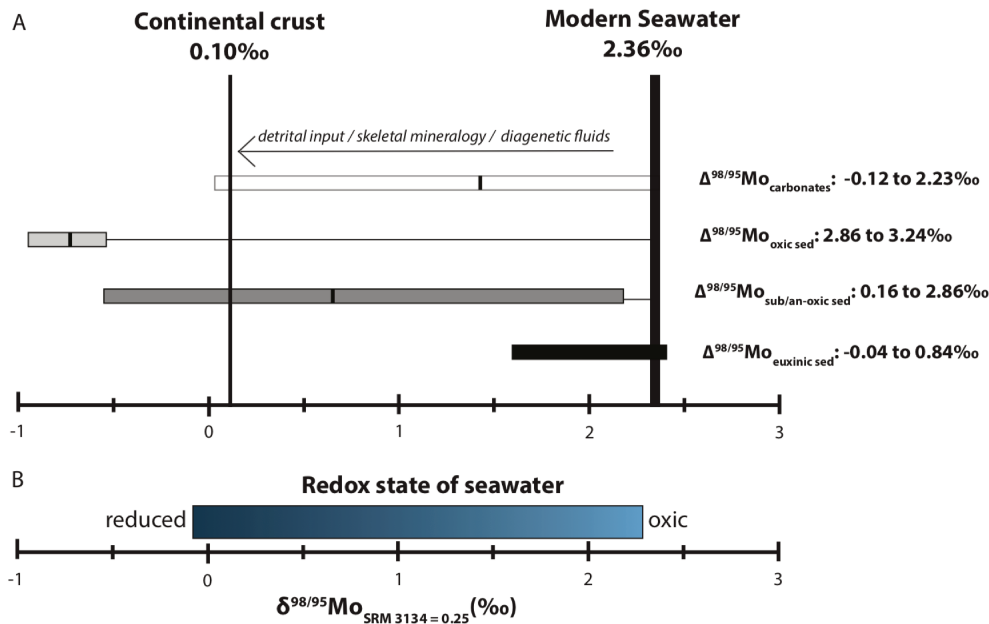


Figure 1

A : Isotope fractionation of Mo from modern seawater to selected sedimentary Mo archives and major sinks ($\Delta^{98/95}\text{Mo}$) : carbonates (Voegelin et al. 2009) ; oxic sediments (Barling et al. 2001 ; Siebert et al. 2003) ; suboxic and anoxic sediments (Barling et al. 2001 ; Siebert et al. 2003 ; Siebert et al. 2006 ; Poulson et al. 2006) ; and euxinic sediments (Barling et al. 2001 ; Arnold et al. 2004). All Mo isotope compositions have been recalculated as $\delta^{98}\text{Mo}$ relative to the standard reference material NIST 3134=0.25‰ (Table 1, Greber et al. 2012, Nägler et al. 2014 ; Goldberg et al. 2013). B : Oxidation state of seawater relative to its molybdenum isotopic signature.

1.3. Samples and methods

The newly acquired Mo isotopic data presented here include modern thrombolites and stromatolites from the Bahamas, 2.52 Ga stromatolites from the Gamohaam Formation (Ghaap Group, S. Africa), crystal fans and stromatolites from the 2.80 Ga Mosher Carbonate (Steep Rock Group, Canada) and 2.93 Ga Ball Assemblage (Red Lake Greenstone Belt, Canada), and 2.97 Ga stromatolitic and non-stromatolitic carbonates from the Chobeni Formation (Nsuzze Group, S. Africa). See **Figure 2** and Data Repository for descriptions and locations of each unit and sample.

Major element concentrations were measured by HORIBA Ultimat2 ICP-AES after HF-HNO₃ total digestion, trace elements on carbonate leaches (5% acetic acid) using a ThermoFisher Scientific Element2 HR-ICP-MS, and Mo isotopic compositions on

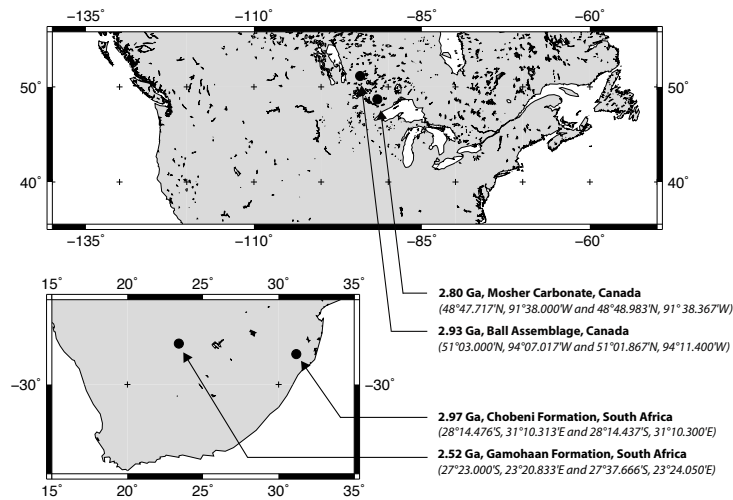


Figure 2

Map of locations of the ancient samples from this study

a ThermoFisher Scientific Neptune MC-ICP-MS after 6N HCl digestion, double spike (DS, $^{97}\text{Mo}^{100}\text{Mo}$) addition, and chromatographic purification of Mo. Mo concentrations were calculated by isotope dilution. All analyses were performed at the Pôle Spectrometry Ocean, Brest, France. New data from this study (**Annexe 3 : Tables 1-3**), as well as Mo isotope data compiled from literature sources, are reported as $\delta^{98}\text{Mo}$ relative to the NIST-3134 standard set to 0.25‰ (Nägler et al. 2014; see **Table 1** for details). All uncertainties are reported as two standard deviations (2SD). The complete compilation datasets are tabulated in **Annexe 3 : Tables 4-6**. See Data Repository for extended methods.

Original standard	Offset relative to NIST 3134	Offset relative to NIST 3134 = 0.25‰	Publications
Johnson Matthey Chemical, Specpure Lot 602332B (Bern-Mo)	-0.25 [*]	0.00	Siebert et al., 2003; Siebert et al., 2005; Siebert et al., 2006; Lehmann et al., 2007; Wille et al., 2007; Neubert et al., 2008; Wille et al., 2008; Zhou et al., 2011; Xu et al., 2012; Wille et al., 2013; Voegelin et al., 2009; and Voegelin et al., 2010
Johnson Matthey Chemical, Specpure Lot 7024991 (Roch-Mo1)	-0.37 [†]	-0.12	Barling et al., 2001; Arnold et al., 2004; Gordon et al., 2009; and Duan et al., 2010
Fisher Chemicals, ICP Mo standard solution, Lot 9920914-150 (OU-Mo)	-0.37 [†]	-0.12	Pearce et al., 2008; and Dickson et al., 2012
Johnson Matthey Company, Specpure, ICP Mo standard, Lot 013186 (Mary-Mo)	-0.16 [‡]	0.09	Scheiderich et al., 2010
Johnson Matthey ICP standard solution, Lot 13989C (JMC Wen)	-0.05 [§]	0.20	Wen et al., 2011
Johnson Matthey Company (Alfa Aesar), Specpure, ICP Mo standard solution, Lot 802309E (Roch-Mo2)	-0.34 [†]	-0.09	Kendall et al., 2011; Dahl et al., 2011; Herrman et al., 2012; Kendall et al., 2015; and -0.09 Romaniello et al., 2016
SPEX, AA/ICP Mo standard solution, Lot 11-177Mo (Brest internal standard SPEX-Mo)	-0.29 ^{¶*}	-0.04	Asael et al., 2013; Planavsky et al. 2014; this study. Originally calibrated relative to Roch-Mo2 and recalculated here to NIST SRM 3134 based on the Roch-Mo2 calibration of Goldberg et al., 2013.

^{*} Greber et al., 2011
[†] Goldberg et al., 2013
[‡] Wen et al., 2010
[§] Asael et al., 2013

Table 1 Conversion from Mo standards to NIST 3134 and NIST 3134=0.25‰.

1.4. Results and discussion

1.4.1. The Phanerozoic Mo Isotope Record.

The modern seawater $\delta^{98}\text{Mo}$ value of 2.36‰ ($\pm 0.1\%$, Siebert et al. 2003) is reflected in the maximal $\delta^{98}\text{Mo}$ values of both modern black shales and carbonates (See **Figure 3A**, **Annexe 3 : Tables 4 and 5**). With a maximum value of 1.76‰, our new data from modern Bahamian microbialites fall within the range observed for contemporaneous carbonates, but due to detrital impurities, or local production of sulfide, they do not reach the modern seawater value (see sample description in the DR; **Figure 3A** and **Annexe 3 : Tables 1**). For all available carbonate data, $\delta^{98}\text{Mo}$ values are never heavier than modern seawater and are thus useful for constraining the minimum value of seawater at any given time (**Figure 3A**).

During the Phanerozoic, carbonates record a range of $\delta^{98}\text{Mo}$ values from 2.42‰ to -0.91‰ (see **Figure 3A**), with maximum values universally attaining the modern seawater value of $2.36 \pm 0.1\%$ (**Figure 3A**). Shales record a range of $\delta^{98}\text{Mo}$ values similar to carbonates (from 2.44‰ to -1‰, but also include the few outliers lower than -1‰. Only about one-fifth of compiled Phanerozoic shale values fall within 1‰ of the modern seawater value due to the requirement of quantitative Mo removal for shale preservation of seawater values. Carbonates are also limited in their ability to record seawater signatures, notably by their low Mo contents that make them susceptible to diagenetic resetting or dilution by detrital materials, by the presence of organic matter or porewater sulfide during diagenesis that may alter whole-rock values, and/or their pervasive re-crystallization at even low metamorphic grades. Nonetheless, carbonates provide complimentary insight into Mo cycling during periods when shale records fall short.

1.4.2. Mo Cycling in the Precambrian.

For the Proterozoic, no Mo isotope data are available for carbonate rocks. Maximum values for shales are highly variable, ranging from -0.09‰ to 1.98‰ and averaging $0.81 \pm 1.31\%$; Arnold et al. (2004) inferred a Proterozoic $\delta^{98}\text{Mo}_{sw}$ value of 1.08‰. Available IF data during this period are limited, but universally heavy in $\delta^{98}\text{Mo}$, with maximum values for each deposit ranging from 1.03‰ to 2.08‰ ($n=3$). Archean Mo isotope data are more abundant in literature for all three lithologies, and a significant contrast in Mo isotope compositions between the three lithologies appears to occur prior to ~ 2.6 Ga. Maximum shale values range from 1.72‰ to 1.76‰ and average $1.73 \pm 0.05\%$ from 2.50 Ga to 2.60 Ga, yet are universally low (ranging from -0.46‰ to 0.89‰, averaging $0.31 \pm 0.52\%$ before 2.64 Ga. In contrast, and with the exception of the Chobeni carbonates, maximum values for carbonates and IF are consistently positive from 2.50 Ga to 2.97 Ga (0.82‰ to 1.97‰ with an average of $1.31 \pm 0.72\%$ for carbonates; 0.97‰ to 1.87‰ with an average of

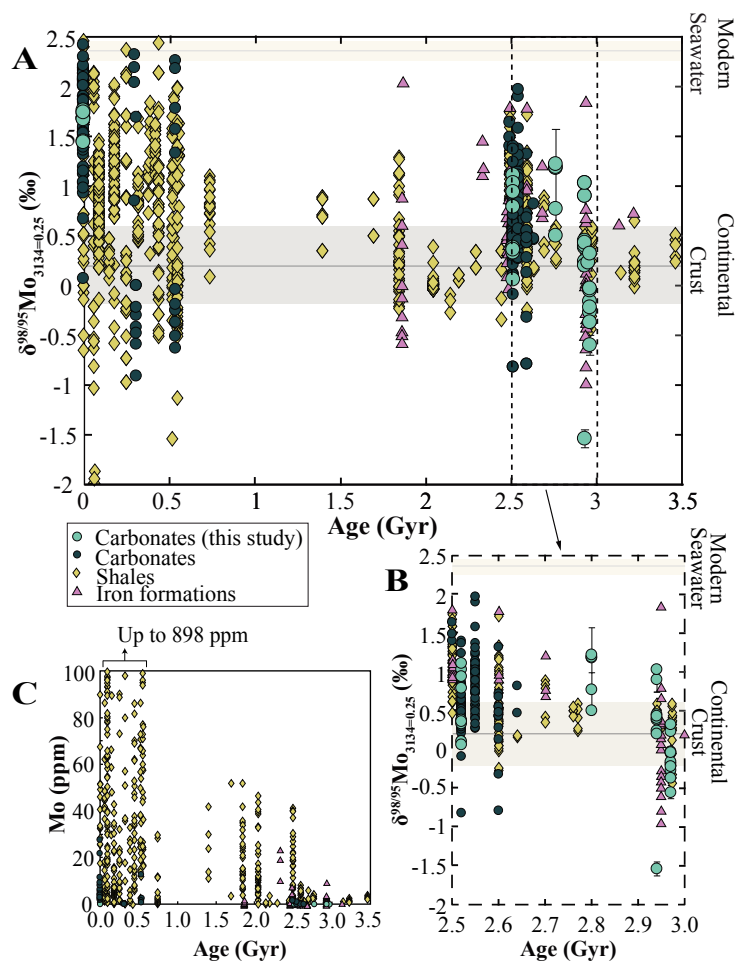


Figure 3

New and compiled $\delta^{98}\text{Mo}$ data for shales, iron formations, and carbonates through geological time : (A) data from 3.5 Ga to present ; (B) focus on the period from 3.0 Ga to 2.5 Ga. See Data Repository for values and data sources. The dark grey area represents modern continental crust values ($\pm 2\text{SD}$; Siebert et al. 2003) and the light grey area represents the value of modern seawater ($\pm 2\text{SD}$; Siebert et al. 2003). (C) New and compiled Mo concentration data for shales, iron formation, and carbonates through geological time.

$1.52 \pm 0.79\text{‰}$ for IF ; see **Figure 3B**). As discussed below, this contrast likely relates to the chemical conditions that enable the capture of seawater molybdenum in shale records.

From 2.50 to 2.60 Ga, maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ values in shales and carbonates vary from 1.40‰ to 1.97‰ , and their average places a lower limit on global seawater Mo isotopic composition of $1.63 \pm 0.48\text{‰}$ during this period (**Figure 3B**). IF deposits analyzed during this period present a maximum value between 0.97‰ and

1.76‰. New data from 2.52 Ga carbonate samples from the Gamohaan Formation, Griqualand West basin, show a maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ of 1.11‰, in line with elevated values observed for carbonates of the adjacent Transvaal basin (up to 1.97‰; Eroglu et al. 2015; **Figure 3B**). The general agreement in maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ values for available shale, carbonate, and IF records during this period is remarkable. All three archives appear to record seawater that is isotopically heavy due to sequestration of light Mo isotopes by Mn(IV)- and Fe(III)-oxide exit channels, consistent with evidence for increasing surface redox potential in the run-up to the GOE. Enhanced supply of sulfate (and likely Mo) to the oceans at this time and the development of euxinic conditions (e.g., Reinhard et al. 2009) would have promoted the authigenic enrichment of seawater Mo into organic-rich shales.

In several carbonate samples measured by others (Voegelin et al. 2010; Eroglu et al. 2015), $\delta^{98}\text{Mo}$ compositions are isotopically light (as low as -0.82‰, indicating the former presence of Mn(IV)- or Fe(III)-oxides in the samples. As chemical sediments that often contain negligible detrital material, Precambrian carbonates are generally characterized by low Mo concentrations (<200 ppb), with average isotope-dilution whole rock Mo concentrations of 140 ± 470 ppb for the period 2.50 to 2.97 Ga (Voegelin et al. 2010; Eroglu et al. 2015; this study). By contrast, shales generally contain crustal Mo abundances (1.1 ppm; Rudnick and Gao 2003), unless authigenic enrichment from seawater occurs. Accordingly, detritus-poor carbonate rocks should be more sensitive to the addition of small amounts of isotopically light Mo associated with Mn(IV)- or Fe(III)-oxide sedimentary inputs.

Our dataset includes the first available Mo isotope data for carbonates older than 2.64 Ga. Microbialitic calcite and aragonitic crystal fans (now replaced by calcite) from the 2.80 Ga Mosher Formation at Steep Rock (Canada) show a maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ value of 1.22 ± 0.04 ‰, comparable to dolomitic stromatolites and dolomitized crystal fans from the 2.93 Ga Ball Assemblage at Red Lake (Canada) that display a maximum $\delta^{98}\text{Mo}$ value of 1.03 ± 0.03 ‰ (**Figure 3B**). Both of these values are remarkably heavy. While the low Mo contents of these samples might make their $\delta^{98}\text{Mo}$ values more susceptible to diagenetic alteration, multiple lines of evidence indicate this was not responsible for heavy isotope enrichments prior to 2.64 Ga. Briefly, there is no relationship between $\delta^{98}\text{Mo}$ and $\delta^{18}\text{O}_{carb}$, and $\delta^{98}\text{Mo}$ data tend toward crustal values as a function of degree of silicification, indicating that alteration fluids were isotopically near 0 ‰ (see discussion in Data Repository and **Figures 7b and ??b**). Organic matter preferentially sequesters light Mo isotopes (King et al. 2018), however for Neoproterozoic and older shales averaging ~1 ppm Mo (**Figure 3C**), if one attributes a concentration of 1 ppm Mo to the totality of carbon buried annually today (1013 mol C / year), this represents only 0.0007%

of the modern Mo exit flux (or 0.75% if we conservatively assume a Neoproterozoic exit flux 1/1000 smaller than today; see **Table 2**). Therefore, burial of light Mo with organic carbon at concentrations typical of Archean shale is unlikely to have affected the global marine Mo cycle. Instead, these heavy values suggest that Mn(IV)- and Fe(III)-oxide exit channels for Mo were sufficiently important to impart a heavy Mo isotope signature on Mesoproterozoic seawater. This conclusion is similar to that of Planavsky et al. (2014) and Ossa et al. (2018), who also concluded that an Mn(IV)-oxide exit channel was in operation ca. 2.95 Ga. Crucially, the isotopically light data of these studies simply implies some unknown degree of Mo removal by an oxide-based exit channel, while the isotopically heavy data in our new dataset (also present in the IF examined by Planavsky et al. 2014) reflects the composition of residual seawater.

	Modern	Ancient
Ocean volume (L)	1.33×10^{21}	1.33×10^{21} #
Marine concentration of Mo (M)	1.05×10^{-7} *	1.00×10^{-10} **
Total moles of Mo in oceans	1.40×10^{14}	1.40×10^{11}
Total grams of Mo in oceans	1.34×10^{16}	1.34×10^{13}
Flux of Mo (mol/year)	1.75×10^{08} †	1.75×10^{05} †, **
Flux of Mo (g/year)	1.67×10^{10}	1.67×10^{07} **
Burial of Carbon in the oceans (mol/year)	1.00×10^{13} §	1.00×10^{13} #
Burial of Carbon in the oceans (Kg/year)	1.20×10^{11}	1.20×10^{11} #
Burial of Mo at 1 ppm by organic matter (Kg/year)	1.20×10^{05}	1.20×10^{05}
Burial of Mo at 1 ppm by organic matter (mol/year)	1.25×10^{03}	1.25×10^{03}
Percent of total Mo exit flux attributable to organic matter	0.0007%	0.7529%

* Collier 1985

† conservatively assuming the modern residence time of 800 ky (Emerson and Huested, 1991).

§ Holland 1978, 2002

assuming modern values

** assuming a Neoproterozoic reservoir and exit flux that is 1/1000 of modern

Table 2 Calculations of Mo exit flux attributable to organic matter in modern and ancient oceans.

If both carbonates (this study) and iron formations (Planavsky et al. 2014) are characterized by Mo isotope compositions reflecting an important role for metal oxide-based Mo sinks prior to 2.7 Ga, then with the exception of recently analyzed shales from the Pongola Supergroup (Ossa et al. 2018), why has this not been

detected in the larger shale record? Several possible explanations for this discrepancy exist, notably the possibility of spatial heterogeneity in seawater $\delta^{98}\text{Mo}$ (see below and supplementary discussion). However, considering that nearly all available data for shales older than 2.64 Ga show $\delta^{98}\text{Mo}$ values in the crustal range, we suggest that the most parsimonious explanation is that most shales simply did not experience authigenic Mo enrichment prior to 2.64 Ga. Indeed, shales older than ~ 2.64 Ga rarely show signs of enrichment in Mo above crustal values (**Figure 3B**) and generally reflect detrital Mo sources. This can be explained by the fact that euxinic conditions that strongly promote Mo enrichment in shales were generally absent, whereas after 2.63 Ga, when the first euxinic conditions were established (e.g., Reinhard et al. 2009), carbonates and shales show comparable $\delta^{98}\text{Mo}$ records. Moreover, shales deposited under anoxic but non-euxinic conditions today still become authigenically enriched in Mo; it would appear that lower marine Mo concentrations rendered this process less effective in the Archean. In this context, carbonates that contain a smaller Mo contribution from detrital components, and do not depend on local euxinia or a large marine Mo reservoir for authigenic enrichment, provide unique insight into the upper limit of $\delta^{98}\text{Mo}$ evolution of seawater prior to 2.63 Ga that is otherwise cryptic in the shale sedimentary record. The rare cases where authigenic signals are recorded in shales (e.g., Ossa et al. 2018) point to the intriguing possibility of either Mo isotope heterogeneity in Archean water masses and/or highly localized Mo isotope responses to local oxygen sources.

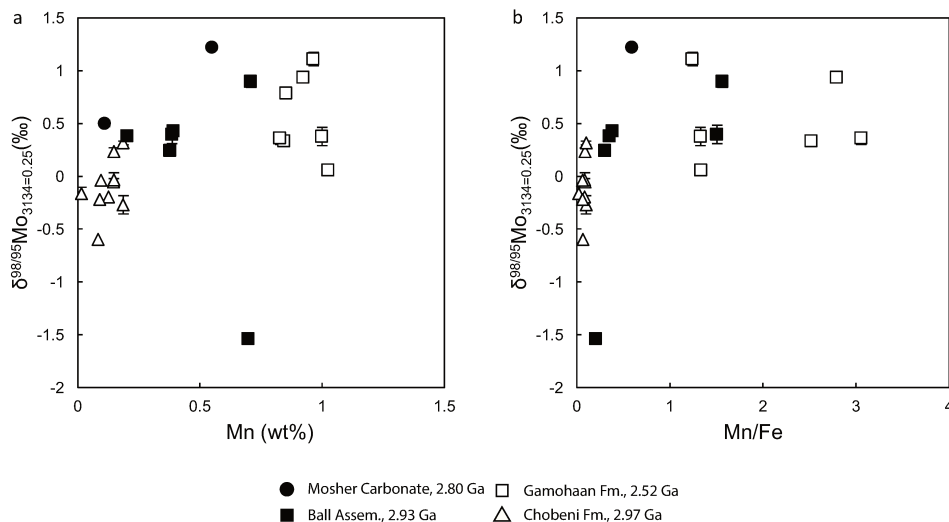


Figure 4

Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) manganese concentration and (b) manganese/iron ratio.

The new carbonate $\delta^{98}\text{Mo}$ data presented here show no relation with Mn content or Mn/Fe ratio (**Figure 4**), and considered in light of other redox indicators such as the presence of negative Ce anomalies (represented here as $\text{Pr}/\text{Pr}^* > 1$; see Data Repository), it becomes apparent that interpretation of the carbonate $\delta^{98}\text{Mo}$ record may not always be straightforward. Simple mixing calculations reveal that the Mo isotope composition of carbonates is more resistant to dilution by detrital material than REE-based signatures (**Figure 5**). However, paired $\delta^{98}\text{Mo}$ – Ce anomaly data from the 2.97 Ga Chobeni Formation (**Figure 5**) reveal the presence of significant negative Ce anomalies, as reported elsewhere (Siahi et al. 2018), yet show no sign of Mo isotope fractionation outside of the crustal range. This apparent contradiction may be reconciled by the significantly shorter residence times of light REE (<300 years; see Data Repository) compared to Mo (likely greater than 17 ky during the Archean; Asael et al. 2015), making REE signals a local proxy, and as a result, the two proxies are necessarily recording redox at different spatial and temporal scales.

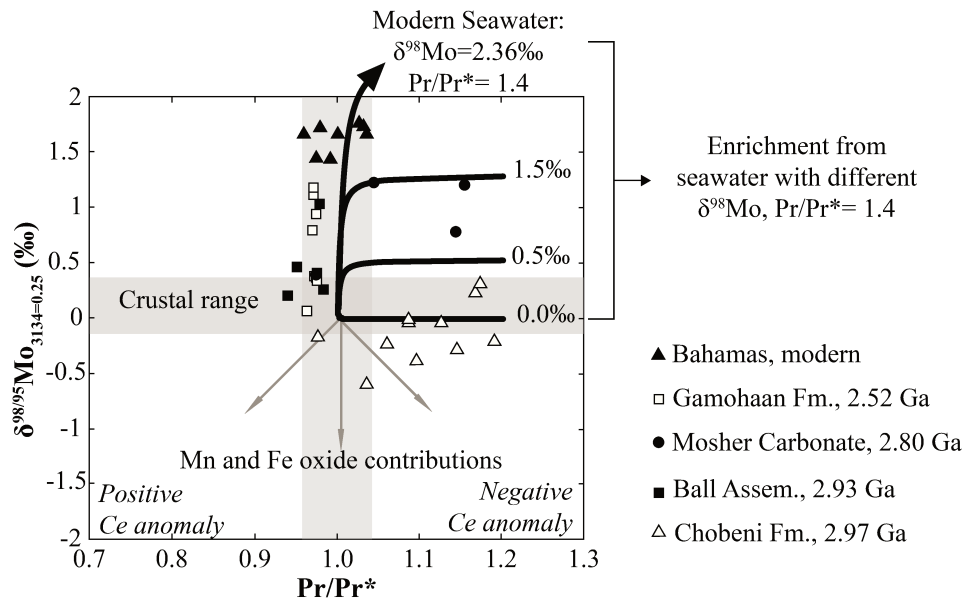


Figure 5

$\delta^{98}\text{Mo}$ data for carbonate samples analyzed in this study plotted against PAAS-normalized Pr anomalies as a proxy for true Ce anomalies (see Data Repository). Grey areas represent crustal ranges for both proxies, with the darker grey box indicating their intersection; black lines represent mixing trajectories between crust ($\delta^{98}\text{Mo} \approx 0\text{‰}$ and $\text{Pr}/\text{Pr}^* = 1$) and different authigenic end-members, including modern seawater ($\delta^{98}\text{Mo} = 2.36\text{‰}$ and $\text{Pr}/\text{Pr}^* = 1.4$) and different hypothetical $\delta^{98}\text{Mo}$ compositions of ancient seawater and Mn- and Fe-oxides ($\delta^{98}\text{Mo}$ ranging from 1.5 to 0‰; Pr/Pr^* fixed at 1.2). Grey arrows show the trajectory of admixing of Mo associated with Mn- and Fe-oxide sources.

Thus, one interpretation of the paired Chobeni $\delta^{98}\text{Mo}$ - Ce anomaly data is that the basin experienced oxidative Ce cycling at a local scale, while oxic sinks for Mo remained minor in seawater at a global scale. The reverse is true for Red

Lake samples, while the Mosher carbonate shows evidence for both local Mn(IV) oxide precipitation (positive Pr/Pr*, consistent with Riding et al. 2014, Fralick and Riding 2015) as well as global Mn(IV) oxide precipitation (positive $\delta^{98}\text{Mo}$). For the Chobeni, another possibility is that mixing occurred between authigenic Mo from seawater and oxide sources, with the resulting mixture falling within the crustal $\delta^{98}\text{Mo}$ range. Some points fall below the crustal $\delta^{98}\text{Mo}$ range, supporting this possibility. While caution is warranted as late oxidative alteration of surface samples may be difficult to detect (Albut et al. 2018), our Chobeni dataset is consistent with at least some O₂ present locally in the basin, consistent with recent findings based on REE data (Siahi et al. 2018) and Fe, Mo and S isotope data (Eickmann et al. 2018; Ossa et al. 2018).

1.5. Conclusion

This study presents the first $\delta^{98}\text{Mo}$ data for carbonates older than 2.64 Ga, with values ranging from -1.54‰ to 1.22‰. By contrast, Mo isotope compositions of shales of similar age generally show crustal values. We suggest that this discrepancy results from low concentrations of Mo in seawater as well as a general absence of euxinic conditions. This, in turn, prevented widespread authigenic Mo enrichment in shales prior to the onset of oxidative continental weathering, an increased Mo reservoir, and the first establishment of localized euxinia ca. 2.7–2.6 Ga (e.g., Reinhard et al. 2009). Carbonate rocks are not subject to these constraints, and along with IF, provide additional perspective on the $\delta^{98}\text{Mo}$ composition of Mesoarchean seawater. Our dataset further indicates minimum global seawater $\delta^{98}\text{Mo}$ values of 1.2‰ and 1.0‰ at 2.80 and 2.93 Ga, respectively, consistent with the idea that Mn(IV)- and Fe(III)- oxide sinks for Mo were globally important as far back as 2.95 Ga (Planavsky et al. 2014; Ossa et al. 2018). Despite possible limitations stemming from detrital contamination and mixing of different end-member authigenic components in the same sample, $\delta^{98}\text{Mo}$ composition of carbonates is a promising proxy for understanding marine molybdenum cycling and paleoredox evolution before conditions permitted widespread authigenic Mo enrichment in shales.

2. Data Repository

2.1. Description of samples and localities

2.1.1. Modern microbialitic carbonate samples from the Bahamas.

Four modern thrombolites and four modern stromatolites were sampled at Highborne Cay, Northern Exumas, Bahamas in March 2010 (Myshrall et al. 2010). They formed in modern oxic seawater with a temperature of 25°C and a salinity of 33-35.5 PSU (Edgcomb et al. 2014). These cm-to-m-scale microbialites contain microbial mats with cyanobacteria, and some mollusks are present (Myshrall et al. 2010). O₂ and sulfide measurements on similar stromatolitic and thrombolitic samples revealed an oxic first centimeter with anoxic sediments below (Myshrall et al. 2010; Edgcomb et al. 2014).

2.1.2. 2.52 Ga stromatolitic carbonates, Gamohaam Formation, Campbellrand Subgroup.

Outcrop samples of stromatolitic carbonates from the Gamohaam Formation, in the upper part of the Campbellrand Subgroup (Ghaap Group, Transvaal Supergroup, South Africa), were provided by Dawn Sumner. The Gamohaam Formation is dated at 2.52 Ga (Sumner and Bowring 1996) and 2.516 Ga (Altermann and Nelson 1998) by U-Pb dating of zircon from volcanic ash beds. The sedimentology of the Gamohaam Formation was detailed by Sumner (1997), and Sumner and Grotzinger (2004). Variability in the nature of microbialitic carbonates is significant (Sumner 1997), ranging from cm-scale planar and contorted laminar mat assemblages to decimeter-scale columnar and bedded cusped assemblages. The sedimentology near stromatolites indicates a deep subtidal and sub-wave-base depositional environment (Sumner and Grotzinger 2004). Previous REE data from Gamohaam carbonates have shown an important hydrothermal input (strong Eu anomaly and primitive Nd isotope composition; Kamber and Webb 2001). Moreover, the REE patterns indicate the precipitation of these carbonates from shallow water in an open anoxic basin (Kamber et al. 2014).

2.1.3. 2.80 Ga microbialitic carbonates and crystal fans, Mosher Carbonate, Wabigoon Subprovince.

The Mosher Carbonate is part of the Steep Rock Group in the Wabigoon Subprovince of the Canadian Shield. It was age-constrained to older than 2780 Ma by U-Pb dating of zircon from the overlying komatiite (Tomlinson et al. 2003; Fralick et al. 2008) with underlying sandstone providing a detrital zircon age of less than 2801 Ma (youngest zircon 2779±22 Ma, Denver Stone, personal communication). Previous sedimentological studies have demonstrated excellent preservation of biogenic and abiotic features (microbialites, digital stromatolites, crystal fans) in the Mosher carbonate (Veizer et al. 1982). The carbonate was deposited as the ocean transgressed

over bedrock channels cut into the top of a mafic volcanic dominated ocean plateau (Fralick et al. 2008). Carbonate production was able to keep pace with relative rise of sea-level until, after deposition of 200 to 500 meter of carbonate, deepening water caused iron formation to laterally move over the platform. This platform has been identified as an oxygen oasis within an otherwise anoxic ocean (Riding et al. 2014; Fralick and Riding 2015). Microbialite and stromatolite samples (P-09 and P-10) come from the central lagoonal area, while crystal fan samples (P-02 and P-06) come from giant domes that formed the outer raised edge of the platform, semi-isolating it from the ocean (Wilks and Nisbet 1985; Riding et al. 2014; Fralick and Riding 2015). All samples were obtained from outcrop.

2.1.4. 2.93 Ga stromatolitic carbonates, Ball Assemblage, Red Lake Greenstone Belt.

The Ball assemblage is part of the Red Lake Greenstone Belt in the Uchi Sub-province, Canadian Shield. It is dated to between 2.92 and 2.94 Ga by U-Pb dating of zircons (Corfu and Wallace 1986). The Ball assemblage is dominantly composed of mafic volcanic rocks and their intrusive equivalents, with some accessory stromatolitic carbonates (Corfu and Wallace 1986; Corfu and Stone 1998; Sanborn-Barrie et al. 2001). The chemistry of its magmatic rocks reveals a volcanic arc origin with possible plume activity (Sanborn-Barrie et al. 2001). The carbonate formation has been described as a platform with stromatolites, crystal fans, laminated carbonates, carbonate-associated iron formations (IF), and cherts (McIntyre and Fralick 2017). Previous REE measurements and sedimentological observations have shown that the carbonates precipitated in a relatively flat-topped shallow-water platform while the IF originated offshore, but in less than 200 meters of water. However, minor regressions could cause semi-restricted and evaporitic conditions, provoking a water density difference and down-welling. Decimeter-scale stromatolites, crystal fans, carbonate crusts, and probable gypsum, now pseudomorph, were deposited on extensive tidal flats, whereas offshore mounds of crystal fans and microbialite dominated landward of the transition to cherts, carbonaceous shales, and iron formation (McIntyre and Fralick 2017). Recent studies suggest that deposition of the marine carbonate platform occurred during a volcanic hiatus (Sanborn-Barrie et al. 2001; McIntyre and Fralick 2017). All samples were obtained from decimeter-scale stromatolites sampled in outcrop.

2.1.5. 2.97 Ga stromatolitic carbonates, Chobeni Formation, Nsuzze Group, Pongola Supergroup.

The Chobeni Formation is the middle formation of the Nsuzze Group in the White Mfolozi inlier of the Pongola supergroup, South Africa. It is dated at 2.97 Ga by U-Pb dating of zircon (Mukasa et al. (2013)). Several sedimentary and geochemical studies have assigned the White Mfolozi section deposits to a depositional environment cha-

racterized by a tidal channel with intertidal to shallow subtidal influences (Beukes and Lowe 1989; Siah et al. 2016,2018). Samples come from the main carbonate of Chobeni Formation. Half of the samples (1A to 3B) are stromatolitic dolomite obtained from m-scale stromatolitic bioherms, while the remaining samples (8 to 10B) are bedded dolarenites. All samples were obtained from outcrop.

2.2. Mo isotope measurements

All material used for Mo analysis, from crushing to the isotope measurement, was Mo-free. The Mo purification protocol used is derived from Siebert et al. (2001); Voegelin et al. (2009); and Asael et al. (2013). 1.5 g of powder was digested by 6N HCl; this represents a more rigorous digestion than was performed for trace elements (see **section 2.4.2**), dissolving carbonate but also Fe and Mn oxides, as well as likely some clays if present, but leaving more crystalline silicates and recalcitrant minerals intact. This particular digestion protocol was chosen principally for our data to remain comparable to the majority of Mo-carbonate isotope studies that have used this same method (Voegelin et al. 2009; 2010; Eroglu et al. 2015). A ^{97}Mo - ^{100}Mo double-spike (DS) was added before digestion. The DS is useful for tracing any isotopic fractionation during chemistry and to correct for instrumental mass bias during the isotope analyses. In order to avoid bias in the measurement and the double spike data reduction, a Double Spike/Natural Mo ratio close to 1 was employed. Due to the low Mo concentration in our samples, Mo was not detected by ThermoFisher Scientific Element2 HR-ICP-MS measurement. Thus, we first tested the sample by the blind addition of DS in order to obtain a first DS/Nat ratio before determining the dose of DS required for making the final sample measurement.

Samples underwent two Mo purification steps. During the first step, samples were Mo- and Fe-purified by anion exchange chromatography on columns filled with Biorad AG1-X8 resin, 200-400 mesh. After adding the sample in 6N HCl solution to the column, the matrix was washed away with 6N HCl and the Fe-Mo fraction eluted with 3N HNO₃. The Mo-Fe cut was dried and the sample taken up in 0.24N HCl to prepare for the second Mo purification step. Subsequently, the Mo was eluted using 0.24 N HNO₃ on a cation exchange column with Biorad AG 50W-X8 resin, 200-400 mesh, while the Fe was eluted to waste using 6N HCl. The pure Mo solution was dried and taken up in 2% HNO₃ for measurement by ThermoFisher Scientific Neptune MC-ICP-MS (Pôle Spectrometry Océan, Brest, France). The double spike deconvolution method of Siebert et al. (2001) was used to obtain $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mo concentration. Our in-house standard, Mo-SPEX, demonstrated a 2SD reproducibility of 0.09‰ across all sessions. Our total blank was 0.6 ng. Our data were acquired relative to Mo-SPEX and converted relative to Roch-Mo2 and then to SRM 3134 (see **Table 1**).

For samples analyzed in this study, major element compositions indicate variable degrees of detrital contamination and silicification of the samples (see **Figure 6**). $\delta^{98}\text{Mo}$ values corrected for detrital input ($\delta^{98}\text{Mo}_{\text{authi.}}$) are provided in **Annexe 1 : Table 1** when Ti concentrations are known and Mo concentrations enriched above crustal values relative to Ti ($[\text{Mo}_{\text{auth}}] > 0$, calculated as per Voegelin et al. 2009). The correction was 0.04‰ on average, and results in $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{authi.}}$ values that are shifted away from crustal-like compositions towards more extreme values, thus to be conservative, only non-corrected data were employed for the figures and discussion.

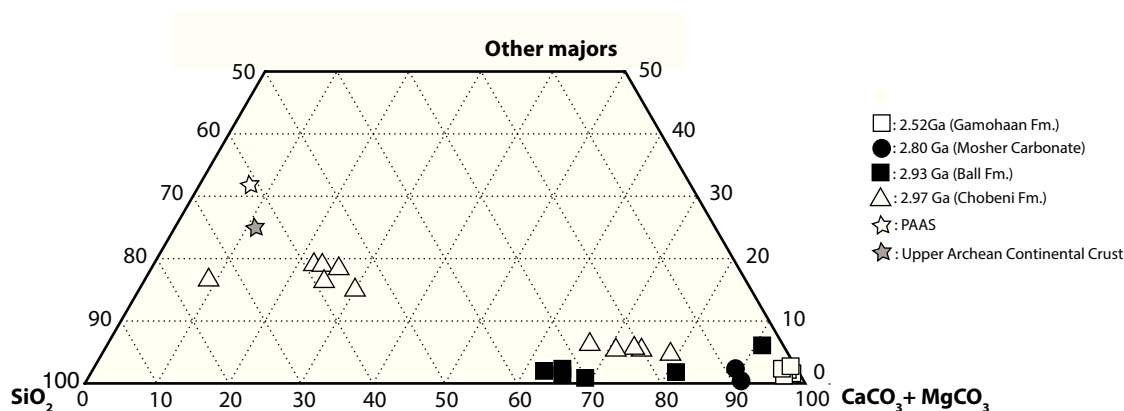


Figure 6

Ternary diagram representing the degree of purity of carbonate samples ($\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$; Fe and Mn as FeCO_3 and MnCO_3 being insignificant at this scale), as well as influences from detrital contamination (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) and silicification (SiO_2). Post-Archean Australian Shale (PAAS) and Upper Archean Continental Crust from Taylor and McLennan (1985) are plotted on a $\text{CaCO}_3+\text{MgCO}_3$ scale.

2.3. Data compilation and differences between shale and carbonate records

This work presents a compilation of molybdenum isotope compositions of shales and carbonates through geological time. These two lithologies are known to record the Mo isotopic signature of the seawater from which they precipitated, as shown in the **Figure 1** (Siebert et al. 2003; Voegelin et al. 2009). These data can indicate the global redox condition of seawater via the preferential uptake of lighter Mo isotopes by Mn- and Fe- oxides; the stronger a role manganese oxides play in marine Mo cycling the more seawater tends towards a heavier molybdenum isotope signature (**Figure 1**). This compilation gathers 730 previously reported $\delta^{98}\text{Mo}$ data from reduced sediments from 24 articles, 201 carbonate $\delta^{98}\text{Mo}$ data from 5 articles, and 85 iron formation $\delta^{98}\text{Mo}$ data from 6 articles (see **Annexe 3 : Tables 4-6**).

Initial $\delta^{97}\text{Mo}$ data have been corrected to $\delta^{98}\text{Mo}$ by a simple multiplication of 3/2 (Barling et al. 2001; Arnold et al. 2004; Wen et al. 2011 see **Annexe 3 : Tables 4 and 5**). All data are expressed relative to the standard NIST SRM 3134 = 0.25‰ in order to compare all data together and to preserve the modern seawater value of 2.36‰ from Siebert et al. (2003) (see **Table 1** for conversion). No detrital correction was applied to carbonate data from Voegelin et al. (2009), Eroglu et al. (2015), and Romaniello et al. (2016), nor for most of the shale data, with the exception of three samples from Neubert et al. (2008).

There are several possibilities for the origin of the discrepancy discussed in main text that is apparent between the two lithologies prior to 2.6 Ga. First, not all samples have necessarily been deposited under fully-marine conditions. For instance, some shales in the compiled dataset, specifically those from the 2.76 Ga Hardey Formation and the 2.77 Ga Mount Roe Basalt (Fortescue Group, Wille et al. 2013) are fluvial or lacustrine in origin (Blake, 1993 and Thorne and Trendall 2001). Furthermore, stromatolitic carbonates and dolarenites from the 2.97 Ga Chobeni Formation appear to have been deposited under brackish water conditions based on sedimentological and Sr isotope data (Siahi et al. 2016; 2018), as well as REE patterns that show some, but not all, features characteristic of seawater (Siahi et al. 2018; this study; **Figure 5**).

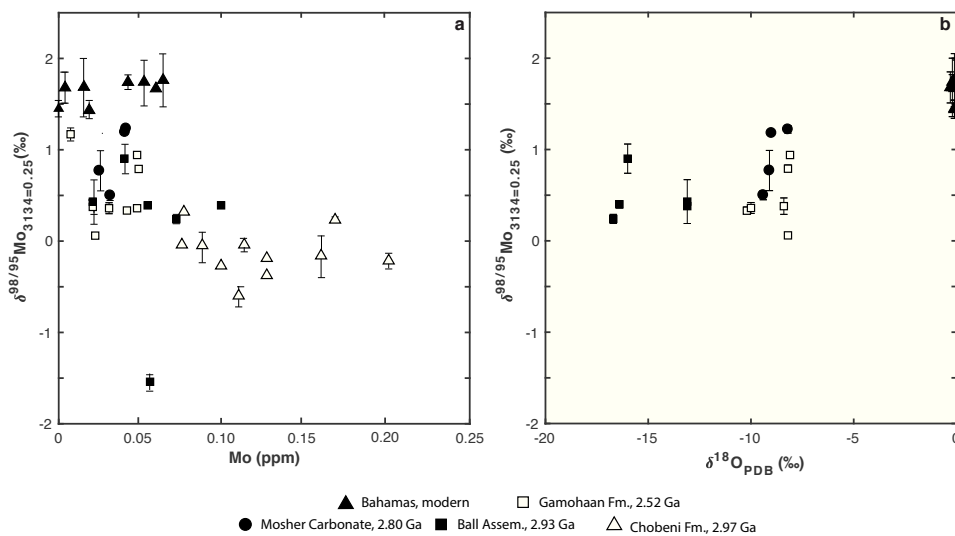


Figure 7

Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) Mo concentration determined by isotope dilution and (b) oxygen isotope composition of carbonates.

