Traçage isotopique du cycle biogéochimique du cuivre dans les systèmes hydrothermaux océaniques

Ecessmel Yannick Adam Djedjroh

▶ **To cite this version:**

Ecessmel Yannick Adam Djedjroh. Traçage isotopique du cycle biogéochimique du cuivre dans les systèmes hydrothermaux océaniques. Sciences de la Terre. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2022. Français. NNT : 2022BRES0095 . tel-04270309

HAL Id: tel-04270309

https://theses.hal.science/tel-04270309

Submitted on 4 Nov 2023

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

ECOLE DOCTORALE N° 598

Sciences de la Mer et du littoral

Spécialité : Géosciences Marines

Par

Ecessmel Yannick Adam DJEDJROH

Traçage isotopique du cycle biogéochimique du Cuivre dans les systèmes hydrothermaux océaniques

Thèse présentée et soutenue à Plouzané , le 09/12/2022

Unité de recherche : UMR 6538 Geo-Ocean Equipe CYcles Biogéochimiques Et Ressources (CYBER)

Rapporteurs avant soutenance :

Johanna Marine-CARBONNE	Professeure assistante Université de Lausanne
Vesselin DEKOV	Professor at University of Marine Science and Technology

Composition du Jury :

Johanna Marine-CARBONNE	Professeure assistante, Université de Lausanne / Rapporteuse
Vesselin DEKOV	Professor at University of Marine Science and Technology / Rapporteur
Jean-Alix BARRAT	Professeur des universités, IUEM / Président du Jury
Gleb POKROVSKI	Directeur de Recherche CNRS, GET Toulouse / Examinateur
Christophe CLOQUET	Ingénieur de Recherche, CRPG / Examinateur
Olivier ROUXEL	Cadre de Recherche, Ifremer / Directeur de thèse
Cécile CATHALOT	Cadre de Recherche, Ifremer / co-Directrice de thèse

Remerciements

Cette thèse a bénéficié d'une allocation de recherche de l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer et d'un financement de la région de Bretagne.

Adresser des remerciements n'a jamais été un exercice facile. Il ne faut oublier personne, ni froisser les susceptibilités. Veuillez donc m'excuser si vous pensez avoir été oublié ou maltraité dans les lignes qui suivent.

Je tiens tout d'abord à remercier Olivier Rouxel et Cécile Cathalot pour m'avoir fait confiance en me confiant ce projet de thèse, malgré les connaissances relativement limitées que j'avais sur les systèmes hydrothermaux océaniques en entamant cette thèse. Je leur suis très reconnaissant de m'avoir guidé, encouragé, conseillé tout en m'offrant une très grande autonomie. Merci à eux pour le partage de leurs expertises. Leurs nombreuses critiques et suggestions constructives m'ont aidé à toujours rehausser la qualité de mon travail et aiguiser mes connaissances scientifiques.

Je les remercie également de m'avoir donné l'occasion de participer à la campagne océanographique MAYOBS 4 dans l'océan Indien mais aussi à des congrès internationaux au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie Valerie Chavagnac, Bleuenn Gueguen et Germain Bayon d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse. Les discussions que nous avons eues durant les trois réunions de suivi m'ont beaucoup aidé dans la réflexion que j'ai pu mener sur l'ensemble de mes résultats.

Je souhaite ensuite remercier Johanna Marine-Carbonne et Vesselin Dekov pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit de thèse, ainsi que Gleb Pokrovski, Jean-Alix Barrat et Christophe Cloquet de prendre place dans mon jury de thèse.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe CYcles Bio-géochimiques Et Ressources de Geo-Ocean de Brest.

Merci aussi à tous les chercheurs, techniciens, ingénieurs qui ont toujours été prêts à me donner leur assistance professionnelle et une orientation particulière sur mes travaux de recherche ou sur une mission. J'ai pu grandement profiter de votre bienveillance ainsi que de votre expertise. En particulier, merci à Leatitia Leroy, Anne Trinquier, Audrey Boissier, Sandrine Chéron, Yoan Germain, Jeremie Gouriou, Livio Ruffine , Anne-Sophie Alix, Jessica Langlade, Hélène Ondréas, Olivia Fandino, Jean Pierre Donval, Vivien Guyader, Florian Besson, Lucie Pastor, Emmanuel Rinnert, Dominique Birot, Carla Scalabrin, Philippe Fernagu, Yves Fouquet, Samuel Toucanne, Guillaume Soulet.

Un grand merci à Ewan Pelleter pour m'avoir tant aidé pour le protocole de caractérisation minéralogique des sédiments métallifères, lors des acquisitions au microscope électronique à balayage, et pour les discussions sur les phases porteuses du Cu.

Merci à Alison Chalm, Sylvia barone et Anne-Marie Pouliquen qui malgré leur charge de travail très souvent importante ont toujours été généreuses pour m'accompagner administrativement.

Je remercie bien sûr Elisabeth Bondu, Élodie Benon et Aurélie Claude, de l'École Doctorale des Sciences de la Mer, d'avoir veillé au bon déroulement administratif du projet.

Je tiens à remercier Apolline Samin, qui fut ma co-bureau pendant les 6 premiers mois de ma thèse, pour son extrême gentillesse, sa joie de vivre, pour tous ses encouragements et surtout la bonne humeur qui a bien animé le bureau et la salle blanche. Merci pour tous ces beaux moments qu'on a passés ensemble. Beaucoup de courage à toi pour la fin de ta thèse !

Merci à Marie Cheize avec qui j'ai partagé le même bureau pendant 4 mois. Ta gentillesse, ta bonne humeur, et surtout tes conseils m'ont été d'une aide précieuse. Je remercie Cécile et Nathan avec qui j'ai été aussi ravi de partager le même bureau, de rigoler, de parler de science durant leur passage à Brest.

Je remercie particulièrement le petit groupe de thésard de l'Ifremer et de l'IUEM qui m'a accueilli avec gentillesse dès le début, condisciples d'infortune. Savoir que je n'étais pas seul dans ces moments parsemés de hauts et de bas fût une consolation que j'espère réciproque. On a passé de bons moments, entre les bouffes, les soirées et les sorties ! Je n'oublierai pas les moments conviviaux que j'ai pu passer avec les uns et les autres, autour d'un petit verre ou d'un grand bol de science.

A tous mes amis et proches de Toulouse, Brest, Vernon, Nancy, Marseille, Lyon et de la région d'île de France, je vous suis très reconnaissant du soutien que vous m'avez apporté durant cette aventure.