However, for the remainder of shales and carbonates older than 2.65 Ga that were compiled or measured for this study, multiple lines of evidence confirm their marine origin (see supplementary discussions on sample provenance and on REE

spectra features). Secondly, the localization of the two lithologies at different margin depths, coupled to the heterogeneity of the seawater Mo isotopic signature between shallow and deep waters, may have induced a distinction in the record of seawater composition of shales and carbonates. It is likely that oxidizing niches during the Paleoproterozoic were localized to near-shore or lagoonal environments (Lalonde and Konhauser 2015), such that focused Mn cycling created spatial Mo isotope heterogeneity that was captured by shallow-water carbonate and IF. However, residence times of waters on continental shelves, carbonate platforms, and epeiric seas is generally on the order of days to years, and it is, therefore, difficult to imagine an oceanic Mo residence time smaller than these intervals even at dissolved Mo concentrations that were less than 1000 times modern levels. Such spatial heterogeneity may be possible in highly restricted basins or under conditions of extreme Mo drawdown, and future studies might specifically target such settings to resolve this issue. Third, is that diagenesis may affect $\delta^{98}\text{Mo}$ values in carbonates (Voegelin et al. 2009; Eroglu et al. 2015; Romaniello et al. 2016; see supplementary discussion on diagenesis). For modern carbonates that are in contact with sulfidic porewaters during early diagenesis, enrichment in [Mo], as well as a trend to heavier $\delta^{98}\text{Mo}$ values, is observed and results in carbonate $\delta^{98}\text{Mo}$ values that approach the seawater value. In older carbonates, relationships between $\delta^{98}\text{Mo}$ and [Mo] is either non-existent (Voegelin et al. 2010; Wen et al. 2011; Eroglu et al. 2015), or if present, inverse to that of modern samples (Voegelin et al. 2010; this study; **Figure 7a**).

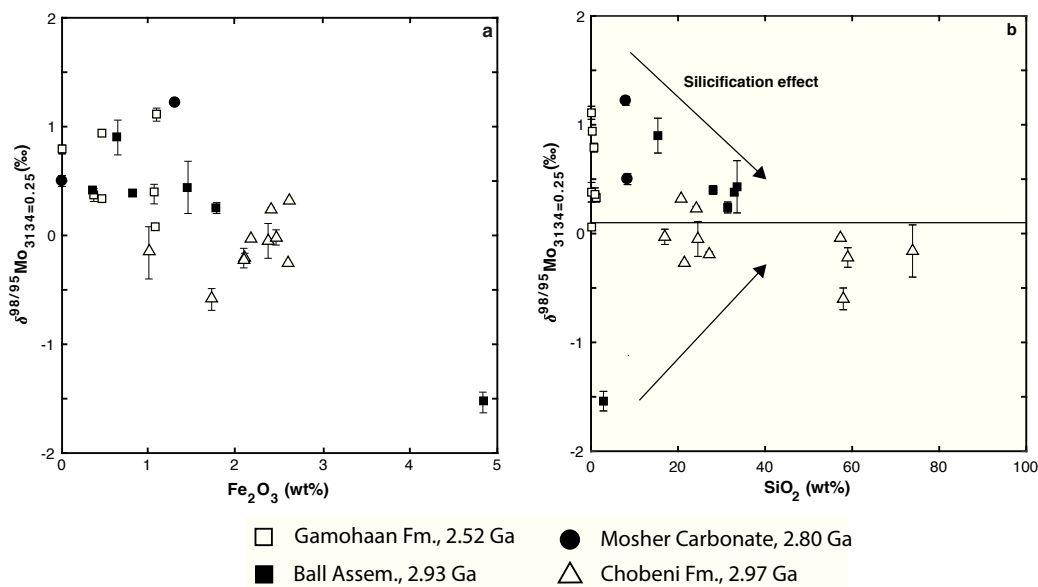


Figure 8

Mo isotope compositions of carbonate samples from this study plotted as a function of (a) iron concentration and (b) silica concentration. For (b), data was corrected for detrital contamination and arrows indicate a putative silicification trend.

Multiple factors other than sulfide-dependant enrichment of seawater Mo may influence carbonate Mo isotope compositions, including the addition of oxide-bound Mo, detrital Mo, and increasing degree of silicification (**Figure 8b**). All of these processes tend to drive $\delta^{98}\text{Mo}$ to crustal values, or even lighter, and cannot explain the heavy enrichments observed in our carbonate dataset. As discussed in the main text, the failure of shales deposited prior to 2.6 Ga to experience authigenic Mo enrichment from seawater, and thus record the Mo isotopic composition of seawater, is the most parsimonious explanation for the contrasting values between shales and carbonates at that time.

2.3.1. Data sources for shales.

Arnold, G. L., Anbar, A., Barling, J., Lyons, T., 2004, Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans : *Science*, v. 304, p. 87–90, doi : 10.1126/science.1091785.

Asael, D., Tissot, F. L., Reinhard, C. T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T. W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S., 2013, Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event : *Chemical Geology*, v. 362, p. 193–210, doi : 10.1016/j.chemgeo.2013.08.003.

Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001, Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum : *Earth and Planetary Science Letters*, v.193, p. 447–457, doi : 10.1016/S0012-821X(01)00514-3.

Dahl, T. W., Canfield, D. E., Rosing, M. T., Frei, R. E., Gordon, G. W., Knoll, A. H., Anbar, A. D., 2011, Molybdenum evidence for expansive sulfidic water masses in ~750 Ma oceans : *Earth and Planetary Science Letters* v. 311, p. 264–274, doi : 10.1016/j.epsl.2011.09.016.

Dickson, A. J., Cohen, A. S., Coe, A. L., 2012, Seawater oxygenation during the Paleocene- Eocene thermal maximum : *Geology*, v. 40, p. 639–642, doi : 10.1130/G32977.1.

Dickson, A. J., Jenkyns, H. C., Porcelli, D., van den Boorn, S., Idiz, E., 2016, Basin-scale controls on the molybdenum-isotope composition of seawater during Oceanic Anoxic Event 2 (Late Cretaceous) : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 178, p. 291–306, doi : 10.1016/j.gca.2015.12.036.

Duan, Y., Anbar, A. D., Arnold, G. L., Lyons, T. W., Gordon, G. W., Kendall, B., 2010, Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 6655–6668, doi : 10.1016/j.gca.2010.08.035.

Gordon, G., Lyons, T., Arnold, G. L., Roe, J., Sageman, B., Anbar, A., 2009, When do black shales tell molybdenum isotope tales? : *Geology* v. 37, p. 535–538, doi : 10.1130/G25186A.1.

Herrmann, A. D., Kendall, B., Algeo, T. J., Gordon, G. W., Wasylenki, L. E.,

Anbar, A. D., 2012, Anomalous molybdenum isotope trends in upper Pennsylvanian euxinic facies : Significance for use of $\delta^{98}\text{Mo}$ as a global marine redox proxy : *Chemical Geology*, v. 324, p. 87–98, doi : 10.1016/j.chemgeo.2012.05.013.

Kendall, B., Gordon, G. W., Poulton, S. W., Anbar, A. D., 2011, Molybdenum isotope constraints on the extent of late Paleoproterozoic ocean euxinia : *Earth and Planetary Science Letters*, v. 307, p. 450–460, doi : 10.1016/j.epsl.2011.05.019.

Kendall, B., Komiya, T., Lyons, T. W., Bates, S. M., Gordon, G. W., Romaniello, S. J., Jiang, G., Creaser, R. A., Xiao, S., McFadden, K., et al., 2015, Uranium and molybdenum isotope evidence for an episode of widespread ocean oxygenation during the late Ediacaran Period : *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 156, p. 173–193, doi : 10.1016/j.gca.2015.02.025.

Kurzweil, F., Wille, M., Schoenberg, R., Taubald, H., Van Kranendonk, M. J., 2015, Continuously increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley Basin : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 164, p. 523–542, doi : 10.1016/j.gca.2015.05.009.

Lehmann, B., Nägler, T. F., Holland, H. D., Wille, M., Mao, J., Pan, J., Ma, D., Dulski, P., 2007, Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology* v. 35, p. 403–406, doi : 10.1130/G23543A.1.

Neubert, N., Nägler, T. F., Böttcher, M. E., 2008, Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments : Evidence from the modern Black Sea : *Geology*, v.36, p. 775–778, doi : 10.1130/G24959A.1.

Ossa Ossa, F., Hofmann, A., Wille, M., Spangenberg, J. E., Bekker, A., Poulton, S. W., Eickmann, B., Schoenberg, R., 2018, Aerobic iron and manganese cycling in a redox-stratified Mesoproterozoic epicontinental sea. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 500, p. 28–40, doi : 10.1016/j.epsl.2018.07.044.

Pearce, C. R., Cohen, A. S., Coe, A. L., Burton, K. W., 2008, Molybdenum isotope evidence for global ocean anoxia coupled with perturbations to the carbon cycle during the Early Jurassic : *Geology* v. 36, p. 231–234, doi : 10.1130/G24446A.1.

Scheiderich, K., Zerkle, A., Helz, G., Farquhar, J., and Walker, R., 2010, Molybdenum isotope, multiple sulfur isotope, and redox-sensitive element behavior in early Pleistocene Mediterranean sapropels : *Chemical Geology*, v. 279, p. 134–144, doi : 10.1016/j.chemgeo.2010.10.015.

Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003, Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography : *Earth and Planetary Science Letters* v. 211, p. 159–171, doi : 10.1016/S0012-821X(03)00189-4.

Siebert, C., Kramers, J., Meisel, T., Morel, P., Nägler, T. F., 2005, PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 1787–1801, doi : 10.1016/j.gca.2004.10.006.

Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R., Berelson, W. M., 2006, Mo-

lybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments : Earth and Planetary Science Letters, v. 241, p. 723–733, doi : 10.1016/j.epsl.2005.11.010.

Wille, M., Kramers, J. D., Nägler, T. F., Beukes, N., Schröder, S., Meisel, T., Lacassie, J., Voegelin, A., 2007, Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 2417–2435, doi : 10.1016/j.gca.2007.02.019.

Wille, M., Nebel, O., Van Kranendonk, M. J., Schoenberg, R., Kleinhamms, I. C., Ellwood, M. J., 2013, Mo–Cr isotope evidence for a reducing Archean atmosphere in 3.46–2.76 Ga black shales from the Pilbara, Western Australia : *Chemical Geology*, v. 340, p. 68–76, doi : 10.1016/j.chemgeo.2012.12.018.

Xu, L., Lehmann, B., Mao, J., Nägler, T. F., Neubert, N., Böttcher, M. E., Escher, P., 2012, Mo isotope and trace element patterns of Lower Cambrian black shales in South China : Multi-proxy constraints on the paleoenvironment : *Chemical Geology* v. 318, p. 45–59, doi : 10.1016/j.chemgeo.2012.05.016.

Zhou, L., Su, J., Huang, J., Yan, J., Xie, X., Gao, S., Dai, M., et al., 2011, A new paleoenvironmental index for anoxic events—Mo isotopes in black shales from Upper Yangtze marine sediments : *Science China Earth Sciences* v. 54, p. 1024–1033, doi : 10.1007/s11430-011-4188-z.

Zhou, L., Wignall, P. B., Su, J., Feng, Q., Xie, S., Zhao, L., Huang, J., 2012, U/Mo ratios and $\delta^{98/95}\text{Mo}$ as local and global redox proxies during mass extinction events : *Chemical Geology* v. 324, p. 99–107, doi : 10.1016/j.chemgeo.2012.03.020.

2.3.2. Data sources for carbonates.

Eroglu, S., Schoenberg, R., Wille, M., Beukes, N., Taubald, H., 2015, Geochemical stratigraphy, sedimentology, and Mo isotope systematics of the ca. 2.58–2.50 Ga-old Transvaal Supergroup carbonate platform, South Africa : *Precambrian Research*, v. 266, p. 27–46, doi : 10.1016/j.precamres.2015.04.014.

Romaniello, S. J., Herrmann, A. D., Anbar, A. D., 2016, Syndepositional diagenetic control of molybdenum isotope variations in carbonate sediments from the Bahamas : *Chemical Geology*, v. 438, p. 84–90, doi : 10.1016/j.chemgeo.2016.05.019.

Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009, Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates : *Chemical Geology*, v. 265, p. 488–498, doi : 10.1016/j.chemgeo.2009.05.015.

Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Beukes, N. J., Lacassie, J. P., 2010, Molybdenum isotopes in late Archean carbonate rocks : implications for early Earth oxygenation : *Precambrian Research*, v. 182, p. 70–82, doi : 10.1016/j.precamres.2010.07.001.

Wen, H., Carignan, J., Zhang, Y., Fan, H., Cloquet, C., Liu, S., 2011, Molybdenum isotopic records across the Precambrian-Cambrian boundary : *Geology*, v. 39, p. 775–778, doi : 10.1130/G32055.1.

2.3.3. Data sources for iron formations.

Duan, Y., Anbar, A. D., Arnold, G. L., Lyons, T. W., Gordon, G. W., Kendall, B., 2010, Molybdenum isotope evidence for mild environmental oxygenation before the Great Oxidation Event : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, p. 6655–6668, doi : 10.1016/j.gca.2010.08.035.

Kurzweil, F., Wille, M., Schoenberg, R., Taubald, H., Van Kranendonk, M. J., 2015, Continuously increasing $\delta^{98}\text{Mo}$ values in Neoproterozoic black shales and iron formations from the Hamersley Basin : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 164, p. 523–542, doi : 10.1016/j.gca.2015.05.009.

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*, v. 452, p. 69–78, doi : 10.1016/j.epsl.2016.07.013.

Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., Lyons, T. W., 2010, Rare earth element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited : new perspectives on the significance and mechanisms of deposition : *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 74, p. 6387–6405.

Siebert, C., Kramers, J., Meisel, T., Morel, P., Nägler, T. F., 2005, PGE, Re-Os, and Mo isotope systematics in Archean and early Proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early Earth : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 1787–1801, doi : 10.1016/j.gca.2004.10.006.

Wille, M., Kramers, J. D., Nägler, T. F., Beukes, N., Schröder, S., Meisel, T., Lacassie, J., Voegelin, A., 2007, Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 Ga from Mo isotopes and Re-PGE signatures in shales : *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 71, p. 2417–2435, doi : 10.1016/j.gca.2007.02.019.

2.4. Supplemental methods and interpretation

2.4.1. Measurement of major elements.

An aliquot of each sample powder was digested in 1 ml HNO_3 and 3 ml HF , reacted overnight and neutralized by boric acid before measuring major elements by ICP-AES (Pôle Spectrometry Ocean, Brest, France). Some samples were previously ashed at 500°C to determine the relative loss on ignition (LOI) of the sample (**Annexe 3 : Table 2**). Major element data were employed to constrain detrital contamination, silicification, and the presence of Mn- and Fe-oxides (**Figures 6 - 7**).

2.4.2. REE+Y measurement, normalization, and signatures.

An aliquot of each sample powder was digested in 5% trace-metal grade acetic acid according to Rongemaille et al. (2011) in order to extract trace elements from the carbonate phase and evaluate authigenic components derived from seawater without dilution of these signals from detrital material or Fe-Mn oxides that might

otherwise dominate the trace element budget at the whole-rock scale. The REE+Y were measured by Element 2 HR-ICP-MS at the Pôle Spectrometry Océan in Brest, France (**Annexe 3 : Table 3**).

REE+Y data for each sample were normalized to the REE+Y composition of Post-Archean Australian Shale (PAAS) in order to evaluate the nature and the chemistry of the water from which the carbonates precipitated (Taylor and McLennan 1985; McLennan 1989). Ce anomalies were calculated as $Ce/Ce^* = Ce/(0.5La+0.5Pr)$, and Pr anomalies as $Pr/Pr^* = Pr/(0.5Ce+0.5Nd)$, as per Bau and Dulski (1996). Carbonates, like BIF and some shales, tend to record the REE+Y signature of the ambient waters in which they formed. Their REE+Y pattern is specific to different aqueous environments :

- Modern seawater pattern characteristics are a positive La anomaly, a positive Gd anomaly, a positive Y anomaly, and LREE and MREE depletion relative to HREE (Kamber and Webb 2001; Bolhar et al. 2004; Kamber et al. 2014). All of these characteristics are the result of different complexation behaviors of these elements in relation to organic ligands, pH, and $[CO_3^{2-}]$ (Sholkovitz et al. 1994; Nozaki et al. 1997; Quinn et al. 2006). Moreover, a negative Ce anomaly is expressed when conditions are sufficiently oxidizing in the water column. All the characteristics listed above, with the exception of the positive Gd anomaly, are characteristics of modern deep sea venting fluids as well.
- An Archean seawater pattern revealed by multiple analyses of BIF data shows, in addition to modern seawater characteristics, a positive Eu anomaly due to the release of Eu by strong hydrothermal activity in the ocean at that time (Bolhar et al. 2004; Planavsky et al. 2010).
- Modern freshwaters (rivers and lakes) tend to have a uniform flat REE+Y pattern (Kamber et al. 2014). They can present Eu and Ce anomalies as a function of plagioclase weathering and pH. Nevertheless, complications can arise when the catchment is principally composed of carbonate. In this case, rivers may take on a REE+Y pattern similar to seawater (Xu and Han 2009).
- Waters from restricted ocean basins tend to record the La, Gd, and Y anomalies characteristic of open seawater, while the slope of the pattern may be reversed relative to normal seawater (HREE and MREE depletion relative to LREE) (Kamber et al. 2014).

While the above relates to modern aqueous REE+Y features, as discussed

above, there is strong evidence that many of these features extend back to the early Archean. One important exception is the Ce anomaly, which is generally absent in Archean chemical sediments (e.g., Bau and Dulski 1996). While the residence time of Ce today is lower (0.05–0.13 ky for Ce) than its neighbors (e.g., 0.28 ky for Nd) (Alibo and Nozaki 1999) due to oxidation of Ce(III) to less-soluble Ce(IV), in anoxic waters its residence time was likely closer to that of Nd before extensive Ce redox cycling, and in all scenarios, the short residence times for REE+Y in seawater makes them local rather than global proxies.

2.5. Evidence for marine origins of the studied carbonates

In order to attribute a seawater Mo signal to our carbonate samples and to compare them to marine shale data, their marine settings have to be established. Indeed, variability in carbonate deposition through geological time and among different environments is consequential. REE+Y patterns are a valuable proxy for constraining depositional environment, and accordingly, we attribute a marine setting to our samples if they record characteristics of Archean seawater REE+Y patterns as described previously :

- The modern Bahamas samples all have modern seawater characteristics with the exception of the Ce anomaly (c.f. REE-compile). Indeed, a true negative Ce anomaly is lacking. We believe that this is a reflection of carbonate lithification in anoxic marine porewaters below the sediment-water interface (Visscher et al. 1998; Tostevin et al. 2016; see also sample description).
- The 2.52 Ga samples from the Gamohaam Fm. all record seawater characteristics (REE-compile). Moreover, previous sedimentological study described the environment of the Gamohaam Formation as an open marine basin (Sumner 1997; Altermann and Nelson 1998) but also as including “vanished evaporites” (Gandin and Wright 2007). The absence of a Ce anomaly indicates a local absence of O₂ in the water column.
- The 2.80 Ga samples from the Mosher Carbonate record a global seawater REE+Y pattern with LREE and MREE depletion relative to HREE and positive La and Y anomalies (REE-compile). Crystal fan and microbial samples indicate the presence of oxygen in the water column (negative Ce anomaly), while the stromatolite sample records anoxic conditions (no Ce anomaly), suggesting local redox variability. All samples display a positive Eu anomaly, typical of Archean seawater. The preservation of an open seawater REE+Y signature suggests an open basin.

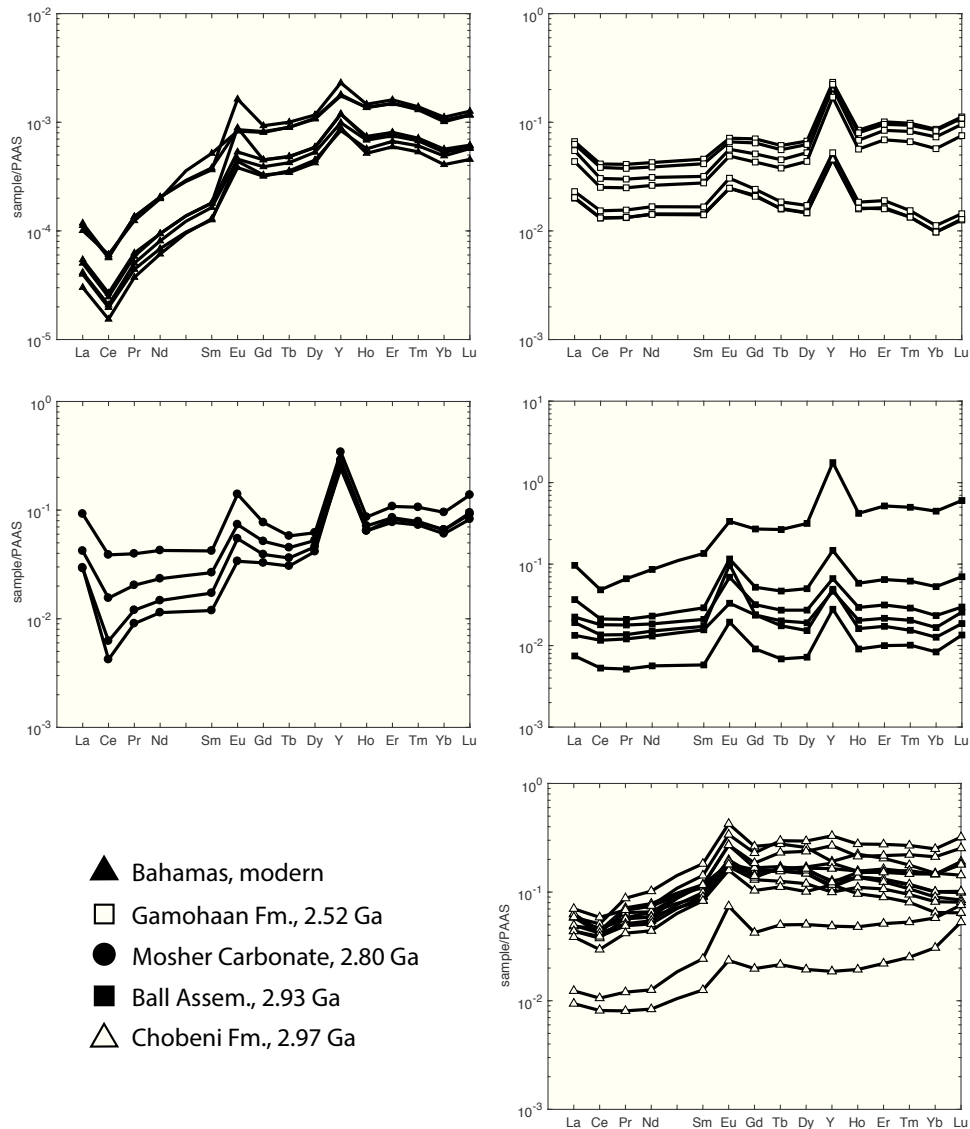


Figure 9

Rare earth element and yttrium patterns of carbonate samples normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS; Taylor and McLennan (1985); McLennan (1989)).

- The 2.93 Ga samples from Ball Assemblage all record seawater REE characteristics (REE-compil). Recent studies suggest that deposition of the marine carbonate platform occurred during a volcanic hiatus (Sanborn-Barrie et al. 2001; McIntyre and Fralick 2017). Positive Eu anomalies strongly indicate a connection to the open ocean. No samples analysed here from the 2.93 Ga Ball Assemblage display a true Ce anomaly, thus indicating local anoxia and anoxia in the area the where the REE concentrations in the water were derived.

The 2.97 Ga samples from the Chobeni Fm. display a different REE+Y pattern than previous samples (REE-compil). Indeed, no Y and La anomalies are present. Moreover, the slope is flat between MREE and HREE, which might signify proximity to the coast, similar to the 2.93 Ga samples from this study. Previous sedimentological and chemical studies described the Chobeni environment as an estuary or intertidal setting (e.g., Hicks et al. 2011; Siahi et al. 2016,2018).

2.6. Potential contamination and post depositional effects on Mo isotopes in carbonates

Almost all samples with high SiO₂ concentrations (>50 wt%, **Figure 6**) showed no authigenic Mo enrichment and $\delta^{98}\text{Mo}$ that appear to trend to 0‰ with increasing degree of silicification (see **Figure 8b**). Dolomitizing fluids are unlikely to have significantly affected the $\delta^{98}\text{Mo}$ ratios of the 2.80 Ga and 2.93 Ga samples, as no trend between the Mo isotopic composition and Mg is present (data not shown). The only contamination uncorrected on both Mo and $\delta^{98}\text{Mo}$ data comes from Fe (see **Figure 8a**).

Ancient carbonate samples from this study have all been affected by diagenetic processes to some degree, as indicated by their light $\delta^{18}\text{O}$ values (**Figure 7b**). The 2.93 Ga carbonates from the Ball Assemblage are characterized by a minimum $\delta^{18}\text{O}$ of -16.4‰, and may have been more strongly affected by diagenesis, especially dolomitized samples in which Sr isotope compositions appear to have been reset (McIntyre and Fralick 2017). The extent to which the $\delta^{98}\text{Mo}$ composition of these samples has been affected remains unclear, but this is critical for assessing the reliability of the $\delta^{98}\text{Mo}$ signal with respect to Neoproterozoic seawater.

The possibility of diagenetic alteration or resetting of the $\delta^{98}\text{Mo}$ ratio in carbonates has been addressed previously (Romaniello et al. 2016; Eroglu et al. 2015; Voegelin et al. 2009). Romaniello et al. (2016) studied modern carbonates from the Bahamas and observed a close relationship between the $\delta^{98}\text{Mo}$ of modern samples and the H₂S_{aq} concentration in sediment pore waters. Organic-rich carbonates typically display significant H₂S_{aq} concentrations in pore waters, and correspondingly, high carbonate bound Mo concentrations, consistent with the redox sensitive nature of Mo. Conversely, organic-lean white carbonates are generally characterized by low Mo concentrations attended by low H₂S_{aq} in pore waters. Thus, carbonates with high pore water H₂S_{aq} concentrations tend to quantitatively capture the global seawater $\delta^{98}\text{Mo}$ ratio, while carbonates with lower H₂S_{aq} levels record lighter $\delta^{98}\text{Mo}$ values that do not fully capture the global seawater signal, but a lower value. In other words, more strongly-reducing conditions during early diagenesis

lead to carbonates with higher Mo concentrations and a heavier $\delta^{98}\text{Mo}$ isotopic ratio that is likely to be more representative of the global $\delta^{98}\text{Mo}$ seawater value. In older carbonates, however, the relationship between $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mo concentration that is observed from modern carbonates is either non-existent (Wen et al. 2011; Eroglu et al. 2015; Voegelin et al. 2010), or if present, inverse to that of modern samples (Voegelin et al. 2010). Previous studies agree that carbonate diagenesis drives $\delta^{98}\text{Mo}$ to lighter values. Given that initial $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{Carb}} = \delta^{98}\text{Mo}_{\text{SW}}$, and that bacteria preferentially uptake lighter Mo isotopes (Zerkle et al. 2011), microbial sulfur cycling that occurs in the reducing pore waters found in stromatolites should lead to a post-depositional signal of $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{Carb}} < \delta^{98}\text{Mo}_{\text{SW}}$ (Eroglu et al. 2015). Additionally, the absorption of Mo on Fe-(hydro)oxides surfaces in suboxic pore water should similarly produce a signal where $\delta^{98}\text{Mo}_{\text{Carb}} < \delta^{98}\text{Mo}_{\text{SW}}$ (Goldberg et al. 2009; Voegelin et al. 2009). McManus et al. (2002) similarly proposed that the diagenesis of authigenic carbonate-hosted Mo leads to light isotope enrichment in the sediment. Indeed, even organic-rich, suboxic sapropels have been shown to have $\delta^{98}\text{Mo}$ values lighter than expected due to diagenetic effects (Reitz et al. 2007). Here, contrary to Romaniello et al. (2016), our global data display an inverse trend between $\delta^{98}\text{Mo}$ ratios and Mo concentrations (**Figure 7a**). This mirrors the findings of Voegelin et al. (2010), who observed a similar relationship in the GKP01 core that samples the 2.64-2.50 Ga Ghaap Group, South Africa, and records $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -10\text{‰}$ as well (Fischer et al. 2009).

Références

- Albut, G., Babechuk, M. G., Kleinhans, I. C., Bengler, M., Beukes, N. J., Steinhilber, B., Smith, A. J., Kruger, S. J., Schoenberg, R., 2018. Modern rather than mesoarchaeal oxidative weathering responsible for the heavy stable Cr isotopic signatures of the 2.95 Ga old Izermijn iron formation (South Africa). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 228, 157–189.
- Alibo, D. S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater : Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (3-4), 363–372.
- Altermann, W., Nelson, D. R., 1998. Sedimentation rates, basin analysis and regional correlations of three Neoproterozoic and Palaeoproterozoic sub-basins of the Kaapvaal craton as inferred from precise U–Pb zircon ages from volcaniclastic sediments. *Sedimentary Geology* 120 (1-4), 225–256.
- Arnold, G. L., Anbar, A., Barling, J., Lyons, T., 2004. Molybdenum isotope evidence for widespread anoxia in mid-Proterozoic oceans. *Science* 304 (5667), 87–90.
- Asael, D., Rouxel, O., Bekker, A., Scott, C., 2015. Dissolved Mo in the Archean oceans - a case study from the 2.63 Ga Jeerinah formation, Australia. *Goldschmidt 2015*, p. 121.
- Asael, D., Tissot, F. L., Reinhard, C. T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T. W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Chéron, S., 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga event. *Chemical Geology* 362, 193–210.
- Barling, J., Anbar, A., 2004. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. *Earth and Planetary Science Letters* 217 (3-4), 315–329.
- Barling, J., Arnold, G. L., Anbar, A., 2001. Natural mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. *Earth and Planetary Science Letters* 193 (3-4), 447–457.
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal supergroup, South Africa. *Precambrian Research* 79 (1-2), 37–55.
- Beukes, N. J., Lowe, D. R., 1989. Environmental control on diverse stromatolite morphologies in the 3000 Myr Pongola supergroup, South Africa. *Sedimentology* 36 (3), 383–397.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., Whitehouse, M. J., 2004. Characterisation of early Archean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters* 222 (1), 43–60.
- Corfu, F., Stone, D., 1998. The significance of titanite and apatite U–Pb ages : constraints for the post-magmatic thermal-hydrothermal evolution of a batholithic complex, Berens River area, northwestern Superior province, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (17), 2979–2995.
- Corfu, F., Wallace, H., 1986. U–Pb zircon ages for magmatism in the Red Lake greenstone belt, northwestern Ontario. *Canadian Journal of Earth Sciences* 23 (1), 27–42.
- Edgcomb, V. P., Bernhard, J. M., Summons, R. E., Orsi, W., Beaudoin, D., Visscher, P. T., 2014. Active eukaryotes in microbialites from Highborne Cay, Bahamas, and Hamelin Pool

- (shark bay), australia. *The ISME journal* 8 (2), 418.
- Eickmann, B., Hofmann, A., Wille, M., Bui, T. H., Wing, B. A., Schoenberg, R., 2018. Isotopic evidence for oxygenated mesoarchean shallow oceans. *Nature Geoscience*, 1.
- Eroglu, S., Schoenberg, R., Wille, M., Beukes, N., Taubald, H., 2015. Geochemical stratigraphy, sedimentology, and mo isotope systematics of the ca. 2.58–2.50 ga-old transvaal supergroup carbonate platform, south africa. *Precambrian Research* 266, 27–46.
- Fischer, W., Schroeder, S., Lacassie, J., Beukes, N., Goldberg, T., Strauss, H., Horstmann, U., Schrag, D., Knoll, A., 2009. Isotopic constraints on the late archean carbon cycle from the transvaal supergroup along the western margin of the kaapvaal craton, south africa. *Precambrian Research* 169 (1-4), 15–27.
- Fralick, P., Hollings, P., King, D., 2008. Stratigraphy, geochemistry, and depositional environments of mesoarchean sedimentary units in western superior province : Implications for generation of early crust. *When did plate tectonics begin on planet Earth*, 77–96.
- Fralick, P., Riding, R., 2015. Steep rock lake : Sedimentology and geochemistry of an archean carbonate platform. *Earth-science reviews* 151, 132–175.
- Gandin, A., Wright, D., 2007. Evidence of vanished evaporites in neoarchean carbonates of south africa. *Geological Society, London, Special Publications* 285 (1), 285–308.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S. W., 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to fe (oxyhydr) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (21), 6502–6516.
- Goldberg, T., Gordon, G., Izon, G., Archer, C., Pearce, C. R., McManus, J., Anbar, A. D., Rehkämper, M., 2013. Resolution of inter-laboratory discrepancies in mo isotope data : an intercalibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (5), 724–735.
- Greber, N. D., Siebert, C., Nägler, T. F., Pettke, T., 2012. $\delta^{98/95}mo$ values and molybdenum concentration data for nist srm 610, 612 and 3134 : Towards a common protocol for reporting mo data. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36 (3), 291–300.
- Hicks, N., Dunlevey, J., Liu, K., 2011. A new stromatolite occurrence in the nsuze group, pongola supergroup of northern kwazulu-natal, south africa. *South African Journal of Geology* 114 (2), 195–200.
- 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 (15), 2509–2525.
- Kamber, B. S., Webb, G. E., Gallagher, M., 2014. The rare earth element signal in archaean microbial carbonate : information on ocean redox and biogenicity. *Journal of the Geological Society* 171 (6), 745–763.
- King, E. K., Perakis, S., Pett-Ridge, J. C., 2018. Molybdenum isotope fractionation during adsorption to organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 584–598.
- Lalonde, S. V., Konhauser, K. O., 2015. Benthic perspective on earth's oldest evidence for oxygenic photosynthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (4), 995–1000.
- McIntyre, T., Fralick, P., 2017. Sedimentology and geochemistry of the 2930 ma red lake–

- wallace lake carbonate platform, western superior province, canada. *The Depositional Record* 3 (2), 258–287.
- McLennan, S., 1989. Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. *Reviews in Mineralogy* 21, 169–200.
- McManus, J., Nägler, T. F., Siebert, C., Wheat, C. G., Hammond, D. E., 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation : Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3 (12), 1–9.
- Mukasa, S. B., Wilson, A. H., Young, K. R., 2013. Geochronological constraints on the magmatic and tectonic development of the pongola supergroup (central region), south africa. *Precambrian Research* 224, 268–286.
- Myshrall, K., Mobberley, J., Green, S., Visscher, P., Havemann, S., Reid, R., Foster, J., 2010. Biogeochemical cycling and microbial diversity in the thrombolitic microbialites of highborne cay, bahamas. *Geobiology* 8 (4), 337–354.
- Nägler, T. F., Anbar, A. D., Archer, C., Goldberg, T., Gordon, G. W., Greber, N. D., Siebert, C., Sohrin, Y., Vance, D., 2014. Proposal for an international molybdenum isotope measurement standard and data representation. *Geostandards and Geoanalytical Research* 38 (2), 149–151.
- Neubert, N., Nägler, T. F., Böttcher, M. E., 2008. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments : Evidence from the modern black sea. *Geology* 36 (10), 775–778.
- Nozaki, Y., Zhang, J., Amakawa, H., 1997. The fractionation between γ and δ in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters* 148 (1-2), 329–340.
- Ossa, F. O., Hofmann, A., Wille, M., Spangenberg, J. E., Bekker, A., Poulton, S. W., Eickmann, B., Schoenberg, R., 2018. Aerobic iron and manganese cycling in a redox-stratified mesoarchean epicontinental sea. *Earth and planetary science letters* 500, 28–40.
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., Lyons, T. W., 2010. Rare earth element and yttrium compositions of archaean and paleoproterozoic Fe formations revisited : new perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74 (22), 6387–6405.
- Planavsky, N. J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C. T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa, F. O., Pecoits, E., Smith, A. J., et al., 2014. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience* 7 (4), 283.
- Poulson, R. L., Siebert, C., McManus, J., Berelson, W. M., 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. *Geology* 34 (8), 617–620.
- Quinn, K. A., Byrne, R. H., Schijf, J., 2006. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide : influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (16), 4151–4165.
- Reinhard, C. T., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A. D., Lyons, T. W., 2009. A late archaean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents. *Science* 326 (5953),

- 713–716.
- Reitz, A., Wille, M., Nägler, T. F., de Lange, G. J., 2007. Atypical mo isotope signatures in eastern mediterranean sediments. *Chemical Geology* 245 (1-2), 1–8.
- Riding, R., Fralick, P., Liang, L., 2014. Identification of an archean marine oxygen oasis. *Precambrian Research* 251, 232–237.
- Romaniello, S. J., Herrmann, A. D., Anbar, A. D., 2016. Syndepositional diagenetic control of molybdenum isotope variations in carbonate sediments from the bahamas. *Chemical Geology* 438, 84–90.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the niger delta. *Chemical Geology* 286 (3-4), 196–206.
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on geochemistry* 3, 659.
- Sanborn-Barrie, M., Parker, J., Skulski, T., 2001. Three hundred million years of tectonic history recorded by the Red Lake greenstone belt, Ontario. Natural Resources Canada, Geological Survey of Canada.
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., Lewis, B. L., 1994. Ocean particle chemistry : the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (6), 1567–1579.
- Siahi, M., Hofmann, A., Hegner, E., Master, S., 2016. Sedimentology and facies analysis of mesoarchaeon stromatolitic carbonate rocks of the pongola supergroup, south africa. *Precambrian Research* 278, 244–264.
- Siahi, M., Hofmann, A., Master, S., Wilson, A., Mayr, C., 2018. Trace element and stable (c, o) and radiogenic (sr) isotope geochemistry of stromatolitic carbonate rocks of the mesoarchaeon pongola supergroup : Implications for seawater composition. *Chemical Geology* 476, 389–406.
- Siebert, C., Kramers, J., Meisel, T., Morel, P., Nägler, T. F., 2005. Pge, re-os, and mo isotope systematics in archean and early proterozoic sedimentary systems as proxies for redox conditions of the early earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (7), 1787–1801.
- Siebert, C., McManus, J., Bice, A., Poulson, R., Berelson, W. M., 2006. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 241 (3-4), 723–733.
- Siebert, C., Nägler, T. F., Kramers, J. D., 2001. Determination of molybdenum isotope fractionation by double-spike multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2 (7).
- Siebert, C., Nägler, T. F., von Blanckenburg, F., Kramers, J. D., 2003. Molybdenum isotope records as a potential new proxy for paleoceanography. *Earth and Planetary Science Letters* 211 (1-2), 159–171.
- Sumner, D. Y., 1997. Carbonate precipitation and oxygen stratification in late archean seawater as deduced from facies and stratigraphy of the gamohaan and frisco formations,

- transvaal supergroup, south africa. *American Journal of Science* 297 (5), 455–487.
- Sumner, D. Y., Bowring, S. A., 1996. U - pb geochronologic constraints on deposition of the campbellrand subgroup, transvaal supergroup, south africa. *Precambrian Research* 79 (1-2), 25–35.
- Sumner, D. Y., Grotzinger, J. P., 2004. Implications for neoproterozoic ocean chemistry from primary carbonate mineralogy of the campbellrand-malmani platform, south africa. *Sedimentology* 51 (6), 1273–1299.
- Taylor, S. R., McLennan, S. M., 1985. *The continental crust : its composition and evolution, an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Vol. 144. Oxford : Blackwell Scientific.
- Thorne, A., Trendall, A. F., 2001. *Geology of the Fortescue Group, Pilbara Craton, Western Australia*. Geological Survey of Western Australia, Department of Minerals and Energy.
- Tomlinson, K. Y., Davis, D. W., Stone, D., Hart, T. R., 2003. U–pb age and nd isotopic evidence for archaean terrane development and crustal recycling in the south-central wabigoon subprovince, canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 144 (6), 684–702.
- Tostevin, R., Shields, G. A., Tarbuck, G. M., He, T., Clarkson, M. O., Wood, R. A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438, 146–162.
- Veizer, J., Compston, W., Hoefs, J., Nielsen, H., 1982. Mantle buffering of the early oceans. *Naturwissenschaften* 69 (4), 173–180.
- Visscher, P. T., Reid, R. P., Bebout, B. M., Hoefs, S. E., Macintyre, I. G., Thompson, J. A., 1998. Formation of lithified micritic laminae in modern marine stromatolites (bahamas) : the role of sulfur cycling. *American Mineralogist* 83 (11), 1482–1493.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Beukes, N. J., Lacassie, J. P., 2010. Molybdenum isotopes in late archaean carbonate rocks : implications for early earth oxygenation. *Precambrian Research* 182 (1-2), 70–82.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Pettke, T., Neubert, N., Steinmann, M., Pourret, O., Villa, I. M., 2012. The impact of igneous bedrock weathering on the mo isotopic composition of stream waters : natural samples and laboratory experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 86, 150–165.
- Voegelin, A. R., Nägler, T. F., Samankassou, E., Villa, I. M., 2009. Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates. *Chemical Geology* 265 (3-4), 488–498.
- Wen, H., Carignan, J., Zhang, Y., Fan, H., Cloquet, C., Liu, S., 2011. Molybdenum isotopic records across the precambrian-cambrian boundary. *Geology* 39 (8), 775–778.
- Wilks, M., Nisbet, E., 1985. Archaean stromatolites from the steep rock group, northwestern ontario, canada. *Canadian Journal of Earth Sciences* 22 (5), 792–799.
- Wille, M., Kramers, J. D., Nägler, T. F., Beukes, N., Schröder, S., Meisel, T., Lacassie, J., Voegelin, A., 2007. Evidence for a gradual rise of oxygen between 2.6 and 2.5 ga from mo isotopes and re-pge signatures in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (10),

2417–2435.

- Wille, M., Nebel, O., Van Kranendonk, M. J., Schoenberg, R., Kleinhans, I. C., Ellwood, M. J., 2013. Mo–Cr isotope evidence for a reducing Archean atmosphere in 3.46–2.76 Ga black shales from the Pilbara, Western Australia. *Chemical Geology* 340, 68–76.
- Xu, Z., Han, G., 2009. Rare earth elements (REE) of dissolved and suspended loads in the Xijiang River, South China. *Applied Geochemistry* 24 (9), 1803–1816.
- Zerkle, A., Scheiderich, K., Maresca, J., Liermann, L., Brantley, S., 2011. Molybdenum isotope fractionation by cyanobacterial assimilation during nitrate utilization and N₂ fixation. *Geobiology* 9 (1), 94–106.

Conclusion et Perspectives

Table des matières

1 Conclusion	212
2 Perspectives	221

Table des figures

- 1 Conditions redox au cours des temps géologiques. **a** : pression atmosphérique en oxygène relatif à la pression actuelle ; **b** : Model classique de la composition chimique du fond des océans selon Lyons (2008) ; **c** : Distribution des condition ferrugineuses et euxiniques des eaux profondes au cours du Précambrien selon Planavsky et al. (2011). Image de Planavsky et al. (2011)..... 222
- 2 Partitionnement des éléments sensibles aux conditions redox (U, V, Cr, Mo, et Se) et à l'activité biologique (Zn) dans les phases analysées après une attaques séquentielle (voir étude "Où est le Mo dans les carbonates?"). 223

1. Conclusion

Ce projet de thèse regroupe trois études distinctes par la nature et l'origine temporelle des roches étudiées mais communes par l'outil géochimique utilisé. Ces études ont permis de répondre aux questions initialement posées :

Dans quelle(s) phase(s) du carbonate le molybdène se loge-t-il ? et qu'est ce qui contrôle ce partitionnement ?