Enfin, je souhaite exprimer mes remerciements à mes parents, qui ont longtemps souffert de mon absence et à qui je dédie particulièrement ce travail.

Si je vous ai oublié dans ces quelques lignes, mais que vous vous reconnaissez dans ces petits personnages, sachez que je vous remercie aussi.

À vous tous qui m'avez permis d'arriver au bout de cette thèse tout en menant une vie équilibrée, je vous dis merci.

Résumé

La contribution des sources hydrothermales dans l'apport local ou global de Cuivre (Cu) à l'océan profond demeure encore très mal connue. Ce travail de recherche doctorale dont l'originalité repose sur le couplage entre l'étude minéralogique et géochimique des éléments majeurs et traces et l'utilisation de la signature isotopique des métaux (Cu et Fe), examine le cycle géochimique du Cu en contexte hydrothermal depuis (i) son émission au niveau des roches du plancher océanique par les sources hydrothermales de haute température jusqu'à (ii) son export dans le panache hydrothermal, et (iii) sa précipitation dans les sédiments métallifères.

Deux champs hydrothermaux à substrat basaltique ont été étudiés sur la dorsale médio-atlantique: les sites actifs et districts de TAG (26°N) et de Snake Pit (23°N). Notre étude sur les sources hydrothermales de haute température, en lien avec les données d'autres études acquises dans différents contextes a permis: (i) de confirmer que l'altération à haute température du basalte et la précipitation de sulfures riches en Cu (ex. chalcopyrite) en subsurface n'engendrent pas de fractionnement significatif des isotopes du Cuivre; (ii) de démontrer que les signatures plus lourdes de δ^{65}Cu dans les fluides hydrothermaux de Snake Pit (δ^{65}Cu = 0,87±0,07‰) par rapport au site actif de TAG (δ^{65}Cu = 0,19±0,05‰) reflètent les réactions de subsurface dont la dissolution des minéraux secondaires riches en Cu et l'enrichissement en isotope lourd du fluide de haute température lors de son ascension dans la zone de décharge ; (iii) de montrer que les fractionnements des isotopes du Cu les plus importants (jusqu'à 7‰) sont enregistrés lors de la recristallisation des sulfures de Cu au sein des édifices hydrothermaux et le long des parois de cheminées, et se traduisent par des enrichissements en isotopes lourds des sulfures de Cu au sein des parois des cheminées.

L'examen des fluides hydrothermaux collectés dans les habitats et le gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer, ainsi que dans les environnements diffus de basse température (<10°C) indique que : (i) le Cu est précipité de manière quantitative sur les premiers mètres du panache proximal, puis exporté avec une signature isotopique similaire aux fluides purs (end-member) ; (ii) les isotopes du Cu n'enregistrent pas de processus redox significatifs, ni de fractionnements isotopiques importants lors de la précipitation de Cu en subsurface au sein des monts hydrothermaux faiblement actifs (ex : MIR, district de TAG).

L'analyse des retombées du panache du site actif de TAG (jusqu'à 500m de la source hydrothermale) a mis en évidence des particules globalement homogènes d'un point de vue isotopique (δ^{65}Cu = -0,10±0,03‰ ; δ^{56}Fe= -0,44±0,01‰), et plus légères que le réservoir basaltique et le fluide de haute température (end-member) (δ^{65}Cu = 0,19±0,05‰ ; δ^{56}Fe= -0,22±0,04‰) montrant ainsi que le Cu et Fe exportés dans le panache ascendant sont sensiblement modifiés par : (i) des effets de sédimentation préférentielle des particules plus

denses enrichies en isotope léger (pour le Cu) lors de l'ascension du panache, (ii) et la précipitation non quantitative du Fe dans le panache ascendant (pour le Fe).

L'étude des sédiments hydrothermaux et les eaux interstitielles associées démontrent que : (i) les isotopes du Cu tracent clairement les sources du Cu dans les sédiments riches en sulfures (δ^{65}Cu = 0,50 - 0,85‰), situés dans le secteur nord-est du site de Snake Pit, avec une homogénéité remarquable par rapport aux monts sulfurés à proximité et particules formées lors du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer (δ^{65}Cu = 0,6 - 1,0‰) ; (ii) la composition isotopique du Cu des eaux interstitielles dans les sédiments hydrothermaux fortement oxydés du secteur sud-ouest de Snake Pit, affichent une large gamme de variations (δ^{65}Cu de -2,17 à 1,72‰), en raison de la réduction des oxydes de Mn dérivés du panache et la libération des métaux traces associés dans les eaux interstitielles, et de la dissolution de sulfures riches en Cu dans des conditions anoxiques ; (iii) les signatures isotopiques en Cu des sédiments riches en oxy-hydroxydes de Fe ayant subi une altération poussée (quantitative) (ex : district de TAG) ne sont pas significativement fractionnées par rapport aux particules de sulfures produites au sein du panache hydrothermal.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives sur la compréhension des processus contrôlant potentiellement les valeurs de δ^{65}Cu dans les systèmes hydrothermaux des dorsales médio-océaniques et l'export de Cu dans l'océan profond.

Mots clés : systèmes hydrothermaux océaniques, MC-ICPMS, sulfures, panache hydrothermal, sédiments hydrothermaux, cycle géochimique du Cu.

Abstract

The contribution of hydrothermal sources as local or global source of copper (Cu) to the deep ocean is still very poorly known. This research work, whose originality lies in the coupling between mineralogical and geochemical studies of major and trace elements and the use of the isotopic signature of metals (Cu and Fe), examines the geochemical cycle of Cu in a hydrothermal context from (i) its input from seafloor rocks by high-temperature vent fluids, (ii) its export in the hydrothermal plume, and (iii) its precipitation in metalliferous sediments.

Two basaltic-substrate hydrothermal fields have been studied on the Mid-Atlantic Ridge: the active sites and districts of TAG (26°N) and Snake Pit (23°N). Our study of hot springs, in connection with data from other studies acquired in different settings, has allowed to : (i) confirm that high-temperature alteration of basalt and precipitation of Cu-rich sulfides (e.g., chalcopyrite) in subsurface do not result in significant fractionation of Cu isotopes; (ii) demonstrate that the heavier δ^{65}Cu signatures in the Snake Pit hydrothermal fluids (δ^{65}Cu = 0.87±0.07‰) compared to the TAG active site (δ^{65}Cu = 0.19±0.05‰) reflect subsurface reactions including dissolution of secondary Cu-rich minerals and heavy isotope enrichment of the high-temperature fluid during it ascent through the discharge zone ; (iii) show that the most significant Cu isotope fractionations (up to 7‰) are recorded during recrystallization of Cu sulfides within hydrothermal edifices and along the chimney walls, and result in heavy isotope enrichments of Cu sulfides within the chimney walls.

Examination of hydrothermal fluids collected from habitats and the mixing gradient between hydrothermal fluid and seawater, as well as from diffuse low-temperature (<10°C) environments indicates that: (i) Cu is quantitatively precipitated over the first few meters of the proximal plume, and then exported with an isotopic signature similar to pure fluids (end-member); (ii) Cu isotopes do not record significant redox processes, or significant isotopic fractionations during subsurface Cu precipitation within weakly active hydrothermal mounds (e.g., MIR, TAG district).

Analysis of plume fall-out from the TAG active site (up to 500m from the hydrothermal source) revealed globally isotopically homogeneous particles (δ^{65}Cu = -0.10±0.03‰ 2se, n=20; δ^{56}Fe= -0.44±0.01‰ 2se, n=15), and lighter than the basaltic reservoir and high-temperature hydrothermal fluid (end-member) (δ^{65}Cu = 0.19±0.05‰; δ^{56}Fe= -0.22±0.04‰) showing that Cu and Fe exported into the upwelling plume are significantly modified by: (i) preferential sedimentation effects of denser particles enriched in the lighter isotope (for Cu) during plume ascent, (ii) and non-quantitative precipitation of Fe in the rising plume (for Fe).

Study of hydrothermal sediments and associated porewaters demonstrate that: (i) Cu isotopes clearly identify Cu sources in sulfide-rich sediments (δ^{65}Cu = 0.50 - 0.85‰), located in the northeastern sector of Snake Pit site, with remarkable homogeneity compared to nearby

sulfide mounds and particles formed during mixing between the hydrothermal fluid and seawater (δ^{65}Cu = 0.6 - 1.0‰) ; (ii) the Cu isotopic composition of pore waters in highly oxidized hydrothermal sediments in the southwestern Snake Pit area, display a wide range of variation (δ^{65}Cu from -2.17 to 1.72‰), due to the reduction of plume-derived Mn oxides and release of associated trace metals into the porewaters, and dissolution of Cu-rich sulfides under anoxic conditions ; (iii) Cu isotopic signatures of Fe oxyhydroxides-rich sediments that have undergone extensive (quantitative) weathering (e.g. TAG district) are not significantly fractionated compared to sulfide particles produced within the hydrothermal plume.

Finally, this study paves the way to new perspectives on understanding the processes potentially controlling δ^{65}Cu values in mid-ocean ridge hydrothermal systems and Cu export to the deep ocean.

Keywords : seafloor hydrothermal systems, MC-ICPMS, sulfides, hydrothermal plume, hydrothermal sediments, geochemical Cu cycle

Table des matières

Liste des figures 18

Liste des Tableaux 25

Chapitre 1 - Introduction générale : Systématique des isotopes stables du cuivre et systèmes hydrothermaux océaniques 27

1.1.Importance des systèmes hydrothermaux sur les cycles océaniques de métaux 28

1.1.1. Hydrothermalisme océanique : échanges océan-lithosphère 28

1.1.2. Sources globales des métaux et metalloïdes dans les océans 34

1.1.3. Formation des structures hydrothermales et dépôts métallifères 36

1.1.3.1. Cheminées hydrothermales 36

1.1.3.2. Monts hydrothermaux 37

1.1.3.3. Sédiments métallifères : géodiversité et enjeux. 38

1.1.4. Impact des panaches hydrothermaux sur le cycle océanique des métaux 43

1.1.5. Importance de l'approche isotopique 45

1.2. Géochimie isotopique du Cuivre 46

1.2.1. Cycle biogéochimique du cuivre dans les océans modernes 46

1.2.2. Systématique des isotopes du cuivre 49

1.2.2.1. Compositions isotopiques du Cu dans les roches terrestres et dans les environnements marins 50

1.2.2.2. Compositions isotopiques du Cu dans les fluides et les dépôts hydrothermaux océaniques 52

1.2.2.3. Processus de fractionnement isotopique du cuivre dans les environnements marins ……..... 53

1.3. Contexte scientifique et structure de la thèse 55

1.3.1. Problématique de la thèse 55

1.3.2. Hypothèses et objectifs sur l'utilisation des isotopes du Cu dans les systèmes hydrothermaux océaniques 58

1.3.3. Plan de l'étude 59

1.4.Références bibliographiques 61

Chapitre 2 - Matériel et Méthodes 80

2.1. Prélèvements, conditionnement et prétraitement des échantillons 81

2.1.1. Les fluides hydrothermaux 81
2.1.2. Les pièges à particules 85
2.1.3. Les dépôts hydrothermaux et les sédiments 87
2.1.4. Les eaux interstitielles 88
2.2. Méthodes analytiques utilisées 89
2.2.1. Microscopie métallogénique 89
2.2.2. Diffraction à rayons X (DRX) 90
2.2.2.1. Principe 90
2.2.2.2. Conditions analytiques 92
2.2.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) 93
2.2.3.1. Principe 93
2.2.3.2. Protocole analytique 94
2.2.3.3. Traitement des données 95
2.2.4. Spectromètre de masse haute résolution à source plasma à couplage inductif (HR-ICPMS) 96
2.2.4.1. Principe 96
2.2.4.2. Protocole analytique 97
2.2.4.3. Acquisition des données 98
2.2.4.3. Traitement des données 100
2.2.5. Spectromètre de masse à multi-collection à plasma couplé à induction (MC-ICPMS) 102
2.2.5.1. L'instrument de mesure 102
2.2.5.2. Protocole analytique 103
2.2.6. Spectroscopie de Masse à Rapport Isotopique (IRMS) 114
2.2.6.1. Principe 114
2.2.6.2. Protocole analytique 115
2.2.6.3. Traitement des données 116
2.2.7. Granulométrie Laser 116
2.2.7.1. Principe 116
2.2.7.2. Protocole analytique 117
2.2.7.3. Traitement des données 118
2.2.8. Séparation granulométrique par densité 118