La troisième étude s'est intéressée à l'origine du signal isotopique dans les carbonates. Des attaques séquentielles des roches ont permis d'analyser chacune des phases constituant les roches carbonatées : les carbonates authigènes, les dolomites et les oxydes, la matière organique, et les silicates. Il a été observé que le molybdène est principalement hébergé par la phase organique lorsque le sédiment est riche en matière organique, et dans la phase carbonatée authigénique, lorsque la roche est pauvre en matière organique.

La répartition du molybdène dans les carbonates semble également liée aux conditions redox environnementales. Ainsi les carbonates formés dans un environnement anoxique pauvre en Mo aqueux et enrichi en apport détritique présentent une répartition du Mo entre la phase organique, la phase siliceuse, et la phase carbonatée (ex : échantillon de Red Lake).

Les carbonates formés dans un environnement anoxique riche en Mo aqueux hébergent principalement l'élément dans la matière organique, mais également dans la phase siliceuse (ex : échantillon du Jura).

Finalement, un carbonate formé dans des environnements oxygénés abrite essentiellement le Mo dans la phase carbonatée (ex : échantillon de Sumba). Dans toutes ces situations, pour chaque échantillon, la phase détritique (siliceuse) et la phase la plus réduite sont les principaux acteurs de l'accueil du molybdène. En effet, dans un environnement oxygéné, la phase carbonatée correspond au produit de la réduction des éléments présents initialement lors de la formation de la roche. Les carbonates authigènes sont ainsi formés par la réduction des oxydes et de la matière organique qui sont des hébergeurs de molybdène. De nombreuses études attestent de l'absorption du molybdène par les oxydes de fer et de manganèse (Goldberg et al. 2009 ; Kashiwabara et al. 2011) ou par la matière organique (e.g. Erickson and Helz 2000). Cependant l'emplacement du molybdène au sein de la structure cristalline des carbonates reste inconnu.

Cette(es) phase(s) influence(nt)-elle(s) le fractionnement isotopique du molybdène observé dans les études des carbonates ?

Habituellement, une attaque des carbonates par du 6N HCl (attaque pseudo-total) est utilisée afin d'observer le signal isotopique de la roche. Néanmoins, l'origine de ce signal est inconnue. Durant la troisième étude, des mesures isotopiques en molybdène ont été réalisées sur les différentes phases constituant les roches carbonatées, et comparées au signal obtenu par l'attaque pseudo-total. Il a été observé que la phase carbonatée authigénique délivre la valeur en $\delta^{98}\text{Mo}$ la plus proche de celle de la fraction dissoute par le 6N HCl. C'est également cette phase qui constitue majoritairement la roche carbonatée. Ainsi, la bonne correspondance observée entre la valeur issue du bilan de masse isotopique des phases constituant les roches carbonatées et celle obtenue par l'attaque pseudo totale résulte essentiellement de l'apport massique et isotopique de la phase carbonatée authigénique.

Existait-il des oasis marines d'oxygène avant celui de Steep Rock à 2.7 Ga (Riding et al. 2014), avant ou en même temps que les évidences de présence de O_2 dans les formations de fer de la Formation de Sinqeni 2.95 Ga (Planavsky et al. 2014), et dans la Formation de Chobeni de 2.97 Ga (Eickmann et al. 2018) ?

L'étude du Chapitre III s'est intéressée à la composition isotopique du molybdène dans des carbonates modernes et précambriens. Les données obtenues ont été compilées avec des valeurs de carbonate publiées, et le tout a été comparé à des compositions isotopiques en molybdène dans des *black shales* et des formations de fer au cours des temps géologiques.

Cette étude a permis de prospecter les conditions redox sur la période du Précambrien à la recherche d'oasis oxygénées marines plus anciennes ou contemporaines de celle de 2.7 Ga (Formation Steep Rock ; Riding et al. 2014R), de 2.95 Ga (Formation Sinqeni, Planavsky et al. 2014), ou encore de 2.97 Ga (Formation de Chobeni, Eickmann et al. 2018).

Parmi le jeu d'échantillons analysés, trois séries de carbonate sont antérieures ou contemporaines des signaux d'oxygène cités précédemment. Les échantillons carbonatés des Carbonates du Mosher de la Formation Steep Rock de 2.80 Ga ont enregistré des signatures lourdes en isotopie du molybdène (jusqu'à 1.22‰). Cette information vient confirmer la présence d'oxyde de fer et de manganèse dans le bassin sur cette période (Riding et al. 2014). Les anomalies en cérium ainsi que les spectres de terre rare justifient une formation de carbonate dans une eau de mer alimentée par des sources hydrothermales dans laquelle précipitent également des oxydes de manganèse.

Les échantillons carbonatés de l'Assemblage Ball (2.93 Ga; Red Lake) ont également des compositions isotopiques élevées en molybdène (jusqu'à 1.03‰) justifiant la formation d'oxydes de fer et de manganèse. Néanmoins, des mesures de REE montre une absence d'oxyde de manganèse dans la localité et donc l'absence d'une oasis d'oxygène à cet endroit.

Finalement les carbonates les plus anciens analysés lors de cette étude correspondent à des échantillons de 2.97 Ga provenant de la Formation Chobeni issue du Groupe de Nsuze. Celui-ci se situe juste avant le Groupe de Mozaan hébergeant la formation Sinqeni dans laquelle Planavsky et al. (2014) ont observé la présence d'oxyde de manganèse. Les échantillons analysés ici n'informent pas sur une signature isotopique global et lourde du bassin. Néanmoins, les valeurs crustales en $\delta^{98}\text{Mo}$ ainsi que les anomalies négatives en cérium indiquent une présence d'oxydes de manganèse dans la colonne d'eau et donc d'oxygène à la surface. Les valeurs crustales et négatives en $\delta^{98}\text{Mo}$ peuvent s'expliquer par le fait que des oxydes de manganèse aient pu servir de transporteur d'isotopes légers vers les sédiments. Ces derniers présentent des concentrations de mélange entre la valeur de l'eau de mer et celle des oxydes voisins. Ces données en isotopie du molybdène et en cérium viennent confirmer les observations de Eickmann et al. (2018) quant à la présence d'une oasis oxygénée côtière vers 2.97 Ga.

L'apparition des premières conditions euxiniques remont-elle effectivement à 2.63 Ga ou est-elle antérieure (Scott et al. 2011) ?

La compilation de données isotopiques en molybdène des *black shales* et des carbonates au cours de l'Archéen montre une différence d'enregistrement de valeurs maximales entre ces deux lithologies. Les compositions maximales en $\delta^{98}\text{Mo}$ correspondent aux valeurs minimales de l'eau de mer globale lorsque les sédiments sont formés dans les conditions adéquates. Celles-ci consistent en l'absorption de la totalité du molybdène environnant depuis une eau euxinique pour les *black shales*, et en la formation de roches pures sans apports détritiques ou d'oxyde pour les carbonates. Ainsi les roches carbonatées et les *black shales* archéens plus jeunes que 2.60 Ga présentent des valeurs maximales communes. Or, avant cette période, les carbonates enregistrent des valeurs plus lourdes que celles des *black shales*. Ceci peut connaître plusieurs raisons : une origine continentale pour les uns et marine pour les autres ; l'enregistrement de deux masses d'eau différentes provenant de profondeurs différentes ; ou l'absence de bonnes conditions pour l'enregistrement de la signature de l'eau de mer par les *black shales*. En effet, ils proviennent d'environnements lacustres et fluviaux alors il ne peuvent être comparés aux valeurs marines des

carbonates présents dans cette compilation.

Néanmoins, cela n'explique pas toutes les disparités observées pour les sédiments réduits des autres périodes antérieures à 2.6 Ga. La présence de valeurs élevées dans des formations de fer aux environnements de dépôt semblables à ceux des *black shales* justifie des enregistrements de l'eau de mer globale par les carbonates et non seulement des valeurs spécifiques à la couche d'eau supérieure.

Enfin, les *black shales* ne présentent pas d'enrichissement en Mo mais seulement des valeurs crustales. Cela informe d'une faible abondance de Mo dans les océans archéens ainsi que d'une absorption incomplète de cet élément par les sédiments réduits. Le processus d'enrichissement de ces sédiments consiste en la présence de thiomolybdate, soit un anion spécifique aux conditions anoxiques voire euxiniques, et absorbant le Mo. Ainsi si les **black shales** ne sont pas enrichis en Mo, cela peut s'expliquer par l'absence ou la rareté de thiomolybdate.

Ainsi cette disparité entre les compositions isotopiques en Mo des carbonates et des *black shales* vient appuyer les observations de Reinhard et al. (2009) et Scott et al. (2011) concernant la mise en place de conditions euxiniques vers 2.6 Ga. Toutefois, aux vues de la compilation, il est impossible d'affirmer à ce jour si de telles conditions existaient avant.

Les enrichissements en manganèse du Précambrien sont-ils forcément issus de la réduction dans les sédiments d'oxyde de manganèse – puit du fractionnement du molybdène le plus important ?

La seconde étude portait sur les enrichissements en manganèse dans les dépôts sédimentaires marins de la Formation de Boolgeeda (bassin d'Hamersley) et de la Formation de Kazput (bassin de Turee Creek) en Australie. Les mesures en isotopie du molybdène issues de deux zones d'enrichissement ainsi que des carbonates de la Formation Kazput ont montré que la mise en place de tels enrichissements de manganèse est plus complexe que ce qui avait été initialement avancé, à savoir : les oxydes de Mn(IV) résultat de l'oxydation de Mn(II), précipitent au fond des océans. Il s'ensuit la réduction de ces minéraux afin de former des carbonates riches en Mn au sein du sédiment.

Les valeurs isotopiques des sédiments riches en Mn de la Formation de Boolgeeda sont totalement indépendantes de la concentration du manganèse tout comme de celle du fer. De plus, ces compositions isotopiques en Mo sont lourdes et impliquent un affranchissement d'apport d'isotope léger par les oxydes de manganèse

dans le sédiment.

A l'opposé, $\delta^{98}\text{Mo}$ est fortement corrélée aux concentrations de calcium, supposant une implication des carbonates authigènes dans la signature isotopique de ces sédiments. Dans ce cas, les valeurs les plus basses peuvent correspondre soit à la signature de la source continentale (plus riche en Al), soit à la composition en isotopie de Mo de phase minérale ou organique ayant sédimenté puis réduit.

Les valeurs en $\delta^{98}\text{Mo}$ des sédiments riches en Mn et des carbonates de la Formation de Kazput sont positives et concentrées entre -0.32‰ et 1.46‰ pour des moyennes de K2 à 0.45‰ et des carbonates à 0.49‰ . Le peu de variabilité en $\delta^{98}\text{Mo}$ des échantillons riches en Mn et des carbonates suggère que ces compositions soient fortement influencées par la valeur crustale que nous supposons donc comme égale à la moyenne de toutes ces valeurs dans la Formation de Kazput (0.47‰). Selon un bilan de masse réalisé dans cette étude, un faible apport d'oxyde de manganèse aux concentrations en Mo inférieures à 1 ppm peut être à l'origine des valeurs isotopiques de ces sédiments riches en Mn.

Cette diversité dans les données de molybdène pour ces multiples zones d'enrichissement en manganèse montre une variabilité et une complexité de la formation de ces roches.

Celles-ci sont également perceptibles dans les environnements modernes. Ainsi, dans le bassin anoxique de Landsort (mer Baltique) des sédiments riches en carbonates de manganèse précipitent. Les sédiments présents sur la pente du bassin sont laminés, riches en Mn réduit et localisés juste en dessous de la chemocline. Les sédiments au fond du bassin anoxique sont des sapropels riches en rhodochrosite du fait des fortes alcalinités et des fortes concentrations en manganèse, induisant une sursaturation de carbonate de manganèse (Lepland and Stevens 1998).

Des mesures en isotopie du molybdène dans les sédiments du bassin Landsort montrent des valeurs variables et indépendantes de la concentration en manganèse. Ainsi dans les zones riches en manganèse les signatures peuvent être légères indiquant la présence initiale d'oxyde de manganèse, mais elles peuvent également être lourdes résultant de la formation de carbonates de manganèse primitifs (Hardisty et al. 2016).

Les données complémentaires en éléments traces effectuées sur les sédiments riches en Mn des bassins de Hamersley ou de Turee Creek ont montré que les conditions redox de la colonne d'eau depuis laquelle les sédiments précipitaient, variaient entre l'euxinie et l'anoxie.

Aussi, cette étude propose que l'enrichissement en manganèse de sédiment marin ne provienne pas toujours de la présence d'oxydes de manganèse dans celui-ci. Un découplage est alors mis en évidence entre l'enregistrement sédimentaire et les conditions redox de la colonne d'eau. En effet, les enrichissements en manganèse expriment ici la présence d'une eau stratifiée et non de la précipitation jusqu'au sédiment d'oxyde de manganèse dans une colonne d'eau essentiellement oxygénée. Pour autant, cette étude ne remet pas en question le besoin d'un oxyde de manganèse initialement formé dans la colonne d'eau lors de ces enrichissements.

Les sédiments étudiés lors de ce projet ont été formés entre 2.45 Ga et 2.2 Ga et ne présentent pas de signal de fractionnement indépendant de la masse (MIF) suggérant dans un premier temps une atmosphère réduite (Philippot et al. 2018). Cette étude a montré que le signal de MIF pouvait s'observer dans des sédiments marins postérieurs au Grand Evènement d'Oxydation daté vers 2.44 Ga. Cela suggère donc que l'atmosphère était faiblement oxygénée et que le manganèse pouvait s'oxyder par l'O₂ atmosphérique ou à celui présent dans les océans grâce aux bactéries produisant la photosynthèse oxygénée. Ainsi de tels signaux isotopiques du soufre et du molybdène dans des enrichissements de manganèse, minimisent la nécessité d'un métabolisme produisant une photosynthèse oxydant le manganèse, tel que proposé par Johnson et al. (2013) à partir des enrichissements en Mn du Sub-groupe Koegas (2.42-2.46 Ga ; Gumsley et al. 2017 ; Pickard 2003).

La composition isotopique du molybdène dans les carbonates peut-elle répondre à ces questions ?

Comme tout proxy, la composition isotopique en molybdène mesurée dans les carbonates doit être confrontée à d'autres indicateurs afin d'interpréter ou de valider l'interprétation des données.

Le $\delta^{98}\text{Mo}$ des roches carbonatées est un proxy redox global informant de la présence d'oxydes formés dans le bassin et en particulier d'oxydes de manganèse. Il est donc nécessaire de le coupler à un proxy redox local tels que l'anomalie de cérium ou l'isotopie du fer, pour savoir si les échantillons étudiés ont précipité dans une oasis marine oxygénée. De plus, un tel environnement suppose la présence de bactéries productrices de photosynthèse oxygénée. Or une signature de l'eau de mer lourde en isotopie de molybdène peut être produite par des oxydes de manganèse, dépendant de l'oxygène, mais également par des oxydes de fer qui eux peuvent être indépendant de l'oxygène. Ainsi le $\delta^{98}\text{Mo}$ ne peut à lui seul toujours informer de la présence d'oxygène.

La composition isotopique en molybdène dans les carbonates ne peut non plus à elle seule signaler la présence de conditions euxiniques. Néanmoins, si pour un même âge et un même bassin océanique il est possible de comparer des valeurs de black shales et de carbonate alors cette information peut être relevée. En effet, si les carbonates présentent des valeurs lourdes, et que les *black shales* n'enregistrent aucun enrichissement en Mo en présentant des valeurs isotopiques d'origines crustales, alors les conditions locales peuvent être anoxygènes mais pas euxiniques. Tandis que si les valeurs des sédiments réduits sont inférieures à celles des carbonates tout en étant supérieures aux valeurs crustales, cela indique alors une absorption incomplète du Mo environnant due au réapprovisionnement constant en Mo du bassin ou à sa forte abondance par rapport au volume de Mo enterré (offre supérieure à la demande). Cette différence de valeur maximale de composition peut également s'expliquer par l'absence de conditions euxiniques adéquates tels que $[H_2S]_{aq} \geq 11$ nM dans la colonne d'eau.

Le $\delta^{98}Mo$ de roche carbonatée riche en Mn du Précambrien peut informer de la présence initiale d'oxyde dans le sédiment si une corrélation négative entre les valeurs isotopiques et les concentrations en Mn est observable. Néanmoins, les enrichissements sédimentaires en manganèse sont principalement visibles dans des lithologies différentes (argilite, siltite, formation de fer) où le manganèse se retrouve sous sa forme réduite de Mn(II) logé dans des minéraux carbonatés. L'étude de ces minéraux carbonatés est alors couplée à celle de tous les minéraux présents dans ces lithologies puisque la roche subit une attaque totale. Toutefois, dans le cas des échantillons de l'enrichissement en Mn B1 dans la Formation de Boolgeeda (seconde étude) une forte corrélation a été révélée entre la composition isotopique des roches et leur concentration en calcium. Il est important de souligner à nouveau qu'un enregistrement léger en isotopie du molybdène de la roche peut également provenir de la présence d'oxyde de fer et doit donc être confronté aux concentrations en Mn et en Fe afin de connaître l'origine du signal.

Apporte-elle des informations complémentaires à celles délivrées par les compositions isotopiques en molybdène dans les *black shales* et les formations de fer ?

Peut-elle enregistrer des signaux globaux indétectables par les autres sédiments ?

Les BIF sont des roches spécifiques de la période du Précambrien et plus particulièrement des environnements ferrugineux qui ont disparu vers 1.8 Ga puis réapparu sporadiquement à cet éon. Les *black shales* sont, quant à elles, des roches

pouvant précipiter dans de multiples environnements réduits (marin, estuarien, lacustre . . .) au cours des temps géologiques. Néanmoins, leur capacité à enregistrer les valeurs globales de l'eau de mer d'un bassin est fortement dépendante du taux d'absorption du Mo et des concentrations aqueuses en H₂S. Finalement les carbonates ont la particularité d'être des roches sédimentaires présentes dans de multiples environnements aqueux (marin, lacustre, fluviaux, hydrothermal . . .) et à travers les temps géologiques (la plus vieille roche carbonatée, mais métamorphisée, date de 3.50 Ga ; Pilbara craton, Harnmeijer 2010).

Afin d'enregistrer le signal de l'eau de mer globale, ces roches doivent être pures. Cependant, il existe des outils de calcul chimique pour s'abstenir des apports isotopiques du molybdène extérieurs au carbonate dans les roches sélectionnées. Ainsi l'utilisation des compositions isotopiques des carbonates peut compléter les compositions de BIF et de *black shales* dans l'étude des conditions redox d'environnement et de période où seul l'enregistrement sédimentaire carbonaté est disponible et capable d'enregistrer le signal global.

L'étude des compositions isotopiques du Mo dans les carbonates apporte également des informations concernant les effets diagénétiques sur cette lithologie. En effet, les carbonates authigènes peuvent être le produit de réduction diagénétique d'oxyde de fer et de manganèse ou de matière organique présente initialement dans le sédiment. Dans ce cas, la signature des carbonates en est affectée. Il en découle un fractionnement différent de celui attendu entre l'eau de mer globale et le carbonate. Celui-ci peut être observé par des corrélations entre $\delta^{98}\text{Mo}$ et Fe/Mn ou TOC. Cette étude permet également d'informer sur la localisation des fronts de réduction du manganèse, du fer, et des sulfates dans la roche et dans la colonne d'eau. Lors de la diagénèse, les isotopes légers contenus dans les oxydes et la matière organique peuvent être relâchés dans la colonne d'eau, alourdissant le signal isotopique des carbonates authigènes. Mais cette libération peut être incomplète et les isotopes légers continuent alors d'enrichir les minéraux authigènes.

Quelles sont les conditions pour que la composition isotopique du molybdène des carbonates soit utilisée dans la compréhension des conditions redox du Précambrien ?

L'étude de la composition isotopique du molybdène dans les carbonates suit un procédé très fastidieux du fait des faibles concentrations en molybdène dans ces roches sédimentaires. En effet, une attaque de plusieurs grammes de poudre est nécessaire pour observer un signal et les purifications par colonne chromatographique doivent souvent être répétées. Ainsi, il faut avoir de grands volumes d'échantillons,

ce qui n'est pas toujours possible surtout pour des études sur le Précambrien. De plus, les roches carbonatées ont une matrice difficile à manipuler lorsqu'il faut concentrer un gros volume de poudre dans un petit volume d'acide, comme le requiert l'analyse isotopique du molybdène. En effet, la séparation de la matrice et de la phase de lessivage est difficile à obtenir même après plusieurs centrifugations.

Pour autant, la composition isotopique du molybdène dans les carbonates du Précambrien permet d'appréhender la précipitation d'oxydes de fer et de manganèse dans le bassin global (valeurs lourdes). Toutefois, ce proxy ne peut mettre en évidence la présence d'oxygène dans le bassin global. La présence d'oxyde au sein du carbonate étudié peut également être observée si la roche expose des valeurs légères et corrélées à la concentration en manganèse ou en fer. Si le signal léger provient de la précipitation d'oxyde de manganèse, cela indique la présence d'une couche oxygénée à la surface de la colonne d'eau. Les compositions isotopiques en Mo des carbonates sont alors considérées comme des proxy redox locaux au même titre que les compositions isotopiques du fer ou les anomalies en cérium.

Le $\delta^{98}\text{Mo}$ des carbonates peut également apporter des informations concernant les conditions redox du Précambrien si elles sont comparées aux compositions d'autres lithologies telles que les BIF ou les *black shales*. En effet, une composition maximale en isotopie du molybdène des formations de fer et des *black shales* inférieure à celles des carbonates indique que le Mo local n'était pas absorbé en totalité par ces deux autres lithologies. Si pour les *black shales* ce signal est couplé à de faibles concentrations en Mo (valeur crustale), cela indique une absence de conditions euxiniques dans la colonne d'eau. Tandis que si les concentrations en Mo sont élevées ($> 2\text{ppm}$) alors c'est la géométrie du bassin euxinique et non restreint qui agit sur la composition isotopique. Dans ces deux cas, seuls les carbonates sont capables d'enregistrer les valeurs globales de l'eau de mer du Précambrien.

Finalement, il est indispensable de confronter les valeurs en isotopie du molybdène à des proxy tels que Fe/Mn, mais aussi Sr, et $\delta^{18}\text{O}$ afin de définir la part de l'effet diagénétique dans l'enregistrement étudié.

2. Perspectives

Au vu des analyses réalisées et des résultats obtenus lors de ce projet de thèse, plusieurs constatations et interrogations apparaissent.

Le premier problème rencontré lors de ces études a été de travailler sur des quantités importantes de poudre de roche carbonatée. Voulant concentrer le molybdène dans de petits volumes d'acide, les solutions sont vite devenues visqueuses, limitant les capacités de travail alors qu'il serait nécessaire de travailler sur des volumes d'acide plus conséquents ou de répéter le protocole afin d'obtenir de meilleurs résultats.

Il serait donc utile de tester des méthodes de cristallisation de carbonate dans les solutions en faisant varier le pH afin d'améliorer la ségrégation entre la phase aqueuse et la phase visqueuse tout en regardant si ceci engendre un fractionnement isotopique du molybdène non maîtrisable par le Double Spike.

Une autre solution serait de ne pas se soucier du volume initial de l'échantillon concentré dans l'acide et de procéder à un passage à travers une première colonne chromatographique afin d'enlever la matrice. Cela reviendrait à passer les échantillons dans trois colonnes chromatographiques différentes pour une même mesure.

Lors de la compilation des compositions isotopiques en molybdène des sédiments, il a été relevé que les données sur la période du Protérozoïque étaient peu abondantes, voire absentes pour les roches carbonatées. Bien que les formations de fer disparaissent entre 1.85 Ga pour réapparaître succinctement vers 0.75 Ga, les *black shales* et les carbonates ont quant à eux continué à précipiter dans leurs environnements distincts. Or c'est précisément sur cette période du Protérozoïque que l'atmosphère oxygénée s'installe définitivement et prend de l'ampleur. L'altération oxydative des minéraux sulfurés de la croûte continentale fournit alors du molybdate et du sulfate aux océans. C'est dans ce contexte que les conditions euxiniques prennent place plus abondamment et que la surface des océans est devenue complètement oxygénée. Néanmoins, tout ceci n'est pas spécifiquement daté et plusieurs études ont montré qu'au cours de tout le Protérozoïque, les environnements ferrugineux et euxiniques pouvaient séjourner au fond des océans par alternance ou sur les mêmes périodes (**Figure 1**; Planavsky et al. 2011). Il serait donc intéressant de coupler des études isotopiques du molybdène des carbonates et des *black shales* pour traquer l'installation des conditions oxygénées des surfaces et des conditions euxiniques des profondeurs sur ce long éon du Protérozoïque.

Lors des études des carbonates du Précambrien il a été relevé que la fraction détritique pouvait être conséquente et agir sur le signal global en isotopie du molybdène dans la roche sédimentaire. Il existe un moyen de maîtriser ces conta-

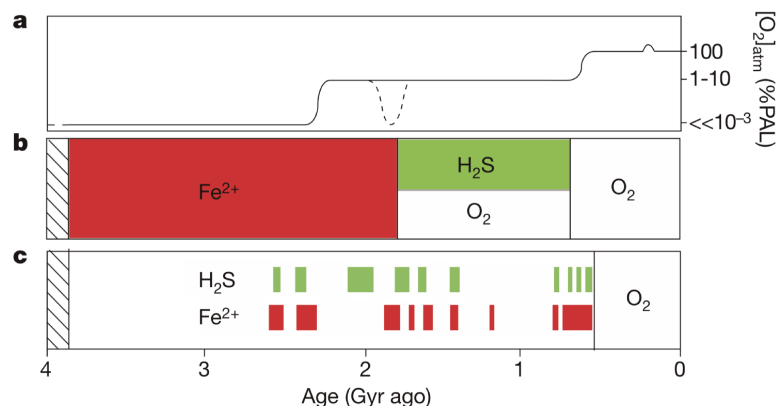


Figure 1

Conditions redox au cours des temps géologiques. **a** : pression atmosphérique en oxygène relatif à la pression actuelle; **b** : Model classique de la composition chimique du fond des océans selon Lyons (2008); **c** : Distribution des condition ferrugineuses et euxiniques des eaux profondes au cours du Précambrien selon Planavsky et al. (2011). Image de Planavsky et al. (2011).

minations en procédant à des calculs pour corriger l'apport détritique grâce aux concentrations et aux compositions isotopiques de la croûte continentales ou du PAAS (en fonction de l'âge des sédiments étudiés). Or la composition isotopique de la croûte continentale actuelle est alors le référent pour la croûte de l'Archéen et du PAAS. Il serait donc utile de procéder à des mesures spécifiques en isotopie du molybdène sur des roches de la croûte continentale de l'Archéen et du Protérozoïque.

Lors de l'étude sur les échantillons de TCDP au cours du GOE, la composition isotopique du molybdène a été utilisée afin de connaître les processus d'enrichissements en Mn dans les sédiments. Les carbonates étaient trop contaminés par les argiles pour être utilisés comme traceurs efficaces des conditions redox de l'océan. Pour autant il existe d'autres formations carbonatées dans la Formation Kazput (non échantillonnées par le projet TCDP). Celles-ci présentent également des stromatolites (Barlow et al. 2016) et fourniraient peut-être des informations concernant les conditions redox de l'océan entre 2.31 Ga et 2.2 Ga. Cela rejoindrait également l'idée précédemment énoncée concernant des données en isotopie au Protérozoïque.

Lors de cette étude, les enrichissements en Mn de Boolgeeda ont été comparés à ceux du Sous-groupe Koegas. Les enrichissements en Mn de ce dernier ont permis d'avancer l'hypothèse d'une possible existence de bactérie photomanganotrophique (Johnson et al. 2013). Des analyses en isotopie du molybdène ont été effectuées sur ces mêmes échantillons et ont mis en évidence la réduction des oxydes de manganèse au sein du sédiment par une corrélation négative Mn- $\delta^{98}\text{Mo}$ (Kurzweil et al.

2016). Néanmoins, les données tendent à manquer pour les sections enregistrant les plus fortes concentrations en manganèse (entre 88 m et 100 m dans GEC01 et entre 40 m et 240 m dans GTF01) et il serait intéressant de savoir qu'elles signatures isotopiques en molybdène se cachent dans ces enrichissements.

Dans le chapitre intitulé « Où se trouve le Mo dans les carbonates ? » il a été mis en évidence que les phases hôtes du molybdène des roches carbonatées sont la matière organique et les carbonates authigéniques. Or la place qu'occupe le Mo dans la structure cristalline des carbonates reste encore inconnue. Il serait ainsi utile de procéder dans un premier temps à des mesures sur micro-XRF pour avoir une carte de répartition du molybdène au sein des carbonates ; mais également des analyses par XANES sur des échantillons carbonatés le plus riche possible en molybdène provenant d'environnement oxygéné et afin de déterminer la spéciation du molybdène et sa relation avec la phase carbonatée.

Une observation élémentaire plus large a été réalisée au cours de cette étude afin d'étudier le partitionnement des éléments sensibles au redox dans les carbonates (Figure 2). Au vu du développement de proxy redox par isotopie du chrome (Frei et al. 2011) ; du zinc (Pichat et al. 2003) ; et de l'uranium (Robinson et al. 2004) dans les carbonates, il serait intéressant de connaître la phase motrice du signal isotopique étudié dans ces systèmes.

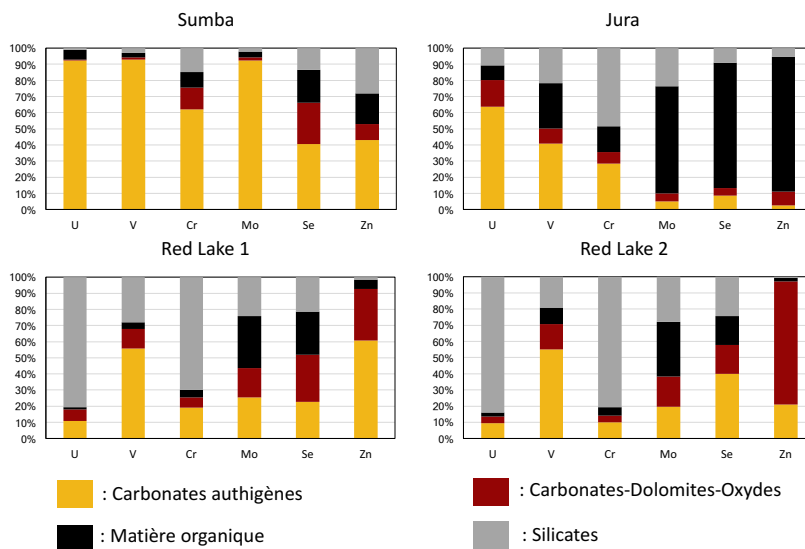


Figure 2

Partitionnement des éléments sensibles aux conditions redox (U, V, Cr, Mo, et Se) et à l'activité biologique (Zn) dans les phases analysées après une attaques séquentielle (voir étude "Où est le Mo dans les carbonates?").

Finally, during this thesis, my observations, my reflections, and my discussions with many researchers have confronted me with the idea that in the study of redox conditions, it is indispensable to understand and master the diagenetic effect on chemical records and the studied sediments. The robustness of a proxy resides in the total comprehension of its transcription mechanisms under environmental conditions. Or, the relationship between records and diagenetic effect is often approached superficially. It seems to me thus evident that future studies should address directly this problem by turning primarily towards modern sediments.

Références

- Barlow, E., Van Kranendonk, M., Yamaguchi, K., Ikehara, M., Lepland, A., 2016. Lithostratigraphic analysis of a new stromatolite–thrombolite reef from across the rise of atmospheric oxygen in the paleoproterozoic turee creek group, western australia. *Geobiology* 14 (4), 317–343.
- Eickmann, B., Hofmann, A., Wille, M., Bui, T. H., Wing, B. A., Schoenberg, R., 2018. Isotopic evidence for oxygenated mesoarchaeon shallow oceans. *Nature Geoscience*, 1.
- Erickson, B. E., Helz, G. R., 2000. Molybdenum (vi) speciation in sulfidic waters : : stability and lability of thiomolybdates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (7), 1149–1158.
- Frei, R., Gaucher, C., Døssing, L. N., Sial, A. N., 2011. Chromium isotopes in carbonates—a tracer for climate change and for reconstructing the redox state of ancient seawater. *Earth and Planetary Science Letters* 312 (1-2), 114–125.
- Goldberg, T., Archer, C., Vance, D., Poulton, S. W., 2009. Mo isotope fractionation during adsorption to Fe (oxyhydr) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (21), 6502–6516.
- 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 of Sciences* 114 (8), 1811–1816.
- Hardisty, D. S., Riedinger, N., Planavsky, N. J., Asael, D., Andrén, T., Jørgensen, B. B., Lyons, T. W., 2016. A holocene history of dynamic water column redox conditions in the landsort deep, baltic sea. *American Journal of Science* 316 (8), 713–745.
- Harnmeijer, J., 2010. Squeezing blood from a stone : Inferences into the life and depositional environments of the Early Archaean. University of Washington.
- Johnson, J. E., Webb, S. M., Thomas, K., Ono, S., Kirschvink, J. L., Fischer, W. W., 2013. Manganese-oxidizing photosynthesis before the rise of cyanobacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (28), 11238–11243.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Tanimizu, M., Usui, A., 2011. Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (19), 5762–5784.
- 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.
- Lepland, A., Stevens, R. L., 1998. Manganese authigenesis in the landsort deep, baltic sea. *Marine geology* 151 (1-4), 1–25.
- Lyons, T. W., 2008. Ironing out ocean chemistry at the dawn of animal life. *Science* 321 (5891), 923–924.
- Philippot, P., Ávila, J. N., Killingsworth, B. A., Tessalina, S., Baton, F., Caquineau, T., Muller, E., Pecoits, E., Cartigny, P., Lalonde, S. V., et al., 2018. Globally asynchronous sulphur isotope signals require re-definition of the great oxidation event. *Nature communications* 9 (1), 2245.
- Pichat, S., Douchet, C., Albarède, F., 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates

- from the eastern equatorial pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters* 210 (1), 167–178.
- Pickard, A., 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. *Precambrian Research* 125 (3-4), 275–315.
- Planavsky, N. J., Asael, D., Hofmann, A., Reinhard, C. T., Lalonde, S. V., Knudsen, A., Wang, X., Ossa, F. O., Pecoits, E., Smith, A. J., et al., 2014. Evidence for oxygenic photosynthesis half a billion years before the great oxidation event. *Nature Geoscience* 7 (4), 283.
- Planavsky, N. J., McGoldrick, P., Scott, C. T., Li, C., Reinhard, C. T., Kelly, A. E., Chu, X., Bekker, A., Love, G. D., Lyons, T. W., 2011. Widespread iron-rich conditions in the mid-proterozoic ocean. *Nature* 477 (7365), 448.
- Reinhard, C. T., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A. D., Lyons, T. W., 2009. A late archean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents. *Science* 326 (5953), 713–716.
- Riding, R., Fralick, P., Liang, L., 2014. Identification of an archean marine oxygen oasis. *Precambrian Research* 251, 232–237.
- Robinson, L. F., Henderson, G. M., Hall, L., Matthews, I., 2004. Climatic control of riverine and seawater uranium-isotope ratios. *Science* 305 (5685), 851–854.
- Scott, C. T., Bekker, A., Reinhard, C. T., Schnetger, B., Krapež, B., Rumble III, D., Lyons, T. W., 2011. Late archean euxinic conditions before the rise of atmospheric oxygen. *Geology* 39 (2), 119–122.

Annexes

Table des matières

1	Annexe 1 : Où se trouve le molybdène dans les carbonates ?	229
1.1	TABLE 1 : Blank concentrations (ng) from each digestions.	230
1.2	TABLE 2 : Initial amount of sample and sample remaining after digestions.	231
1.3	TABLE 3 : XRD data for Sumba and Jura samples	232
1.4	TABLE 4 : XRD data for Red Lake 1 and 2	233
1.5	TABLE 5 : Concentrations and quantity of element in dissolved fraction of sample from each digestion.	234
2	Annexe 2 : Enrichissement de manganèse dans le Groupe Turee Creek : Implications pour le cycle du Mn pendant le GEO.	235
2.1	Figure 1	236
2.2	Figure 2	237
2.3	Figure 3	238
2.4	Figure 4	239
2.5	TABLE 1 : Major concentrations of samples from TCDP1.	241
2.6	TABLE 2 : S, Mo, and REE concentrations of samples from TCDP1.	246
2.7	TABLE 3 : Major concentrations of samples from TCDP3.	253
2.8	TABLE 4 : S, Mo, and REE concentrations of samples from TCDP3.	258
2.9	TABLE 5 : Elemental concentration and molybdenum isotopic composition of TCDP1 and TCDP3 studied sections.	266
3	Annexe 3 : Mise en évidence d'un cycle oxygénique global du molybdène dans des environnements marins antérieurs à 2.6 Ga.	270
3.1	TABLE 1 : $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mo concentration of samples for this study.	271
3.2	TABLE 2 : $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and major element concentrations.	274
3.3	TABLE 3 : Traces element concentrations.	277
3.4	TABLE 4 : Compilation of Mo isotope data from black shales.	280
3.5	TABLE 5 : Compilation of Mo isotope data from carbonates.	316
3.6	TABLE 6 : Compilation of Mo isotope data from iron formation.	329

1. Annexe 1 : Où se trouve le molybdène dans les carbonates ?

1.1. TABLE 1 : Blank concentrations (ng) from each digestions.

Sample	Protocol	Digestion	Ca (ng)	Mg (ng)	Fe (ng)	Mn (ng)	P (ng)	Al (ng)	Ti (ng)	Mo (ng)
Blanc	Sequential	AA	14572	13232	1401	42	2295	5582	145	24
		AA-HH	15715	10462	808	198	3233	3186	127	26
		H2O2	88430	14436	2858	73	2606	3341	210	29
		Total	5345	7837	727	27	2954	2743	135	13
	Parallel	HCl	9228	894	135	2698	3196	136	19	19

1.2. TABLE 2 : Initial amount of sample and sample remaining after digestions.

Sample	Protocol	Digestion	Initial amount of sample (g)	Sample remaining after digestion (g)
Sumba	Parallel	AA	5.001	4.553
		AA-HH	4.004	3.969
		H ₂ O ₂	4.997	0.048
		Total	4.613	2.767
		HCl	4.000	3.923
	Sequential	AA	8.003	7.249
		AA-HH	0.754	0.672
		H ₂ O ₂	0.046	0.015
		Total	0.031	0.024
		Jura	Parallel	AA
AA-HH	4.002			2.916
H ₂ O ₂	4.994			0.135
Total	3.999			2.865
HCl	4.003			2.873
Sequential	AA		8.001	6.175
	AA-HH		1.826	0.018
	H ₂ O ₂		1.807	0.285
	Total		1.522	0.200
	Red Lake 1		Parallel	AA
AA-HH		4.006		2.093
H ₂ O ₂		5.009		0.041
Total		4.000		3.923
HCl		4.005		2.532
Sequential		AA	8.003	2.909
		AA-HH	5.094	1.397
		H ₂ O ₂	3.581	0.052
		Total	3.528	3.523
		Red Lake 2	Parallel	AA
AA-HH	4.005			2.053
H ₂ O ₂	5.003			0.013
Total	4.000			3.988
HCl	4.004			2.468
Sequential	AA		8.001	3.354
	AA-HH		4.647	0.891
	H ₂ O ₂		3.623	0.049
	Total		3.574	3.568

1.3. TABLE 3 : XRD data for Sumba and Jura samples

Sumba				CaCO ₃	CaCO ₃	(Ca,Mg)CO ₃	CaMg(CO ₃) ²	SiO ₂	NaO.3Zn ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈	K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H ₂ O	CaSO ₄	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	CaF ₂	MgF ₂	CaPO ₃ (OH).2H ₂ O
				Calcite	Aragonite	Calcite magnesian	Dolomite	Quartz	Sauconite	Kaolinite	Chlorite	Illite	Anhydrite	Potassium Alum	Fluorite	Sellaite	Brushite
Initial	Plastic	D8	Residual masse powder (g)	X	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AA - P	Plastic	D8	0.448	X	X	X	-	X	-	-	-	X	-	-	-	-	-
Ox - P	Silicium	D2	0.035	X	X	X	-	X	-	X	X	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ - P	Plastic	D8	4.949	X	X	X	-	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-
Total - P	Plastic	D8	1.846	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
Total - S	NaN	NaN	0.006	NaN	NaN	NaN	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
6N HCl - P	Silicium	D2	0.078	-	-	-	-	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-

Jura				CaCO ₃	CaCO ₃	(Ca,Mg)CO ₃	CaMg(CO ₃) ²	SiO ₂	NaO.3Zn ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈	K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H ₂ O	CaSO ₄	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	CaF ₂	MgF ₂	CaPO ₃ (OH).2H ₂ O
				Calcite	Aragonite	Calcite magnesian	Dolomite	Quartz	Sauconite	Kaolinite	Chlorite	Illite	Anhydrite	Potassium Alum	Fluorite	Sellaite	Brushite
Initial	Silicium	D8	Residual masse powder (g)	X	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AA - P	Plastic	D8	0.603	X	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ox - P	Plastic	D8	1.086	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂ - P	Plastic	D8	4.859	X	X	X	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total - P	Plastic	D8	1.134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	-	X
Total - S	Plastic	D2	1.322	-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	-	-	X
6N HCl - P	Plastic	D8	1.130	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A

B

1.4. TABLE 4 : XRD data for Red Lake 1 and 2

C	Red Lake 1				CaCO ₃	CaCO ₃	(Ca,Mg)CO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	NaO.3Zn ₃ (Si,Al) ₂ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe ₂ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈	K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H ₂ O	CaSO ₄	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	CaF ₂	MgF ₂	CaPO ₃ (OH).2H ₂ O
	Support	XRD Brucker	Residual masse powder (g)	Calcite	Aragonite	Calcite magnesian	Dolomite	Quartz	Sauconite	Kaolinite	Chlorite	Illite	Anhydrite	Potassium Alum	Fluorite	Sellaite	Brushite	
	Initial	Plastic	D8	X	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AA - P	Plastic	D8	2.653	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ox - P	Plastic	D8	1.913	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H ₂ O ₂ - P	Plastic	D8	4.968	X	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Total - P	Silicium	D2	0.078	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
	Total - S	NaN	NaN	0.006	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
	6N HCl - P	Plastic	D8	1.473	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

D	Red Lake 2				CaCO ₃	CaCO ₃	(Ca,Mg)CO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	SiO ₂	NaO.3Zn ₃ (Si,Al) ₂ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Fe ₂ Al ₄ Si ₂ O ₁₀ (OH) ₈	K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H ₂ O	CaSO ₄	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	CaF ₂	MgF ₂	CaPO ₃ (OH).2H ₂ O
	Support	XRD Brucker	Residual masse powder (g)	Calcite	Aragonite	Calcite magnesian	Dolomite	Quartz	Sauconite	Kaolinite	Chlorite	Illite	Anhydrite	Potassium Alum	Fluorite	Sellaite	Brushite	
	Initial	Plastic	D8	X	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AA - P	Plastic	D8	2.349	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ox - P	Plastic	D8	1.952	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	H ₂ O ₂ - P	Plastic	D8	4.990	X	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Total - P	Silicium	D2	0.012	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X	-	-
	Total - S	NaN	NaN	0.006	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
	6N HCl - P	Plastic	D8	1.536	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

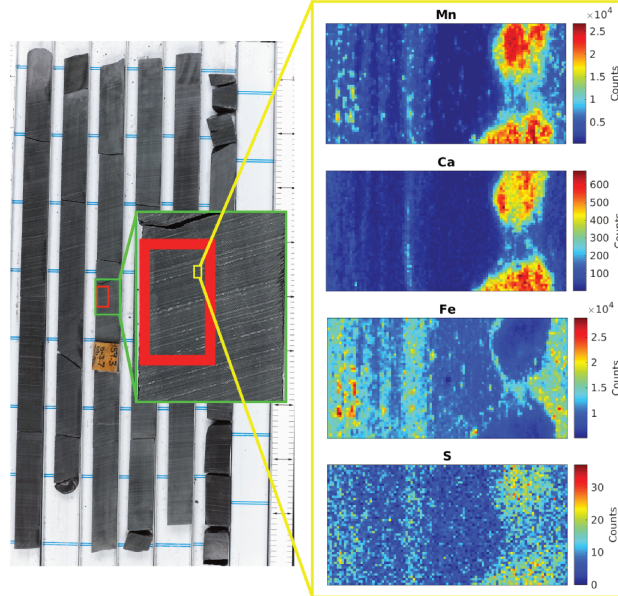
1.5. TABLE 5 : Concentrations and quantity of element in dissolved fraction of sample from each digestion.