2.2.8.1. Principe 118
2.2.8.2. Protocole analytique 119
2.2.9. Datation radiocarbone par AMS (Accelerator Mass Spectrometry) 120
2.2.9.1. Principe 120
2.2.9.2. Préparation des échantillons 121
2.2.9.3. Traitement des données 122
2.3.0. La microscopie électronique à balayage (MEB) 122
2.3.0.1. Principe 122
2.3.0.2. Conditions d'analyse 123
2.3. Références bibliographiques 125

Chapitre 3 - Etude des isotopes du cuivre des fluides et sulfures hydrothermaux des sites de TAG et Snake Pit (dorsale médio-atlantique) 127
3.1. Introduction 128
3.2. Cadre géologique 129
3.2.1. Champ hydrothermal de TAG 129
3.2.1.1. Mont actif de TAG 131
3.2.1.2. Monts inactifs ou faiblement actifs 134
3.2.2. Champ hydrothermal de Snake Pit 135
3.3. Matériel et méthodes 139
3.3.1. Fluides hydrothermaux 139
3.3.1.1. Prélèvement et traitement des échantillons 139
3.3.1.2. Dosage des éléments majeurs et traces 143
3.3.1.3. Analyse isotopique du Cu 143
3.3.2. Minéralisations 145
3.3.2.1. Echantillonnage et traitement 145
3.3.2.2. Analyses minéralogique et géochimique des minéralisations 146
3.3.2.3. Mesure des rapports isotopiques du cuivre 147
3.4. Résultats 147
3.4.1. Composition géochimique des fluides hydrothermaux 147
3.4.1.1. Fluides hydrothermaux de haute température 147
3.4.1.1.1. Champ hydrothermal de TAG 147

3.4.1.1.2. Champ hydrothermal de Snake Pit 153
3.4.1.2. Caractérisation chimique autour des habitats et fluides diffus 157
3.4.1.2.1. Champ hydrothermal de TAG 162
3.4.1.2.2. Champ hydrothermal de Snake Pit 165
3.4.2. Minéralogie et géochimie des dépôts de sulfures hydrothermaux 171
3.4.2.1. Champ hydrothermal de TAG 171
3.4.2.2. Zone de Mir Mounds 177
3.4.2.3. Champ hydrothermal de Snake Pit 180
3.4.3. Compositions isotopiques du Cu des minéralisations 185
3.4.3.1. Champ hydrothermal de TAG 185
3.4.3.2. Champ hydrothermal de Snake Pit 185
3.5. Discussion 187
3.5.1. Processus contrôlant le fractionnement isotopique du Cu dans les fluides hydrothermaux de TAG et Snake Pit. 188
3.5.1.1. Altération à haute température dans la zone de réaction 188
3.5.1.2. Séparation de phases en profondeur 190
3.5.1.3. Processus de précipitation en subsurface de la chalcopyrite 192
3.5.1.4. Remobilisation chimique des minéraux secondaires de sulfures de Cu 194
3.5.2. Processus contrôlant le fractionnement isotopique du Cu dans les cheminées hydrothermales de TAG et Snake Pit. 195
3.5.2.1. Dissolution - oxydation des sulfures 195
3.5.2.2. Fractionnement isotopique du Cu au cours de la maturation de cheminée hydrothermale 196
3.5.3. Processus affectant la distribution des métaux et des fractionnements isotopiques en Cu et Fe dans les habitats et le long du gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer 198
3.5.3.1. Impact de la méthode de filtration sur la spéciation physique des métaux 198
3.5.3.2. Précipitation des sulfures 198
3.5.3.3. Mécanismes de fractionnement isotopique du Fe et du Cu durant l'oxydation respective du Fe (II) et du Cu (I) 200
3.5.4. Illustration conceptuelle de l'évolution des compositions isotopiques en Cu dans les champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit 202
3.6. Conclusion 206

3.7. Références bibliographiques 209

Chapitre 4 – Géochimie isotopique du cuivre dans le panache de TAG 221
4.1. Introduction 222
4.2. Matériel et méthodes 225
4.2.1. Panache ascendant 225
4.2.2. Prélèvement et traitement des pièges à particules 226
4.3. Résultats 228
4.3.1. Panache ascendant 228
4.3.2. Compositions géochimiques des pièges à particules 234
4.4. Discussion 245
4.4.1. Panache proximal ascendant 245
4.4.2. Origine multiple des particules retombées du panache 247
4.4.2.1. Carbonate 247
4.4.2.2. Composante volcanique 248
4.4.2.3. Oxyanions et composante d'oxyhydroxydes de fer 248
4.3.2.4. Composante sédimentaire et/ou hydrothermale enrichie en Mn 250
4.3.2.5. Les sulfures hydrothermaux 252
4.4.3. Flux massiques des métaux 253
4.4.4. Relation entre composition des particules retombées du panache et signature isotopique en Fe 253
4.4.4.1. Distribution de la fraction de Fe particulaire 253
4.4.4.2. Systématique des isotopes du Fe des particules du panache 255
4.4.5. Systématique des isotopes du Cu des particules exportées 256
4.4.6. Synthèse sur les variations isotopiques du Cu dans les particules du panache de TAG 260
4.5. Conclusions 264
4.6. Références bibliographiques 267

Chapitre 5 – Etude géochimique des sédiments métallifères des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit 276
Partie A : Etude des sédiments riches en sulfures du site de Snake Pit 277
Résumé en français 277

5.2. Introduction 281
5.3. Geological setting 284
5.4. Materials and methods 286
5.4.1. Sample collection and processing 286
5.4.1.1.Hydrothermal fluids 287
5.4.1.2. Hydrothermal sulfides, sediment cores and porewaters 288
5.4.2. Granulometric analyses and granulometric separation of sediments 290
5.4.3. Mineralogical analysis 291
5.4.4. Major and trace element analysis 291
5.4.5. Fe and Cu isotope analysis by MC-ICP-MS 293
5.5. Results 296
5.5.1. Hydrothermal fluids 296
5.5.2. Suspended particles 303
5.5.3. Chimney structures, mineralogy and geochemistry 305
5.5.4. Sediment lithology and mineralogy 309
5.5.5. Sediment geochemistry 312
5.5.6. Porewater geochemistry 314
5.5.7. Cu isotope compositions 316
5.5.8. Fe isotope compositions 319
5.6. Discussion 323
5.6.1. Spatial and temporal variability of vent fluid geochemistry 323
5.6.2. Geochemical diversity of hydrothermal deposits and Fe-Cu isotope systematics 326
5.6.3. Sediment classification and origin of lithogenic components 328
5.6.4. Source apportionment of sulfide-rich sediments 330
5.6.5. Origins of Fe-oxyhydroxide in metalliferous sediments: result of seafloor alteration or plume fall-out? 333
5.6.6. Impact of metalliferous sediment diagenesis on benthic metal flux at the seafloor 336
5.6.6.1. Sulfide-rich sediment diagenesis 337
5.6.6.2. Diagenetic fate of Fe- and Mn-oxyhydroxides in metalliferous sediments 338
5.6.6.3. Geochemical mass balance during sulfide alteration at the seafloor 340
5.6.7. Synthesis 343
5.7. Conclusions 345