Sample	Protocol	Digestion	Ca (wt.%)	Mg (wt.%)	Fe (wt.%)	Mn (wt.%)	P (wt.%)	Al (wt.%)	Ti (wt.%)	Mo (ppb)	Ca (ng)	Mg (ng)	Fe (ng)	Mn (ng)	P (ng)	Al (ng)	Ti (ng)	Mo (ng)	$\delta^{98}\text{Mo}$ (‰)	2 σ
Sumba	Sequential	AA	15.982	0.706	0.004	0.002	0.013	0.003	0.000	188	1158483442	51204618	255969	115277	973026	223698	2382	1359	0.39	0.27
		AA-HH	25.575	0.653	0.017	0.001	0.030	0.018	0.000	79	171975907	4391294	113794	8409	204454	121263	1506	53	2.82	0.76
		H ₂ O ₂	6.052	7.575	0.980	0.020	0.057	1.804	0.030	1757	901695	1128689	145946	3044	8499	268753	4480	26	-0.71	0.25
		Total	0.569	5.735	7.711	0.022	0.051	9.646	0.625	1339	137649	1388431	1866716	5308	12248	2335261	151246	32	0.05	0.16
	Parallel	HCl	38.130	0.619	0.019	0.001	0.016	0.026	0.001	33	1525346681	24770430	775558	56958	645465	1040786	21323	132	0.44	0.12
Jura	Sequential	AA	21.771	0.851	0.007	0.002	0.004	0.002	0.000	1315	1344335699	52576293	402020	104421	249190	143370	968	8118	2.67	0.06
		AA-HH	25.101	1.751	0.043	4.974	0.715	0.009	432248	70202472	4643627	323957	7945	920262	132225	1713	7997	0.79	0.07	
		H ₂ O ₂	3.967	0.273	2.661	0.012	0.179	0.207	0.027	375082	11322530	779493	7593345	33134	509457	589953	76382	107048	4.65	0.24
		Total	0.554	0.446	0.822	0.003	0.023	2.635	0.184	190869	1109841	892457	1645044	6318	45753	5274162	367780	38208	1.85	0.03
	Parallel	HCl	36.817	1.236	0.027	0.002	0.027	0.068	0.001	3504	1473799555	49488514	1074708	93785	1085967	2732824	33899	53700	1.69	0.01
Red Lake 1	Sequential	AA	20.659	9.495	1.964	0.560	0.000	0.001	0.000	35	600999901	276220195	57140866	16278155	13731	28135	270	101	0.07	0.01
		AA-HH	6.715	3.279	0.701	0.052	0.001	0.002	0.000	52	93834351	45819790	9796009	726589	16431	23697	566	73	0.98	0.40
		H ₂ O ₂	2.852	2.053	0.023	0.116	0.008	0.290	0.000	2435	1491578	1073648	12249	60913	4092	151670	116	127	0.08	0.22
		Total	0.016	0.013	0.029	0.001	0.000	0.011	0.001	27	547596	470077	1030913	17813	5748	405005	20911	97	-0.01	0.27
	Parallel	HCl	15.310	7.839	1.379	0.411	0.001	0.005	0.000	31	613135661	313923677	55214849	16477506	34954	207652	2293	111	0.32	0.09
Red Lake 2	Sequential	AA	16.237	8.419	1.466	0.445	0.000	0.001	0.000	27	544603961	282395079	49162749	14914728	14857	30398	359	90	0.26	0.03
		AA-HH	13.918	4.690	1.298	0.045	0.002	0.002	0.000	98	123993663	41786740	11565162	401911	21103	20943	772	87	0.97	0.44
		H ₂ O ₂	1.780	1.387	0.030	0.078	0.011	0.226	0.000	3159	872099	679507	14651	37996	5319	110551	169	155	0.92	0.16
		Total	0.014	0.010	0.021	0.000	0.000	0.010	0.000	36	509462	342263	749994	16530	4736	369237	13742	129	0.09	0.28
	Parallel	HCl	21.154	10.777	1.868	0.549	0.001	0.007	0.000	30	846972129	431492386	74804982	21995484	43250	290283	3788	115	0.29	0.14

**2. Annexe 2 : Enrichissement de manganèse dans le Groupe
Turee Creek : Implications pour le cycle du Mn pendant le
GEO.**

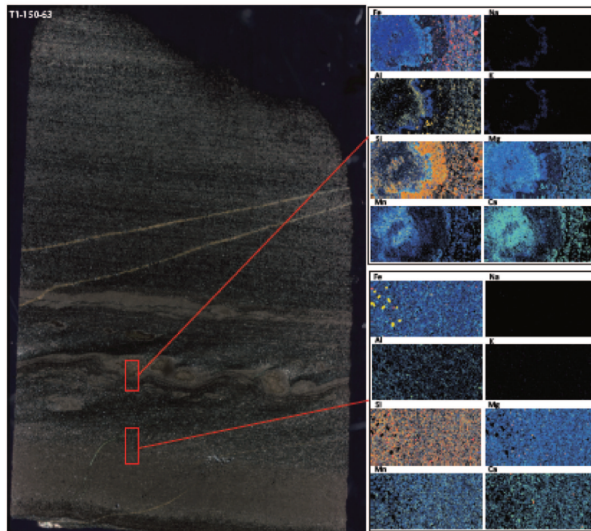
2.1. Figure 1

μ XRF mapping for sample T3-159.2 (K2). The location of the thin section on which analysis was performed is outlined in red. The location where XRF maps were acquired is highlighted in yellow. Maps are 1mm x 2mm in size. Mn is concentrated in thin carbonated layers, banded on the mm-scale. Mn counts are positively correlated with Ca ($r^2=0.90$), S ($r^2=0.69$), Cr ($r^2=0.45$), and Ni ($r^2=0.41$), and negatively correlated with Mo ($r^2=-0.69$), Co ($r^2=-0.67$), and Zr ($r^2=-0.49$). Bulk rock data indicates Mn enrichments up to 4 wt.% at 159.2 m depth. The carbonate textures and depositional patterns represented by this figure are present between 162.34 m and 151.52 m depth, where Mn concentrations reach up to 7.10 wt.%. According to powder XRD analyses, kutnohorite is the prominent Mn bearing carbonate phase.



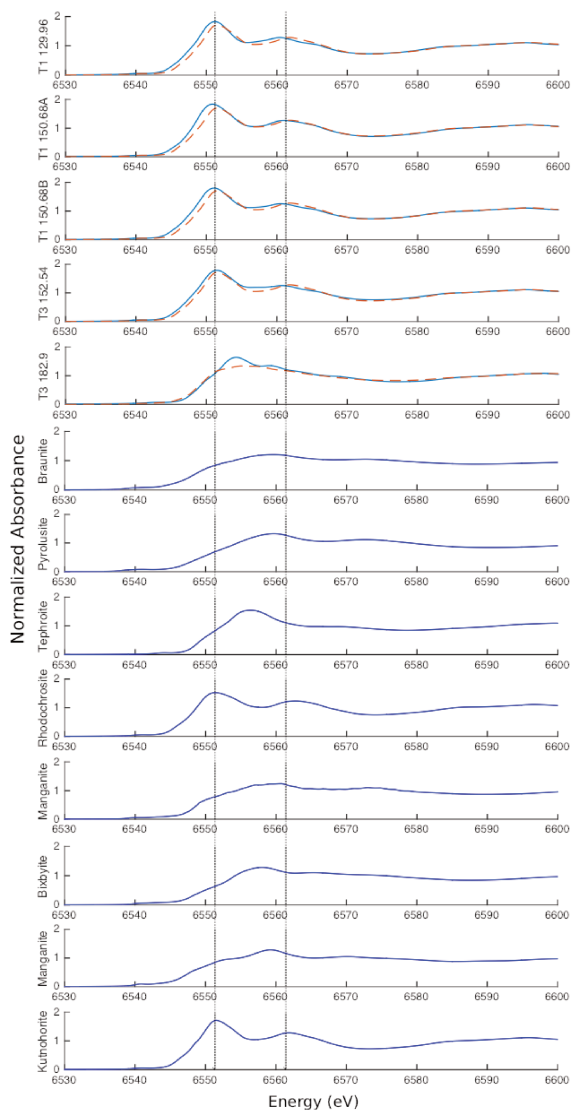
2.2. Figure 2

Mn textures and major element associations at 150.63 m depth, within the lower Mn enrichment. Maps are 2 mm x 1 mm. Maps were produced at the University of Alberta Electron Microprobe Facility by Wavelength-dispersive Spectroscopy (WDS) using a CAMECA SX100. Note the eyelet structures, composed of a silicate core, a surrounding Mn-carbonate rim, and an outer Mg-Fe-Al silicate rim (top right). A similar spatial distribution of elements is visible within the in-tact carbonate-rich beds located above and below the eyelet structures (bottom right).



2.3. Figure 3

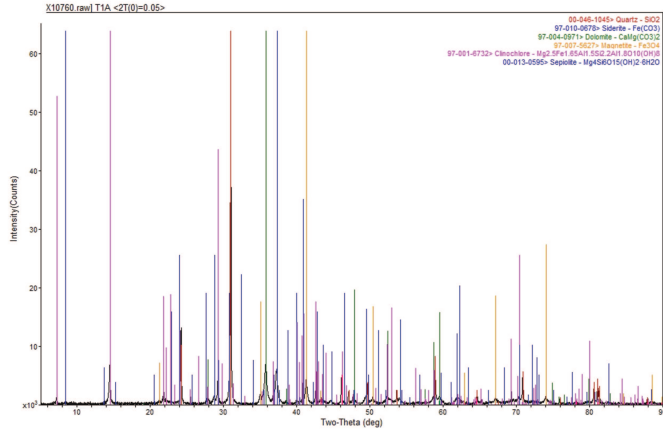
Manganese K-edge XANES spectra of selected Mn reference compounds and samples. Solid blue lines represent experimental data and dashed orange lines represent the fit. See tables 1 and 2 to view a summary of Mn speciation for each sample as determined by linear combination fitting of standards.



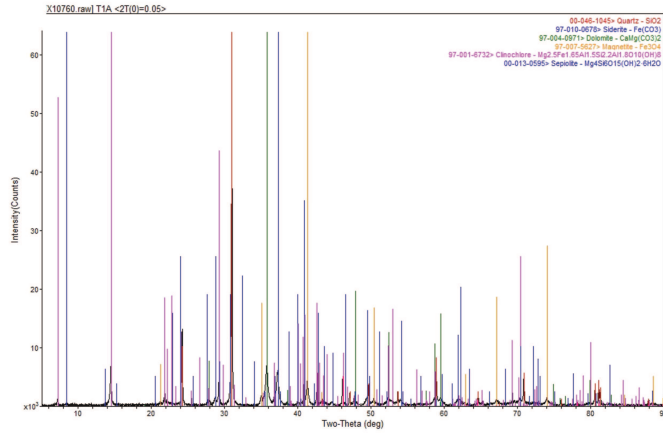
2.4. Figure 4

Powder XRD spectra for samples from B1 (T1-150.68A and B), B2 (T1-129.96), K2 on which XANES spectra were collected (shown in Fig. 4). Note the presence of dolomite and ankerite in TCDP1 samples, the presence of kutnohorite in TCDP3 samples associated with interval K2.

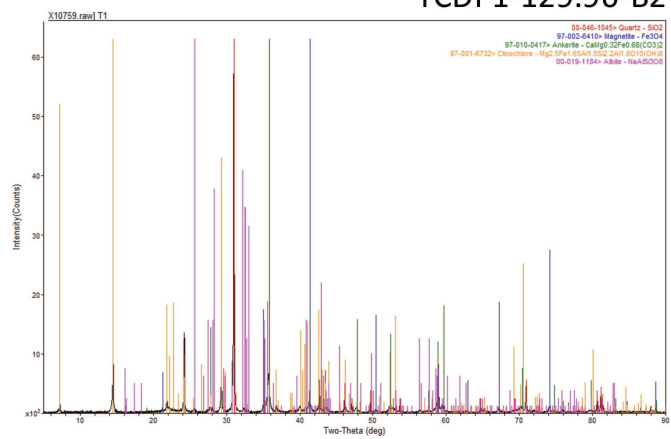
TCDP1-150.68A-B1



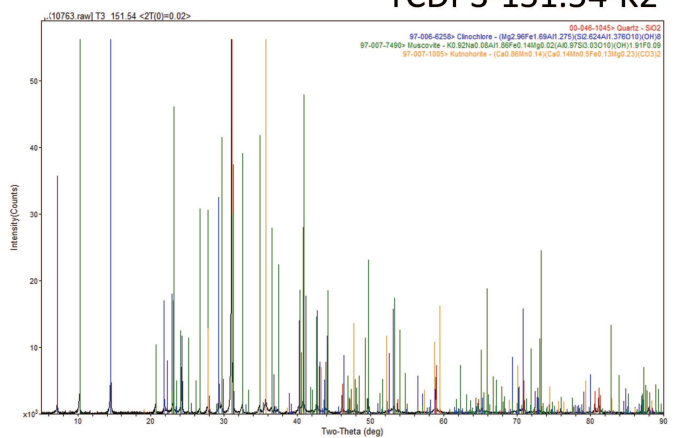
TCDP1-150.68B-B1



TCDP1-129.96-B2



TCDP3-151.54-K2



2.5. TABLE 1 : Major concentrations of samples from TCDP1.

Formations	Lithology	Depth in core (m)	Ca (wt.%)	MnO (wt.%)	Mn (wt.%)	Fe (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	TOC (wt.%)
Kungarra	Mudstone	99.045	0.14	0.06	0.04	5.74	18.72	
		103.725	0.56	0.08	0.05	6.30	17.61	
		104.38	0.16	0.06	0.04	6.56	18.80	
		104.38	0.17	0.06	0.04	6.45	18.19	0.11
		104.4	2.76	0.13	0.09	5.71	11.80	0.05
		106.32	0.16	0.07	0.05	7.06	18.41	
		109.16	0.13	0.07	0.05	8.79	17.49	0.18
		109.18	1.92	0.10	0.07	6.60	10.93	0.05
		109.18	0.23	0.06	0.04	7.81	15.99	
		109.7	1.19	0.08	0.06	7.78	13.54	
		109.7	1.18	0.08	0.06	7.73	13.43	
		112.355	0.81	0.09	0.07	9.83	14.28	
		113.95	0.45	0.11	0.08	11.31	12.38	0.06
		115.35	0.88	0.07	0.05	6.37	15.94	
		115.375	1.02	0.07	0.05	6.30	15.18	
		117.465	0.29	0.06	0.05	8.25	16.24	
		119.9	1.57	0.09	0.06	5.71	15.25	0.26
		120.3	1.62	0.09	0.06	5.36	15.63	
		120.3	2.34	0.11	0.08	5.83	14.59	
		121.6	3.52	0.13	0.09	5.23	13.85	
		121.675	3.12	0.11	0.08	5.48	14.01	
		121.8	2.92	0.12	0.08	6.32	13.35	
		121.85	2.72	0.11	0.08	6.34	14.13	0.24
		123.325	1.67	0.09	0.06	5.81	14.73	0.26
		123.43	1.63	0.08	0.06	5.04	14.43	
		124.45	2.54	0.15	0.11	9.21	11.76	
		124.52	3.37	0.17	0.12	9.32	10.94	
		125.335	1.01	0.11	0.08	11.88	13.36	
126.05	0.40	0.05	0.04	6.81	14.14			
126.13	0.43	0.06	0.04	6.92	14.04			
127.215	0.86	0.09	0.06	7.96	14.44			
127.5	0.69	0.11	0.08	12.19	13.64			
Boolgeeda	Iron Formation	128.24	7.42	0.28	0.20	15.79	4.34	
		128.275	6.75	0.29	0.20	16.62	4.62	

(Continued)

128.6	2.65	0.17	0.12	20.49	9.59	
129.945	4.57	1.94	1.39	23.41	4.38	
130.38	3.01	0.43	0.31	18.56	5.36	
130.39	3.92	0.59	0.42	20.03	7.32	0.01
130.39	3.60	0.50	0.36	26.53	5.10	
130.4	4.49	0.60	0.43	17.55	7.42	
130.485	0.83	0.09	0.06	11.38	0.30	
130.995	1.62	0.06	0.04	29.33	0.73	
131.105	1.92	0.07	0.05	27.43	3.23	
131.7	2.30	0.08	0.06	25.93	3.42	
131.79	0.77	0.04	0.03	16.49	0.36	
132.23	2.33	0.08	0.06	39.47	3.90	
132.25	1.31	0.06	0.05	32.83	1.69	0.02
132.25	0.62	0.07	0.05	14.09	0.53	
132.34	1.08	0.07	0.05	23.95	0.99	
132.44	2.56	0.10	0.07	25.82	3.21	
132.545	2.30	0.08	0.06	29.38	3.44	
133.1	1.82	0.09	0.07	23.85	3.13	
133.8	1.59	0.08	0.05	24.82	2.81	
135.09	2.07	0.10	0.07	24.15	2.85	
135.8	2.38	0.21	0.15	26.32	3.81	0.01
135.8	1.99	0.16	0.12	24.07	3.76	
136.43	2.19	0.19	0.14	15.96	8.71	
136.5	0.77	0.11	0.08	25.12	3.48	0.01
136.5	1.94	0.16	0.12	24.88	3.98	
137.35	1.94	0.11	0.08	26.56	2.11	
138.665	1.99	0.09	0.06	26.77	2.03	
139.2	1.59	0.10	0.07	24.82	5.17	0.01
139.76	1.77	0.09	0.06	29.25	2.16	0.03
139.785	1.83	0.08	0.06	24.86	2.41	
139.8	0.57	0.03	0.02	25.75	3.38	0.03
140.09	0.41	0.03	0.02	11.95	9.95	
140.75	1.39	0.06	0.04	25.58	1.95	
142.13	1.45	0.09	0.07	28.06	2.81	
142.18	1.94	0.08	0.06	25.41	2.52	0.03
143.575	0.88	0.06	0.04	26.01	3.00	
144.1	0.90	0.04	0.03	26.81	3.31	0.01
144.1	1.05	0.06	0.04	26.17	3.07	
144.87	1.51	0.08	0.06	26.77	2.74	
145.05	1.11	0.07	0.05	33.05	3.20	
145.4	1.53	0.11	0.08	29.67	2.78	0.01
145.45	1.58	0.10	0.07	26.15	2.93	0.01
146	1.11	0.10	0.07	21.24	9.23	

(Continued)

146.36	0.47	0.08	0.06	24.43	11.11	0.01
146.36	0.50	0.07	0.05	19.87	7.94	
146.515	0.44	0.04	0.03	8.92	0.29	
146.975	0.54	0.04	0.03	5.56	0.67	
147.025	0.41	0.08	0.06	22.76	5.91	
147.05	0.50	0.09	0.07	23.76	6.15	0.07
147.7	0.65	0.07	0.05	10.27	2.85	0.03
147.7	0.44	0.03	0.02	13.47	0.31	
147.95	1.67	0.10	0.07	27.79	1.82	
148.02	2.28	0.14	0.10	42.75	1.21	
148.085	2.55	0.13	0.10	42.90	3.45	
148.1	3.05	0.18	0.13	22.47	7.29	
148.12	1.00	0.08	0.06	3.55	0.32	
148.225	0.41	0.04	0.03	3.62	0.43	
148.6	1.37	0.17	0.12	22.81	7.33	
148.65	0.47	0.04	0.03	3.00	0.10	
149.335	0.66	0.09	0.07	14.20	0.84	
149.34	0.69	0.10	0.07	16.09	0.91	
149.38	2.18	0.30	0.21	35.74	3.00	
149.38	2.32	0.30	0.21	35.17	3.09	
150.58	4.84	2.88	2.06	30.16	4.58	
150.58	1.77	1.71	1.22	37.30	2.93	
150.61	1.27	1.54	1.10	35.82	2.55	
150.61	1.34	1.45	1.04	35.59	2.54	0.02
150.68	4.62	2.54	1.81	25.34	4.45	
150.68	4.70	2.36	1.69	25.84	4.48	0.02
151.335	2.72	0.65	0.47	33.33	2.52	
151.355	2.76	0.62	0.45	33.71	2.52	
151.4	2.96	0.68	0.49	38.18	2.86	0.02
151.87	0.15	0.07	0.05	11.82	13.77	
151.87	0.16	0.07	0.05	11.31	13.68	
152.24	0.14	0.05	0.04	10.39	15.49	
152.56	0.19	0.07	0.05	13.82	13.00	
152.56	0.19	0.07	0.05	13.59	12.79	
152.56	0.20	0.07	0.05	12.52	13.15	
153.12	0.22	0.09	0.06	11.87	14.01	
153.81	1.91	0.15	0.10	19.63	10.02	
153.91	1.79	0.13	0.10	26.32	2.77	
154.82	1.34	0.18	0.13	22.40	10.54	
154.855	1.55	0.11	0.08	33.95	2.26	
154.885	0.56	0.03	0.02	13.24	0.72	
155.45	1.22	0.09	0.07	26.57	4.73	

(Continued)

155.45	1.62	0.09	0.07	19.03	6.22	
155.45	2.55	0.15	0.11	15.49	5.57	
155.51	1.47	0.09	0.07	26.61	4.06	
156.4	1.25	0.16	0.12	26.14	3.99	
156.45	0.93	0.11	0.08	9.44	0.24	
156.5	1.33	0.16	0.12	30.09	3.21	0.00
156.5	1.27	0.15	0.11	30.37	2.42	
156.62	1.29	0.20	0.14	32.44	3.04	
156.66	1.64	0.18	0.13	27.13	3.48	
156.775	1.33	0.19	0.13	30.86	2.86	0.00
156.83	1.47	0.18	0.13	29.73	3.77	
157.74	0.55	0.09	0.06	32.08	5.63	
157.76	0.59	0.06	0.04	20.56	0.68	
158.052	0.91	0.08	0.06	17.54	0.31	
158.25	1.58	0.18	0.13	24.27	6.77	
158.275	2.13	0.15	0.11	31.96	1.62	
158.58	1.43	0.07	0.05	20.79	0.71	
158.6	1.29	0.19	0.14	32.07	9.25	
158.98	1.32	0.11	0.08	40.27	4.24	0.02
159.017	1.04	0.09	0.06	46.28	1.57	
159.08	1.05	0.10	0.07	46.38	3.86	
159.08	1.16	0.09	0.06	45.43	3.11	0.01
159.08	1.28	0.09	0.07	13.66	0.89	
159.16	2.35	0.14	0.10	37.22	2.78	
159.22	1.44	0.11	0.08	12.56	0.45	0.01
159.3	0.74	0.05	0.04	42.82	6.09	
159.5	1.12	0.06	0.05	10.63	1.47	
159.5	2.26	0.10	0.07	10.12	1.98	
159.54	1.03	0.06	0.04	41.47	6.96	0.01
159.63	0.21	0.06	0.04	39.13	5.99	0.01
159.722	1.37	0.06	0.04	47.16	0.49	
159.747	2.14	0.11	0.08	16.94	1.70	
159.8	4.72	0.18	0.13	36.90	1.93	
159.94	2.06	0.13	0.09	41.99	4.12	
159.972	0.23	0.06	0.05	53.28	1.04	
160.007	0.76	0.05	0.03	15.86	0.30	
160.047	0.85	0.05	0.04	38.90	5.66	
160.097	1.30	0.05	0.04	11.90	1.50	
160.57	1.99	0.05	0.03	32.12	4.03	
161.3	0.40	0.06	0.04	15.16	0.39	0.01
161.3	1.31	0.05	0.04	43.04	1.63	
161.365	0.31	0.04	0.03	15.47	0.22	

(Continued)

161.445	0.88	0.05	0.03	41.55	1.55	
162.125	0.52	0.04	0.03	10.09	0.52	
162.35	0.36	0.02	0.02	46.13	1.09	
162.64	0.94	0.04	0.03	46.07	1.18	
163.26	0.61	0.03	0.02	45.27	1.94	
163.99	0.58	0.03	0.02	52.35	1.12	
164.07	0.64	0.04	0.03	13.70	0.16	
165.35	1.10	0.05	0.03	39.13	0.76	
165.85	1.23	0.05	0.03	40.57	0.94	
166.705	0.79	0.04	0.03	38.90	1.12	
167.635	0.93	0.05	0.03	39.70	1.30	
168.345	1.34	0.05	0.03	40.01	1.01	
169.355	1.04	0.06	0.04	37.34	1.51	
170.225	0.31	0.03	0.02	40.78	1.34	
170.435	0.14	0.02	0.01	41.80	1.20	
172.1	2.49	0.12	0.08	26.61	1.22	0.00
172.14	0.94	0.07	0.05	32.11	1.08	
172.14	2.22	0.16	0.12	6.63	0.53	
172.14	2.62	0.12	0.09	23.87	0.87	
172.19	0.54	0.04	0.03	39.52	2.33	
173.49	1.30	0.07	0.05	24.67	1.91	
174.27	4.50	0.24	0.17	26.16	2.14	
174.275	0.60	0.05	0.04	27.59	2.50	

2.6. TABLE 2 : S, Mo, and REE concentrations of samples from TCDP1.

Formation	Lithology	Depth in core (m)	S (ppm)	Mo (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Y (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)
Kungarra	Mudstone	99.045	2020.000	5	40.700	75.800	8.560	31.400	5.200	1.090	3.800	0.600	3.300	19.000	0.700	2.000	0.300	2.000	0.330
		103.725	700.000		39.400	73.800	8.350	30.500	5.300	1.150	4.000	0.600	3.400	20.000	0.700	2.100	0.290	1.900	0.310
		104.38		2	37.470	76.530	8.590	31.450	5.772	1.210	4.462	0.628	3.693	20.860	0.757	2.085	0.305	2.109	0.325
		104.38	860.000		39.500	74.700	8.510	30.400	5.400	1.130	3.900	0.600	3.300	17.000	0.700	2.000	0.300	2.000	0.300
		104.4		2	24.280	49.510	5.741	21.630	4.441	0.967	4.218	0.704	4.494	26.790	0.951	2.495	0.353	2.327	0.370
		106.32	660.000		39.000	73.000	8.180	30.200	5.100	1.110	3.900	0.600	3.200	18.000	0.600	2.000	0.300	2.000	0.300
		109.16	442.653	4	55.431	110.455	11.936	40.863	7.698	1.769	7.201	0.913	4.463	26.976	0.901	2.857	0.448	3.093	0.515
		109.18		1	28.690	60.120	6.999	26.590	5.174	1.029	4.726	0.774	4.996	31.000	1.079	2.847	0.406	2.647	0.411
		109.18	450.000		35.200	66.300	8.220	28.700	5.000	0.970	3.700	0.600	3.400	19.000	0.700	2.100	0.320	2.100	0.340
		109.7		2	33.000	66.530	7.554	28.210	5.405	1.146	4.618	0.721	4.509	27.300	0.949	2.540	0.358	2.438	0.377
		109.7	1260.000		31.500	59.000	6.850	25.400	4.600	0.930	3.900	0.600	3.700	22.000	0.800	2.200	0.330	2.100	0.320
		112.355	830.000		35.500	65.200	7.630	28.300	5.000	0.930	3.800	0.600	3.300	18.000	0.600	2.000	0.310	2.000	0.310
		113.95		1	36.650	73.710	8.507	32.650	6.575	1.258	5.946	0.862	5.227	34.110	1.100	2.932	0.422	2.940	0.466
		115.35		3	43.130	87.660	9.878	35.850	6.405	1.222	4.820	0.675	3.952	21.910	0.813	2.235	0.328	2.355	0.369
		115.375	640.000	2	39.300	73.400	8.420	30.400	5.200	1.000	3.800	0.500	3.200	20.000	0.600	2.000	0.300	2.000	0.290
		117.465	1000.000		38.400	70.600	7.960	28.600	5.000	0.930	3.400	0.500	3.000	17.000	0.600	1.900	0.320	2.100	0.330
		119.9		4	42.640	85.910	9.569	34.840	6.252	1.169	4.812	0.717	4.345	25.200	0.918	2.456	0.363	2.576	0.409
		120.3		2	38.930	78.170	8.768	31.570	5.654	1.083	4.313	0.601	3.540	19.930	0.730	2.040	0.303	2.193	0.344
		120.3	1010.000	2	38.900	72.800	8.110	30.200	5.500	0.980	4.000	0.500	3.400	20.000	0.700	2.100	0.330	2.200	0.320
		121.6		2	35.170	70.650	7.959	29.090	5.379	1.080	4.314	0.649	4.007	23.570	0.835	2.274	0.333	2.303	0.359

(Continued)

	121.675	1190.000		40.400	74.300	8.660	31.900	5.800	1.260	4.400	0.700	3.900	20.000	0.800	2.300	0.340	2.100	0.330
	121.8		2	34.660	70.530	7.984	29.370	5.418	1.082	4.450	0.665	4.119	24.560	0.875	2.378	0.350	2.468	0.386
	121.85	3350.000		37.900	70.800	8.180	29.900	5.500	1.060	4.100	0.600	3.700	21.000	0.700	2.200	0.340	2.200	0.320
	123.325	1020.000		37.600	68.900	7.870	29.100	5.000	0.950	3.700	0.500	3.100	20.000	0.600	1.900	0.280	1.900	0.290
	123.43		2	39.620	80.230	8.994	32.590	5.927	1.132	4.435	0.615	3.620	20.460	0.741	2.040	0.308	2.216	0.350
	124.45		1	30.160	61.340	7.049	26.260	5.037	1.000	4.233	0.629	3.904	22.520	0.841	2.375	0.356	2.594	0.414
	124.52	1300.000		34.600	64.400	7.540	28.600	5.300	1.040	4.600	0.700	4.200	25.000	0.900	2.700	0.430	2.900	0.440
	125.335	420.000		36.100	66.300	7.700	29.300	5.200	0.980	4.100	0.600	3.800	22.000	0.800	2.400	0.370	2.400	0.360
	126.05		2	33.820	67.630	7.570	27.230	4.931	0.911	3.810	0.546	3.323	19.080	0.704	1.971	0.302	2.165	0.350
	126.13	710.000		38.600	71.900	8.500	29.800	5.200	0.930	3.900	0.500	3.100	19.000	0.700	2.000	0.310	2.100	0.330
	127.215	750.000	2	37.500	70.400	7.850	28.500	5.100	1.000	3.900	0.500	3.100	20.000	0.700	2.000	0.300	2.000	0.300
	127.5		2	36.070	72.120	8.184	30.020	5.527	1.010	4.478	0.650	4.004	24.480	0.855	2.366	0.350	2.440	0.378
Boolgeeda	Iron For-	128.24	1	11.820	22.580	2.551	9.508	1.803	0.612	1.712	0.263	1.716	14.370	0.414	1.268	0.197	1.403	0.240
	mat-ion																	
	128.275	470.000		13.400	24.100	2.870	10.300	2.000	0.630	1.900	0.300	1.800	13.000	0.400	1.400	0.220	1.500	0.240
	128.6	220.000		26.200	49.200	5.750	21.600	3.600	0.670	3.200	0.500	2.900	20.000	0.600	2.000	0.320	2.100	0.330
	129.945	600.000		11.700	22.100	2.640	9.900	1.800	0.480	1.400	0.200	1.400	10.000	0.300	1.000	0.160	1.000	0.150
	130.38	810.000		15.300	28.200	3.490	12.600	2.300	0.490	2.200	0.300	2.100	11.000	0.500	1.500	0.230	1.600	0.240
	130.39		1	15.570	30.970	3.524	12.960	2.342	0.449	1.953	0.291	1.838	14.120	0.426	1.256	0.196	1.425	0.235
	130.39	5280.000		14.000	26.000	3.370	10.700	2.100	0.430	1.600	0.300	1.900	18.000	0.500	1.600	0.250	1.700	0.250
	130.4	800.000		20.100	36.900	4.470	16.200	2.800	0.550	2.100	0.300	2.000	15.000	0.400	1.300	0.200	1.400	0.220
	130.485	160.000		1.800	2.900	0.400	1.200	0.200	0.080	0.300		0.300	3.000		0.200		0.300	
	130.995	360.000		3.700	6.300	0.800	2.800	0.600	0.190	0.800	0.200	1.100	10.000	0.200	0.900	0.140	0.800	0.140
	131.105	420.000		8.100	14.700	1.930	6.500	1.200	0.270	1.300	0.200	1.400	13.000	0.300	1.100	0.160	1.100	0.190
	131.7	590.000		8.900	16.200	1.920	7.400	1.400	0.290	1.400	0.200	1.700	15.000	0.400	1.400	0.210	1.500	0.250
	131.79	140.000		2.500	3.800	0.360	1.900	0.300	0.110	0.400		0.500	5.000	0.100	0.400	0.070	0.400	0.070
	132.23	790.000		16.000	27.900	3.390	13.000	2.300	0.610	2.400	0.400	2.300	22.000	0.600	1.900	0.300	2.000	0.310

(Continued)

132.25	259.447	2	7.974	12.857	1.342	5.537	1.097	0.367	1.378	0.184	1.042	8.840	0.223	0.686	0.103	0.756	0.136
132.25		2	2.286	3.168	0.370	1.611	0.328	0.137	0.651	0.090	0.609	7.007	0.158	0.510	0.087	0.618	0.107
132.34	240.000		10.700	20.800	4.630	9.500	2.000	0.420	1.600	0.200	1.500	13.000	0.300	1.100	0.150	1.100	0.180
132.44	610.000		13.200	22.700	2.930	10.800	2.400	0.690	2.600	0.500	3.000	27.000	0.700	2.400	0.380	2.700	0.410
132.545	470.000		17.700	29.900	3.430	14.100	2.500	0.740	2.900	0.500	3.400	30.000	0.800	2.500	0.390	2.700	0.420
133.1	490.000		10.500	19.200	2.310	9.000	1.700	0.410	1.800	0.300	2.100	19.000	0.500	1.600	0.250	1.700	0.260
133.8	490.000		8.700	16.100	1.950	7.000	1.200	0.270	1.200	0.200	1.200	10.000	0.300	1.000	0.150	0.900	0.180
135.09	490.000		9.700	17.900	2.300	8.000	1.500	0.340	1.500	0.300	1.700	16.000	0.400	1.300	0.210	1.400	0.220
135.8	424.394	2	16.672	30.839	3.351	13.005	2.538	0.561	2.856	0.391	2.257	19.365	0.493	1.545	0.238	1.704	0.296
135.8	530.000		14.400	25.200	3.030	11.400	2.000	0.480	2.000	0.300	2.200	20.000	0.600	1.700	0.260	1.700	0.270
136.43	1030.000		30.400	55.200	6.650	25.600	5.500	1.250	4.700	0.800	4.600	32.000	0.900	2.900	0.420	2.500	0.390
136.5	458.627	2	10.221	19.056	2.046	7.701	1.270	0.264	1.340	0.173	1.082	9.050	0.255	0.868	0.143	1.085	0.205
136.5	1570.000		15.100	25.900	3.050	11.600	2.300	0.610	2.300	0.400	2.400	26.000	0.600	1.900	0.290	1.900	0.290
137.35	340.000		7.800	14.200	1.910	6.700	1.300	0.300	1.200	0.200	1.500	14.000	0.400	1.100	0.170	1.200	0.210
138.665	420.000		6.300	11.100	1.410	4.500	1.000	0.200	0.800	0.100	1.000	8.000	0.200	0.800	0.120	1.000	0.180
139.2	665.239	3	14.558	28.599	3.012	11.552	2.156	0.491	2.271	0.312	1.642	11.794	0.365	1.211	0.201	1.557	0.286
139.76	253.610	2	6.844	13.514	1.469	5.675	1.037	0.257	1.177	0.171	1.126	10.089	0.254	0.954	0.141	1.049	0.188
139.785	370.000		7.200	12.900	1.550	5.300	1.000	0.220	0.900	0.100	1.000	9.000	0.200	0.800	0.120	0.900	0.180
139.8	282.620	3	11.559	22.272	2.378	9.016	1.537	0.337	1.504	0.194	1.112	9.716	0.251	0.862	0.143	1.100	0.215
140.09	80.000		1.000	1.800	0.330	0.800	0.200		0.200		0.200	2.000		0.200		0.200	
140.75	330.000		8.100	13.600	1.810	6.100	1.200	0.280	1.200	0.200	1.400	14.000	0.400	1.200	0.170	1.100	0.170
142.13	248.077	2	11.913	21.355	2.278	8.752	1.581	0.402	2.022	0.268	1.488	14.057	0.328	1.101	0.174	1.216	0.221
142.18	410.000		15.400	22.600	2.820	9.900	2.000	0.610	1.900	0.300	2.000	23.000	0.500	1.600	0.230	1.500	0.240
143.575	390.000		9.500	17.600	2.130	7.900	1.500	0.320	1.400	0.200	1.700	14.000	0.400	1.300	0.190	1.300	0.220
144.1	298.239	2	12.645	24.639	2.727	10.706	2.041	0.460	2.168	0.299	1.587	12.356	0.349	1.147	0.185	1.330	0.240
144.1	430.000		10.100	18.400	2.440	8.300	1.700	0.340	1.400	0.200	1.600	14.000	0.400	1.200	0.180	1.300	0.220
144.87	430.000		10.600	17.900	2.040	7.800	1.400	0.400	1.500	0.300	1.800	17.000	0.400	1.300	0.190	1.300	0.220
145.05	1260.275	2	9.468	18.456	2.033	7.996	1.551	0.439	1.880	0.258	1.479	12.933	0.331	1.066	0.155	1.136	0.201

(Continued)

145.4	230.867	1	9.934	19.682	2.097	7.908	1.512	0.324	1.755	0.230	1.216	9.760	0.276	0.932	0.152	1.118	0.209
145.45	530.000		10.700	19.200	2.230	8.200	1.700	0.400	1.700	0.300	1.800	18.000	0.400	1.500	0.220	1.500	0.230
146	2620.000		27.100	50.000	5.710	21.200	3.600	0.700	2.800	0.400	2.800	19.000	0.600	2.000	0.310	2.100	0.330
146.36	383.860	3	23.891	48.604	5.224	20.017	3.804	0.641	3.571	0.442	2.186	10.977	0.456	1.451	0.235	1.749	0.294
146.36	600.000		21.900	42.600	5.060	18.200	3.300	0.500	2.300	0.300	1.900	12.000	0.400	1.200	0.180	1.200	0.200
146.515	410.000		3.300	4.900	0.580	2.000	0.400	0.100	0.400		0.500	5.000	0.100	0.500	0.070	0.500	0.080
146.975	1210.000		1.600	2.800	0.410	1.100	0.200	0.080	0.200		0.300	3.000		0.200		0.200	
147.025	110.000		23.200	41.700	4.820	17.000	2.800	0.550	2.600	0.400	2.600	21.000	0.600	2.000	0.310	2.200	0.370
147.05	577.176	2	35.341	65.766	6.604	24.814	4.540	0.912	4.719	0.584	2.947	21.507	0.748	2.193	0.351	2.534	0.465
147.7	579.693	2	11.081	22.708	2.426	9.131	1.662	0.368	1.892	0.229	1.200	8.775	0.246	0.808	0.123	0.828	0.146
147.7	1164.128	3	3.132	4.118	0.418	1.520	0.259	0.098	0.384	0.056	0.342	3.337	0.078	0.251	0.034	0.235	0.038
147.95	870.000		7.800	13.500	1.810	6.200	1.200	0.310	1.100	0.200	1.200	10.000	0.300	0.900	0.130	0.900	0.140
148.02	610.000		4.100	6.600	0.840	3.000	0.600	0.240	0.700	0.100	0.800	8.000	0.200	0.600	0.110	0.800	0.120
148.085	370.000		16.900	29.400	3.520	14.000	2.700	0.790	2.900	0.500	2.800	21.000	0.600	1.800	0.260	1.700	0.260
148.1	280.000		25.200	45.800	5.370	20.000	3.400	0.740	2.900	0.400	2.500	18.000	0.500	1.700	0.270	1.900	0.320
148.12	1500.000		0.700	1.300	0.640	0.800	0.200	0.080	0.200		0.300	2.000		0.200		0.200	
148.225	550.000		2.000	3.200	0.400	1.300	0.200	0.050	0.200		0.200			0.100		0.100	
148.6	1440.000		26.000	46.900	5.420	20.800	3.800	0.800	3.500	0.600	3.800	31.000	0.800	2.700	0.420	2.800	0.430
148.65	1550.000		0.600	0.900	0.140	0.500	0.100				0.200			0.100		0.100	
149.335	670.000		2.600	4.600	0.600	1.900	0.400	0.100	0.400		0.400	5.000	0.100	0.300		0.300	0.050
149.34		1	2.725	4.966	0.545	2.085	0.391	0.122	0.426	0.060	0.361	3.375	0.077	0.244	0.036	0.237	0.042
149.38		2	8.506	16.199	1.869	6.976	1.276	0.356	1.410	0.191	1.106	9.513	0.251	0.826	0.128	0.880	0.165
149.38	190.000		11.100	19.900	2.300	8.400	1.600	0.370	1.400	0.200	1.500	15.000	0.400	1.200	0.180	1.200	0.210
150.58	1202.497	4	9.994	20.549	2.253	8.590	1.643	0.349	1.550	0.209	1.107	7.191	0.235	0.763	0.119	0.866	0.153
150.58	336.866	2	13.412	25.672	2.737	10.484	1.959	0.499	2.060	0.272	1.478	10.409	0.317	1.054	0.155	1.119	0.192
150.61																	
150.61	330.000		6.600	13.100	1.500	5.500	1.000	0.190	0.900	0.100	0.800	5.000	0.200	0.600	0.090	0.600	0.100
150.68		1	9.589	18.032	1.987	6.996	1.194	0.293	1.184	0.154	0.830	5.900	0.175	0.560	0.084	0.562	0.099
150.68	350.000		14.000	24.900	2.870	10.300	1.800	0.340	1.300	0.200	1.200	10.000	0.300	0.800	0.120	0.800	0.140
151.335		1	4.660	10.104	1.181	4.587	0.923	0.266	0.979	0.142	0.807	6.084	0.167	0.515	0.076	0.499	0.087
151.355	940.000		6.100	12.300	1.630	5.400	1.000	0.240	0.800	0.100	0.800	5.000	0.200	0.500	0.070	0.500	0.080

(Continued)