5.8. Acknowledgments 347
5.9. References 349

Partie B : Etude des sédiments métallifères du champ hydrothermal de TAG 359
Résumé en français 359
5.1. Abstract 362
5.2. Introduction 364
5.3. Geological setting 366
5.4. Sampling and methods 370
5.4.1. Sample collection and processing 370
5.4.1.1. Proximal buoyant plume particles 370
5.4.1.2. Plume fall-out particles 371
5.4.1.3. Hydrothermal sulfides and core sediments 372
5.4.2. Granulometric analysis of sediment samples 372
5.4.3. Radiocarbon dating 373
5.4.4. Mineralogy 374
5.4.5. Geochemical analysis 374
5.4.6. Isotope measurement: MC-ICP-MS 376
5.5. Results 378
5.5.1. Geochemistry of proximal buoyant plume 378
5.5.2. Hydrothermal sulfides mineralogy and elemental composition 380
5.5.3. Plume fall-out particles 385
5.5.4. Sediments 385
5.5.4.1. Lithology and granulometry 385
5.5.4.2. Mineralogy 390
5.5.4.3. Chemostratigraphy 392
5.5.5. Cu-isotopes composition 403
5.5.6. Fe-isotopes composition 403
5.6. Discussion 404
5.6.1. Geochemical signature of exported vent material 404
5.6.2. Geochemical diversity of metalliferous sediments at TAG 407
5.6.3. Lithogenic distribution in sediments 410

5.6.4. Silica 413
5.6.5. Manganese and associated elements 413
5.6.6. Determining primary vs secondary origins of Fe-oxyhydroxides 416
5.6.7. Fate of metals during sediment aging at the seafloor 423
5.6.8. Impact for diagenetic benthic input 426
5.7.Conclusions 429
5.8.Acknowledgments 431
5.9. References 432
Chapitre 6 : Synthèse et Perspectives 444
6.1. Synthèse 446
6.1.1. Quelles sont les principaux processus contrôlant la systématique des isotopes du Cu dans les fluides de hautes températures, diffus, et sulfures hydrothermaux ? 446
6.1.2. Existe-il un fractionnement isotopique du Cu durant son export du panache ultra-proximal jusqu'à sa chute dans la colonne d'eau sous forme de pluie de particules ? 449
6.1.3. Quel est l'origine du Cu dans les sédiments métallifères, et est-il possible de distinguer l'apport des métaux issus du panache et les métaux issus de la remobilisation des édifices hydrothermaux à proximité ? 452
6.1.4. Y a-t-il un fractionnement significatif des isotopes de Cu pendant la diagenèse hydrothermale des sédiments et l'altération des minéraux sulfurés ? 454
6.1.5. Implications pour le bilan de masse isotopique océanique moderne du Cu 456
6.2. Perspectives 463
6.2.1. Evaluation des mécanismes de fractionnement des isotopes du Cu en subsurface .. 463
6.2.2. Traçage isotopique du Cu lors de la dispersion du panache hydrothermal dans l'océan profond 463
6.2.3. Distribution du Cu dans les différentes fractions de sédiments métallifères (hydrothermaux) 464
6.2.4. Devenir du Cu dans un scénario d'exploitation minière en haute mer : perspectives ouvertes à l'application des isotopes du Cu. 465
6.2.4.1. Modifications de la biodisponibilité du Cu et impact biologique 465
6.2.4.2. Piégeage du Cu sur les surfaces d'oxyde de Mn 468
6.3. Références bibliographiques 469
Annexe 1 – Lithologie simplifiée des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG 475

Annexe 2 – Identification des minéraux par diffraction des rayons X des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG 477

Annexe 3 – Géochimie des eaux interstitielles des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG 480

Annexe 4 – Publications, communications et enseignements 483

Annexe 5 – Poster GOLDSCHIMDT 2019 486

Annexe 6 – Poster GOLDSCHIMDT 2021 488

Annexe 7 – Informations additionnelles 490

Liste des figures

Figure 1.1 : Carte des principaux champs hydrothermaux répertoriés dans le monde (Interridge 2010)..... 28
Figure 1.2: Flux de chaleur en fonction de l'âge de la croûte océanique. Les données des océans Pacifique, Atlantique et Indien, moyennées sur des intervalles de 2 Ma (cercles) s'écartent de la courbe de refroidissement théorique (trait plein) indiquant un refroidissement théorique (trait plein) indiquant un refroidissement par convection de la jeune croûte océanique par la circulation de l'eau de mer (Modifié par German et Von Damm après Stein and Stein, 1994) 29
Figure 1.3: Schéma montrant les différentes composantes d'un système hydrothermal océanique (D'après Humphris et Klein, 2018)..... 31
Figure 1.4: a) Schéma montrant les différentes composantes pouvant affecter la composition du fluide qui s'infiltre dans la croûte océanique et qui s'échappe sur le plancher océanique ; **b)** Illustration des processus contrôlant la composition du fluide hydrothermal tel qu'il est modifié par rapport à l'eau de mer de départ (Tivey, 2007). 32
Figure 1.5: Représentation schématique des échelles de mélanges précoce (EBP), intermédiaire (BP) et tardif (NBP) sur un fumeur noir classique, avec une hauteur maximale (h_{max}) à laquelle le panache ne peut plus s'élever. 34
Figure 1.6: Cycle océanique des métaux avec les différentes sources et puits dans les océans 35
Figure 1.7: a) Coupe typique d'une cheminée de type « black smoker » (Haymon, 1983) ; **b)** Structure d'une cheminée de type Beehive « ruche » (Fouquet et al., 1993b) ; **c)** Croissance d'un mont hydrothermal (Hannington et al., 1995). 37
Figure 1.8 : Illustration (a) et modèle de boîte simplifié (b) des processus clés identifiés par le groupe de travail 135 du SCOR-InterRidge comme essentiels pour comprendre l'impact des cheminées hydrothermales sur le cycle du carbone organique et du fer dans l'océan profond (German et al., 2016). 44
Figure 1.9: Résumé des variations isotopiques du Cu dans les systèmes naturels 55
Figure 1.10: Localisation du contrat d'exploration AIFM français entre 21°N et 26°N, à gauche le rectangle rouge matérialise l'emprise du permis français. Les carrés verts représentent les 100 blocs (10x10 km) du contrat, regroupés en 6 grappes. A droite, l'état de la cartographie du permis au mois de juin 2016. 57

Figure 2.1: Méthodologie d'échantillonnage utilisée lors de la campagne BICOSE 2 à partir des prélèvements PEPITO, PIF et Titane. Les échantillons prélevés via les bouteilles Niskin (CTD-Rosette) ont suivi les étapes 4, 5 et 7 après filtration. 81
Figure 2.2: Prélèvement de fluide hydrothermal à l'aide de bouteilles Titane sur le site hydrothermal de TAG, lors de la plongée 6 (BICOSE 2, Photo Nautile ®Ifremer 2018)82
Figure 2.3: Dispositif de prélèvement PIF et PEPITO positionnés sur le Nautile (photos © Ifremer Stéphane Lesbats) et extrémité extérieure de la canule manipulée par le Nautile lors d'un prélèvement (photo Nautile, ©Ifremer 2018), PIF équipé de 12 seringues de 60mL et d'un serpentin. 84

Figure 2.4: a) Plan du mouillage situé à 100m au SSW de la zone active de TAG ; b) Mouillage constitué d'un piège à sédiments et de courantomètres ; c) Plan du mouillage situé à 500m au SSW de la zone active de TAG, (modifié d'après Rapport campagne Hermine, Ifremer®)..... 87
Figure 2.5: Outils de prélèvement des minéralisations et des sédiments : a) Boite de prélèvement (PBT) ; b) carottiers USNEL (KGS) ; c) carottier tube (CT) ; d) carottier lame (CL) ; e) carottier multitube (MTB) (modifié, Photos Ifremer®, BICOSE 2)..... 88
Figure 2.6: Rayonnement diffracté par la maille cristalline et Loi de Bragg (Desmedt et al., 2017)..... 91
Figure 2.7: Schéma d'un diffractomètre Bragg-Bentano (modifié d'après Desmedt et al., 2017). 91
Figure 2.8: Spectre de diffraction réalisé dans un échantillon de carotte (BIC2-PL-14-CT1-03) prélevé lors de la mission BICOSE 2. 93
Figure 2.9: Principe du fonctionnement de la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (d'après Desmedt et al., 2017). 94
Figure 2.10: Schéma simplifié du fonctionnement d'un ICPMS. 97
Figure 2.11: Courbe d'étalonnage du Cu par HR-ICP-MS. 101
Figure 2.12: Schéma simplifié du fonctionnement d'un MC-ICPMS 103
Figure 2.13: Courbe d'élution du Cu et fraction totale de Cu éluée 104
Figure 2.14. Coefficients de distribution du fer, cuivre et zinc sur résine échangeuse d'anions (base forte)..... 105
Figure 2.15: Variations de δ^{65}Cu avec [Cu] pour une série de solutions de « Cu SPEX » dopée en différentes quantités de Zn SRM 683. 111
Figure 2.16: Schéma simplifié du principe de fonctionnement et des réacteurs d'un analyseur élémentaire ThermoFlash EA1112..... 115
Figure 2.17: Granulomètre Mastersizer 3000 Hydro LV 117
Figure 2.18: Principe de la spectrométrie de masse d'accélérateur 121
Figure 2.19: Principe de fonctionnement du MEB 124

Figure 3.1: Carte du district hydrothermal de TAG (®Ifremer GEO-OCEAN/CYBER)..... 131
Figure 3.2: Vue schématique de la structure interne de TAG active mound (Humphris et al., 2015)..... 133
Figure 3.3 : Carte du site hydrothermal Snake Pit (®Ifremer GEO-OCEAN/CYBER)..... 138
Figure 3.4 : Schéma des filtrations et traitements effectués sur les échantillons collectés avec les bouteilles étanches en titane. 142
Figure 3.5: Concentrations mesurées du Mn, Fe, Cu et Zn en fonction du Mg dans les fluides hydrothermaux collectés sur le champ hydrothermal de TAG. TAG 2004 (WHOI, O. Rouxel & S. Sievert, unpub data), TAG 1993 (Douville et al., 2002). 149
Figure 3.6: Concentrations mesurées du Mn, Fe, Cu et Zn en fonction du Mg dans les fluides hydrothermaux collectés sur le champ hydrothermal de Snake Pit. Les données de 1996 sont tirées de Douville et al., 2002. 154
Figure 3.7: (a) Vue d'ensemble lors de plongée 1 (BICOSE 2), montrant la difficulté de positionnement du Nautile sur le site actif de TAG pour la collecte de fluides purs (b) Echantillonnage réalisé au sein d'aggrégats dense de Rimicaris exoculata, (c) gradient effectué à quelques centimètres au-dessus du black-smoker (TAG, BIC2-PL08-PLUM5)

(d) Zone de Moirage (basse température) au sommet de MIR au sein des dépôts d'oxydes de Fe et Mn ; (e) Collecte de fluides autour des oxydes de Fe et Mn et tapis microbiens au sommet de MIR ; (f) cheminées inactives (BIC2-PL12-02 et -03) prélevés à l'ouest du Mont MIR ; (g) Cheminée active de type ruche (BIC2-Plongée 15) ; (h) Prélèvement PIF effectué au sein du panache du fumeur près du Bénitier ; (i) Prélèvement PEPITO réalisé en pleine eau, au sein d'un panache artificiel de particules crée suite à un effondrement de cheminées (BIC2-PL01-PEP-A1) 159

Figure 3.8: (a) pCu ; (b) pCu/TCu, (c) pCu/pFe, et (d) δ^{65}Cu en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange avec l'eau de mer ; (e) δ^{65}Cu VS pCu/pFe et ; (f) δ^{65}Cu VS pMo/pCu, (g) δ^{65}Cu VS pCo/pCu (Champ hydrothermal de TAG). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member. 164