151.4	1276.639	2	5.356	11.762	1.321	5.058	1.018	0.278	1.025	0.155	0.927	6.628	0.201	0.640	0.098	0.695	0.121
151.87		1	6.071	16.958	1.955	7.733	1.602	0.689	1.489	0.218	1.216	5.358	0.258	0.836	0.132	0.884	0.147
151.87	10100.000		27.600	54.200	6.490	22.500	4.100	0.770	3.100	0.400	2.700	16.000	0.500	1.700	0.270	1.700	0.260
152.24	15200.000		36.200	68.400	8.360	28.300	5.100	1.000	3.500	0.500	3.100	17.000	0.600	1.900	0.290	1.900	0.280
152.56		2	25.591	58.479	6.077	22.538	4.140	1.262	3.837	0.464	2.361	13.891	0.488	1.512	0.238	1.590	0.276
152.56																	
152.56	24900.000		36.200	68.500	8.020	28.700	5.000	1.110	3.900	0.600	3.600	22.000	0.700	2.200	0.320	2.100	0.340
153.12	2290.000		27.200	52.700	6.290	24.300	4.600	0.900	3.700	0.500	3.500	19.000	0.700	2.300	0.340	2.200	0.360
153.81	1310.000		29.200	53.300	6.220	24.500	4.700	1.090	4.300	0.600	3.700	26.000	0.800	2.300	0.360	2.400	0.360
153.91	970.000		12.900	23.800	2.930	10.600	1.900	0.430	1.900	0.300	2.000	13.000	0.400	1.300	0.210	1.400	0.230
154.82	1160.000		35.600	64.200	7.420	28.100	5.200	1.090	4.100	0.600	4.000	28.000	0.900	2.700	0.400	2.700	0.450
154.855	240.000		11.500	20.200	2.380	8.600	1.500	0.260	1.100	0.200	1.200	9.000	0.300	0.900	0.130	0.900	0.150
154.885	110.000		3.100	5.600	0.700	3.100	0.700	0.160	0.900	0.100	1.000	8.000	0.200	0.700	0.100	0.700	0.110
155.45	579.651	5	22.569	45.929	4.906	20.300	4.687	1.423	4.997	0.774	4.120	27.749	0.837	2.427	0.354	2.361	0.392
155.45	975.703	2	17.112	32.978	3.564	13.912	2.666	0.695	2.904	0.404	2.320	15.764	0.508	1.774	0.273	1.888	0.330
155.45	763.127	3	28.096	55.311	5.858	21.795	3.829	0.865	4.028	0.545	2.626	17.287	0.580	1.900	0.316	2.265	0.405
155.51	590.000		15.200	27.900	3.240	12.500	2.200	0.540	2.200	0.400	2.200	17.000	0.500	1.600	0.240	1.600	0.260
156.4	460.000		13.200	23.600	3.140	10.600	2.000	0.400	2.100	0.300	2.100	22.000	0.500	1.800	0.280	2.000	0.310
156.45	130.000		2.200	3.700	0.870	2.000	0.500	0.200	0.600	0.100	1.000	10.000	0.300	0.900	0.140	0.800	0.130
156.5	191.766	2	21.359	40.618	4.373	17.534	3.423	0.844	3.557	0.483	2.422	41.871	0.492	1.502	0.241	1.646	0.278
156.5	510.000		13.300	23.900	2.960	11.200	2.100	0.440	2.400	0.400	2.400	18.000	0.500	1.700	0.250	1.600	0.240
156.62	165.316	1	15.690	29.817	3.199	12.238	2.243	0.716	2.381	0.314	1.665	11.251	0.370	1.205	0.191	1.285	0.230
156.66	240.000		14.700	26.400	3.050	11.900	2.000	0.440	1.900	0.300	2.000	14.000	0.400	1.400	0.200	1.400	0.220
156.775	200.000		10.000	18.600	2.150	8.200	1.500	0.350	1.300	0.200	1.600	11.000	0.300	1.100	0.170	1.200	0.190
156.83	279.313	2	18.524	34.747	3.705	14.084	2.582	0.780	3.003	0.406	2.153	13.619	0.449	1.423	0.238	1.578	0.264
157.74	300.000		22.300	40.900	4.860	18.500	3.400	0.730	3.000	0.400	2.700	18.000	0.600	1.700	0.260	1.700	0.260
157.76	130.000		2.200	3.800	0.460	1.900	0.400	0.160	0.500		0.600	6.000	0.100	0.400	0.060	0.400	0.060
158.052	130.000		0.900	1.500	0.160	0.800	0.100	0.060	0.200		0.300	3.000		0.200		0.300	0.040

(Continued)

158.25	760.000		20.500	36.500	4.080	14.800	2.400	0.510	2.000	0.300	1.800	13.000	0.400	1.200	0.190	1.500	0.220
158.275	210.000		3.100	5.700	0.650	2.500	0.600	0.160	0.500	0.100	0.800	7.000	0.200	0.500	0.080	0.600	0.100
158.58	240.000		1.800	3.100	0.330	1.300	0.300	0.100	0.400		0.500	5.000	0.100	0.400	0.060	0.400	0.060
158.6	2090.000	2	42.200	77.200	8.590	30.400	4.800	0.770	2.900	0.400	2.100	14.000	0.400	1.400	0.210	1.600	0.260
158.98	7100.000		13.600	25.200	2.960	10.700	1.900	0.410	1.700	0.300	1.600	14.000	0.300	1.100	0.160	1.100	0.180
159.017	140.000		3.200	5.800	0.720	3.100	0.700	0.150	0.700	0.100	0.800	7.000	0.200	0.500	0.080	0.500	0.070
159.08	472.288	2	10.603	19.561	2.057	7.801	1.321	0.380	1.316	0.164	0.846	6.313	0.190	0.638	0.105	0.803	0.149
159.08	2891.461	1	8.195	16.118	1.825	7.441	1.561	0.483	1.705	0.246	1.368	10.091	0.300	0.893	0.132	0.930	0.164
159.08		3	1.499	2.265	0.268	1.138	0.242	0.168	0.325	0.052	0.350	3.657	0.093	0.278	0.043	0.314	0.058
159.16	1330.000		8.200	15.200	1.850	7.600	1.500	0.390	1.700	0.300	1.700	15.000	0.400	1.100	0.160	1.100	0.150
159.22	140.000		1.000	1.600	0.200	0.800	0.100	0.070	0.200		0.300	3.000		0.200		0.200	
159.3	13500.000		23.800	42.100	4.770	17.300	2.900	0.710	2.400	0.400	2.200	16.000	0.500	1.500	0.230	1.600	0.260
159.5	571.701	3	2.562	4.747	0.586	2.343	0.483	0.196	0.556	0.094	0.566	3.712	0.126	0.411	0.072	0.483	0.087
159.5	870.000		5.000	8.400	0.920	3.700	0.600	0.150	0.600	0.100	0.800	8.000	0.200	0.700	0.120	0.800	0.140
159.54	1026.066	1	28.819	54.686	5.977	23.103	4.851	1.321	5.357	0.749	3.698	26.035	0.730	2.171	0.304	2.086	0.363
159.63	2850.000		21.100	37.000	4.140	14.700	2.300	0.420	1.500	0.300	2.000	17.000	0.500	1.700	0.260	1.800	0.310
159.722	130.000		2.200	3.000	0.360	1.300	0.300	0.100	0.400		0.500	8.000	0.200	0.500	0.080	0.500	0.080
159.747	1260.000		1.500	2.900	0.370	1.700	0.400	0.130	0.400		0.400	4.000	0.100	0.300	0.060	0.400	0.060
159.8	47400.000		13.400	23.700	2.910	11.400	2.300	0.580	2.200	0.300	2.100	17.000	0.400	1.300	0.210	1.300	0.190
159.94	40400.000		25.100	42.400	5.060	20.100	3.700	1.080	4.700	0.800	4.900	44.000	1.200	3.700	0.550	3.600	0.570
159.972	100.000		6.000	9.300	0.880	3.700	0.500	0.110	0.700	0.100	1.200	11.000	0.300	1.100	0.190	1.300	0.210
160.007	200.000		3.200	4.800	0.550	2.300	0.400	0.180	0.600	0.100	0.700	6.000	0.200	0.600	0.100	0.600	0.100
160.047	14300.000		19.900	34.200	3.840	15.400	2.600	0.730	2.800	0.500	2.900	24.000	0.600	2.100	0.320	2.000	0.320
160.097	110.000		1.700	3.000	0.380	1.500	0.400	0.150	0.500		0.700	7.000	0.200	0.600	0.100	0.700	0.110
160.57	11400.000		22.700	40.300	5.110	22.700	5.300	1.560	6.300	1.000	6.500	48.000	1.400	4.200	0.610	3.800	0.600
161.3	106.360	2	2.200	3.651	0.441	1.865	0.352	0.126	0.415	0.059	0.355	2.972	0.081	0.263	0.039	0.280	0.049
161.3	80.000		5.500	9.900	1.210	5.400	1.100	0.340	1.300	0.200	1.400	13.000	0.300	1.000	0.160	1.100	0.160
161.365	120.000		1.300	2.000	0.230	0.900	0.200	0.070	0.300		0.300	4.000		0.300	0.050	0.400	0.060
161.445	60.000		5.200	9.200	1.010	4.200	0.700	0.180	0.800	0.100	1.100	9.000	0.200	0.800	0.130	0.900	0.130
162.125	120.000		1.300	2.100	0.260	1.200	0.200	0.080	0.300		0.400	3.000		0.300	0.050	0.400	0.060
162.35	40.000		4.500	7.600	0.900	3.300	0.700	0.160	0.900	0.100	0.900	10.000	0.200	0.700	0.110	0.800	0.120

(Continued)

162.64	90.000		4.600	8.000	1.030	4.400	1.000	0.260	1.100	0.200	1.300	13.000	0.300	1.200	0.180	1.200	0.210
163.26	50.000		6.300	11.000	1.340	5.400	1.100	0.230	1.100	0.200	1.200	11.000	0.300	1.000	0.160	1.100	0.190
163.99	50.000		4.100	7.300	0.860	4.200	0.700	0.230	1.000	0.200	1.400	15.000	0.400	1.200	0.200	1.300	0.210
164.07	1390.000		1.100	1.800	0.220	1.000	0.200	0.070	0.200		0.300	4.000		0.300	0.060	0.400	0.060
165.35	80.000		4.200	6.900	0.830	3.300	0.600	0.160	0.700	0.100	1.000	10.000	0.200	0.800	0.140	0.900	0.140
165.85	80.000		4.000	7.000	0.900	3.600	0.600	0.190	0.900	0.100	1.000	12.000	0.300	0.900	0.150	0.900	0.150
166.705	70.000		7.300	12.600	1.620	5.700	1.200	0.230	1.200	0.200	1.300	10.000	0.300	0.900	0.140	0.900	0.150
167.635	60.000		6.900	11.700	1.360	5.200	0.800	0.180	0.900	0.200	1.100	11.000	0.300	0.900	0.140	0.900	0.160
168.345	70.000		6.300	10.300	1.270	5.000	0.900	0.270	1.100	0.200	1.300	14.000	0.300	1.100	0.180	1.200	0.190
169.355	90.000		6.800	11.900	1.410	5.600	1.100	0.290	1.200	0.200	1.400	12.000	0.300	1.100	0.170	1.100	0.180
170.225	30.000		6.900	12.000	1.440	5.800	1.200	0.290	1.200	0.200	1.500	14.000	0.400	1.300	0.200	1.300	0.190
170.435	20.000	6	5.800	10.000	1.160	4.400	0.800	0.180	1.000	0.200	1.300	12.000	0.300	1.200	0.190	1.200	0.200
172.1	1353.002	2	7.757	12.715	1.576	6.695	1.378	0.552	2.065	0.291	1.760	19.657	0.411	1.252	0.175	1.270	0.186
172.14	120.000		4.300	7.200	0.920	3.500	0.700	0.170	0.900	0.100	0.900	9.000	0.200	0.800	0.120	0.800	0.140
172.14	170.000	31	4.200	5.600	0.610	2.200	0.400	0.140	0.600	0.100	0.700	9.000	0.200	0.600	0.090	0.600	0.110
172.14	180.000		6.800	11.100	1.420	6.100	1.300	0.480	1.600	0.300	1.900	20.000	0.500	1.500	0.240	1.600	0.260
172.19	80.000	7	6.800	12.000	1.390	5.400	0.900	0.270	1.100	0.200	1.200	9.000	0.300	1.000	0.150	1.100	0.170
173.49	180.000		3.700	7.100	0.910	3.800	0.800	0.200	0.800	0.100	1.000	9.000	0.300	0.800	0.130	1.000	0.160
174.27	290.000	6	14.900	25.200	2.900	11.000	2.100	0.600	2.000	0.300	2.200	18.000	0.500	1.600	0.240	1.600	0.270
174.275	100.000		9.500	17.900	2.100	8.200	1.400	0.270	1.400	0.200	1.500	11.000	0.400	1.200	0.200	1.500	0.240

2.7. TABLE 3 : Major concentrations of samples from TCDP3.

Formations	Lithology	Depth in core (m)	Ca (wt.%)	MnO (wt.%)	Mn (wt.%)	Fe (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	TOC (wt.%)
Kazput	Mudstone	76.24	1.48	0.78	0.56	4.92	14.06	
		76.285	1.32	0.68	0.48	4.99	14.94	0.06
		79.15	1.91	0.88	0.63	5.15	14.50	
		79.19	1.49	0.65	0.46	4.59	13.55	0.04
		82.47	2.08	0.79	0.56	4.54	13.81	
		82.515	2.57	0.91	0.65	4.61	13.69	0.13
		85.06	0.59	0.14	0.10	4.60	13.87	
		85.06	0.58	0.14	0.10	4.51	13.44	
		85.3	0.42	0.10	0.07	4.07	15.25	
		85.3	0.35	0.10	0.07	4.12	14.06	
	Carbonate	86.28	13.62	0.38	0.27	3.09	10.37	
		86.34	17.52	0.40	0.29	2.73	8.77	
		87.67	16.55	0.34	0.24	2.72	8.97	
		88.99	19.15	0.31	0.22	2.39	8.35	
		89.06	25.48	0.34	0.24	2.11	5.72	
		89.105	20.11	0.30	0.22	2.32	7.56	0.03
		90.61	18.50	0.24	0.17	2.15	7.26	
		91.7	19.44	0.23	0.16	2.66	8.00	
		91.86	19.79	0.23	0.16	2.49	7.79	0.03
		92.14	20.34	0.23	0.16	2.21	7.39	
		93.45	21.42	0.20	0.15	2.46	7.26	
		93.5	21.98	0.21	0.15	2.41	7.25	0.05
		95.12	20.11	0.18	0.13	2.18	7.48	
		95.5	19.67	0.18	0.13	2.91	8.46	
		96.005	18.81	0.17	0.12	2.74	8.72	0.04
		96.6	18.53	0.17	0.12	2.55	8.47	
		97.59	16.04	0.15	0.10	2.47	8.61	
		98.44	17.09	0.15	0.11	2.81	9.06	
		98.48	16.57	0.15	0.10	2.76	9.28	
		99.085	17.64	0.15	0.11	2.46	8.35	
		100.52	16.94	0.15	0.11	2.96	9.13	
		100.57	14.72	0.13	0.10	2.87	9.43	
102.26	18.03	0.15	0.11	2.65	8.90			
102.62	15.87	0.14	0.10	2.97	9.39			
102.665	17.77	0.15	0.11	2.77	8.92			
103.35	15.05	0.14	0.10	2.91	9.36			
103.405	17.72	0.14	0.10	2.73	8.64	0.04		
103.85	19.82	0.15	0.11	2.43	8.10			
105.04	19.62	0.15	0.10	2.45	8.24			

(Continued)

105.18	22.74	0.16	0.11	2.47	7.43	
105.25	22.24	0.15	0.11	2.47	7.47	0.05
106.715	20.93	0.17	0.12	2.31	7.50	
107.77	25.42	0.15	0.11	2.18	6.37	
107.805	22.98	0.14	0.10	2.13	6.64	0.03
108.65	21.50	0.14	0.10	2.52	7.89	
108.69	21.44	0.14	0.10	2.40	7.50	0.07
109.71	17.77	0.15	0.11	2.51	8.46	
109.76	20.02	0.14	0.10	2.70	7.81	
109.8	16.88	0.12	0.09	2.80	8.90	0.03
111.08	21.15	0.18	0.13	1.94	6.38	
112.65	17.53	0.19	0.14	2.00	6.35	
114.12	15.42	0.15	0.11	2.71	9.20	
115.09	25.93	0.16	0.11	2.00	6.80	
115.14	20.73	0.13	0.09	2.21	7.13	0.05
116.37	16.91	0.13	0.09	2.82	9.02	
116.42	15.03	0.12	0.08	2.80	9.06	
117.12	17.95	0.13	0.09	2.53	8.63	
117.77	33.21	0.24	0.17	0.81	1.61	
118.23	23.91	0.15	0.11	1.94	6.78	
118.27	24.05	0.14	0.10	2.02	6.24	0.04
118.7	23.65	0.14	0.10	1.90	6.28	
118.78	22.35	0.14	0.10	2.21	7.68	
118.83	20.81	0.13	0.10	2.34	7.31	
120.22	22.39	0.14	0.10	1.95	6.65	
120.73	25.00	0.16	0.11	2.17	7.17	
120.785	22.84	0.14	0.10	2.27	6.85	
121.695	20.73	0.13	0.10	1.85	6.39	
121.695	21.32	0.13	0.09	1.83	6.24	
123.82	24.79	0.16	0.12	2.08	6.98	
123.86	21.14	0.14	0.10	2.27	7.25	
124.29	24.81	0.16	0.11	2.09	7.07	
124.33	23.56	0.16	0.12	2.36	7.39	
124.74	22.32	0.14	0.10	1.96	6.66	
126.18	23.68	0.14	0.10	1.63	5.43	
126.26	27.11	0.17	0.12	1.81	6.26	
126.29	26.28	0.16	0.12	1.86	5.36	0.03
127.67	21.27	0.15	0.10	1.74	5.88	
128.4725	0.75	0.93	0.66	11.16	14.73	
129	21.82	0.16	0.11	1.77	6.01	
129.3	27.86	0.19	0.14	1.69	6.22	
129.36	24.47	0.17	0.12	1.87	6.10	
129.43	27.28	0.18	0.13	1.76	6.54	

(Continued)

	129.47	24.77	0.21	0.15	2.09	6.41	0.05
	131.92	22.44	0.18	0.13	2.40	7.71	
	132.21	27.02	0.23	0.16	1.26	4.10	
	133.72	21.60	0.18	0.13	2.03	6.92	
	134.47	26.59	0.22	0.16	1.76	6.13	
	134.47	26.80	0.22	0.16	1.78	6.18	
	134.51	24.53	0.17	0.12	2.06	6.85	
	135.16	20.86	0.18	0.13	1.79	6.29	
	135.16	21.93	0.21	0.15	2.26	8.26	
	135.225	21.19	0.20	0.14	2.36	7.86	0.05
	136.6	25.26	0.25	0.18	1.73	5.63	
	138.08	21.76	0.29	0.21	2.23	7.34	
	138.12	20.34	0.26	0.19	2.37	7.32	
	139.63	22.99	0.29	0.21	1.55	4.93	
	140.24	28.88	0.40	0.28	1.59	5.39	
	140.27	22.14	0.33	0.23	2.29	6.89	
	141.31	21.49	0.38	0.27	2.12	6.67	
	141.68	26.28	0.40	0.29	2.27	7.53	
	141.715	21.52	0.38	0.27	2.41	7.45	0.05
	142.75	18.76	0.42	0.30	2.16	6.82	
	144.24	9.46	0.26	0.19	1.47	4.75	
	144.34	21.11	0.60	0.43	2.86	8.70	
	144.405	18.59	0.56	0.40	3.20	9.10	0.06
	144.8	16.59	0.83	0.59	4.23	9.30	
	144.845	15.95	0.74	0.53	4.30	9.17	0.05
Mudstone	146.125	4.18	0.42	0.30	4.37	16.27	
	146.125	4.16	0.39	0.28	4.55	16.33	
	146.935	4.94	0.81	0.58	5.36	14.87	
	146.935	4.79	0.73	0.52	5.63	14.72	
	149.19	3.62	2.18	1.56	5.36	12.91	
	149.21	1.39	0.72	0.52	5.29	17.31	0.04
	149.23	0.20	0.26	0.18	5.70	20.27	
	149.23	0.24	0.26	0.18	5.72	19.68	
	149.255	0.27	0.25	0.18	5.11	19.50	
	149.255	0.28	0.24	0.17	5.22	19.50	
	151.52	1.43	1.61	1.15	6.42	17.31	
	151.565	1.48	1.96	1.40	5.85	16.94	0.08
	151.565	1.54	1.54	1.10	6.06	16.90	
	153.29	5.16	7.69	5.50	4.85	11.26	
	153.325	4.82	4.71	3.37	4.44	11.40	0.04
	153.325	4.93	4.71	3.37	4.94	11.75	
	153.325	4.88	4.02	2.87	4.81	11.56	
	154.97	6.10	6.00	4.29	5.01	12.94	

(Continued)

155.02	6.06	4.89	3.49	4.94	13.35	0.05
155.02	5.88	6.88	4.92	4.51	13.07	
155.07	2.15	2.36	1.69	4.79	15.42	
155.13	2.89	2.54	1.81	4.64	14.58	0.06
156.54	4.97	6.51	4.65	6.06	13.74	
156.54	4.92	6.58	4.71	6.10	13.94	
156.595	4.46	6.21	4.44	5.24	14.17	0.04
156.595	4.59	4.69	3.35	5.70	14.46	
157.26	4.23	4.85	3.47	4.70	14.85	
157.305	4.72	6.39	4.56	5.27	14.29	0.09
157.305	4.80	4.88	3.49	5.65	14.37	
159.18	1.91	5.52	3.94	7.25	16.39	
159.21	2.15	6.06	4.33	6.60	15.88	
159.21	2.29	4.52	3.23	7.03	16.24	
161.16	3.70	2.62	1.87	6.70	16.01	
161.23	1.61	1.05	0.75	3.19	7.64	0.09
161.23	3.45	2.02	1.45	6.52	15.99	
161.39	2.59	1.74	1.25	7.20	16.93	0.09
162.24	6.21	2.40	1.72	6.09	13.98	
162.29	3.76	1.35	0.97	5.60	16.51	0.08
162.29	3.67	1.33	0.95	5.59	16.47	
162.29	3.72	1.25	0.89	5.52	16.31	
162.82	3.07	0.89	0.64	7.28	16.06	
162.895	2.97	0.79	0.57	6.78	15.87	
164.21	4.42	1.22	0.87	19.67	8.92	
164.21	4.49	1.16	0.83	18.62	8.97	
164.21	4.52	1.10	0.78	18.44	8.93	
164.36	1.71	0.56	0.40	19.50	12.21	
164.395	2.28	0.57	0.41	19.21	11.28	0.04
164.54	4.96	1.65	1.18	20.29	7.52	
164.575	4.78	1.47	1.05	18.33	8.65	0.04
164.575	4.91	1.26	0.90	17.44	8.50	
165.02	0.18	0.15	0.10	6.96	18.28	
165.09	0.35	0.20	0.14	7.33	19.04	
165.105	0.46	0.22	0.16	7.20	17.54	
165.105	0.49	0.21	0.15	7.09	17.19	
168.6	0.31	0.15	0.11	5.93	19.84	0.13
168.7	0.27	0.15	0.11	5.68	16.75	
170.58	0.92	0.40	0.29	5.14	12.59	
170.61	0.39	0.19	0.14	5.46	15.72	0.05
170.64	0.30	0.18	0.13	5.99	19.93	
171.65	0.26	0.13	0.09	6.15	18.52	
171.65	0.16	0.13	0.09	6.17	18.35	

(Continued)

		171.68	0.13	0.12	0.09	5.97	18.30	
		171.71	0.18	0.13	0.09	5.95	19.76	
		171.71	0.14	0.13	0.09	6.02	20.75	
		171.755	0.14	0.12	0.09	5.64	19.15	
		172.02	0.11	0.13	0.09	6.25	19.52	
		172.02	0.15	0.13	0.09	6.28	19.33	
		172.21	0.11	0.13	0.09	6.15	18.26	
		172.21	0.14	0.14	0.10	6.64	18.59	
		173.54	0.21	0.21	0.15	7.38	17.53	
		173.575	0.16	0.19	0.13	7.07	17.40	
		173.64	0.24	0.20	0.14	6.73	20.47	
		173.695	0.22	0.22	0.15	7.04	18.92	
		174.22	1.30	0.92	0.66	9.63	16.77	
		174.34	1.71	0.97	0.69	8.76	16.33	
		176.1	0.64	0.58	0.41	10.30	16.06	
		176.125	0.70	0.53	0.38	9.22	15.97	
		178.4	0.97	1.40	1.00	13.69	14.55	
		178.49	0.76	1.00	0.71	11.31	14.82	
		180.02	2.35	6.20	4.43	11.67	13.66	
		180.03	2.70	5.52	3.95	10.40	12.50	
		182.08	0.75	0.89	0.63	9.74	14.69	
		182.14	9.84	6.58	4.70	6.33	7.05	
		182.2	18.81	10.58	7.56	4.79	1.50	
		182.225	12.77	7.33	5.24	12.84	2.36	0.04
		182.25	10.10	7.59	5.42	18.38	1.58	0.01
Koolbye	Quartzite	183.7	0.93	0.19	0.13	2.41	12.26	
		183.735	1.01	0.29	0.21	2.77	12.18	0.02
		186.95	0.68	0.10	0.07	3.21	12.25	
		186.95	0.69	0.10	0.07	3.14	12.16	
		187.1	0.49	0.09	0.06	3.10	12.20	
		187.4	0.61	0.11	0.08	3.14	11.75	
		187.45	0.61	0.09	0.06	3.23	11.82	

(Continued)

93.45	0.987	17.330	35.030	4.061	15.000	2.890	0.681	2.375	0.345	2.147	13.030	0.449	1.210	0.174	1.202	0.181
93.5		18.100	35.200	3.890	14.200	2.700	0.600	2.100	0.300	1.900	13.000	0.400	1.100	0.170	1.100	0.170
95.12																
95.5	1.054	18.880	37.840	4.338	16.060	3.112	0.660	2.621	0.392	2.385	14.710	0.504	1.380	0.201	1.349	0.203
96.005		18.100	35.000	4.080	15.100	2.900	0.630	2.400	0.400	2.100	13.000	0.400	1.200	0.190	1.200	0.180
96.6																
97.59																
98.44	1.177	21.900	44.180	5.087	18.760	3.474	0.737	2.864	0.432	2.649	15.950	0.563	1.550	0.228	1.546	0.235
98.48		20.600	40.200	4.540	17.400	3.300	0.620	2.300	0.400	2.100	15.000	0.400	1.300	0.200	1.300	0.200
99.085																
100.52	1.084	21.880	43.540	4.960	18.240	3.453	0.710	2.827	0.427	2.644	15.770	0.554	1.507	0.222	1.535	0.231
100.57		21.100	40.900	4.500	16.700	3.200	0.650	2.600	0.400	2.100	13.000	0.400	1.300	0.200	1.300	0.190
102.26																
102.62	1.148	21.970	44.130	5.083	18.360	3.401	0.708	2.744	0.411	2.441	14.580	0.504	1.406	0.207	1.414	0.219
102.665		19.900	39.200	4.490	17.100	3.300	0.710	2.700	0.400	2.300	15.000	0.500	1.300	0.200	1.300	0.200
103.35	1.433	23.100	46.470	5.339	19.200	3.562	0.692	2.763	0.416	2.506	14.860	0.537	1.436	0.214	1.442	0.226
103.405		22.500	42.000	4.800	17.200	3.200	0.640	2.600	0.400	2.200	14.000	0.400	1.300	0.200	1.400	0.210
103.85																
105.04																
105.18	0.955	18.480	37.460	4.375	16.120	3.086	0.759	2.568	0.380	2.298	13.900	0.485	1.310	0.188	1.266	0.193
105.25		19.200	36.300	4.090	15.400	2.900	0.610	2.300	0.300	2.100	13.000	0.400	1.200	0.170	1.100	0.180
106.715																
107.77	0.895	16.680	33.450	3.823	14.060	2.690	0.658	2.203	0.335	2.063	12.460	0.426	1.148	0.164	1.128	0.172
107.805		17.900	33.700	3.690	13.800	2.400	0.610	2.100	0.300	1.800	12.000	0.300	1.100	0.150	1.000	0.170
108.65	1.029	19.080	38.620	4.500	16.560	3.142	0.653	2.595	0.393	2.370	14.350	0.492	1.348	0.198	1.317	0.201
108.69		18.000	35.500	4.000	15.600	2.800	0.600	2.300	0.400	2.200	12.000	0.400	1.200	0.180	1.200	0.190
109.71																

(Continued)

126.29		14.600	27.200	3.040	11.300	2.100	0.470	1.800	0.300	1.400	9.000	0.300	0.800	0.130	0.800	0.120
127.67	0.032	7.390	14.113	1.791	6.597	1.320	0.327	1.594	0.247	1.253	6.793	0.247	0.711	0.098	0.599	0.101
128.4725		35.900	66.600	7.490	28.000	5.400	1.210	4.400	0.600	3.600	22.000	0.700	2.100	0.300	2.100	0.310
129	0.032	5.010	10.068	1.337	5.279	1.122	0.275	1.320	0.212	1.109	5.944	0.225	0.649	0.090	0.559	0.095
129.3	998															
129.36		15.300	29.000	3.220	11.900	2.300	0.470	1.800	0.300	1.600	10.000	0.300	0.900	0.140	0.900	0.140
129.43	1149															
129.47		17.100	32.000	3.620	13.600	2.400	0.520	2.000	0.300	1.800	11.000	0.400	1.000	0.150	1.000	0.160
131.92		19.500	36.700	3.980	14.900	2.700	0.550	2.200	0.300	1.900	12.000	0.400	1.100	0.180	1.100	0.170
132.21	0.018	5.171	10.319	1.349	5.316	1.182	0.309	1.431	0.242	1.291	7.106	0.263	0.764	0.107	0.658	0.111
133.72	0.022	4.877	9.605	1.269	4.983	1.101	0.288	1.314	0.219	1.175	6.268	0.239	0.694	0.097	0.596	0.102
134.47	1245															
134.47	1328															
134.51		17.000	32.300	3.620	13.000	2.400	0.540	2.100	0.300	1.800	11.000	0.300	1.000	0.150	1.000	0.160
135.16																
135.16	1391															
135.225		19.100	36.000	4.000	14.800	2.600	0.520	2.000	0.300	1.700	11.000	0.300	1.100	0.160	1.000	0.170
136.6	0.026	4.781	9.490	1.260	4.893	1.058	0.274	1.228	0.201	1.070	5.636	0.212	0.610	0.084	0.512	0.086
138.08	1374															
138.12		19.000	36.400	4.060	14.200	2.700	0.440	2.100	0.300	1.700	10.000	0.300	1.000	0.160	1.200	0.180
139.63	0.019	5.493	10.970	1.453	5.607	1.186	0.312	1.374	0.219	1.133	6.070	0.222	0.635	0.087	0.530	0.089
140.24	887															
140.27		17.600	32.900	3.640	13.300	2.300	0.450	1.900	0.300	1.600	9.000	0.300	0.900	0.150	1.000	0.140
141.31	0.019	4.351	8.775	1.192	4.850	1.163	0.289	1.344	0.238	1.324	6.927	0.264	0.755	0.103	0.632	0.107
141.68	1289															
141.715		17.800	33.300	3.740	13.600	2.500	0.480	2.000	0.300	1.600	10.000	0.300	1.000	0.150	1.000	0.150
142.75	0.023	4.031	8.165	1.129	4.657	1.129	0.325	1.314	0.230	1.274	6.762	0.256	0.739	0.102	0.624	0.106
144.24	0.031	4.142	7.393	1.008	4.264	1.132	0.387	1.346	0.252	1.452	7.973	0.293	0.847	0.117	0.717	0.122
144.34	1331															
144.405		21.200	40.300	4.430	16.900	3.300	0.900	2.800	0.400	2.400	14.000	0.500	1.400	0.200	1.300	0.200
144.8	1843															

(Continued)

	144.845		23.100	44.900	5.100	19.100	3.800	0.890	3.500	0.500	3.000	17.000	0.600	1.600	0.230	1.500	0.240	
Mudstone	146.125	2.561	22.721	50.352	5.152	18.901	3.515	0.780	0.000	0.486	2.678	14.306	0.541	1.654	0.244	1.568	0.258	
	146.125	2.000	38.500	71.600	7.960	28.400	5.200	0.990	4.400	0.600	3.600	20.000	0.700	2.100	0.320	2.100	0.330	
	146.935	1.900	19.460	44.650	4.404	16.301	3.150	0.733	3.206	0.454	2.458	11.395	0.487	1.469	0.217	1.380	0.226	
	146.935		35.200	66.300	7.490	27.700	5.300	1.120	4.700	0.700	3.900	22.000	0.700	2.200	0.340	2.300	0.340	
	149.19	2873	3.289	15.568	31.687	3.429	13.518	3.073	0.915	3.457	0.584	3.320	20.255	0.685	2.187	0.311	2.089	0.331
	149.21		38.300	71.400	7.990	28.800	5.300	1.040	4.200	0.600	3.700	20.000	0.700	2.000	0.300	2.100	0.320	
	149.23	205	3.562	31.270	60.830	6.309	23.976	4.571	1.181	4.737	0.673	3.672	22.341	0.750	2.354	0.347	2.324	0.377
	149.23	219	3.744	14.319	31.744	3.591	14.550	3.126	0.872	3.113	0.505	2.938	15.535	0.615	1.975	0.300	2.043	0.329
	149.255		2.804	6.348	26.354	2.268	9.317	2.048	0.491	1.965	0.316	1.917	8.585	0.408	1.300	0.202	1.343	0.221
	149.255		2.000	44.200	82.800	9.380	33.300	6.100	1.110	4.300	0.600	3.600	20.000	0.700	2.100	0.310	2.100	0.350
	151.52	378		31.808	62.137	6.501	24.745	4.800	1.322	4.898	0.690	3.691	25.424	0.755	2.345	0.345	2.313	0.376
	151.565		1.098	17.743	47.501	5.028	19.224	3.621	0.886	3.372	0.470	2.575	12.315	0.518	1.582	0.236	1.526	0.252
	151.565			42.900	80.600	9.010	33.000	5.900	1.230	4.600	0.700	3.800	21.000	0.800	2.200	0.320	2.100	0.330
	153.29	299	3.285	27.947	54.268	5.475	21.020	4.358	1.141	4.735	0.679	3.561	23.654	0.716	2.125	0.303	1.995	0.319
	153.325		2.566	27.355	58.444	6.011	22.057	4.266	1.087	4.484	0.639	3.561	16.934	0.716	2.122	0.305	1.921	0.308
	153.325			31.200	59.200	6.560	23.900	4.900	0.980	4.100	0.600	3.500	21.000	0.700	2.000	0.290	1.900	0.300
	154.97	713	8.420	19.191	38.993	4.049	15.549	3.357	0.938	3.628	0.536	2.941	14.587	0.595	1.779	0.254	1.619	0.262
	155.02		3.000	37.400	69.600	7.850	28.800	5.300	1.160	4.600	0.700	4.200	23.000	0.800	2.200	0.320	2.100	0.310
	155.02		4.126	28.992	61.327	6.323	23.110	4.084	0.969	4.069	0.550	2.892	9.604	0.573	1.663	0.231	1.410	0.224
	155.07	237	6.139	23.140	45.939	4.678	17.571	3.393	0.972	3.832	0.594	3.417	22.684	0.728	2.246	0.331	2.259	0.360
	155.13		5.000	39.700	73.300	7.980	28.400	5.000	0.990	4.100	0.600	3.800	21.000	0.700	2.200	0.310	2.200	0.330
	156.54	222		30.578	61.483	6.226	25.631	4.958	1.279	5.052	0.687	3.425	18.965	0.657	1.953	0.284	1.880	0.307
	156.54	288		20.420	41.204	4.410	17.044	3.750	1.087	3.984	0.624	3.201	18.032	0.654	1.924	0.281	1.854	0.299
	156.595		1.079	20.573	47.530	4.814	17.875	3.316	0.795	3.305	0.444	2.340	10.452	0.466	1.365	0.197	1.253	0.203
	156.595			36.700	69.800	7.900	28.400	5.700	1.110	4.600	0.700	3.900	21.000	0.700	2.100	0.310	2.000	0.310
	157.26	284	4.870	25.079	49.563	5.457	20.255	4.279	1.190	4.577	0.681	3.633	22.531	0.742	2.212	0.331	2.181	0.356

(Continued)

157.305		0.958	25.656	59.948	5.937	21.994	4.074	0.991	4.138	0.571	3.065	13.465	0.611	1.810	0.262	1.664	0.270
157.305			38.200	71.500	8.010	28.800	5.800	1.130	4.500	0.700	3.700	21.000	0.700	2.100	0.310	2.100	0.320
159.18	268		28.576	55.668	5.674	21.800	4.204	1.236	4.509	0.666	3.695	28.411	0.751	2.290	0.342	2.246	0.368
159.21		0.631	16.342	43.869	4.210	15.883	3.024	0.785	3.012	0.428	2.336	11.959	0.469	1.413	0.208	1.338	0.219
159.21			41.100	76.100	8.560	31.700	5.500	1.280	4.600	0.700	3.900	21.000	0.800	2.300	0.320	2.100	0.360
161.16	853	3.827	24.383	49.355	5.234	20.389	4.468	1.135	4.926	0.726	3.919	25.049	0.783	2.244	0.340	2.182	0.353
161.23		2.909	23.173	51.153	5.571	21.127	4.172	0.966	4.288	0.616	3.421	16.997	0.683	2.026	0.292	1.849	0.297
161.23		2.000	37.000	70.400	7.690	28.900	5.600	1.170	4.800	0.700	4.000	22.000	0.800	2.300	0.330	2.200	0.320
161.39	874	3.458	16.808	38.566	3.737	14.769	3.355	0.966	3.877	0.636	3.806	23.475	0.774	2.434	0.351	2.373	0.377
162.24	1962	2.896	22.564	44.133	4.619	17.648	3.562	1.029	3.792	0.543	2.792	17.786	0.568	1.718	0.256	1.701	0.278
162.29		2.158	26.398	56.998	5.834	21.031	3.504	0.864	3.465	0.453	2.422	12.213	0.491	1.489	0.221	1.426	0.234
162.29																	
162.29			41.700	78.500	8.650	31.400	5.300	1.130	4.400	0.600	3.700	21.000	0.700	2.200	0.320	2.200	0.360
162.82	316	2.773	17.946	35.505	3.819	14.943	3.353	0.951	3.760	0.603	3.457	22.470	0.722	2.191	0.322	2.132	0.340
162.895			38.000	70.800	7.860	28.100	5.600	1.040	4.700	0.800	4.500	26.000	0.900	2.500	0.360	2.300	0.330
164.21		1.848	14.689	31.613	3.991	16.866	3.957	0.926	3.738	0.476	2.291	9.614	0.420	1.170	0.162	1.025	0.170
164.21																	
164.21			19.800	41.300	5.090	21.500	5.400	1.240	5.100	0.700	3.500	20.000	0.600	1.800	0.250	1.700	0.260
164.36	17259		22.108	42.459	4.542	16.218	3.108	0.856	3.494	0.500	2.702	17.312	0.579	1.710	0.252	1.707	0.268
164.395			28.700	54.400	6.040	22.200	4.300	0.960	3.800	0.500	3.000	18.000	0.600	1.800	0.260	1.700	0.260
164.54	53037		15.596	31.119	3.745	16.092	4.106	1.256	4.341	0.613	2.888	23.700	0.555	1.553	0.214	1.429	0.239
164.575		1.314	11.517	25.216	3.259	14.042	3.144	0.972	2.935	0.376	1.801	6.326	0.327	0.888	0.119	0.727	0.118
164.575			18.100	38.400	4.930	21.800	5.400	1.660	5.300	0.800	4.100	24.000	0.800	2.000	0.290	1.800	0.270
165.02	529	3.833	19.926	40.847	4.322	16.788	3.424	0.998	3.655	0.572	3.343	21.199	0.701	2.191	0.329	2.253	0.366
165.09	1593	3.981	15.214	32.849	3.758	14.400	3.042	0.891	3.217	0.530	3.045	17.827	0.648	2.062	0.312	2.104	0.341
165.105		1.845	3.394	14.111	1.119	4.585	1.004	0.267	0.998	0.165	1.033	4.548	0.223	0.728	0.115	0.768	0.125
165.105			40.400	76.700	8.470	30.900	5.600	1.150	4.200	0.600	3.700	21.000	0.800	2.200	0.320	2.200	0.340
168.6	3113	4.077	34.212	71.845	7.765	29.573	5.649	1.498	5.728	0.812	4.293	27.718	0.862	2.671	0.392	2.661	0.431
168.7	3760	3.047	28.193	57.103	6.028	23.619	4.750	1.218	4.806	0.691	3.692	23.025	0.743	2.282	0.337	2.290	0.370
170.58	1378	3.522	22.152	44.531	4.499	17.190	3.808	0.978	4.249	0.661	3.494	22.015	0.707	2.113	0.311	2.020	0.324

(Continued)

170.61			35.200	66.200	7.370	27.300	5.200	1.090	4.600	0.700	3.800	21.000	0.700	2.200	0.320	2.200	0.360	
170.64	1929	4.114	23.142	49.051	5.434	20.552	4.310	1.194	4.568	0.695	3.908	22.548	0.805	2.485	0.366	2.442	0.396	
171.65	2052	4.298	33.693	66.072	6.843	26.212	5.250	1.270	5.385	0.779	4.062	25.881	0.828	2.474	0.361	2.407	0.387	
171.65	1466	3.509	28.045	56.482	6.384	22.411	4.578	1.140	4.721	0.700	3.899	23.669	0.757	2.282	0.339	2.232	0.360	
171.68			43.600	82.000	9.420	33.200	6.500	1.180	4.900	0.700	4.000	22.000	0.800	2.300	0.350	2.300	0.340	
171.71	1217	4.103	31.186	64.620	6.953	26.364	5.167	1.328	5.439	0.767	4.047	26.139	0.833	2.522	0.370	2.460	0.403	
171.71	2448	3.807	22.899	48.847	5.513	21.076	4.413	1.215	4.601	0.711	3.922	24.033	0.807	2.500	0.382	2.525	0.411	
171.755			48.500	92.900	10.800	39.200	7.400	1.410	5.400	0.800	4.400	24.000	0.800	2.500	0.370	2.500	0.380	
172.02			45.200	87.300	9.730	36.500	6.600	1.280	5.300	0.700	4.300	24.000	0.800	2.500	0.380	2.600	0.400	
172.02	1493	3.721	29.891	60.713	6.459	24.725	5.199	1.282	5.380	0.773	4.114	26.364	0.832	2.505	0.372	2.456	0.393	
172.21			43.600	81.400	9.080	32.900	6.000	1.250	4.900	0.700	4.100	24.000	0.800	2.300	0.340	2.300	0.370	
172.21	1620	3.646	32.981	65.502	6.629	25.480	4.953	1.239	5.213	0.763	3.974	25.504	0.795	2.413	0.357	2.365	0.377	
173.54	776	3.967	32.849	64.156	7.313	24.962	4.876	1.248	5.063	0.732	3.698	23.615	0.755	2.277	0.335	2.225	0.355	
173.575			39.600	75.800	8.470	30.300	6.000	1.200	4.300	0.700	3.800	23.000	0.700	2.200	0.350	2.300	0.340	
173.64	1456	4.201	20.035	43.960	4.794	18.711	3.845	1.081	4.091	0.647	3.644	21.806	0.774	2.398	0.365	2.398	0.388	
173.695			2.000	44.400	85.700	9.550	35.200	6.500	1.280	4.500	0.700	4.000	25.000	0.800	2.500	0.370	2.500	0.370
174.22	1269		31.789	67.304	6.719	27.310	5.850	1.591	6.408	0.945	4.793	30.920	0.909	2.762	0.383	2.488	0.400	
174.34			38.400	73.000	8.130	30.800	6.200	1.390	5.300	0.800	4.400	26.000	0.800	2.400	0.340	2.300	0.350	
176.1	5875	3.248	34.911	68.971	7.370	28.431	6.122	1.331	6.033	0.832	4.138	25.904	0.809	2.397	0.348	2.279	0.368	
176.125			36.200	69.900	7.600	28.600	5.400	1.070	4.600	0.600	3.800	22.000	0.700	2.100	0.320	2.100	0.310	
178.4	2016	2.846	25.249	49.921	5.366	20.539	4.458	1.157	4.609	0.657	3.532	24.017	0.691	2.030	0.298	1.958	0.319	
178.49	591	4.210	30.349	53.396	5.630	20.896	4.186	1.116	4.594	0.673	3.623	24.755	0.726	2.169	0.314	2.064	0.327	
180.02	161		17.194	36.762	4.001	15.748	3.441	1.000	3.679	0.563	3.101	18.677	0.631	1.875	0.274	1.809	0.291	
180.03			28.600	54.100	6.190	22.700	4.400	1.040	3.700	0.500	2.900	17.000	0.600	1.700	0.250	1.700	0.250	
182.08	1703	7.384	27.509	53.076	5.314	18.763	2.983	0.780	3.290	0.458	2.401	15.771	0.499	1.595	0.249	1.688	0.273	
182.14			2.000	18.600	34.400	3.660	13.800	2.400	0.670	2.000	0.300	1.800	15.000	0.400	1.200	0.180	1.200	0.180
182.2	27690		9.160	17.195	1.800	6.847	1.337	0.527	1.669	0.251	1.393	14.380	0.296	0.867	0.114	0.692	0.114	
182.225			8.600	16.100	1.800	6.800	1.400	0.430	1.500	0.200	1.200	11.000	0.300	0.700	0.100	0.600	0.100	

(Continued)

		182.25	1370	3.011	5.118	10.869	1.195	4.631	0.936	0.443	1.186	0.181	1.024	9.449	0.217	0.632	0.084	0.516	0.085
Koolbye	Quartzite	183.7	1156		28.920	60.142	6.343	23.738	4.330	1.052	4.175	0.525	2.415	14.735	0.484	1.355	0.197	1.377	0.222
		183.735			27.400	55.200	6.200	23.300	4.100	0.810	3.000	0.400	2.400	14.000	0.500	1.400	0.220	1.500	0.230
		186.95	1194	3.847	26.422	55.535	5.838	21.834	4.135	1.011	3.936	0.509	2.427	13.783	0.469	1.386	0.205	1.393	0.224
		186.95	607		24.439	51.134	5.362	20.655	3.903	1.002	3.811	0.485	2.351	13.108	0.468	1.373	0.205	1.406	0.225
		187.1			27.100	54.900	6.150	22.800	4.000	0.870	3.000	0.400	2.400	14.000	0.500	1.400	0.210	1.500	0.220
		187.4			23.600	47.400	5.270	20.000	3.700	0.770	2.900	0.400	2.600	16.000	0.500	1.500	0.220	1.500	0.250
		187.45	1084	2.995	23.277	47.650	4.976	18.834	3.644	0.883	3.608	0.479	2.305	12.948	0.446	1.304	0.193	1.307	0.209

2.9. TABLE 5 : Elemental concentration and molybdenum isotopic composition of TCDP1 and TCDP3 studied sections.

Core name	Mn enrichment name	Depth in core (m)	Ca (wt.%)	MnO (wt.%)	Mn (wt.%)	Fe (wt.%)	Al ₂ O ₃ (wt.%)	U (ppm)	Mo (ppm)	Mo _{EF}	U _{EF}	Mo _{EF} /U _{EF}	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ (‰)	2 σ	Mo _{det.} (ppm)	Mo _{authi.} (ppm)	$\delta^{98}\text{Mo}_{authi.}$ (‰)	
TCDP3	Carbonate	85.06	0.59	0.14	0.10	4.60	13.87		0.292 ^a				0.37	0.02	1.02	-0.73	-0.01	
		86.28	13.62	0.38	0.27	3.09	10.37	3.114	1.547	2.821	5.678	0.50						
		87.67	16.55	0.34	0.24	2.72	8.97		0.160 ^a				0.46	0.05	0.60	-0.44	-0.03	
		88.99	19.15	0.31	0.22	2.39	8.35		0.087 ^a				0.41	0.00	0.57	-0.48	0.04	
		89.06	25.48	0.34	0.24	2.11	5.72	1.722	1.071	3.541	5.694	0.62						
		90.61	18.50	0.24	0.17	2.15	7.26		0.116 ^a					0.50	0.15	0.52	-0.40	-0.02
		91.7	19.44	0.23	0.16	2.66	8.00	2.278	1.000	2.362	5.380	0.44						
		92.14	20.34	0.23	0.16	2.21	7.39		0.072 ^a					0.45	0.12	0.51	-0.44	0.04
		93.45	21.42	0.20	0.15	2.46	7.26	1.923	0.987	2.571	5.009	0.51						
		95.12	20.11	0.18	0.13	2.18	7.48		0.099 ^a					0.71	0.45	0.51	-0.41	-0.05
		95.5	19.67	0.18	0.13	2.91	8.46	2.224	1.054	2.356	4.971	0.47						
		96.6	18.53	0.17	0.12	2.55	8.47		0.045 ^a					0.43	0.03	0.61	-0.56	0.07
		98.44	17.09	0.15	0.11	2.81	9.06	2.620	1.177	2.455	5.464	0.45						
		100.52	16.94	0.15	0.11	2.96	9.13	2.564	1.084	2.244	5.309	0.42						
		102.26	18.03	0.15	0.11	2.65	8.90		0.127 ^a					0.44	0.19	0.60	-0.48	0.01
		102.62	15.87	0.14	0.10	2.97	9.39	2.513	1.148	2.312	5.060	0.46						
		103.35	15.05	0.14	0.10	2.91	9.36	3.214	1.433	2.895	6.493	0.45						
103.85	19.82	0.15	0.11	2.43	8.10		0.065 ^a					1.47	0.00	0.56	-0.50	-0.08		
105.04	19.62	0.15	0.10	2.45	8.24		0.058 ^a					-0.32	0.14	0.57	-0.51	0.15		

(Continued)

	105.18	22.74	0.16	0.11	2.47	7.43	1.906	0.955	2.429	4.847	0.50								
	107.77	25.42	0.15	0.11	2.18	6.37	1.747	0.895	2.655	5.184	0.51								
	108.65	21.50	0.14	0.10	2.52	7.89	2.014	1.029	2.465	4.824	0.51								
	109.76	20.02	0.14	0.10	2.70	7.81	2.385	1.099	2.660	5.773	0.46								
	111.08	21.15	0.18	0.13	1.94	6.38		0.027 ^a				0.73	0.13	0.49	-0.47	0.06			
	114.12	15.42	0.15	0.11	2.71	9.20		0.037 ^a				0.53	0.03	0.69	-0.65	0.08			
	120.22	22.39	0.14	0.10	1.95	6.65		0.021 ^a				0.39	0.02	0.46	-0.44	0.09			
	121.695	20.73	0.13	0.10	1.85	6.39		0.017 ^a				0.49	0.41	0.47	-0.47	0.10			
	126.18	23.68	0.14	0.10	1.63	5.43		0.031 ^a				0.39	0.03	0.35	-0.32	0.07			
	127.67	21.27	0.15	0.10	1.74	5.88		0.032 ^a				0.66	0.47	0.44	-0.40	0.06			
	129	21.82	0.16	0.11	1.77	6.01		0.032 ^a				0.37	0.01	0.45	-0.42	0.08			
	133.72	21.60	0.18	0.13	2.03	6.92		0.022 ^a				0.31	0.01	0.47	-0.45	0.09			
	135.16	20.86	0.18	0.13	1.79	6.29		0.023 ^a				0.58	0.02	0.45	-0.42	0.07			
	139.63	22.99	0.29	0.21	1.55	4.93		0.019 ^a				0.62	0.02	0.37	-0.36	0.07			
	141.31	21.49	0.38	0.27	2.12	6.67		0.019 ^a				0.37	0.02	0.50	-0.48	0.09			
	142.75	18.76	0.42	0.30	2.16	6.82		0.023 ^a				0.43	0.05	0.50	-0.48	0.08			
K2	146.125	4.18	0.42	0.30	4.37	16.27	3.127	2.561	2.975	1.172	2.54								
	146.125d	4.16	0.39	0.28	4.55	16.33	4.000	2.000	2.315	1.493	1.55								
	146.94	4.94	0.81	0.58	5.36	14.87	2.133	1.900	2.416	0.875	2.76	0.39	0.02	0.94	0.96	0.68			
	149.19	3.62	2.18	1.56	5.36	12.91	3.841	3.289	4.814	1.814	2.65								
	149.23	0.20	0.26	0.18	5.70	20.27	4.381	3.562	3.322	1.318	2.52								
	149.23d	0.24	0.26	0.18	5.72	19.68	4.338	3.744	3.595	1.344	2.68								
	149.26	0.27	0.25	0.18	5.11	19.50	3.163	2.804	2.718	0.989	2.75	0.59	0.18	0.99	1.81	0.85			
	151.57	1.48	1.96	1.40	5.85	16.94	1.992	1.098	1.225	0.717	1.71	0.61	0.02	1.00	0.10	5.93			
	153.29	5.16	7.69	5.50	4.85	11.26	6.639	3.285	5.514	3.595	1.53								
	153.33	4.82	4.71	3.37	4.44	11.40	5.330	2.566	4.256	2.851	1.49								
	153.325d	4.93	4.71	3.37	4.94	11.75	5.330	2.566	4.129	2.767	1.49	0.57	0.04	0.91	1.66	0.82			

(Continued)

	154.97	6.10	6.00	4.29	5.01	12.94	2.642	8.420	12.297	1.245	9.88					
	155.02	6.06	4.89	3.49	4.94	13.35	3.000	3.000	4.247	1.370	3.10	0.09	0.02	0.84	3.28	0.09
	155.02d	5.88	6.88	4.92	4.51	13.07	2.577	4.126	5.966	1.202	4.96					
	155.07	2.15	2.36	1.69	4.79	15.42	7.219	6.139	7.523	2.854	2.64					
	155.13	2.89	2.54	1.81	4.64	14.58	6.400	5.000	6.481	2.676	2.42					
	156.60	4.46	6.21	4.44	5.24	14.17	2.299	1.079	1.440	0.990	1.45	0.52	0.14	0.85	0.23	2.09
	157.26	4.23	4.85	3.47	4.70	14.85	4.707	4.870	6.199	1.933	3.21					
	157.31	4.72	6.39	4.56	5.27	14.29	3.854	0.958	1.267	1.644	0.77	0.29	0.01	0.82	0.13	1.47
	159.21	2.15	6.06	4.33	6.60	15.88	1.726	0.631	0.751	0.663	1.13					
	161.16	3.70	2.62	1.87	6.70	16.01	3.153	3.827	4.517	1.200	3.76					
	161.23	1.61	1.05	0.75	3.19	7.64	2.908	2.909	7.193	2.320	3.10	0.26	0.03	0.38	2.53	0.29
	161.23d	3.45	2.02	1.45	6.52	15.99	3.200	2.000	2.364	1.220	1.94					
	161.39	2.59	1.74	1.25	7.20	16.93	3.351	3.458	3.860	1.207	3.20					
	162.24	6.21	2.40	1.72	6.09	13.98	2.874	2.896	3.914	1.253	3.12					
	162.29	3.76	1.35	0.97	5.60	16.51	2.519	2.158	2.470	0.930	2.66	0.44	0.00	0.79	1.37	0.64
	162.29	3.67	1.33	0.95	5.59	16.47	2.519	2.158	2.477	0.932	2.66					
	162.82	3.07	0.89	0.64	7.28	16.06	3.990	2.773	3.263	1.515	2.15					
	164.21	4.42	1.22	0.87	19.67	8.92	1.790	1.848	3.917	1.224	3.20					
	164.21	4.49	1.16	0.83	18.62	8.97	1.790	1.848	3.893	1.216	3.20	0.81	0.16	0.45	1.40	1.03
	164.575	4.78	1.47	1.05	18.33	8.65	1.191	1.314	2.869	0.839	3.42	0.41	0.17	0.42	0.89	0.55
	165.105	0.46	0.22	0.16	7.20	17.54	2.092	1.845	1.988	0.727	2.74	0.47	0.00	0.95	0.90	0.87
K1	176.10	0.64	0.58	0.41	10.30	16.06	3.638	3.248	3.823	1.381	2.77					
	178.40	0.97	1.40	1.00	13.69	14.55	2.895	2.846	3.697	1.213	3.05					
	178.49	0.76	1.00	0.71	11.31	14.82	3.191	4.210	5.368	1.312	4.09					
	182.08	0.75	0.89	0.63	9.74	14.69	4.395	7.384	9.503	1.825	5.21					
	182.14	9.84	6.58	4.70	6.33	7.05	2.400	2.000	5.362	2.075	2.58					
	182.25	10.10	7.59	5.42	18.38	1.58	0.378	3.011	35.934	1.455	24.70					

(Continued)

TCDP1	B2	130.39	3.92	0.59	0.42	20.03	7.32	1.801	0.961	2.482	4.650	0.5					
	B1	149.34	0.69	0.10	0.07	16.09	0.91	0.228	0.588	12.258	4.756	2.6	0.77	0.14	0.08	0.51	0.88
		149.38	2.18	0.30	0.21	35.74	3.00	1.084	1.512	9.521	6.824	1.4					
		150.58	4.84	2.88	2.06	30.16	4.58	1.768	3.663	15.131	7.303	2.1					
		150.58d	1.77	1.71	1.22	37.30	2.93	1.540	2.465	15.923	9.948	1.6					
		150.61	1.34	1.45	1.04	35.59	2.54	1.100	0.534	3.963	8.185	0.5	0.90	0.04	0.19	-0.19	0.10
		150.68	4.62	2.54	1.81	25.34	4.45	0.684	0.670	2.845	2.903	1.0	1.36	0.19	0.31	0.36	2.47
		151.335	2.72	0.65	0.47	33.33	2.52	0.774	1.383	10.361	5.800	1.8	1.17	0.05	0.21	1.17	1.36
		151.4	2.96	0.68	0.49	38.18	2.86	1.324	1.948	12.866	8.744	1.5					
		151.87	0.15	0.07	0.05	11.82	13.77	1.984	1.283	1.762	2.723	0.6	0.54	0.09	0.98	0.30	1.97
		152.56	0.19	0.07	0.05	13.82	13.00	3.574	1.730	2.515	5.196	0.5					

^a : Mo concentrations of the digested fraction of carbonate by 6N HCl

3. Annexe 3 : Mise en évidence d'un cycle oxygénique global du molybdène dans des environnements marins antérieurs à 2.6 Ga.

3.1. TABLE 1 : $\delta^{98}\text{Mo}$ and Mo concentration of samples for this study.

Provenance of samples	Sample type	Sample code	Age (Ga)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134}$ (‰)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ (‰)	2SD ^a	Mo (ppm)	Mo authig. (ppm)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ authig. (‰)
Cay, Bahamas, (24°43'N, 76°49'W), modern :									
	Modern stromatolites	BS1	0.00	1.43	1.68	0.17	0.005	N.D. ^b	N.D.
	Modern stromatolites	BS2	0.00	1.43	1.68	0.32	0.017	N.D.	N.D.
	Modern stromatolites	BS3	0.00	1.20	1.45	0.09	0.002	N.D.	N.D.
	Modern stromatolites	BS4	0.00	1.19	1.44	0.10	0.020	N.D.	N.D.
	Modern thrombolites	BT1	0.00	1.48	1.73	0.25	0.054	N.D.	N.D.
	Modern thrombolites	BT2	0.00	1.51	1.76	0.29	0.065	N.D.	N.D.
	Modern thrombolites	BT3	0.00	1.42	1.67	0.02	0.061	N.D.	N.D.
	Modern thrombolites	BT4	0.00	1.49	1.74	0.08	0.044	N.D.	N.D.
Gamohaam Fm., Campbellrand Sg, South Africa (27°23.000'S, 23°20.833'E and 27°37.666'S, 23°24.05'E), 2.52 Ga :									
	Stromatolite	ALI-DS-82B	2.52	0.69	0.94	0.03	0.049	0.042	1.08
	Stromatolite	ALI-DS-82D	2.52	0.54	0.79	0.04	0.050	0.043	0.91
	Stromatolite	KU009-DS-01A	2.52	-0.19	0.06	0.02	0.024	0.019	0.06
	Stromatolite	KU009-DS-01B	2.52	0.13	0.38	0.09	0.022	0.018	0.44
	Stromatolite	KU009-DS-01C	2.52	0.86	1.11	0.06	0.005	B.D. ^c	B.D.
		KU009-DS-01C	2.52	0.78	1.03	0.03	0.006	N.D.	N.D.
		duplicat							
	Stromatolite	KU100-DS-01A	2.52	0.08	0.33	0.04	0.043	0.031	0.43
	Stromatolite	KU100-DS-01B	2.52	0.11	0.36	0.06	0.049	0.040	0.43

(Continued)

 Mosher Fm., Steep Rock, Canada, (48°47.717'N, 91°38.000'W and 48°48.983'N, 91°38.367'W), 2.78 Ga :

Crystal fan	P-02	2.78	0.93	1.18	0.00	0.042	0.042	1.18
	P-02 duplicat	2.78	0.94	1.19	0.38	0.050	N.D.	N.D.
Crystal fan	P-06	2.78	0.25	0.50	0.05	0.032	0.028	0.57
Microbial	P-09	2.78	0.52	0.77	0.22	0.027	0.027	0.77
Stromatolite	P-10	2.78	0.97	1.22	0.04	0.043	0.037	1.42

 Ball Assem., Red Lake greenstone, Canada, (51°03.000'N, 94°07.017'W and 51°01.867'N, 94°11.400'W), 2.94 Ga :

Crystal fan	P-30	2.94	0.13	0.38	0.02	0.056	0.052	0.40
Laminated carbonate below crystal fan	P-31	2.94	-1.79	-1.54	0.09	0.057	0.045	-1.93
Crystal fan	P-32	2.94	-0.01	0.24	0.05	0.073	0.069	0.26
Stromatolite	P-33	2.94	0.15	0.40	0.04	0.101	0.096	0.41
	P-33 duplicat	2.94	0.20	0.45	0.06	0.097	N.D.	N.D.
Stromatolite	P-34	2.94	0.18	0.43	0.24	0.022	0.020	0.48
	P-34 duplicat	2.94	-0.05	0.20	0.12	0.018	N.D.	N.D.
Stromatolite	P-35	2.94	0.65	0.90	0.16	0.042	0.035	1.05
	P-35 duplicat	2.94	0.78	1.03	0.04	0.048	N.D.	N.D.

(Continued)

Chonebi Fm., Nsuze G., South Africa, (28°14.476'S, 31°10.313'E and 28°14.437'S, 31°10.300'E), 2.97 Ga :

Stromatolite	1A	2.97	-0.30	-0.05	0.16	0.089	0.039	-0.21
Stromatolite	1B	2.97	-0.02	0.23	0.02	0.171	0.105	0.34
Stromatolite	2A	2.97	0.07	0.32	0.01	0.078	B.D.	B.D.
Stromatolite	2B	2.97	-0.52	-0.27	0.01	0.101	B.D.	B.D.
Stromatolite	3A	2.97	-0.28	-0.03	0.07	0.115	0.045	-0.19
Stromatolite	3B	2.97	-0.44	-0.19	0.02	0.129	0.034	-0.94
Dolarenite	8	2.97	-0.62	-0.37	0.01	0.129	B.D.	B.D.
Dolarenite	9A	2.97	-0.41	-0.16	0.24	0.161	B.D.	B.D.
Dolarenite	9B	2.97	-0.85	-0.60	0.10	0.111	B.D.	B.D.
Dolarenite	10A	2.97	-0.29	-0.04	0.01	0.077	B.D.	B.D.
Dolarenite	10B	2.97	-0.47	-0.22	0.09	0.203	B.D.	B.D.

^a Internal reproducibility, an additional 0.11 ‰(2SD) of uncertainty arises from

^b N.D.= Not Determined

^c B.D.= Authigenic values 'Below Detection'

3.2. TABLE 2 : $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, and major element concentrations.

Sample	Sample code	Age (Ga)	$^{13}\text{C}_{carb}$ (‰) SD : 0.2‰	$^{18}\text{O}_{carb}$ (‰)	SiO ₂ (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)	Fe ₂ O ₃ (wt%)	MnO (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na ₂ O (wt%)	K ₂ O (wt%)	P ₂ O ₅ (wt%)	LOI (wt%)	Total (wt%)	CaCO ₃ (wt%)	MgCO ₃ (wt%)	Total CaCO ₃ and MgCO ₃ (wt%)	with and	
Stromatolite	BS1	0.00	4.35	-0.27	N.D. ¹	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Stromatolite	BS2	0.00	4.54	-0.24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Stromatolite	BS3	0.00	4.33	-0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Stromatolite	BS4	0.00	4.57	-0.14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Trombolite	BT1	0.00	4.64	-0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Trombolite	BT2	0.00	4.30	-0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Trombolite	BT3	0.00	4.58	-0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Trombolite	BT4	0.00	4.52	-0.18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
Stromatolite	ALI-DS-82B	2.52	-0.25	-8.14	0.29	0.01	0.13	0.47	1.29	4.68	48.16	0.01	0.05	0.01	43.68	98.79	85.97	9.78	98.01		
Stromatolite	ALI-DS-82D	2.52	-0.44	-8.19	0.68	0.01	0.14	0.00	1.19	4.13	47.57	0.01	0.04	0.01	N.D.	53.79	84.91	8.65	95.64		
Stromatolite	KU009-DS-01A	2.52	-0.24	-8.21	0.15	0.00	0.08	1.10	1.43	6.95	45.56	0.01	0.01	0.02	N.D.	55.31	81.32	14.54	98.66		
Stromatolite	KU009-DS-01B	2.52	-0.20	-8.40	0.12	0.00	0.07	1.07	1.40	6.96	45.59	0.01	0.01	0.01	N.D.	55.26	81.38	14.56	98.64		
Stromatolite	KU009-DS-01C	2.52	N.D.	N.D.	0.10	0.00	0.07	1.11	1.35	6.98	45.09	0.01	0.01	0.02	44.03	98.77	80.48	14.61	97.76		

(Continued)

	KU009-DS-01C duplicat	2.52	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Stromatolite	KU100-DS-01A	2.52	-0.21	-10.18	1.20	0.01	0.28	0.48	1.18	2.68	49.65	0.01	0.14	0.02	N.D.	55.65	88.62	5.61	97.55
Stromatolite	KU100-DS-01B	2.52	-0.27	-9.96	0.91	0.01	0.23	0.39	1.16	2.53	51.09	0.00	0.10	0.00	N.D.	56.42	91.18	5.30	99.28
Crystal fan	P-02	2.78	2.29	-8.98	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00	N.D.	N.D.	N.D.
	P-02 duplicat	2.78	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Crystal fan	P-06	2.78	2.32	-9.39	8.39	0.00	0.08	0.00	0.16	0.76	51.37	0.01	0.00	0.00	N.D.	60.76	91.69	1.58	101.90
Microbial	P-09	2.78	1.55	-9.07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00	N.D.	N.D.	N.D.
Stromatolite	P-10	2.78	0.51	-8.20	8.01	0.01	0.05	1.32	0.77	10.02	37.84	0.00	0.01	0.03	N.D.	58.05	67.54	20.95	98.69
Crystal fan	P-30	2.94	0.77	-13.07	32.91	0.00	0.05	0.83	0.28	0.63	35.98	0.00	0.01	0.01	N.D.	70.70	64.21	1.31	99.61
Laminated carbonate below crystal fan	P-31	2.94	N.D.	N.D.	2.86	0.01	0.26	4.84	0.98	0.52	49.26	0.02	0.02	0.01	N.D.	58.77	87.92	1.09	98.01
Crystal fan	P-32	2.94	0.80	-16.68	31.40	0.00	0.09	1.78	0.53	12.32	21.01	0.01	0.01	0.01	N.D.	67.16	37.50	25.77	97.10
Stromatolite	P-33	2.94	0.29	-16.36	28.05	0.00	0.07	0.37	0.54	11.90	22.58	0.00	0.00	0.00	N.D.	63.51	40.29	24.89	94.22
	P-33 duplicat	2.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Stromatolite	P-34	2.94	1.51	-13.12	33.56	0.00	0.03	1.45	0.55	12.22	19.27	0.00	0.01	0.01	N.D.	67.10	34.40	25.56	95.57
	P-34 duplicat	2.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(Continued)

Stromatolite	P-35	2.94	0.02	-15.99	15.36	0.01	0.10	0.65	0.99	13.21	26.00	0.00	0.00	0.00	N.D.	56.32	46.40	27.63	91.15
	P-35 du- plicat	2.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Stromatolite	1A	2.97	N.D.	N.D.	24.55	0.05	1.96	2.37	0.21	15.94	22.36	0.00	0.68	0.03	33.58	101.72	39.90	33.34	103.08
Stromatolite	1B	2.97	N.D.	N.D.	24.20	0.07	1.98	2.41	0.21	15.85	21.96	0.00	0.69	0.04	33.77	101.17	39.20	33.16	101.95
Stromatolite	2A	2.97	N.D.	N.D.	20.71	0.08	1.67	2.61	0.26	16.52	23.80	0.00	0.61	0.06	35.42	101.75	42.48	34.56	103.04
Stromatolite	2B	2.97	N.D.	N.D.	21.45	0.09	1.83	2.60	0.26	15.82	23.55	0.00	0.68	0.06	34.95	101.28	42.03	33.09	102.09
Stromatolite	3A	2.97	N.D.	N.D.	16.94	0.07	1.53	2.47	0.21	17.80	24.87	0.00	0.55	0.03	37.41	101.89	44.39	37.23	103.43
Stromatolite	3B	2.97	N.D.	N.D.	27.16	0.10	2.84	2.09	0.18	14.69	20.86	0.00	1.06	0.04	31.77	100.79	37.24	30.73	101.43
Dolarenite	8	2.97	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dolarenite	9A	2.97	N.D.	N.D.	73.88	0.15	10.75	1.02	0.02	2.07	2.46	0.00	4.54	0.05	3.54	98.49	N.A. ²	N.A.	N.A.
Dolarenite	9B	2.97	N.D.	N.D.	57.96	0.15	10.29	1.74	0.12	4.98	8.03	0.00	4.06	0.04	11.80	99.18	N.A.	N.A.	N.A.
Dolarenite	9C	2.97	N.D.	N.D.	54.28	0.13	9.09	2.03	0.16	5.92	9.76	0.00	3.53	0.05	14.24	99.18	N.A.	N.A.	N.A.
Dolarenite	10A	2.97	N.D.	N.D.	57.30	0.18	11.80	2.18	0.14	5.11	7.19	0.00	4.45	0.06	10.75	99.15	N.A.	N.A.	N.A.
Dolarenite	10B	2.97	N.D.	N.D.	58.99	0.22	11.80	2.10	0.13	4.95	6.61	0.00	4.47	0.07	10.12	99.46	N.A.	N.A.	N.A.
Dolarenite	10C	2.97	N.D.	N.D.	55.78	0.21	11.54	2.34	0.16	5.66	7.92	0.00	4.33	0.06	11.85	99.84	N.A.	N.A.	N.A.

¹ N.D.= no data² N.A.= not applicable

3.3. TABLE 3 : Traces element concentrations.

Sample	Sample code	Age (Ga)	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Y (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Sr (ppm)
Stromatolite	BS1	0.00	0.0038	0.0048	0.0011	0.0067	0.0029	0.0009	0.0038	0.0007	0.0050	0.0473	0.0014	0.0042	0.0005	0.0029	0.0005	1145830.85
Stromatolite	BS2	0.00	0.0043	0.0045	0.0012	0.0069	0.0021	0.0009	0.0038	0.0007	0.0051	0.0485	0.0013	0.0042	0.0006	0.0030	0.0005	1098014.76
Stromatolite	BS3	0.00	0.0012	0.0012	0.0003	0.0021	0.0007	0.0004	0.0015	0.0003	0.0021	0.0226	0.0006	0.0019	0.0002	0.0014	0.0002	825630.33
Stromatolite	BS4	0.00	0.0016	0.0017	0.0004	0.0027	0.0009	0.0005	0.0018	0.0003	0.0025	0.0267	0.0007	0.0021	0.0003	0.0015	0.0003	901614.62
Trombolite	BT1	0.00	0.0019	0.0020	0.0005	0.0032	0.0010	0.0010	0.0021	0.0004	0.0028	0.0320	0.0007	0.0023	0.0003	0.0016	0.0003	730425.90
Trombolite	BT2	0.00	0.0045	0.0046	0.0012	0.0069	0.0020	0.0018	0.0043	0.0008	0.0055	0.0623	0.0015	0.0046	0.0006	0.0031	0.0005	1617621.18
Trombolite	BT3	0.00	0.0015	0.0016	0.0004	0.0023	0.0007	0.0005	0.0015	0.0003	0.0020	0.0239	0.0005	0.0017	0.0002	0.0011	0.0002	728663.24
Trombolite	BT4	0.00	0.0021	0.0021	0.0006	0.0032	0.0010	0.0006	0.0021	0.0004	0.0027	0.0322	0.0007	0.0023	0.0003	0.0015	0.0003	906545.26
Stromatolite	ALI-DS-82B	2.52	2.0933	2.4195	0.2646	1.0524	0.1762	0.0609	0.2382	0.0348	0.2456	5.5886	0.0675	0.2400	0.0337	0.2067	0.0411	56.81
Stromatolite	ALI-DS-82D	2.52	1.6616	2.0024	0.2201	0.8891	0.1533	0.0527	0.2004	0.0291	0.2039	4.5954	0.0560	0.1964	0.0271	0.1611	0.0324	50.40
Stromatolite	KU009-DS-01A	2.52	0.7640	1.0435	0.1169	0.4859	0.0794	0.0267	0.0991	0.0122	0.0684	1.2325	0.0158	0.0467	0.0055	0.0275	0.0054	25.39
Stromatolite	KU009-DS-01B	2.52	0.7738	1.0492	0.1177	0.4799	0.0780	0.0267	0.0969	0.0124	0.0689	1.2341	0.0161	0.0455	0.0055	0.0275	0.0055	26.97
Stromatolite	KU009-DS-01C	2.52	0.8788	1.2186	0.1374	0.5660	0.0923	0.0330	0.1126	0.0142	0.0803	1.4146	0.0182	0.0541	0.0063	0.0316	0.0062	29.36
	KU009-DS-01C duplicat	2.52	¹ N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(Continued)

Stromatolite	1A	2.97	2.3818	3.5086	0.6322	2.6570	0.6502	0.1956	0.7488	0.1219	0.6982	3.1132	0.1362	0.3718	0.0476	0.2828	0.0426	163.13
Stromatolite	1B	2.97	2.2300	3.3621	0.6032	2.5109	0.6150	0.1838	0.7195	0.1198	0.6940	2.9999	0.1365	0.3758	0.0484	0.2847	0.0437	157.69
Stromatolite	2A	2.97	2.2434	4.0571	0.7755	3.4610	1.0123	0.4595	1.2285	0.2133	1.2057	5.1668	0.2215	0.5831	0.0727	0.4212	0.0615	265.38
Stromatolite	2B	2.97	1.6719	2.9978	0.5130	2.2187	0.6403	0.2926	0.7801	0.1323	0.7408	3.4347	0.1354	0.3548	0.0439	0.2540	0.0364	139.73
Stromatolite	3A	2.97	2.4209	3.4330	0.5727	2.2283	0.5094	0.1851	0.6065	0.0969	0.5595	2.6989	0.1095	0.3045	0.0390	0.2301	0.0347	173.45
Stromatolite	3B	2.97	1.8479	3.6819	0.5116	2.0161	0.4647	0.1718	0.4822	0.0860	0.4729	3.1524	0.0956	0.2563	0.0330	0.1832	0.0277	210.72
Dolarenite	8	2.97	0.3593	0.6473	0.0712	0.2840	0.0697	0.0253	0.0921	0.0166	0.0909	0.5031	0.0192	0.0628	0.0103	0.0868	0.0228	9.57
Dolarenite	9A	2.97	0.4710	0.8416	0.1060	0.4269	0.1351	0.0801	0.1974	0.0384	0.2354	1.3116	0.0474	0.1461	0.0217	0.1631	0.0327	17.36
Dolarenite	9B	2.97	2.2460	3.6351	0.5013	1.9937	0.6452	0.2930	0.8628	0.1783	1.1100	7.2258	0.2112	0.6180	0.0906	0.5960	0.1091	108.42
Dolarenite	9C	2.97	2.6816	4.6641	0.6047	2.5372	0.7898	0.3657	1.0680	0.2289	1.3806	8.8946	0.2742	0.7844	0.1102	0.7048	0.1377	131.41
Dolarenite	10A	2.97	1.8892	3.3380	0.4516	1.8460	0.5498	0.2138	0.6694	0.1265	0.7964	4.9856	0.1541	0.4650	0.0631	0.4124	0.0821	73.00
Dolarenite	10B	2.97	1.6723	3.1071	0.4324	1.7287	0.5001	0.2065	0.6349	0.1292	0.7769	4.4367	0.1547	0.4410	0.0645	0.4107	0.0786	63.32
Dolarenite	10C	2.97	1.4774	2.3605	0.3696	1.4938	0.4616	0.1946	0.6568	0.1259	0.7692	3.3251	0.1500	0.4335	0.0603	0.4133	0.0770	48.38

¹N.D.= no data

3.4. TABLE 4 : Compilation of Mo isotope data from black shales.

Reference	Sample	Sample code	Age (Ga)	reported $\delta^{98}\text{Mo}$ value (‰, various standards)	reported uncertainty (‰, various statistics)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134}$ (‰) ^a	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ (‰)	Mo (ppm)
<u>Barling et al., 2001^b</u>								
	Anoxic sediment, Black Sea	Unit 1 (BC21-1)	0.000	2.40	N.D. ^e	2.03	2.28	N.D. ^e
		Unit 1bis	0.000	2.16	N.D.	1.79	2.04	N.D.
		Unit 1 mean	0.000	2.28	0.11	1.91	2.16	N.D.
		Unit 2 (BC21-3)	0.000	1.67	N.D.	1.30	1.55	N.D.
		Unit 2 (BC25-2)	0.000	1.76	N.D.	1.39	1.64	N.D.
	Anoxic sediment, Devonian Ohio Shale	USGS SDO-1	0.420	1.31	N.D.	0.94	1.19	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.71	N.D.	1.34	1.59	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.58	N.D.	1.21	1.46	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.23	N.D.	0.86	1.11	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.47	N.D.	1.10	1.35	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.44	N.D.	1.07	1.32	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.49	N.D.	1.12	1.37	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.35	N.D.	0.98	1.23	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.68	N.D.	1.31	1.56	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.68	N.D.	1.31	1.56	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.64	N.D.	1.27	1.52	134 ^c
		USGS SDO-1	0.420	1.74	N.D.	1.37	1.62	134 ^c
		USGS SDO-1 mean	0.420	1.53	0.11	1.16	1.41	134 ^c

(Continued)

Siebert et al., 2003

Suboxic sediment,	Teflon94 SP2 25	0.000	0.72	N.D.	0.47	0.72	4.00
San Pedro Basin							
	Teflon94 SP2 1	0.000	0.52	N.D.	0.27	0.52	3.40
Suboxic sediment,	Teflon 8B-17	0.000	1.11	N.D.	0.86	1.11	4.90
Santa Monica Basin							
Suboxic sediment,	RR97 82 MC A15	0.000	1.39	N.D.	1.14	1.39	131.90
Chile margin							
	RR97 80 MC03 A10	0.000	1.62	N.D.	1.37	1.62	40.80

Arnold et al., 2004^b

Euxinic sediment,	STA9 mean	0.000	2.52	0.07	2.15	2.40	180.00
Black Sea Unit 1							
Euxinic sediment,	600cm bsf mean	0.000	1.79	0.28	1.42	1.67	162.00
ODP Leg 165, Core 1002A, Cariaco Trench Sediments							
	620cm bsf mean	0.000	1.94	0.36	1.57	1.82	172.00
	635cm bsf mean	0.000	1.64	0.17	1.27	1.52	150.00
	640cm bsf mean	0.000	1.76	0.16	1.39	1.64	33.00
Euxinic sediment,	B02003 U4-156.1 mean	1.400	1.01	0.20	0.64	0.89	24.00
Black shales, Velkerri Fm., Roper Gp.							
	B02005 U4-173.0 mean	1.400	0.99	0.24	0.62	0.87	14.00
	B02008 U4-204.1 mean	1.400	0.83	0.06	0.46	0.71	30.00
	B02009 U4 214.1 mean	1.400	0.81	0.05	0.44	0.69	11.00
	B02021 U4-363.0 mean	1.400	0.47	0.24	0.10	0.35	42.00

(Continued)

Euxinic sediment, Black shales, Wol- logorang Fm., Tawallah Gp.	9710-8280 mean	1.700	0.62	0.20	0.25	0.50	52.00
	9710-8281 mean	1.700	0.99	0.13	0.62	0.87	3.72
<u>Siebert et al., 2005</u>							
Black Shale, Silver- ton Fm., Transvaal SGp.	BB 11/37	2.200	0.05	0.24	0.05	0.05	3.72
Black Shale, Bo- shoek Fm., Trans- vaal SGp.	LBA 1/177	2.200	0.11	0.24	0.11	0.11	0.57
Black Shale, Time- ball Hill Fm., Trans- vaal SGp.	BB 11 :18	2.300	0.18	0.24	0.18	0.18	0.71
Black Shale, Time- ball Hill Fm., Trans- vaal SGp.	LBA 1 :16	2.300	0.34	0.24	0.34	0.34	0.56
Black Shale (base Black Reef), Trans- vaal SGp.	99/02	2.500	0.61	0.16	0.61	0.61	2.07
Black Shale (base Black Reef), Trans- vaal SGp.	99/03	2.500	0.47	0.16	0.47	0.47	1.00
Silty Black Shale, Ventersdorp SGp.	99/019	2.600	0.30	0.10	0.30	0.30	0.10

(Continued)

Black Shale, Be- lingwe Greenstone Belt	CHS-6	2.600	0.22	0.24	0.22	0.22	0.61
Black Carbonaceous Shale, Belingwe Greenstone Belt	BES-63	2.700	0.42	0.06	0.42	0.42	6.01
Black Shale, Pyrite, Belingwe Greenstone Belt	BES-21	2.700	0.35	0.03	0.35	0.35	1.14
Black Carbonaceous Shale, Belingwe Greenstone Belt	BES-54	2.700	0.89	0.03	0.89	0.89	2.20
Black Shale, Pyrite, Belingwe Greenstone Belt	BES-6	2.700	0.84	0.16	0.84	0.84	2.50
Black Shale, Car- bonate Layers, Belingwe Greens- tone Belt	BES-7	2.700	0.79	0.16	0.79	0.79	2.51
Black Shale, Pyrite, Witwatersrand SGp.	99/015	2.950	0.28	0.24	0.03	0.28	0.92
Carbonaceous Black Shale, Barberton Greenstone Belt, Moodies Gp.	01/018	3.150	0.13	0.07	-0.12	0.13	1.29
Gray to Black Mud- stone, Barberton Greenstone Belt, Fig Tree Gp.	99/029	3.230	0.20	0.07	-0.05	0.20	1.37

(Continued)

Black Shale, Barberton Greenstone Belt, Fig Tree Gp.	99/038	3.230	0.07	0.06	-0.18	0.07	1.33
Black Shale, Barberton Greenstone Belt, Fig Tree Gp.	99/039	3.230	0.15	0.11	-0.10	0.15	1.30
Balck Shale, Cu mineralized, Phanerozoic Samples, Kupferschiefer	NW1 645	0.388	1.09	0.05	0.84	1.09	349.00
Balck Shale, Cu mineralized, Phanerozoic Samples, Kupferschiefer	NW1 643	0.388	0.32	0.05	0.07	0.32	26.30
<u>Siebert et al., 2006</u>							
Sediment from reduced basin, San Pedro - core average		0.000	1.30	0.20	1.30	1.30	N.D.
Sediment from reduced basin, Santa Monica - core average		0.000	1.20	0.30	1.20	1.20	N.D.
Sediment from reduced basin, San Clemente - core average		0.000	-0.50	0.40	-0.50	-0.50	N.D.
Sediment from reduced basin, Tanner Basin - core average		0.000	0.50	0.30	0.50	0.50	N.D.