Figure 3.9: (a) Figures illustrant l'évolution des concentrations en Fe dissous et (b) particulaire et (c) des compositions isotopiques du Fe particulaire (δ^{56}Fe), autour des habitats et fluides diffus en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange (Champ hydrothermal de TAG). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member. 165

Figure 3.10: (a) pCu ; (b) pCu/TCu, (c) pCu/pFe, et (d) δ^{65}Cu en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange avec l'eau de mer ; (e) δ^{65}Cu VS pCu/pFe et ; (f) δ^{65}Cu VS pMo/pCu, (g) δ^{65}Cu VS pCo/pCu (Champ hydrothermal de Snake Pit). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member. . 167

Figure 3.11: (a) Figures illustrant l'évolution des concentrations en Fe dissous et (b) particulaire et (c) des compositions isotopiques du Fe particulaire (δ^{56}Fe), autour des habitats et fluides diffus en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange (Champ hydrothermal de Snake Pit). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member. 168

Figure 3.12: Images et microphotographies d'échantillons représentatifs des sulfures de surface et de subsurface (actifs et inactifs) provenant du champ hydrothermal de TAG.) 175

Figure 3.13: Images et microphotographies d'échantillons de sulfures riches en Zn provenant du champ hydrothermal de TAG. 176

Figure 3.14: Images et microphotographies d'échantillons représentatifs des dépôts inactifs de la zone de MIR.. 179

Figure 3.15: Images et microphotographies d'échantillons de sulfures riches en Cu provenant du champ hydrothermal de Snake Pit. 183

Figure 3.16 : Images et microphotographies de sulfures riches en Zn et de minéralisation Fe-Mn-Si provenant du champ hydrothermal de Snake Pit. 184

Figure 3.17 : Diagramme montrant la distribution des valeurs de δ^{65}Cu au niveau des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit, et d'autres environnements géologiques. 186

Figure 3.18: Co/Fe en fonction de Cu/Fe dans les cheminées et assemblages de sulfures riches en chalcopyrite (cpy), isocubanite (iss) des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit. 187

Figure 3.19 : a) Boîte à moustaches montrant la gamme des valeurs de δ^{65}Cu de la chalcopyrite et du fluide échantillonné à partir d'un ensemble de systèmes hydrothermaux actifs de dorsales médio-océaniques. La croix noire dans chaque case représente la valeur moyenne de δ^{65}Cu de la chalcopyrite échantillonnée ± fluide à haute température de chaque système

hydrothermal. b) Modèle de fractionnement de Rayleigh (Syverson et al., 2021) démontrant l'effet de la précipitation en subsurface de chalcopyrite sur les valeurs de $\delta^{65}Cu$ du Cu dissous et du précipité de chalcopyrite en fonction de la quantité relative de Cu dissous retirée du fluide hydrothermal sous forme de chalcopyrite, f – [Cu_{Cpy}]..... 193
Figure 3.20: Illustration schématique idéalisée montrant l'évolution des compositions isotopiques en Cu à partir de l'étude des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit. 205

Figure 4.1 : a) Vue d'ensemble d'un aggrégat dense de Rimicaris exoculata autour des cheminées dans la zone active de TAG (plongée 6). b) Prélèvement de fluide hydrothermal à l'aide de l'échantillonneur Ti ; c) Collecte des échantillons suivant un gradient de température à l'aide des systèmes PEPITO et PLUME dans le panache ascendant (plongée 6) ; d) Prélèvement d'échantillons au cours de la plongée 8 en complément du gradient de température précédemment établi (image Nautile, campagne Bicose 2, plongées 6 et 8). 225
Figure 4.2 : Carte de localisation des deux lignes de mouillages. HER-GPsed-01 : Mouillage « export particulaire » de l'INSU situé à 500m au SSW de la zone active ; HER-GPsed-02 : Mouillage « ADCP » situé à 100m au SSW de la zone active (®Ifremer REM /GM/LCG) 228
Figure 4. 3 : a) pH ; b) H2S ; c) pCu (cuivre particulaire) ; d) DCu (cuivre dissous) ; e) pCu/TCu (ratio du cuivre particulaire sur le Cu total) ; f) DCu/TCu (ratio du cuivre dissous sur le Cu total ; et g) pCu/pFe (ratio du cuivre particulaire sur le Fe particulaire) en fonction du pourcentage de mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer, sur le site hydrothermal de TAG. La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique entre le fluide end-member et l'eau de mer.. 230
Figure 4.4 : a) Evolution des signatures isotopiques $\delta^{65}Cu$ en fonction du pourcentage de mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer ; b) $\delta^{65}Cu$ en fonction des ratios élémentaires pCu/pFe ; et c) pZn/pFe des échantillons prélevés sur le site hydrothermal de TAG; HER-GPsed-01 et HER-GPsed-02 = Echantillons de pièges à particules situés respectivement à 500m et 100m au SSW de la zone active de TAG 233
Figure 4.5: Compositions chimiques et rapports élémentaires des échantillons collectés dans les pièges à particules autour du site actif de TAG (26°N)..... 236
Figure 4.6 : Rapports élémentaires et compositions isotopiques ($\delta^{56}Fe$ et $\delta^{65}Cu$) des échantillons collectés dans les pièges à particules autour du site actif de TAG (26°N). 241
Figure 4.7: Graphes montrant les flux massiques de Al, V et P des particules collectées échantillons dans les pièges à sédiments à TAG (26°N)..... 242
Figure 4.8 : Graphes montrant les flux massiques de Fe, Cu, Zn et Mn des particules collectées échantillons dans les pièges à sédiments à TAG (26°N)..... 243
Figure 4.9: Graphes montrant les compositions isotopiques ($\delta^{65}Cu$ et $\delta^{56}Fe$) et les ratios élémentaires, ainsi que les proportions de Fe en % au sein des fractions volcaniques (Fe volc.), d'oxyhydroxydes de fer issu du panache (FeO(OH) Plume), des sulfures de Fe (Fe Sulf.) et du fer résiduel sous forme d'oxydes (FeOx res.) dans tous les échantillons de pièges à sédiments collectés à TAG (26°N)..... 244
Figure 4.10 : (a) Cu/Fe vs P/Fe ; (b) Cu/Al vs Mn/Al ; (c) $\delta^{56}Fe$ vs P/Fe ; (d) Cu/Fe vs Mn/Fe ; (e) $\delta^{65}Cu$ vs P/Fe et (f) $\delta^{65}Cu$ vs Mn/Fe..... 259