(Continued)

Lehmann et al., 2007

Black shales at Gan- ziping, Niutitang Fm.	ZG-3	0.529	1.50	0.04	1.50	1.50	209.00
	ZG-7	0.529	1.90	0.04	1.90	1.90	115.00
	ZG-7	0.529	1.87	0.04	1.87	1.87	115.00
	ZG-11	0.529	1.25	0.04	1.25	1.25	102.00
	ZG-17	0.529	0.81	0.04	0.81	0.81	293.00
	ZG-17	0.529	0.94	0.06	0.94	0.94	293.00
	ZG-26	0.529	1.22	0.04	1.22	1.22	54.00
	ZG-29	0.529	1.06	0.04	1.06	1.06	35.00
Black shales at Yuangling, Niuti- tang Fm.	L-60	0.529	1.10	0.04	1.10	1.10	22.00
	L-66	0.529	0.48	0.04	0.48	0.48	12.00

Wille et al., 2007

Black shales, Ghaap Gp., Transvaal SGp.	185.16m	2.500	0.74	0.04	0.49	0.74	3.99
	190.97m	2.500	0.83	0.02	0.58	0.83	1.01
	211m	2.500	0.68	0.04	0.43	0.68	0.71
	221m	2.500	0.62	0.02	0.37	0.62	2.01
	240m	2.600	0.86	0.02	0.61	0.86	4.01
	245.75m	2.600	1.21	0.03	0.96	1.21	4.52
	245.75m	2.600	1.17	0.06	0.92	1.17	4.52
	250m	2.600	0.77	0.02	0.52	0.77	7.21
	264m	2.600	0.46	0.02	0.21	0.46	2.84
	280m	2.600	0.73	0.04	0.48	0.73	1.62
	292.2m	2.600	1.06	0.02	0.81	1.06	2.05
	302m	2.600	1.19	0.02	0.94	1.19	5.07
	317.6m	2.600	-0.02	0.12	-0.27	-0.02	0.79

(Continued)

322.02m	2.600	1.34	0.04	1.09	1.34	5.09
344.54m	2.600	0.10	0.02	-0.15	0.10	1.92
385m	2.600	1.72	0.02	1.47	1.72	6.00
410.85m	2.600	0.96	0.04	0.71	0.96	2.79
444m	2.600	0.60	0.04	0.35	0.60	1.37
485m	2.600	0.39	0.04	0.14	0.39	1.47
485.23m	2.600	0.13	0.07	-0.12	0.13	1.21
489.01m	2.600	1.16	0.02	0.91	1.16	3.91
491.15m	2.600	0.05	0.10	-0.20	0.05	0.94
499.32m	2.600	0.36	0.10	0.11	0.36	0.88
614.55m	2.600	1.01	0.02	0.76	1.01	5.83
626m	2.600	0.54	0.04	0.29	0.54	6.94
637m	2.600	0.33	0.05	0.08	0.33	1.05
637.55m	2.600	0.45	0.06	0.20	0.45	1.20
637.55m	2.600	0.52	0.06	0.27	0.52	1.20
696.3m	2.600	0.01	0.02	-0.24	0.01	2.47
721.63m	2.600	0.80	0.06	0.55	0.80	4.70
733.4m	2.600	1.03	0.08	0.78	1.03	1.91
738.95m	2.600	0.98	0.12	0.73	0.98	1.12
743.1m	2.600	0.48	0.12	0.23	0.48	2.59
798.5m	2.600	0.18	0.16	-0.07	0.18	4.11
830.9m	2.600	0.59	0.04	0.34	0.59	2.86
871.83m	2.600	0.54	0.09	0.29	0.54	1.82
890.7m	2.600	0.54	0.03	0.29	0.54	2.68
892.4m	2.600	-0.27	0.06	-0.52	-0.27	0.27

(Continued)

	965.1m	2.600	-0.24	0.06	-0.49	-0.24	0.39
	970.75m	2.600	0.73	0.08	0.48	0.73	2.42
	980.121m	2.600	0.53	0.09	0.28	0.53	1.64
	1019.9m	2.600	0.54	0.05	0.29	0.54	1.94
	1022.12m	2.600	0.52	0.03	0.27	0.52	2.26
	1047.7m	2.600	0.50	0.04	0.25	0.50	8.32
	1049.1m	2.600	0.37	0.07	0.12	0.37	1.34
	1079.9m	2.600	0.11	0.10	-0.14	0.11	0.98
	1087.8m	2.600	0.34	0.04	0.09	0.34	0.94
	1150.9m	2.600	0.05	0.03	-0.20	0.05	1.41
	1200.95m	2.640	0.16	0.04	-0.09	0.16	1.68
	1262.1m	2.640	0.18	0.07	-0.07	0.18	1.01
Unmineralized sedi- ments, Fig Tree Gp.	553.5	3.230	0.18	0.06	-0.07	0.18	1.96
	385.95	3.230	0.13	0.06	-0.12	0.13	1.83
	496.3	3.230	0.65	0.05	0.40	0.65	2.06
	284.5	3.230	0.15	0.07	-0.10	0.15	2.23
	603	3.230	0.18	0.05	-0.07	0.18	1.39
	585	3.230	-0.01	0.12	-0.26	-0.01	1.05
	266	3.230	0.24	0.06	-0.01	0.24	2.36
	233.6	3.230	0.33	0.07	0.08	0.33	1.63
	151.5	3.230	0.06	0.04	-0.19	0.06	1.98
	435.75	3.230	0.23	0.04	-0.02	0.23	2.91
	435.75	3.230	0.09	0.14	-0.16	0.09	1.30
Black shales, Time- ball Hill Fm., Preto- ria Gp.	EBA1/14	2.450	0.35	0.04	0.10	0.35	1.78
	EBA1/16	2.450	-0.34	0.24	-0.59	-0.34	0.56

(Continued)

	BB11/41	2.450	0.16	0.04	-0.09	0.16	0.96
	BB11/37	2.450	-0.13	0.03	-0.38	-0.13	1.70
Black shales, Bo- shoek Fm., Pretoria Gp.	EBA1/177	2.450	0.35	0.80	0.10	0.35	1.78
Black shales, Silver- ton Fm., Pretoria Gp.	BB11/18	2.150	-0.09	0.07	-0.34	-0.09	0.75
	LES1/42	2.150	-0.27	0.03	-0.52	-0.27	0.16
	LES1/60	2.150	-0.15	0.05	-0.40	-0.15	0.44
<u>Pearce et al., 2008</u>							
Organic-rich mu- drocks, interval 4, Whitby Mudstone Fm., Yorkshire, UK	Tco01-62 ^a	0.180	1.68	0.03	1.31	1.56	7.47
	Tco01-50 ^a	0.180	1.28	0.04	0.91	1.16	15.86
	Tfa01-44 ^a	0.180	1.74	0.03	1.37	1.62	3.34
	Tfa01-34 ^a	0.180	1.65	0.03	1.28	1.53	3.92
Organic-rich mu- drocks, interval 3, Whitby Mudstone Fm., Yorkshire, UK	Tfa 01-30 ^a	0.180	2.12	0.02	1.75	2.00	15.83
	Tfa 01-29	0.180	2.14	0.03	1.77	2.02	42.97
	Tfa 01-27	0.180	1.84	0.04	1.47	1.72	33.55
	Tfa 01-25	0.180	1.74	0.03	1.37	1.62	23.10

(Continued)

	Tfa 01-21 ^a	0.180	1.75	0.05	1.38	1.63	30.49
	Tfa 01-18	0.180	1.51	0.03	1.14	1.39	15.84
	Tfa 01-16	0.180	1.71	0.04	1.34	1.59	22.52
	Tfa 01-15 ^a	0.180	2.02	0.03	1.65	1.90	39.30
	Tfa 01-04	0.180	2.00	0.04	1.63	1.88	26.09
	Tfa 00-85	0.180	1.62	0.03	1.25	1.50	34.69
	Tfa 00-32	0.180	1.83	0.03	1.46	1.71	15.90
	Tex 00-81	0.180	1.62	0.08	1.25	1.50	9.50
Organic-rich mu- drocks, interval 2, Whitby Mudstone Fm., Yorkshire, UK	Tex 97-46 ^a	0.180	1.07	0.03	0.70	0.95	4.09
	Tex 00-22	0.180	1.25	0.03	0.88	1.13	7.58
	Tex 00-24	0.180	0.98	0.03	0.61	0.86	4.91
	Tex 00-25	0.180	1.00	0.07	0.63	0.88	6.26
	Tex 06-38	0.180	0.88	0.03	0.51	0.76	6.43
	Tex 06-28	0.180	0.83	0.04	0.46	0.71	7.53
	Tex 97-39 ^a	0.180	0.81	0.04	0.44	0.69	14.44
	Tex 97-27 ^a	0.180	0.97	0.05	0.60	0.85	15.57
	Tex 06-16	0.180	0.81	0.03	0.44	0.69	11.22
	Tex 06-08	0.180	1.05	0.03	0.68	0.93	7.57
	Tex 06-06	0.180	0.97	0.04	0.60	0.85	6.23
	Tex 06-01	0.180	1.11	0.06	0.74	0.99	7.78
	Tex 00-74	0.180	1.35	0.04	0.98	1.23	7.46
	Tex 00-73	0.180	1.53	0.04	1.16	1.41	5.50
	Tex 00-16	0.180	1.01	0.03	0.64	0.89	7.19
	Tex 01-02	0.180	1.04	0.03	0.67	0.92	7.12
	Tex 00-72	0.180	1.02	0.05	0.65	0.90	5.96
	Tex 97-09	0.180	0.89	0.04	0.52	0.77	6.04

(Continued)

	Tex 97-08	0.180	0.88	0.01	0.51	0.76	5.78
	TC05-A01	0.180	1.12	0.04	0.75	1.00	6.44
	Tex 00-14	0.180	1.04	0.02	0.67	0.92	6.75
	Tex 00-71	0.180	1.25	0.04	0.88	1.13	3.83
	TC05-A02	0.180	1.22	0.04	0.85	1.10	3.64
	TC05-A03	0.180	1.45	0.03	1.08	1.33	3.73
	Tex 00-13	0.180	1.57	0.04	1.20	1.45	3.82
	Tex 97-28	0.180	1.18	0.06	0.81	1.06	6.12
	Tex 97-32	0.180	1.00	0.05	0.63	0.88	7.31
	TC05-B01	0.180	1.23	0.06	0.86	1.11	7.96
	TC05-B02	0.180	1.14	0.05	0.77	1.02	6.80
	TC05-B03	0.180	1.33	0.04	0.96	1.21	3.99
	TC05-B04	0.180	1.38	0.04	1.01	1.26	4.35
	Tse 97-36 ^a	0.180	1.53	0.04	1.16	1.41	4.06
	TC05-C01	0.180	1.43	0.04	1.06	1.31	4.28
	Tse 00-68	0.180	1.06	0.03	0.69	0.94	6.70
	TC05-C02	0.180	1.32	0.08	0.95	1.20	5.93
	Tse 00-15	0.180	1.42	0.04	1.05	1.30	3.32
	TC05-C03	0.180	1.33	0.04	0.96	1.21	4.87
	TC05-C04	0.180	1.58	0.04	1.21	1.46	4.03
Organic-rich mu- drocks, interval 1, Whitby Mudstone Fm., Yorkshire, UK	Tse 00-67	0.180	1.59	0.04	1.22	1.47	4.59
	Tse 00-66	0.180	1.48	0.05	1.11	1.36	4.89

(Continued)

	Tse 00-65 ^a	0.180	1.37	0.05	1.00	1.25	3.03	
	Tse 00-63	0.180	1.25	0.04	0.88	1.13	1.15	
	Tse 00-62	0.180	0.99	0.02	0.62	0.87	1.10	
	Tse 00-60	0.180	0.33	0.04	-0.04	0.21	0.51	
	Tte 00-59	0.180	-0.30	0.04	-0.67	-0.42	0.39	
	Tte 00-58	0.180	-0.04	0.04	-0.41	-0.16	0.49	
	Tte 00-53	0.180	0.04	0.04	-0.33	-0.08	0.43	
	Tpa 00-44	0.180	-0.46	0.04	-0.83	-0.58	0.41	
Neubert et al., 2008								
	Surface sediment in Black Sea, M51/4 N W ^d	7613-1	0.000	-0.07	0.04	-0.32	-0.07	4.95
		7614-1	0.000	0.23	0.03	-0.02	0.23	2.91
		7611	0.000	0.65	0.04	0.40	0.65	0.96
		7615	0.000	0.91	0.07	0.66	0.91	2.05
		7612-3	0.000	-0.14	0.02	-0.39	-0.14	17.76
		7618-3	0.000	1.94	0.02	1.69	1.94	49.40
		7619-1	0.000	2.46	0.06	2.21	2.46	32.48
		7606-2	0.000	2.09	0.04	1.84	2.09	33.73
		7620-1	0.000	2.08	0.03	1.83	2.08	25.90
		7620-3	0.000	2.11	0.08	1.86	2.11	25.80
	Surface sediment in Black Sea, RV Petr Kottsov NW ^d	station 6	0.000	1.62	0.09	1.37	1.62	51.80
	Surface sediment in Black Sea, M72/5 N	14 MUC 7	0.000	0.36	0.03	0.11	0.36	46.10
		17 MUC 4	0.000	0.27	0.03	0.02	0.27	51.50
	Surface sediment in Black Sea, M72/5 S ^d	24 MUC 1	0.000	-0.65	0.04	-0.90	-0.65	28.50
		25 MUC 1	0.000	0.36	0.03	0.11	0.36	67.70

(Continued)

Sediments from Baltic Sea, MS Merian, Gotland Deep	48/1 GD	0.000	0.57	0.06	-0.25	0.00	90.00
	271-2 GD	0.000	0.41	0.05	-0.25	0.00	191.00
Sediments from Baltic Sea, MS Merian, Landsort Deep	36/1 LD	0.000	0.11	0.06	-0.25	0.00	115.00
<u>Wille et al., 2008</u>							
Black shale, Ara Gp., Huqf SGp., Oman	MMNW-7-2860	0.555	1.31	0.04	1.06	1.31	132.30
	MMNW-7-2840	0.555	0.06	0.05	-0.19	0.06	36.30
	MMNW-7-2670	0.555	1.30	0.04	1.05	1.30	57.70
	MMNW-7-2640	0.555	1.37	0.04	1.12	1.37	17.00
	MMNW-7-2535	0.555	1.16	0.04	0.91	1.16	76.20
	ALNR-1-4484	0.555	0.79	0.04	0.54	0.79	45.70
	ALNR-1-4330	0.555	1.53	0.04	1.28	1.53	23.60
	ALNR-1-4282	0.555	1.63	0.03	1.38	1.63	24.40
	ALNR-1-4136	0.555	1.31	0.03	1.06	1.31	20.50
	ALNR-1-4096	0.555	1.01	0.04	0.76	1.01	16.40
<u>Gordon et al., 2009</u>							
Shales, Geneseo Fm., Givetian stage	162.72m	0.383	0.85	0.10	0.48	0.73	15.00
	163.12m	0.383	1.19	0.11	0.82	1.07	33.00

(Continued)

	164.7m	0.383	1.26	0.05	0.89	1.14	6.00
	166.9m	0.383	1.21	0.04	0.84	1.09	28.00
	167.1m	0.383	1.05	0.12	0.68	0.93	23.00
	169.62m	0.383	1.32	0.15	0.95	1.20	4.00
	170.97m	0.383	1.03	0.10	0.66	0.91	1.00
Shales, Oatka Creek Fm., Givetian stage	329.48m	0.388	1.36	0.11	0.99	1.24	2.00
	333.12m	0.388	1.72	0.12	1.35	1.60	173.00
	334.63m	0.388	1.89	0.08	1.52	1.77	251.00
	335.87m	0.388	1.77	0.07	1.40	1.65	192.00
	336.69m	0.388	1.89	0.09	1.52	1.77	394.00
	338.53m	0.388	1.65	0.08	1.28	1.53	15.00
	341.09m	0.388	1.96	0.04	1.59	1.84	1.00
	341.61m	0.388	1.47	0.06	1.10	1.35	250.00
<u>Duan et al., 2010</u>							
Organic-rich marl in- terval	109m	2.500	1.24	0.07	0.87	1.12	8.04
	112.52m	2.500	1.02	0.13	0.65	0.90	6.79
	113.46m	2.500	1.45	0.05	1.08	1.33	11.46
	117.31m	2.500	1.27	0.11	0.90	1.15	2.83
Upper Black Shale Unit S1, Mt. McRae Shale	126.15m	2.500	1.07	0.18	0.70	0.95	7.36
	131.6m	2.500	1.61	0.07	1.24	1.49	13.78
	133.97m	2.500	1.38	0.11	1.01	1.26	19.40
	135.58m	2.500	1.14	0.10	0.77	1.02	8.35
	138.74m	2.500	1.23	0.04	0.86	1.11	16.77
	139.01m	2.500	1.35	0.09	0.98	1.23	18.98
	139.97m	2.500	1.26	0.12	0.89	1.14	25.01

(Continued)

	140.25m	2.500	1.35	0.05	0.98	1.23	22.59
	140.5m	2.500	1.33	0.08	0.96	1.21	29.07
	140.95m	2.500	1.44	0.10	1.07	1.32	30.50
	141.47m	2.500	1.45	0.09	1.08	1.33	21.94
	141.72m	2.500	1.15	0.07	0.78	1.03	18.64
	142.08m	2.500	0.99	0.16	0.62	0.87	19.05
	143.45m	2.500	1.43	0.11	1.06	1.31	41.35
	145.61m	2.500	1.86	0.15	1.49	1.74	40.05
	146.45m	2.500	1.63	0.05	1.26	1.51	40.30
	147.3m	2.500	1.48	0.10	1.11	1.36	27.09
	148.27m	2.500	1.39	0.13	1.02	1.27	20.18
	149.3m	2.500	1.80	0.05	1.43	1.68	37.08
	150.24m	2.500	1.47	0.15	1.10	1.35	16.53
	153.08m	2.500	1.42	0.12	1.05	1.30	8.65
Lower black shale unit S2, Mt. McRae Shale	175.51m	2.500	0.99	0.09	0.62	0.87	3.26
	177.1m	2.500	1.00	0.11	0.63	0.88	3.15
	178.83m	2.500	1.07	0.17	0.70	0.95	3.44
	180.33m	2.500	1.12	0.10	0.75	1.00	2.94
	182.5m	2.500	1.19	0.11	0.82	1.07	2.52
	187.46m	2.500	0.99	0.08	0.62	0.87	3.17

(Continued)

Scheiderich et al., 2010

Sapropel, Mediterranean Ridge, South of Crete	4H-2,54	0.145	0.31	0.20	0.15	0.22	58.70
	4H-2,56	0.145	0.25	0.20	0.09	0.16	66.30
	4H-2,64	0.145	0.45	0.20	0.29	0.36	29.90
	4H-2,66	0.145	0.56	0.20	0.40	0.47	115.00
	4H-2,68	0.145	0.56	0.20	0.40	0.47	216.00
	4H-2,70	0.145	0.44	0.20	0.28	0.35	215.00
	4H-2,74	0.146	0.33	0.20	0.17	0.24	151.00
	4H-2,78	0.146	0.41	0.20	0.25	0.32	124.00
	4H-2,80	0.146	0.16	0.20	0.00	0.07	89.40
	4H-2,84	0.146	0.23	0.20	0.07	0.14	48.00

Kendall et al., 2011

Black shales, Euxinic interval, Rove Fm.	R40	1.850	0.43	0.13	0.09	0.34	32.00
	R39	1.850	1.38	0.14	1.04	1.29	20.00
	R38	1.850	1.36	0.10	1.02	1.27	10.50
	R35	1.850	1.20	0.12	0.86	1.11	24.00
	R34	1.850	1.22	0.09	0.88	1.13	20.00
	R33	1.850	1.09	0.16	0.75	1.00	32.00
	R32	1.850	0.58	0.17	0.24	0.49	35.00
	R31	1.850	1.00	0.16	0.66	0.91	42.00
	R30	1.850	1.03	0.07	0.69	0.94	24.00
	R29	1.850	1.22	0.09	0.88	1.13	29.00
Black shales, Transitional interval, Rove Fm.	R27	1.850	0.76	0.07	0.42	0.67	52.00
	R26P	1.850	0.64	0.03	0.30	0.55	52.00
	R260	1.850	0.69	0.05	0.35	0.60	42.00

(Continued)

R26N	1.850	0.50	0.08	0.16	0.41	42.00
R26J	1.850	0.29	0.01	-0.05	0.20	15.40
R26I	1.850	0.30	0.17	-0.04	0.21	12.70
R26H	1.850	0.32	0.04	-0.02	0.23	13.20
R26Hbis	1.850	0.33	0.19	-0.01	0.24	13.20
R26F	1.850	0.34	0.11	0.00	0.25	12.70
R26E	1.850	0.25	0.10	-0.09	0.16	11.20
R26D	1.850	0.38	0.15	0.04	0.29	7.10
R26C	1.850	0.41	0.15	0.07	0.32	15.20
R26B	1.850	0.29	0.01	-0.05	0.20	25.00
R24	1.850	-0.08	0.07	-0.42	-0.17	12.50
R23	1.850	0.03	0.07	-0.31	-0.06	6.70
R23bis	1.850	0.08	0.02	-0.26	-0.01	6.70
R22	1.850	0.05	0.04	-0.29	-0.04	29.00
R21	1.850	0.30	0.15	-0.04	0.21	26.00
R20	1.850	-0.12	0.02	-0.46	-0.21	34.00
R19	1.850	-0.14	0.10	-0.48	-0.23	23.00
R18	1.850	0.08	0.06	-0.26	-0.01	7.90
R17	1.850	0.16	0.01	-0.18	0.07	36.00
R16	1.850	0.14	0.15	-0.20	0.05	21.00
R15A	1.850	0.59	0.01	0.25	0.50	7.80
R15Abis	1.850	0.59	0.01	0.25	0.50	7.90
R14	1.850	0.59	0.21	0.25	0.50	13.90
R12	1.850	0.58	0.11	0.24	0.49	3.90
R10	1.850	0.20	0.07	-0.14	0.11	6.50
R9	1.850	0.08	0.19	-0.26	-0.01	14.10
R8	1.850	-0.05	0.08	-0.39	-0.14	14.30

(Continued)

Zhou et al., 2011

Black shales and siliceous shales, Dalong Fm. in the Shangsi Section of Sichuan	164-2	0.251	-0.97	0.04	-0.97	-0.97	1.70
	162-1	0.251	1.24	0.07	1.24	1.24	1.54
	161-1	0.251	0.09	0.08	0.09	0.09	1.99
	160-2	0.251	-0.26	0.04	-0.26	-0.26	7.07
	159-1	0.251	0.13	0.05	0.13	0.13	22.80
	158-1	0.251	-0.23	0.05	-0.23	-0.23	4.82
	157-1	0.251	-0.17	0.08	-0.17	-0.17	9.21
	156-1	0.251	1.60	0.03	1.60	1.60	214.00
	155-2	0.251	0.30	0.09	0.30	0.30	32.30
	155-1	0.251	0.33	0.05	0.33	0.33	159.00
	154-3	0.251	1.71	0.07	1.71	1.71	23.70
	154-2	0.251	1.26	0.06	1.26	1.26	19.10
	154-1	0.251	2.13	0.04	2.13	2.13	73.20
	153-3	0.251	0.89	0.08	0.89	0.89	9.90
	153-2	0.251	2.10	0.09	2.10	2.10	90.20
	151-1	0.251	-0.51	0.07	-0.51	-0.51	18.50
	149-3	0.251	0.88	0.02	0.88	0.88	88.70
	149-2	0.251	0.07	0.06	0.07	0.07	17.70
	147-2	0.251	0.25	0.07	0.25	0.25	12.70
	147-1	0.251	-0.73	0.07	-0.73	-0.73	6.70
Black shales and siliceous shales, Lungmachi Fm. South China	WJ-22	0.443	0.53	0.02	0.53	0.53	13.90
	WJ-21	0.443	0.60	0.02	0.60	0.60	23.50
	WJ-16	0.443	1.10	0.02	1.10	1.10	52.90
	WJ-15	0.443	0.96	0.02	0.96	0.96	47.50

(Continued)

	WJ-14	0.443	1.08	0.02	1.08	1.08	45.90
	WJ-20	0.443	0.82	0.01	0.82	0.82	27.70
	WJ-13	0.443	1.21	0.02	1.21	1.21	70.30
	WJ-12	0.443	1.04	0.01	1.04	1.04	34.00
	WJ-11	0.443	0.96	0.02	0.96	0.96	86.10
	WJ-10	0.443	0.79	0.02	0.79	0.79	153.00
	WJ-18	0.443	0.94	0.01	0.94	0.94	30.50
Black shales and siliceous shales, Kuanynchiao Fm. South China	WJ-9	0.443	0.59	0.01	0.59	0.59	6.74
Black shales and siliceous shales, Wufeng Fm. South China	WJ-1	0.443	0.75	0.02	0.75	0.75	14.80
	WJ-2	0.443	2.14	0.01	2.14	2.14	120.00
	WJ-3	0.443	0.14	0.16	0.14	0.14	81.80
	WJ-4	0.443	-0.29	0.02	-0.29	-0.29	16.40
	WJ-5	0.443	0.62	0.02	0.62	0.62	34.60
	WJ-6	0.443	0.39	0.02	0.39	0.39	50.80
	WJ-7	0.443	0.39	0.02	0.39	0.39	37.90
	WJ-8	0.443	0.50	0.01	0.50	0.50	12.20

(Continued)

Dahl et al., 2011

Black shales, Wal-	AK-10-53-12	0.742	0.18	0.02	-0.16	0.09	12.10
cott Member, Chuar							
Gp.							
	AK-10-53-13	0.742	1.19	0.16	0.85	1.10	28.40
	AK-10-53-13A	0.742	0.71	0.06	0.37	0.62	1.40
	AK-10-60-38	0.742	0.92	0.19	0.58	0.83	0.30
	AK-10-60-39	0.742	1.05	0.37	0.71	0.96	29.90
	AK-10-60-36	0.742	1.15	0.14	0.81	1.06	11.50
	AK-10-60-35	0.742	1.13	0.38	0.79	1.04	2.70
	AK-10-60-34	0.742	1.06	0.12	0.72	0.97	0.80
	AK-10-60-33	0.742	0.91	0.27	0.57	0.82	3.40
	AK-10-60-32	0.742	0.81	0.28	0.47	0.72	0.50
	AK-10-60-31	0.742	0.82	0.17	0.48	0.73	0.70
	AK-10-60-30	0.742	0.88	0.19	0.54	0.79	2.40
	AK-10-60-29	0.742	0.87	0.17	0.53	0.78	0.70
	AK-10-60-28	0.742	0.89	0.12	0.55	0.80	5.20
	AK-10-53-15	0.742	0.51	0.10	0.17	0.42	1.90
	AK-10-60-19	0.742	0.45	N.D.	0.11	0.36	0.50
	AK-10-60-16	0.742	0.98	0.14	0.64	0.89	0.50
	AK-10-60-13	0.742	0.63	0.03	0.29	0.54	0.30

Dickson et al., 2012

Lomonosov Ridge	378.2m	0.056	0.49	0.04	0.15	0.40	6.34
302, M0004							
	378.4m	0.056	0.53	0.02	0.19	0.44	5.31
	378.59m	0.056	1.28	0.05	0.94	1.19	2.90
	381.52m	0.056	-0.12	0.02	-0.46	-0.21	1.86
	382.03m	0.056	0.71	0.03	0.37	0.62	11.39
	382.18m	0.056	1.05	0.03	0.71	0.96	17.29
	382.44m	0.056	1.26	0.02	0.92	1.17	7.78

(Continued)

382.58m	0.056	0.99	0.03	0.65	0.90	18.45
382.83m	0.056	1.34	0.02	1.00	1.25	62.30
383.05m	0.056	1.89	0.04	1.55	1.80	101.92
383.18m	0.056	2.14	0.04	1.80	2.05	86.28
383.34m	0.056	2.23	0.03	1.89	2.14	44.90
383.55m	0.056	1.98	0.03	1.64	1.89	36.55
383.7m	0.056	2.00	0.03	1.66	1.91	41.46
383.95m	0.056	2.21	0.03	1.87	2.12	41.31
384.15m	0.056	2.09	0.04	1.75	2.00	44.59
384.34m	0.056	2.22	0.03	1.88	2.13	41.28
385.77m	0.056	2.06	0.05	1.72	1.97	42.07
385.95m	0.056	2.09	0.03	1.75	2.00	40.88
386.13m	0.056	2.09	0.02	1.75	2.00	45.71
388.63m	0.056	-2.64	0.02	-2.98	-2.73	48.53
388.8m	0.056	-1.86	0.04	-2.20	-1.95	10.53
389.35m	0.056	-2.06	0.02	-2.40	-2.15	4.83
389.73m	0.056	-1.90	0.03	-2.24	-1.99	5.29
389.94m	0.056	-1.78	0.03	-2.12	-1.87	6.44
390.34m	0.056	-2.34	0.02	-2.68	-2.43	5.34
390.66m	0.056	-2.95	0.05	-3.29	-3.04	4.71
396.33m	0.056	-0.47	0.04	-0.81	-0.56	6.60
397.13m	0.056	-0.54	0.03	-0.88	-0.63	5.93
398.56m	0.056	-0.94	0.03	-1.28	-1.03	1.23
399.08m	0.056	-0.12	0.04	-0.46	-0.21	7.71
399.68m	0.056	-0.44	0.04	-0.78	-0.53	3.06
402.28m	0.056	-0.72	0.03	-1.06	-0.81	4.86
402.78m	0.056	-0.27	0.04	-0.61	-0.36	2.14
403.95m	0.056	-0.47	0.06	-0.81	-0.56	14.80

(Continued)

Herrman et al., 2012

Black and gray shales, Hushpuckney Shales, Swope Fm.	AH1.0	0.318	0.92	0.01	0.58	0.83	36.00
	AH3.0A	0.318	0.89	0.02	0.55	0.80	57.00
	AH3.0B	0.318	0.90	0.03	0.56	0.81	57.00
	AH4.0	0.318	0.89	0.01	0.55	0.80	80.00
	AH5.2	0.318	0.95	0.02	0.61	0.86	305.00
	AH6.6	0.318	0.95	0.02	0.61	0.86	686.00
	AH7.9	0.318	0.73	0.06	0.39	0.64	608.00
	AH9.3	0.318	0.68	0.01	0.34	0.59	269.00
	AH12.3	0.318	0.54	0.03	0.20	0.45	335.00
	AH15.3	0.318	0.55	0.03	0.21	0.46	432.00
	AH18.6A	0.318	0.58	0.01	0.24	0.49	437.00
	AH18.6B	0.318	0.60	0.02	0.26	0.51	437.00
	AH21.5	0.318	0.60	0.02	0.26	0.51	428.00
	AH25.2	0.318	0.63	0.02	0.29	0.54	433.00
	AH28.5A	0.318	0.93	0.01	0.59	0.84	216.00
	AH28.5B	0.318	0.92	0.03	0.58	0.83	216.00
	AH32.0	0.318	0.89	0.01	0.55	0.80	256.00
	AH34.7	0.318	1.08	0.03	0.74	0.99	51.00
	AH39.0	0.318	1.00	0.03	0.66	0.91	N.D.
	AH42.0	0.318	0.92	0.01	0.58	0.83	98.00
	AH58.0	0.318	1.11	0.02	0.77	1.02	37.00
	AH63.0B	0.318	1.21	0.02	0.87	1.12	18.00
	AH63.0A	0.318	1.22	0.02	0.88	1.13	18.00
	AH68.0	0.318	1.15	0.03	0.81	1.06	N.D.
	AH74.0A	0.318	1.77	0.07	1.43	1.68	10.00
	AH74.0B	0.318	1.69	0.07	1.35	1.60	10.00

(Continued)

Zhou et al., 2012

Wangjiawan section	WJ-S11-22	0.443	0.53	0.02	0.53	0.53	13.90
	WJ-S11-21	0.443	0.60	0.04	0.60	0.60	23.50
	WJ-S11-16	0.443	1.10	0.02	1.10	1.10	52.90
	WJ-S11-15	0.443	0.96	0.03	0.96	0.96	47.50
	WJ-S11-14	0.443	1.08	0.02	1.08	1.08	45.90
	WJ-S11-20	0.443	0.82	0.01	0.82	0.82	27.70
	WJ-S11-13	0.443	1.21	0.02	1.21	1.21	70.30
	WJ-S11-12	0.443	1.04	0.01	1.04	1.04	34.00
	WJ-S11-11	0.443	0.96	0.02	0.96	0.96	86.10
	WJ-S11-10	0.443	0.79	0.02	0.79	0.79	153.00
	WJ-S11-18	0.443	0.94	0.01	0.94	0.94	30.50
	WJ-O3g-9	0.443	0.59	0.01	0.59	0.59	6.74
	WJ-O-3	0.443	-0.14	0.04	-0.14	-0.14	11.00
	WJ-O-7	0.443	0.12	0.05	0.12	0.12	5.85
	WJ-O-8	0.443	-0.51	0.05	-0.51	-0.51	8.46
	WJ-O-9	0.443	-0.45	0.04	-0.45	-0.45	7.99
	WJ-O-10	0.443	-0.48	0.04	-0.48	-0.48	20.20
	WJ-O-11'	0.443	0.75	0.02	0.75	0.75	14.80
	WJ-O-13	0.443	0.37	0.04	0.37	0.37	35.80
	WJ-O-14	0.443	-0.09	0.05	-0.09	-0.09	61.70
	WJ-O-15	0.443	-0.07	0.04	-0.07	-0.07	104.00
	WJ-O-16	0.443	2.44	0.04	2.44	2.44	119.00
	WJ-O-17	0.443	1.78	0.03	1.78	1.78	69.00
	WJ-O-17'	0.443	2.14	0.01	2.14	2.14	120.00
	WJ-O-18	0.443	1.74	0.04	1.74	1.74	23.50
	WJ-O-19	0.443	1.19	0.04	1.19	1.19	62.20

(Continued)

	WJ-O-20	0.443	0.62	0.02	0.62	0.62	16.40
	WJ-O-21	0.443	-0.29	0.02	-0.29	-0.29	34.60
	WJ-O-22	0.443	0.39	0.02	0.39	0.39	50.80
	WJ-O-23	0.443	0.39	0.02	0.39	0.39	37.90
	WJ-O-24	0.443	0.50	0.01	0.50	0.50	12.20
Mudstone, Dalong Fm. in the Shangsi Section of Sichuan	Pgy-X-164	0.251	-0.97	0.05	-0.97	-0.97	1.70
	Pgy-X-162	0.251	1.24	0.07	1.24	1.24	1.54
	Pgy-X-161	0.251	0.09	0.08	0.09	0.09	1.99
	Pgy-X-160	0.251	-0.26	0.04	-0.26	-0.26	7.07
	Pgy-X-159	0.251	0.13	0.08	0.13	0.13	22.80
	Pgy-X-158	0.251	-0.23	0.10	-0.23	-0.23	4.82
Black shales and siliceous shales, Lungmachi Fm. and Wufeng Fm South China	Pgy-X-157	0.251	-0.17	0.08	-0.17	-0.17	9.21
	Pgy-X-156	0.251	1.60	0.07	1.60	1.60	214.00
	Pgy-X-155-3	0.251	2.37	0.09	2.37	2.37	898.00
	Pgy-X-155-2	0.251	0.30	0.08	0.30	0.30	32.30
	Pgy-X-155-1	0.251	0.33	0.05	0.33	0.33	159.00
	Pgy-X-154-3	0.251	1.71	0.06	1.71	1.71	23.70
	Pgy-X-154-2	0.251	1.26	0.08	1.26	1.26	19.10
	Pgy-X-154-1	0.251	2.13	0.04	2.13	2.13	102.20
	Pgy-X-153-3	0.251	0.89	0.03	0.89	0.89	9.90
	Pgy-X-153-2	0.251	2.10	0.08	2.10	2.10	135.20
	Pgy-X-149-3	0.251	0.88	0.02	0.88	0.88	88.70
	Pgy-X-149-2	0.251	0.07	0.08	0.07	0.07	17.70
	Pgy-X-147-2	0.251	0.25	0.03	0.25	0.25	22.20
	Pgy-X-147-1	0.251	-0.73	0.04	-0.73	-0.73	6.70

*(Continued)*Xu et al., 2012

Black shales, Nui- titang Fm., Lower Cambrian Dingtai profile	PM-27	0.521	1.19	0.04	0.94	1.19	15.10
	PM-24	0.521	0.26	0.03	0.01	0.26	24.40
	PM-23	0.521	0.39	0.06	0.14	0.39	27.60
	PM-22	0.521	1.53	0.07	1.28	1.53	26.10
	PM-21	0.521	0.05	0.04	-0.20	0.05	19.00
	PM-20	0.521	1.20	0.04	0.95	1.20	2.70
	PM-19	0.521	0.50	0.07	0.25	0.50	38.40
	PM-18	0.521	0.59	0.03	0.34	0.59	73.00
	PM-17	0.521	0.31	0.08	0.06	0.31	24.80
	PM-16	0.521	-0.35	0.03	-0.60	-0.35	56.90
	PM-15	0.521	-0.02	0.05	-0.27	-0.02	49.90
	PM-14	0.521	-0.09	0.05	-0.34	-0.09	26.50
	PM-13	0.521	0.08	0.04	-0.17	0.08	70.80
	PM-12	0.521	0.00	0.05	-0.25	0.00	13.90
	PM-11	0.521	-1.54	0.04	-1.79	-1.54	86.40
	PM-10	0.521	1.05	0.04	0.80	1.05	110.00
	PM-9	0.521	1.07	0.03	0.82	1.07	394.00
	PM-8	0.521	0.57	0.04	0.32	0.57	67.20
	PM-7	0.521	0.67	0.03	0.42	0.67	374.00
	PM-6	0.521	-0.14	0.03	-0.39	-0.14	188.00
	PM-5	0.521	0.18	0.04	-0.07	0.18	38.00
	PM-4	0.521	1.50	0.05	1.25	1.50	140.00

(Continued)

Black shales, Maluhe deposit	MLH-4	0.521	1.70	0.05	1.45	1.70	142.00
Black shales, Dazhu-liushui deposit	DZLS-7	0.521	0.89	0.02	0.64	0.89	66.90
	DZLS-9	0.521	1.58	0.03	1.33	1.58	306.00
<u>Asael et al., 2013</u>							
Black shales, Silstones, Zaonega Fm. Shunga Event	3109562	2.050	1.24	0.09	1.76	0.00	8.10
	3109566	2.050	-0.25	0.12	1.76	0.03	6.50
	3109572	2.050	0.69	0.05	1.76	-0.04	43.80
	3109640	2.050	0.77	0.05	1.76	-0.04	46.60
	3109576	2.050	0.65	0.05	1.76	-0.04	72.30
	3109578	2.050	0.78	0.05	1.76	-0.04	39.50
	3109580	2.050	0.73	0.05	1.76	-0.04	23.10
	3109582	2.050	0.96	0.09	1.76	0.00	10.70
	3109594	2.050	0.73	0.08	1.76	-0.01	15.50
	3109596	2.050	0.81	0.06	1.76	-0.03	14.10
	3109598	2.050	0.76	0.08	1.76	-0.01	23.00
	3109600	2.050	0.91	0.06	1.76	-0.03	38.90
	3109602	2.050	0.76	0.06	1.76	-0.03	33.60
	3109604	2.050	0.68	0.05	1.76	-0.04	39.50
	3109606	2.050	0.48	0.05	1.76	-0.04	33.00
	3109608	2.050	0.46	0.06	1.76	-0.03	40.70
	3109612	2.050	0.72	0.10	1.76	0.01	11.20
	3109614	2.050	0.76	0.06	1.76	-0.03	12.00
	3109620	2.050	0.87	0.06	1.76	-0.03	12.00
	3109622	2.050	1.41	0.11	1.76	0.02	7.70
	3109628	2.050	0.88	0.11	1.76	0.02	4.10
	3109638	2.050	0.67	0.13	1.76	0.04	7.20
	3109658	2.050	0.59	0.06	1.76	-0.03	15.20

(Continued)

3109668	2.050	0.58	0.06	1.76	-0.03	12.30	
3109674	2.050	1.11	0.12	1.76	0.03	4.10	
3109676	2.050	1.06	0.11	1.76	0.02	5.20	
3109688	2.050	0.88	0.14	1.76	0.05	7.10	
3109748	2.050	1.06	0.16	1.76	0.07	2.00	
3109706	2.050	0.84	0.07	1.76	-0.02	10.30	
3109708	2.050	0.76	0.10	1.76	0.01	5.10	
3109712	2.050	0.52	0.48	1.76	0.39	N.D.	
3109722	2.050	0.47	0.32	1.76	0.23	N.D.	
3109724	2.050	0.99	0.18	1.76	0.09	1.70	
3109726	2.050	0.82	0.10	1.76	0.01	5.10	
3109732	2.050	0.85	0.06	1.76	-0.03	11.90	
3109736	2.050	0.96	0.09	1.76	0.00	5.10	
3109738	2.050	0.80	0.10	1.76	0.01	6.50	
3109740	2.050	0.74	0.11	1.76	0.02	7.00	
3109744	2.050	0.71	0.10	1.76	0.01	9.70	
3109746	2.050	0.73	0.10	1.76	0.01	10.50	
3109752	2.050	0.85	0.05	1.76	-0.04	25.50	
3109758	2.050	0.63	0.06	1.76	-0.03	17.40	
3109760	2.050	0.58	0.05	1.76	-0.04	21.60	
3109764	2.050	0.39	0.07	1.76	-0.02	15.50	
3109778	2.050	1.27	0.12	1.76	0.03	4.60	
<u>Wille et al., 2013</u>							
Black shales, ABDP d ₂ , Duffer Fm., War- rawoona Gp.	194593	3.470	0.46	0.05	0.21	0.46	3.60

(Continued)

	194594	3.470	0.51	0.02	0.26	0.51	3.10
	194595	3.470	0.29	0.02	0.04	0.29	3.90
	194596	3.470	0.41	0.02	0.16	0.41	2.40
	194597	3.470	0.24	0.02	-0.01	0.24	2.60
Black shales, ABDP ^d 5, Nullagine Gp., De Grey SGp.	194598	2.940	0.51	0.02	0.26	0.51	1.50
	194599	2.940	0.59	0.02	0.34	0.59	1.50
	194600	2.940	0.46	0.02	0.21	0.46	1.60
	197401	2.940	0.44	0.02	0.19	0.44	1.50
	197402	2.940	0.50	0.02	0.25	0.50	1.50
Black shales, ABDP ^d 6, Mt. Roe Basalt, Fortescue Gp., Mount Bruce SGp.	194587	2.770	0.59	0.02	0.34	0.59	2.50
	194588	2.770	0.41	0.02	0.16	0.41	2.70
	194589	2.770	0.24	0.02	-0.01	0.24	3.40
	194590	2.770	0.52	0.02	0.27	0.52	4.50
	194591	2.770	0.27	0.02	0.02	0.27	3.60
Black shales, ABDP ^d 3, Hardey Fm., Fortescue Gp., Mt. Bruce SGp.	197403	2.760	0.50	0.01	0.25	0.50	3.40
	197404	2.760	0.50	0.02	0.25	0.50	2.90
	197405	2.760	0.43	0.02	0.18	0.43	2.80
	197406	2.760	0.55	0.02	0.30	0.55	3.60
<u>Kendall et al., 2015</u>							
Calcareous/dolomitic black shales, Jiu- longwan section, Doushantuo Fm.	HND41.4	0.551	0.28	0.15	-0.06	0.19	372.00

(Continued)

	HN-23	0.551	1.09	0.15	0.75	1.00	181.00
	HND 41	0.551	1.48	0.15	1.14	1.39	134.00
	HND40.5	0.551	2.08	0.20	1.74	1.99	128.00
	HND40.5bis	0.551	2.07	0.15	1.73	1.98	125.00
	HND40.4	0.551	1.49	0.15	1.15	1.40	123.00
	HND40.2	0.551	0.47	0.15	0.13	0.38	165.00
	HND39.6	0.551	-0.34	0.15	-0.68	-0.43	113.00
	HND39.2	0.551	0.18	0.18	-0.16	0.09	119.00
	HND38.9	0.551	0.26	0.15	-0.08	0.17	172.00
	HND38.2	0.551	0.19	0.15	-0.15	0.10	96.00
	HND37.8	0.551	0.09	0.16	-0.25	0.00	110.00
	HND36.85	0.551	-0.31	0.15	-0.65	-0.40	191.00
	HND36.2	0.551	-0.22	0.15	-0.56	-0.31	115.00
	HND35	0.551	-0.27	0.15	-0.61	-0.36	102.00
	HND34.6	0.551	-0.30	0.15	-0.64	-0.39	99.00
	HND33.8	0.551	-0.29	0.15	-0.63	-0.38	60.00
	HND32.9	0.551	-0.15	0.19	-0.49	-0.24	77.00
	HND32.2	0.551	-0.01	0.17	-0.35	-0.10	110.00
	HND30.9	0.551	0.21	0.19	-0.13	0.12	66.00
	HND30.9bis	0.551	0.09	0.15	-0.25	0.00	64.00
	HND30.35	0.551	0.02	0.15	-0.32	-0.07	663.00
	HND29.5	0.551	-0.39	0.15	-0.73	-0.48	385.00
	HND28.85	0.551	-1.04	0.15	-1.38	-1.13	294.00
Calcareous/dolomitic black shales, Three Gorges section, Doushantuo Fm.	40, 4 OF 12	0.551	0.69	0.15	0.35	0.60	48.00

(Continued)

	40, 4 OF 12RPT	0.551	0.77	0.15	0.43	0.68	48.00	
	S104012	0.551	1.20	0.15	0.86	1.11	104.00	
	S104103	0.551	1.36	0.21	1.02	1.27	25.00	
	S104106	0.551	1.41	0.15	1.07	1.32	27.00	
	41, 11 OF 14	0.551	1.74	0.20	1.40	1.65	95.00	
	41, 13 OF 14	0.551	1.70	0.17	1.36	1.61	127.00	
	S104206-A1	0.551	0.32	0.21	-0.02	0.23	71.00	
	S104206-A2	0.551	0.22	0.15	-0.12	0.13	145.00	
	42, 6 OF 7, 1	0.551	0.17	0.15	-0.17	0.08	102.00	
	42, 6 OF 7, 6	0.551	0.08	0.18	-0.26	-0.01	261.00	
	S104301B	0.551	-0.18	0.16	-0.52	-0.27	164.00	
	S104304	0.551	0.29	0.18	-0.05	0.20	58.00	
	43, 4 OF 6, A1	0.551	-0.42	0.15	-0.76	-0.51	210.00	
	S104306	0.551	0.13	0.15	-0.21	0.04	44.00	
	43, 6 OF 6	0.551	-0.26	0.15	-0.60	-0.35	125.00	
	S104401	0.551	-0.03	0.17	-0.37	-0.12	73.00	
	S104402	0.551	-0.13	0.15	-0.47	-0.22	94.00	
	44, 3 OF 3	0.551	-0.27	0.15	-0.61	-0.36	77.00	
	<u>Kurzweil et al. 2015</u>							
	Black shales, Core	114.4m	2.500	1.31	0.02	1.31	1.56	4.00
	ABDP9, Mt. McRae							
	Fm., Hamersley Gp.	132.7m	2.500	1.37	0.01	1.37	1.62	13.70
		176.7m	2.500	0.97	0.02	0.97	1.22	3.50
	Black shale, Core	218.65m	2.500	1.10	0.02	1.10	1.35	4.50
	ABDP9, Mt. Sylvia							
	Fm., Hamersley Gp.	239.5m	2.540	0.58	0.03	0.58	0.83	2.10
	Black shales, Core							
	ABDP9, Wittenoom							
	Fm., Hamersley Gp.	259.38m	2.540	0.89	0.03	0.89	1.14	2.50

(Continued)

	316m	2.540	0.61	0.02	0.61	0.86	4.40
	340m	2.540	0.62	0.02	0.62	0.87	3.80
Black shales, Core Millstream9, Witte- noom Fm., Hamers- ley Gp.	205m	2.540	0.52	0.02	0.52	0.77	4.10
	205.5m	2.540	0.84	0.01	0.84	1.09	4.90
	217m	2.540	0.79	0.03	0.79	1.04	6.20
Black shales, Core ABDP9, Marra Mamba Fm., Ha- mersley Gp.	229.3m	2.600	0.59	0.02	0.59	0.84	2.80
<u>Dickson et al., 2016</u>							
DSDP Site 367, Core 18, Cape Verde basin	1-50	0.094	0.64	0.04	0.64	0.89	97.41
	1-63	0.094	0.67	0.03	0.67	0.92	150.95
	1-70	0.094	1.09	0.03	1.09	1.34	90.96
	1-78	0.094	0.96	0.04	0.96	1.21	79.88
	1-86	0.094	0.82	0.02	0.82	1.07	11.93
	1-101	0.094	0.55	0.04	0.55	0.80	104.51
	1-108	0.094	0.43	0.03	0.43	0.68	132.31
	1-126	0.094	0.72	0.03	0.72	0.97	143.31
	1-133	0.094	0.46	0.03	0.46	0.71	168.18
	1-146	0.094	0.65	0.02	0.65	0.90	124.66
	2-2	0.094	1.21	0.02	1.21	1.46	73.00
	2-10	0.094	1.09	0.03	1.09	1.34	63.17

(Continued)

2-26	0.094	1.01	0.02	1.01	1.26	59.96
2-39	0.094	0.82	0.04	0.82	1.07	275.01
2-46	0.094	0.69	0.07	0.69	0.94	35.12
2-54	0.094	0.49	0.06	0.49	0.74	338.92
2-68	0.094	0.63	0.02	0.63	0.88	159.99
2-85	0.094	0.91	0.07	0.91	1.16	108.07
2-90	0.094	0.98	0.04	0.98	1.23	103.99
2-96	0.094	0.97	0.03	0.97	1.22	117.66
2-103	0.094	0.94	0.07	0.94	1.19	103.45
2-110	0.094	0.74	0.06	0.74	0.99	189.09
2-124	0.094	0.52	0.03	0.52	0.77	109.36
2-131	0.094	0.50	0.03	0.50	0.75	54.99
2-148	0.094	1.04	0.05	1.04	1.29	50.55
2-156	0.094	1.06	0.03	1.06	1.31	75.26
2-162	0.094	0.90	0.03	0.90	1.15	63.87
3-1	0.094	0.84	0.05	0.84	1.09	97.88
3-9	0.094	0.87	0.06	0.87	1.12	94.78
3-23	0.094	0.89	0.04	0.89	1.14	182.24
3-30	0.094	0.52	0.03	0.52	0.77	189.40
3-46	0.094	0.87	0.04	0.87	1.12	54.55
3-53	0.094	0.88	0.06	0.88	1.13	50.60
3-61	0.094	0.96	0.08	0.96	1.21	116.71
3-68	0.094	0.25	0.04	0.25	0.50	137.20
3-73	0.094	0.74	0.03	0.74	0.99	89.43
3-90	0.094	0.95	0.03	0.95	1.20	18.53
3-98	0.094	1.08	0.06	1.08	1.33	63.01
3-105	0.094	0.47	0.03	0.47	0.72	93.44
3-118	0.094	0.28	0.03	0.28	0.53	81.96
3-126	0.094	0.48	0.08	0.48	0.73	78.60
3-140	0.094	0.21	0.03	0.21	0.46	96.50
3-147	0.094	0.52	0.08	0.52	0.77	78.02
4-12	0.094	0.27	0.06	0.27	0.52	473.40

(Continued)

	4-19	0.094	0.47	0.05	0.47	0.72	232.66
	4-36	0.094	0.87	0.03	0.87	1.12	162.53
	4-43	0.094	1.00	0.04	1.00	1.25	165.13
	4-59	0.094	0.40	0.03	0.40	0.65	96.13
	4-68	0.094	0.97	0.05	0.97	1.22	132.21
	4-86	0.094	0.85	0.03	0.85	1.10	115.64
	4-94	0.094	1.06	0.03	1.06	1.31	107.70
	4-113	0.094	0.61	0.02	0.61	0.86	141.45
	4-134	0.094	1.17	0.02	1.17	1.42	137.65
	4-142	0.094	0.91	0.03	0.91	1.16	270.69
	4-153	0.094	0.36	0.03	0.36	0.61	40.00
	5-21	0.094	0.34	0.02	0.34	0.59	24.16
	5-31	0.094	0.36	0.02	0.36	0.61	19.55
	5-46	0.094	0.33	0.04	0.33	0.58	33.51
	5-55	0.094	0.08	0.02	0.08	0.33	99.82
	5-72	0.094	-0.07	0.03	-0.07	0.18	80.42
	5-82	0.094	-0.07	0.03	-0.07	0.18	91.14
	5-97	0.094	0.06	0.04	0.06	0.31	238.97
	5-118	0.094	0.38	0.06	0.38	0.63	329.55
	5-127	0.094	0.30	0.04	0.30	0.55	21.91
	5-136	0.094	0.37	0.03	0.37	0.62	19.37
DSDP Site 367, Core 1Á, Cape Verde ba- sin	1-137	0.094	0.18	0.04	0.18	0.43	39.51
	2-85	0.094	0.12	0.06	0.12	0.37	321.40
	2-35	0.094	0.03	0.04	0.03	0.28	200.92
	2-54	0.094	0.33	0.06	0.33	0.58	24.86
	2-73	0.094	-0.03	0.06	-0.03	0.22	93.15

(Continued)

	2-104	0.094	0.08	0.04	0.08	0.33	66.00
	2-133	0.094	0.11	0.06	0.11	0.36	34.23
	3-105	0.094	0.19	0.03	0.19	0.44	58.29
Core S57, Tarfaya basin, Marocco	30.04	0.094	0.58	0.03	0.58	0.83	18.02
	31.67	0.094	0.40	0.03	0.40	0.65	18.62
	35.03	0.094	0.98	0.03	0.98	1.23	20.00
	37.52	0.094	0.72	0.03	0.72	0.97	17.12
	40.07	0.094	0.37	0.03	0.37	0.62	8.62
	41.22	0.094	0.59	0.03	0.59	0.84	7.44
	44.81	0.094	0.44	0.05	0.44	0.69	6.87
	45.74	0.094	0.46	0.06	0.46	0.71	2.22
	47.84	0.094	0.41	0.03	0.41	0.66	30.09
	49.13	0.094	0.69	0.06	0.69	0.94	30.17
	49.96	0.094	0.50	0.07	0.50	0.75	46.52
	50.96	0.094	0.56	0.02	0.56	0.81	2.47
	51.13	0.094	0.91	0.06	0.91	1.16	3.84
	51.55	0.094	-0.39	0.04	-0.39	-0.14	1.64
	51.92	0.094	0.64	0.06	0.64	0.89	5.34
	52.30	0.094	-0.07	0.02	-0.07	0.18	3.36
	52.70	0.094	0.07	0.08	0.07	0.32	1.03
	52.92	0.094	0.35	0.03	0.35	0.60	1.14
	53.52	0.094	0.51	0.05	0.51	0.76	0.75
	53.96	0.094	0.44	0.03	0.44	0.69	31.48
	54.53	0.094	0.39	0.07	0.39	0.64	3.44
	55.34	0.094	0.52	0.07	0.52	0.77	2.32
	55.90	0.094	0.70	0.07	0.70	0.95	19.10
	56.72	0.094	0.28	0.06	0.28	0.53	3.25
	58.16	0.094	0.73	0.04	0.73	0.98	19.60
	59.35	0.094	0.77	0.04	0.77	1.02	63.38

*(Continued)*Ossa Ossa et al. 2018

Shale from the shallow-water setting, Ntombe Fm., White Mfolozi Inler, Pongola SGr.	TSB07-26-19.90	2.98	-0.395	0.01	-0.645	-0.395	0.3 ^f
	TSB07-26-35.54	2.98	0.411	0.011	0.161	0.411	1.8 ^f
	TSB07-26-46.53	2.98	-0.233	0.014	-0.483	-0.233	0.4 ^f
	TSB07-26-54.46	2.98	-0.071	0.013	-0.321	-0.071	0.4 ^f
	TSB07-26-56.43	2.98	0.406	0.013	0.156	0.406	0.6 ^f
	TSB07-26-61.55	2.98	0.388	0.014	0.138	0.388	1 ^f
	TSB07-26-66.10	2.98	0.294	0.014	0.044	0.294	1.1 ^f
	TSB07-26-67.17	2.98	-0.455	0.012	-0.705	-0.455	2 ^f
	TSB07-26-71.38	2.98	0.313	0.01	0.063	0.313	0.6 ^f
	TSB07-26-71.92	2.98	0.316	0.015	0.066	0.316	1 ^f
	TSB07-26-90.85	2.98	0.242	0.013	-0.008	0.242	1 ^f
Shale from the shallow-water setting, Sinqeni Fm., White Mfolozi Inler, Pongola SGr.	TSB07-26-164.20	2.98	-0.335	0.016	-0.585	-0.335	0.2 ^f
	TSB07-26-165.20	2.98	0.261	0.013	0.011	0.261	0.7 ^f
	TSB07-26-170.10	2.98	0.225	0.011	-0.025	0.225	0.7 ^f
	TSB07-26-171.80	2.98	0.093	0.013	-0.157	0.093	1.8 ^f

(Continued)

Shale from the deep-water setting, Thalu Fm., Nongoma area, Pongola SGr.	PNG2-519.90	2.98	0.46	0.013	0.21	0.46	0.4 ^f
	PNG2-550.50	2.98	0.392	0.012	0.142	0.392	0.5 ^f
	PNG2-905.00	2.98	0.561	0.012	0.311	0.561	0.3 ^f
	PNG2-989.9	2.98	0.381	0.014	0.131	0.381	0.8 ^f
Shale from the deep-water setting, Ntombe Fm., Nongoma area, Pongola SGr.	PNG2-1246.9	2.98	0.371	0.011	0.121	0.371	1.8 ^f
	PNG2-1490.80	2.98	0.54	0.012	0.29	0.54	1.8 ^f
	PNG2-1910.50	2.98	0.338	0.014	0.088	0.338	1.8 ^f
Shale from the deep-water setting, Singeni Fm., Nongoma area, Pongola SGr.	PNG2-2236.50	2.98	0.375	0.013	0.125	0.375	1.8 ^f
	PNG2-2808.20	2.98	0.452	0.014	0.202	0.452	1.8 ^f

^a Modified from the published values in fonction of the standard used by authors (see **Chapitre III, Table 1**)

^b ⁹⁷Mo initial data from paper converted by 3/2 to get ⁹⁸Mo

^cValue from <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>

^dWith input correction

^eN.D.= no data

^fLOI-corrected Mo concentrations

3.5. TABLE 5 : Compilation of Mo isotope data from carbonates.

Reference	Sample	Sample code	Age (Ga)	reported $\delta^{98}\text{Mo}$ value (‰, various standards)	reported uncertainty (‰, various statistics)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134}$ (‰) ^a	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ (‰)	Mo (ppm)
Voegelin et al., 2009								
	Modern marine ooid sands, Lee Stocking, Bahamas ^b	Rz9225e	0.000	2.07	0.05	1.82	2.07	0.04
	Modern marine ooid sands, Great Baham Bank, Bahamas ^b	TPS1044	0.000	2.01	0.06	1.76	2.01	0.03
	Modern marine ooid sands, Joulters Cay, Bahamas ^b	RzJC182	0.000	2.18	0.06	1.93	2.18	0.02
	Modern marine ooid sands, Schoomer Cay, Bahamas ^b	RzO	0.000	2.03	0.04	1.78	2.03	0.03
	Modern marine ooid sands, Abu Dhabi, Per- sian Gulf ^b	RzAD381	0.000	1.54	0.02	1.29	1.54	0.07
		RzAD383	0.000	1.32	0.06	1.07	1.32	0.06
	Modern marine carbo- nate sands, Florida ^b	FLB1A	0.000	1.66	0.05	1.41	1.66	0.04
	Modern marine carbo- nate sands, Scotland ^b	Ach-SAND	0.000	1.57	0.04	1.32b	1.57	0.05

(Continued)

Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Florida ^b	Flo116	0.000	1.36	0.05	1.11	1.36	0.02
Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Oyster, Abu Dhabi, Persian Gulf ^b	RzAD-1	0.000	1.39	0.03	1.14	1.39	0.06
Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Scotland ^b	Inv-1	0.000	1.59	0.05	1.34	1.59	0.01
Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Mytilus, Scotland ^b	Ach-1	0.000	0.93	0.05	0.68	0.93	0.01
Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Ensis, Scotland ^b	Ach-2	0.000	2.06	0.04	1.81	2.06	0.01
	Inv-2	0.000	1.45	0.04	1.20	1.45	0.02
Biologically precipitated carbonate samples, Bivalves, Indo, Pacific realm ^b	MCD-3	0.000	1.19	0.03	0.94	1.19	0.07
Biologically precipitated carbonate samples, Gasteropods, Scotland ^b	Inv-3	0.000	0.67	0.06	0.42	0.67	0.01
Biologically precipitated carbonate samples, Gasteropods, Patella, scotland ^b	Ach-3	0.000	1.54	0.07	1.29	1.54	0.00

(Continued)

Biologically precipitated carbonate samples, Gasteropods, <i>Conus</i> , Indo, Pacific realm ^b	RW-Con	0.000	1.87	0.05	1.62	1.87	0.03
Biologically precipitated carbonate samples, Gasteropods, <i>Natica</i> , Indo, Pacific realm ^b	RwW-Nat	0.000	1.54	0.05	1.29	1.54	0.02
Biologically precipitated carbonate samples, Other, <i>Halimeda</i> , Barbados ^b	BA-1	0.000	1.79	0.04	1.54	1.79	0.08
Biologically precipitated carbonate samples, Other, <i>Brachiopods</i> (<i>T. septentrionalis</i>), Canada ^b	RzB	0.000	0.07	0.10	-0.18	0.07	0.12
Biologically precipitated carbonate samples, Other, Serpulid tubes, Abu-Dhabi, Persian Gulf ^b	Serp-305	0.000	1.90	0.04	1.65	1.90	0.12
Biologically precipitated carbonate samples, Corals, Bahamas ^b	ES-1	0.000	2.02	0.04	1.77	2.02	0.02
	AW-1	0.000	2.19	0.04	1.94	2.19	0.02

(Continued)

Biologically precipitated carbonate samples, Corals, Florida ^b	ES-2	0.000	2.00	0.04	1.75	2.00	0.02
Grey detrital matrix micrite, Gzhelian, China	ZS6-2-1	0.303	0.84	0.05	0.60	0.85	0.18
Calcitized alga mats, Gzhelian, China	ZS6-2-2	0.303	2.03	0.04	1.79	2.04	0.26
Radial fibrous calcite cement earlier generation, Gzhelian, China	ZS6-2-3	0.303	2.32	0.03	2.07	2.32	0.44
Radial fibrous calcite cement later generation, Gzhelian, China	ZS6-2-4	0.303	2.18	0.03	1.94	2.19	0.25
Red detrital matrix micrite, Bashkirian/Moscovian, Sierra del Cuera domain, Spain ^b	DS-A	0.311	-0.91	0.04	-1.16b	-0.91	0.20
Radiaxial fibrous calcite cement, Bashkirian/Moscovian, Sierra del Cuera domain, Spain	DS-B	0.311	-0.30	0.05	-0.55	-0.30	0.05
Shallow, burial diagenetic cement, Bashkirian/Moscovian, Sierra del Cuera domain, Spain	DS-D	0.311	-0.42	0.05	-0.67	-0.42	0.13
Shallow, burial diagenetic cement, Bashkirian/Moscovian, Sierra del Cuera domain, Spain ^b	S-D3	0.311	-0.22	0.04	-0.47b	-0.22	0.07

(Continued)

Botryoidal cement, Bashkirian/Moscovian, Sierra del Cuera domain, Spain	SA3A	0.311	1.67	0.03	1.44	1.69	0.26	
Botryoidal cement, Bashkirian/Moscovian, Picos de Europa domain, Spain	NB2A-Z	0.311	-0.56	0.04	-0.84	-0.59	0.01	
Grey microbial matrix micrite, Bashkirian/Moscovian, Picos de Europa domain, Spain	NB2A-S	0.311	-0.47	0.06	-0.73	-0.48	0.11	
Botryoidal cement, Bashkirian/Moscovian, Picos de Europa domain, Spain ^b	NB9A-Z	0.311	1.02	0.07	-0.25	0.00	0.02	
Grey microbial matrix micrite, Bashkirian/Moscovian, Picos de Europa domain, Spain ^b	NB9A-S	0.311	0.18	0.05	-0.25	0.00	0.04	
<u>Voegelin et al., 2010</u>								
Dolomite, core Klein Naute Fm., Ghaap Gp.	GKP0, 315.60	2.500	1.40	0.04	1.15	1.40	1.01	

(Continued)

	319.65	2.500	1.49	0.04	1.24	1.49	0.35
Dolomite, core GKP01, Upper Nauga Fm., Ghaap Gp.	333.15	2.550	1.14	0.05	0.89	1.14	0.39
	346.90	2.550	1.90	0.03	1.65	1.90	0.63
	395.80	2.550	0.98	0.03	0.73	0.98	0.15
	460.30	2.550	0.57	0.04	0.32	0.57	0.24
	480.64	2.550	0.52	0.10	0.27	0.52	0.12
	516.25	2.550	0.62	0.03	0.37	0.62	0.96
	545.10	2.550	0.72	0.03	0.47	0.72	0.22
	561.95	2.550	0.73	0.07	0.48	0.73	0.31
	567.40	2.550	0.87	0.06	0.62	0.87	0.17
	577.84	2.550	1.03	0.03	0.78	1.03	0.56
	619.00	2.550	0.92	0.12	0.67	0.92	0.19
	634.45	2.550	0.99	0.10	0.74	0.99	0.17
	667.00	2.550	0.96	0.04	0.71	0.96	0.12
Dolomite, core GKP01, Lower Nauga Fm., Ghaap Gp.	693.84	2.550	1.22	0.05	0.97	1.22	0.17
	699.23	2.550	1.14	0.04	0.89b	1.14	0.07
	755.51	2.550	0.80	0.03	0.55	0.80	0.15
	796.22	2.550	1.07	0.04	0.82	1.07	0.16
	859.90	2.550	0.76	0.06	0.51	0.76	0.07
	911.80	2.550	1.25	0.06	1b	1.25	0.02
Dolomite, core GKP01, Monteville Fm., Ghaap Gp.	959.90	2.550	1.37	0.04	1.12	1.37	0.12
	987.24	2.550	1.97	0.03	1.72	1.97	0.11

(Continued)

Dolomite, core GKP01, Boomplaas Fm., Ghaap Gp.	1117.60	2.600	1.32	0.04	1.07	1.32	0.22
	1132.15	2.600	0.13	0.06	-0.12	0.13	0.14
	1184.80	2.600	0.72	0.04	0.47	0.72	0.70
Dolomite, core GKP01, Vryburg Fm., Ghaap Gp.	1198.40	2.640	0.82	0.06	0.57	0.82	0.13
	1207.30	2.640	0.46	0.03	0.21b	0.46	0.43
	1211.30	2.640	0.47	0.06	0.22b	0.47	0.21
Dolomite, core GKF01, Klein Fm., Ghaap Gp.	287.60	2.500	1.64	0.02	1.39	1.64	1.50
Dolomite, core GKF01, Upper Nauga Fm., Ghaap Gp.	331.90	2.550	1.11	0.03	0.86	1.11	0.72
	395.40	2.550	1.00	0.04	0.75	1.00	0.38
	503.16	2.550	1.03	0.06	0.78	1.03	0.05
	570.16	2.550	0.66	0.07	0.41	0.66	0.12
	745.12	2.550	1.00	0.04	0.75	1.00	0.40
	790.18	2.550	0.75	0.04	0.50	0.75	0.19
Dolomite, core GKF01, Lower Nauga Fm., Ghaap Gp.	925.90	2.550	0.49	0.06	0.24	0.49	0.12
	1094.84	2.550	0.39	0.05	0.14	0.39	0.36
	1229.94	2.550	0.89	0.05	0.64	0.89	0.03
	1302.78	2.550	0.33	0.03	0.08b	0.33	0.27
Dolomite, core GKF01, Monteville Fm., Ghaap Gp.	1386.26	2.550	1.58	0.07	1.33b	1.58	0.01

(Continued)

		1429.08	2.550	1.31	0.04	1.06	1.31	0.26
	Dolomite, core GKF01, Lokammonna Fm., Ghaap Gp.	1458.42	2.600	-0.79	0.04	-1.04	-0.79	0.33
<u>Wen et al., 2011 ^c</u>								
	Dolomite, Meishucun section, Southern China	DH-04	0.535	2.06	0.07	2.01	2.26	0.83
		DH-03	0.535	1.98	0.04	1.93	2.18	0.95
		XWT-15	0.535	-0.83	0.11	-0.88	-0.63	1.22
		XWT-14	0.535	-0.57	0.08	-0.62	-0.37	1.43
		XWT-12	0.535	-0.71	0.07	-0.76	-0.51	0.76
		XWT-11	0.535	-0.45	0.09	-0.50	-0.25	0.88
		XWT-10	0.535	-0.39	0.11	-0.44	-0.19	1.29
		XWT-03	0.535	-0.24	0.03	-0.29	-0.04	0.79
		BYS-0	0.535	1.58	0.08	1.53	1.78	1.65
		BYS-02	0.535	1.37	0.06	1.32	1.57	12.70
	Dolomite, Gzhongwu section, Southern China	JPD-01	0.541	1.13	0.11	1.08	1.33	2.61
<u>Eroglu et al., 2015 ^b</u>								
	Carbonates, KMF 5, Eccles Fm., Malmani Gp.	665.08m	2.520	0.44	0.09	0.19	0.44	0.02
		665.18m	2.520	0.52	0.09	0.27	0.52	0.16

(Continued)

	672.77m	2.520	0.57	0.09	0.32	0.57	0.06
	672.80m	2.520	0.53	0.09	0.28	0.53	0.04
	673.84m	2.520	0.53	0.09	0.28	0.53	0.10
	673.87m	2.520	0.45	0.09	0.20	0.45	0.03
	676.57m	2.520	0.49	0.09	0.24	0.49	0.10
	678.60m	2.520	0.54	0.09	0.29	0.54	0.03
	680.58m	2.520	0.44	0.09	0.19	0.44	0.03
	692.98m	2.520	0.33	0.09	0.08	0.33	0.04
	693.38m	2.520	0.36	0.09	0.11	0.36	0.02
	695.99m	2.520	0.38	0.09	0.13	0.38	0.05
	697.03m	2.520	0.53	0.09	0.28	0.53	0.11
	697.18m	2.520	0.11	0.09	-0.14	0.11	0.04
	705.70m	2.520	0.63	0.09	0.38	0.63	0.08
	711.70m	2.520	0.58	0.09	0.33	0.58	0.03
	711.80m	2.520	0.60	0.09	0.35	0.60	0.08
	788.50m	2.520	1.24	0.09	0.99	1.24	0.03
	875.50m	2.520	0.60	0.09	0.35	0.60	0.02
	884.83m	2.520	0.12	0.09	-0.13	0.12	0.01
	921.78m	2.520	0.56	0.09	0.31	0.56	0.03
Carbonates, KMF5, Lyttleton Fm., Mal- mani Gp.	985.50m	2.520	0.66	0.09	0.41	0.66	0.04
	1062.50m	2.520	0.49	0.09	0.24	0.49	0.01
	1072.73m	2.520	0.26	0.09	0.01	0.26	0.02
	1100.20m	2.520	0.45	0.09	0.20	0.45	0.02
	1119.50m	2.520	0.24	0.09	-0.01	0.24	0.02
	1136.75m	2.520	0.29	0.09	0.04	0.29	0.01

(Continued)

Carbonates, KMF5 , Monte Christo Fm., Malmani Gp.	1143.70m	2.520	0.59	0.09	0.34	0.59	0.02
	1197.30m	2.520	1.40	0.09	1.15	1.40	0.09
	1197.34m	2.520	1.37	0.09	1.12	1.37	0.12
	1199.45m	2.520	0.45	0.09	0.20	0.45	0.02
	1199.50m	2.520	0.70	0.09	0.45	0.70	0.15
	1202.58m	2.520	0.10	0.09	-0.15	0.10	0.02
	1222.32m	2.520	0.48	0.09	0.23	0.48	0.04
	1239.98m	2.520	0.35	0.09	0.10	0.35	0.01
	1265.10m	2.520	0.84	0.09	0.59	0.84	0.11
	1401.00m	2.520	0.50	0.09	0.25	0.50	0.02
	1403.80m	2.520	0.59	0.09	0.34	0.59	0.01
	1406.70m	2.520	0.57	0.09	0.32	0.57	0.78
	1406.80m	2.520	0.55	0.09	0.30	0.55	0.02
	1407.90m	2.520	0.43	0.09	0.18	0.43	0.60
	1413.34m	2.520	0.45	0.09	0.20	0.45	0.01
	1425.40m	2.520	0.51	0.09	0.26	0.51	0.01
	1435.25m	2.520	0.49	0.09	0.24	0.49	0.02
	1442.17m	2.520	0.52	0.09	0.27	0.52	0.01
	1454.61m	2.520	1.00	0.09	0.75	1.00	0.02
	1464.30m	2.520	0.64	0.09	0.39	0.64	0.02
	1467.10m	2.520	0.46	0.09	0.21	0.46	0.01
	1475.35m	2.520	0.31	0.09	0.06	0.31	0.01
	1475.60m	2.520	0.52	0.09	0.27	0.52	0.73
	1478.60m	2.520	0.27	0.09	0.02	0.27	1.31
	1484.80m	2.520	0.37	0.09	0.12	0.37	0.03
	1491.30m	2.520	0.43	0.09	0.18	0.43	0.06
	1491.85m	2.520	0.39	0.09	0.14	0.39	0.01
	1521.40m	2.520	1.06	0.09	0.81	1.06	0.19
	1524.70m	2.520	0.21	0.09	-0.04	0.21	0.01

(Continued)

	1539.90m	2.520	0.33	0.09	0.08	0.33	0.02
	1558.88m	2.520	-0.82	0.09	-1.07	-0.82	0.02
	1564.30m	2.520	0.30	0.09	0.05	0.30	0.02
	1574.150m	2.520	0.45	0.09	0.20	0.45	0.02
	1574.20m	2.520	0.87	0.09	0.62	0.87	0.02
	1574.25m	2.520	0.40	0.09	0.15	0.40	0.02
	1574.30m	2.520	0.46	0.09	0.21	0.46	0.03
	1589.75m	2.520	0.83	0.09	0.58	0.83	0.02
	1589.90m	2.520	0.49	0.09	0.24	0.49	0.01
	1604.60m	2.520	0.71	0.09	0.46	0.71	0.01
	1673.10m	2.520	-0.09	0.09	-0.34	-0.09	0.01
Carbonates, KMF5, Oaktree Fm., Malmani Gp.	1731.10m	2.550	0.57	0.09	0.32	0.57	0.01
	1731.30m	2.550	0.41	0.09	0.16	0.41	0.01
	1742.30m	2.550	0.27	0.09	0.02	0.27	0.01
	1775.80m	2.550	0.83	0.09	0.58	0.83	0.06
	1790.00m	2.550	0.28	0.09	0.03	0.28	0.04
	1790.10m	2.550	0.45	0.09	0.20	0.45	0.03
	1800.10m	2.550	1.08	0.09	0.83	1.08	0.02
Carbonates, BH1 (SA- CHA), Reivilo Fm., Campbellrand Gp.	2041.00m	2.600	0.68	0.09	0.43	0.68	0.13
	2098.00m	2.600	-0.32	0.09	-0.57	-0.32	0.07
	2121.00m	2.600	0.43	0.09	0.18	0.43	0.04
	2131.00m	2.600	0.28	0.09	0.03	0.28	0.02
	2160.00m	2.600	0.55	0.09	0.30	0.55	0.04
	2250.00m	2.600	0.43	0.09	0.18	0.43	0.02

(Continued)

	2275.00m	2.600	0.55	0.09	0.30	0.55	0.02
	2293.00m	2.600	0.43	0.09	0.18	0.43	0.02
	2400.00m	2.600	0.48	0.09	0.23	0.48	0.03
<u>Romaniello et al., 2016^b</u>							
Core 1, T. testudium Flat, Bahamas	0-3m	0.000	1.99	0.01	1.65	1.90	1.84
	4-6m	0.000	1.87	0.02	1.53	1.78	2.58
	8-11m	0.000	2.22	0.01	1.88	2.13	2.99
	12-14m	0.000	2.25	0.04	1.91	2.16	4.76
	16-18m	0.000	2.14	0.01	1.80	2.05	5.52
	24-26m	0.000	1.60	0.09	1.26	1.51	5.64
	32-34m	0.000	1.61	0.03	1.27	1.52	3.15
	40-42m	0.000	1.62	0.05	1.28	1.53	3.85
Core 2, Tidal Flat, Ba- hamas	0-3m	0.000	1.21	0.09	0.87	1.12	0.15
	6-9m	0.000	1.24	0.03	0.90	1.15	0.17
	12-15m	0.000	1.12	0.13	0.78	1.03	0.12
	18-21m	0.000	1.13	0.09	0.79	1.04	0.10
	21-24m	0.000	1.07	0.03	0.73	0.98	0.11
Core 3, T. testudium Flat, Bahamas	1-4m	0.000	2.16	0.05	1.82	2.07	3.64
	6-9m	0.000	2.19	0.01	1.85	2.10	3.83
	10-14m	0.000	2.17	0.02	1.83	2.08	3.97
	17-19m	0.000	2.22	0.01	1.88	2.13	3.90
	21-22m	0.000	2.18	0.10	1.84	2.09	4.06
Core 4, Tidal Pond, Bahamas	0-4m	0.000	2.10	0.01	1.76	2.01	4.68
	4-8m	0.000	1.96	0.04	1.62	1.87	6.50
	8-12m	0.000	1.93	0.05	1.59	1.84	8.05
	12-16m	0.000	1.83	0.04	1.49	1.74	11.45

(Continued)

16-20m	0.000	1.95	0.03	1.61	1.86	9.42
20-24m	0.000	2.30	0.07	1.96	2.21	27.68
24-28m	0.000	2.51	0.09	2.17	2.42	21.70
28-30m	0.000	2.39	0.03	2.05	2.30	4.49

^a Re-normalized from published values according to the standard used by authors (see **Chapitre III, Table 1**)

^b No detrital correction

^c ⁹⁷Mo initial data from paper converted by 3/2 to get ⁹⁸Mo

3.6. TABLE 6 : Compilation of Mo isotope data from iron formation.

Reference	Sample	Sample code	Age (Ga)	reported $\delta^{98}\text{Mo}$ value (‰, various standards)	reported uncertainty (‰, various statistics)	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134}$ (‰) ^a	$\delta^{98}\text{Mo}_{3134=0.25}$ (‰)	Mo (ppm)
<u>Siebert et al., 2005</u>								
	BIF, Moodies Group	01/078 Fe	3.150	0.59	0.11	0.34	0.59	0.89
<u>Wille et al., 2007</u>								
	BIF, Moodies Group	01/78Fe	3.150	0.70	0.04	0.45	0.70	0.75
<u>Duan et al., 2010</u>								
	Sideritic BIFs interval, Mt. McRae Shale	157.8	2.500	1.25	0.18	0.88	1.13	7.99
		163.95	2.500	1.09	0.09	0.72	0.97	5.06
		168.36	2.500	1.00	0.17	0.63	0.88	3.35
<u>Planavsky et al., 2014</u>								
	Iron formations, Sinqeni Formation, Pongola Supergroup, South Africa	TSB07-26-165.47	2.950	-0.22	0.05	-0.51	-0.26	2.39
		TSB07-26-165.42	2.950	-0.30	0.10	-0.59	-0.34	0.31
		TSB07-26-166.065	2.950	-0.74	0.09	-1.03	-0.78	0.95

(Continued)

TSB07-26- 166.345	2.950	-0.21	0.08	-0.50	-0.25	0.86
TSB07-26- 166.385	2.950	0.11	0.06	-0.18	0.07	2.18
TSB07-26- 166.4	2.950	-0.43	0.07	-0.72	-0.47	1.54
TSB07-26- 166.44	2.950	-0.56	0.08	-0.85	-0.60	1.59
TSB07-26- 166.65	2.950	-0.28	0.06	-0.57	-0.32	2.13
TSB07-26- 167.1	2.950	0.07	0.05	-0.22	0.03	4.34
TSB07-26- 167.08	2.950	-0.91	0.10	-1.20	-0.95	3.11
TSB07-26- 167.65	2.950	-0.56	0.09	-0.85	-0.60	2.46
TSB07-26- 170.1	2.950	-0.35	0.10	-0.64	-0.39	1.86
PG-3-0.4	2.950	0.21	0.05	-0.08	0.17	3.71
PG-5C-1.5	2.950	0.72	0.04	0.43	0.68	9.67
PG-6C-1.3	2.950	1.91	0.17	1.62	1.87	3.28
PG-7A-1.41	2.950	0.23	0.09	-0.06	0.19	0.18
PG7C-1.48	2.950	0.41	0.09	0.12	0.37	0.17
PG-7D-1.52	2.950	0.40	0.10	0.11	0.36	0.48
PG-9-2.05	2.950	0.73	0.15	0.44	0.69	0.29
PO5-1	2.950	0.38	0.06	0.09	0.34	3.38
PO5-6	2.950	0.19	0.05	-0.10	0.15	1.53
P05-7	2.950	0.42	0.07	0.13	0.38	0.88

(Continued)

Iron formation, Parktown Formation, Witwatersrand Supergroup, South Africa	IF-9	2.950	0.85	0.05	0.56	0.81	0.08
Iron formation, Manjeri Formation, Zimbabwe	Z04-12	2.700	0.76	0.06	0.47	0.72	0.09
	ZO4-13	2.700	1.27	0.04	0.98	1.23	0.53
	ZO4-31	2.700	0.76	0.04	0.47	0.72	0.36
	ZO4-32	2.700	0.81	0.05	0.52	0.77	0.23
Ironstone, Timeball Hill Formation, South Africa	B36-2001-M5	2.350	1.24	0.03	0.95	1.20	23.71
	B36-2001-M9B2	2.350	1.19	0.04	0.90	1.15	19.67
	B36-4-2001-M9B1	2.350	1.52	0.02	1.23	1.48	10.68
Iron formation, Biwabik Iron Formation, Animikie Basin, USA	317-12	1.880	0.08	0.05	-0.21	0.04	2.42
	317-13	1.880	-0.05	0.05	-0.34	-0.09	1.24
	317-20	1.880	-0.50	0.05	-0.79	-0.54	1.45
	317-8	1.880	-0.42	0.05	-0.71	-0.46	1.13
	DE-ONC-1	1.880	-0.51	0.15	-0.80	-0.55	0.23
Granular iron formation, Gunflint Iron Formation, Animikie Basin, Canada	DH3-27	1.880	0.95	0.04	0.66	0.91	0.83
	DH3-42	1.880	0.50	0.05	0.21	0.46	0.42
	DH3-43	1.880	0.68	0.06	0.39	0.64	0.48

(Continued)

Iron formation, Iron-wood Iron Formation, Animikie Basin, USA	DI3	1.880	2.12	0.12	1.83	2.08	N.D. ^b
Iron formation, Biwabik Iron Formation, Animikie Basin, USA	EM-MN-1	1.880	-0.06	0.13	-0.35	-0.10	0.48
	UT-J-1	1.880	-0.40	0.11	-0.69	-0.44	1.11
	UT-J-2	1.880	-0.24	0.05	-0.53	-0.28	0.87

Kurzweil et al. 2015

Carb-IF, Core ABDP9, Dales Gorge Fm., Hamersley Gp.	102.55m	2.500	1.51	0.03	1.51	1.76	1.40
Carb-IF, Core ABDP9, Mt McRae Fm., Hamersley Gp.	163.5m	2.500	1.05	0.02	1.05	1.30	1.40
	179.8m	2.500	0.92	0.04	0.92	1.17	0.20
Ox-IF or ox/carb-IF, Core ABDP9, Mt Sylvia Fm., Hamersley Gp.	190.2m	2.500	0.90	0.05	0.90	1.15	0.05
	214.5m	2.500	0.83	0.04	0.83	1.08	0.03
	219.95m	2.500	0.64	0.05	0.64	0.89	0.04
Carb-IF, Core ABDP9, Wittenoom Fm., Hamersley Gp.	291.6m	2.540	0.72	0.03	0.72	0.97	1.20
	334.55m	2.540	0.57	0.12	0.57	0.82	0.60

(Continued)

Carb-IF or ox/carb-IF, Core ABDP9, Marra Mamba Fm., Hamers- ley Gp.	223m	2.600	0.72	0.03	0.72	0.97	0.40
	223.2m	2.600	1.51	0.02	1.51	1.76	0.90
	225m	2.600	0.51	0.03	0.51	0.76	0.40
<u>Kurzweil et al. 2016</u>							
Iron formations, Ne- lani Formation, Koe- gas Subgroup, Ghaap Group, South Africa	GEC 53.2	2.480	0.48	0.02	0.23	0.48	0.20
	GEC 65.9	2.480	0.46	0.02	0.21	0.46	0.16
	GEC 82.2	2.480	0.96	0.02	0.71	0.96	0.27
	GEC82.8	2.480	0.91	0.02	0.66	0.91	0.59
	GEC 84	2.480	1.03	0.02	0.78	1.03	0.46
	GEC 87.5	2.480	0.77	0.02	0.52	0.77	0.30
	GEC 118	2.480	0.52	0.02	0.27	0.52	0.16
	GEC 120	2.480	0.44	0.03	0.19	0.44	0.09
	GEC 122.5	2.480	0.71	0.02	0.46	0.71	0.15
	GEC 126.5	2.480	0.67	0.03	0.42	0.67	0.13
	GEC 135.5	2.480	0.86	0.04	0.61	0.86	0.15
	GEC 140	2.480	0.66	0.03	0.41	0.66	0.20
	GEC 144.3	2.480	1.03	0.02	0.78	1.03	0.23
Iron formations, Rooi- nekke Formation, Koe- gas Subgroup, Ghaap Group, South Africa	GEC 202.5	2.480	0.45	0.05	0.20	0.45	0.09
	GEC 209.4	2.480	0.32	0.02	0.07	0.32	0.17
	GEC 231.7	2.480	-0.01	0.01	-0.26	-0.01	0.50

(Continued)

	GEC 257	2.480	0.11	0.02	-0.14	0.11	0.53
	GEC 259	2.480	0.32	0.04	0.07	0.32	0.16
	GEC 284.7	2.480	0.36	0.02	0.11	0.36	0.41
Iron formations, Dora-	GTF 248.5	2.480	0.48	0.02	0.23	0.48	0.22
dale Formation, Koe-							
gas Subgroup, Ghaap							
Group, South Africa							
	GTF 251.5	2.480	0.88	0.01	0.63	0.88	0.52
	GTF 257.3	2.480	0.46	0.02	0.21	0.46	0.73
	GTF 263.4	2.480	0.46	0.01	0.21	0.46	0.39
	GTF 266.8	2.480	0.68	0.02	0.43	0.68	0.27
	GTF 269.2	2.480	0.51	0.03	0.26	0.51	0.21
	GTF 278	2.480	0.36	0.02	0.11	0.36	0.96
	GTF 278.8	2.480	0.25	0.03	0.00	0.25	0.29

^a Modified from the published values in fonction of the standard used by authors (see **Chapitre III, Table 1**)^b N.D.= no data

Titre : Composition des isotopes stables du molybdène dans les carbonates du Précambrien : affinement du proxy et applications paléo-environnementales

Mots clés : Redox, Précambrien, Carbonates, Molybdène, Isotopes, Attaque séquentielle

Résumé : Les conditions redox des océans ont considérablement évolué au cours du Précambrien. Ceci est principalement dû à l'arrivée de l'oxygène engendrant dans un premier temps des oasis d'oxygène puis un Grand Évènement d'Oxydation (GEO) vers 2.45 Ga. Néanmoins, les connaissances concernant la datation des premiers signes d'oxygénation et les mécanismes de leur enregistrement sédimentaire, propres à cette période, restent encore à approfondir. Depuis plusieurs années, la composition isotopique en molybdène ($\delta^{98}\text{Mo}$) dans les sédiments est utilisée comme indicateur des conditions redox locales et globales des océans.

Une étude élémentaire et isotopique en Mo des différentes phases constituant les carbonates a été réalisée suite à des attaques séquentielles sur des carbonates d'âge et d'environnement de dépôts différents. Les résultats montrent que le Mo se loge dans la phase organique mais également au sein des carbonates authigènes. Ces derniers influencent la valeur isotopique étudiée lors des attaques pseudo totales par 6N HCl et utilisée dans toutes les études du proxy redox des carbonates.

Une étude minéralogique et isotopique du Mo des argiles et des carbonates riches en Mn (II) des

Formations Boolgeeda et Kazput (craton de Pilbara, Australie) s'intéresse à la capacité du $\delta^{98}\text{Mo}$ d'enregistrer les conditions redox locales afin de comprendre les mécanismes d'enrichissement sédimentaire en manganèse sur la période du GEO. Couplées à d'autres proxy redox et comparées à un analogue moderne (le bassin réduit de Landsort, mer Baltique), les données argumentent pour une réduction des oxydes de Mn(IV) au sein de la colonne d'eau et à l'interface des sédiments. Ces observations invitent à la discussion concernant les enrichissements en Mn du Précambrien dont le processus de réduction des oxydes est automatiquement considéré comme intra-sédimentaire.

Finalement, une étude compare des valeurs maximales en $\delta^{98}\text{Mo}$ de carbonate analysées et compilées aux valeurs isotopiques des *black shales* et des formations de fer compilées au cours des temps géologiques en exploitant la composante globale de ce proxy redox. Les données suggèrent l'absence de condition euxinique permettant l'enregistrement des valeurs de l'eau de mer par les *black shales*. L'étude permet également d'observer la présence d'un cycle oxydatif du molybdène dès le Méso-Archéen.

Title: Molybdenum isotopic compositions of Precambrian carbonates: refinement of the proxy and paleo-environmental applications.

Keywords: Redox, Precambrian, Carbonates, Molybdenum, Isotopes, Sequential digestion

Abstract: The redox conditions of the oceans evolved considerably during the Precambrian. This is mainly due to the arrival of the oxygen, at first generating oxygen oases, and then accumulating in the atmosphere during the Great Oxidation Event (GOE) ca. 2.45 Ga. However, the earliest traces of free oxygen during these periods, and the mechanisms of their sedimentary expression, remain poorly understood. For over a decade, the isotopic composition of molybdenum ($\delta^{98}\text{Mo}$) in sediments has been used as a global marine redox proxy.

An elemental and isotopic study of the different phases constituting carbonate rocks was carried out using sequential digestions performed on carbonates of different ages and depositional environments. The results show that Mo is primarily hosted in the organic phase but also within authigenic carbonate phases. These latter influence the isotopic value obtained during the classic pseudo-total digestion by 6N HCl that is most frequently employed for Mo isotope proxy studies in carbonates.

Mineralogical and Mo isotopic studies on Mn(II)-rich shales and carbonates in the Boolgeeda and Kazput

Formations (Pilbara craton, Australia) leveraged the ability of $\delta^{98}\text{Mo}$ to record local redox conditions in order to understand mechanisms responsible for sedimentary Mn enrichments occurring around the GOE. Coupled with other redox proxies and compared to modern analogues (e.g., the Landsort basin, Baltic Sea), the data argues for a reduction of Mn(IV) oxides within the water column and at the sediment-water interface. These observations bring new perspective on Precambrian Mn enrichments, which have been traditionally considered as the result of Mn oxide reduction occurring at depth in the sedimentary pile.

Finally, a study of the maximum values of $\delta^{98}\text{Mo}$ of analyzed and compiled carbonates compared to compiled isotopic values of black shales and iron formations deposited through geological time make use of the global component of this redox proxy. Data suggest an absence of euxinic conditions required for the recording of seawater values by black shales. This study also highlights the presence of an oxidative cycle of molybdenum since at least the Mesoproterozoic.