Figure 4.11 : Variations isotopiques en $\delta^{65}Cu$ et $\delta^{56}Fe$ des fluides de haute température, des particules du panache ascendant et retombées du panache de TAG. 262
Figure 4.12: Schéma idéalisé montrant les variations isotopiques en $\delta^{65}Cu$ des fluides du panache ascendant et des particules retombées du panache de TAG respectivement collectés lors de Bicose 2 (2018) et Hermine (2017). 263

Figure 5A.1 : Bathymetric map of the Snake Pit hydrothermal field showing location of high-temperature vents active (blue), chimneys (red dots), massive sulfides (red square), low-Temperature Fe-Mn-Si deposit (orange dots) and sediment core (yellow dots) samples collected in 2014 and 2018 during the BICOSE 1 (doi 10.17600/14000100) and BICOSE2 (doi 10.17600/18000004) cruises, respectively..... 285
Figure 5A.2: Seafloor digital photographs of active chimneys from Moose and Beehive hydrothermal sites. 286
Figure 5A.3: Composite figure illustrating core sampling sites and principal sedimentary facies..... 311
Figure 5A.4 : EDS element maps on core BIC2-PL19-CT3-S3. (a) Chalcopyrite is surrounded with bornite, and atacamite covering bornite within Fe-oxyhydroxides particles. (b) Mn-oxides particles are associated both Fe-oxyhydroxides and Cu-sulfides. (c) Chalcopyrite is coated with Fe-oxyhydroxides..... 312
Figure 5A.5 : Downcore variations of selected major element concentrations (Fe, S, Ca, Cu, Zn, Mn, Al) in weight percentages (wt. %) for cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT3 (SW site).. 313
Figure 5A.6: Porewater concentrations of Fe, Mn, Co, Mo, U and Fe isotope ratios for cores BIC2-PL14-CT1 and CT5 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT2 (SW site)... 315
Figure 5A.7: a): Cu and Mn concentrations, and Cu isotope composition of porewater (IW) in cores BIC2-PL19-CT1 and CT2 (SW site). Downcore $\delta^{65}Cu$ values of sediment (SED) are shown for comparison. Shaded area represents the interval IB located below the Mn reduction front. b) Relationships between Cu concentrations and $\delta^{65}Cu$ in sediment porewaters for Layer IA, IB, II and III. Strong correlation ($r^2 = 0.97$) is obtained in core BIC2-PL19-CT1 within Layer IB. c) schematic representation of Cu isotope fractionation pathways explaining the variations of porewater $\delta^{65}Cu$ values throughout the sediment core, which is affected by the oxidative alteration of sulfide at depth producing a pool of isotopically heavy Cu, and the reduction of Mn-oxyhydroxide producing a pool of isotopically light Cu at the top of Layer IB..... 316
Figure 5A.8 : Summary of Cu and Fe isotope composition reported in this study.. 319
Figure 5A.9 : Downcore variations of Cu/Fe, Zn/Fe, Cd/Zn, Co/Cu ratios together with $\delta^{65}Cu$ and $\delta^{56}Fe$ in cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT3 (SW site)..... 321
Figure 5A.10 : Range of selected geochemical parameters (S/Fe, Cu/Fe, $\delta^{56}Fe$ and $\delta^{65}Cu$) in different grain size fractions, compared to bulk (total) fraction. Results are reported for selected samples in both NE and SW sites, representing different depth intervals.. 322
Figure 5A.11 : Relationships between lithogenic elements Al, Ti, Ca, Sr, and Mg in variations sediment core sections recovered in both NE and SW sites at Snake Pit. 330

Figure 5A.12 : Spider diagram of Enrichement Factor (EF) of selected elements determined by comparing sulfide-rich sediments from the NE site and strongly oxydized coretop sediments from the SW site. 341
Figure 5A.13: Schematic diagram synthesizing the principal processes adressed in this study and affecting geochemical signatures of metalliferous deposits.. 345

Figure 5B.1 : Bathymetric map of the TAG Hydrothermal Field (TAGHF) with location of high-temperature vents active at TAG summit (blue), chimneys (red dots), massive sulfides (red square), low-Temperature Fe-Mn-Si deposit (orange dots), sediment core (yellow dots) samples collected in 2018 during the BICOSE 2 cruise, and sediments traps (green dots) located at 100m (HER-GPsed2) and 500 m (HER-GPsed2) from TAG active zone, sampled in 2017 during Hermine cruise. 368
Figure 5B.2 : Molar ratios pCu/pFe, pCo/pFe, pMo/pFe, pZn/pFe, pPb/pFe and pCd/pFe in particles versus dMn sampled at summit from TAG active mound. 380
Figure 5B.3 : Images of representative samples of surface and subsurface sulfides (active and inactive) from the TAG hydrothermal field.. 381
Figure 5B.4 : Images of samples of inactive deposits in the MIR area.. 383
Figure 5B.5 : Plot of (a) Cu/Fe , (b) Zn/pFe, (c) Co/pFe, (d) Cd/Fe, (e) Mo/Fe, (f) Pb/Fe and (g) Cu and (g) Fe and isotope composition in plume particulates collected over a period of 266 days at the TAGHF. Dotted bar corresponds to composition of buoyant plume particles at TAG summit. 387
Figure 5B.6 : SEM Microphotography and EDS mapping between 0 and 2 cm depth (core BIC2-PL07-CT1,TAG active mound).(a) Chalcopyrite, atacamite, quartz, Mn-oxyhydroxides and clay in amorphous Fe-oxyhydroxides material dominant matrix ; (b) Image showing crystallised grains of hematite incorporating silica. (c) Branched filaments resembling remnents of bacteria indicating the possible importance of bacteria in the formation of these Fe-oxyhydroxides. 391
Figure 5B.7 : (a) SEM mapping of core BIC2-KGS-13 (MIR mounds) between 25-27cm in deeper showing coarse clast of chalcopyrite (between 100 and 150 µm) coated with Fe-oxyhydroxides which in turn are surrounded with Mn-oxides; (b) Photomicrographs of Cluster of barite in Fe-oxyhydroxides matrix within unit 3 of core BIC2-KGS-13. 391
Figure 5B.8 : Images of ponctual analysis by SEM in core BIC2-KGS-09 sample (25-30 cm, Shimmering Mounds) showing (a) barite, chalcopyrite and Fe-Si rich-particles (nm to µm); (b) Fe-Mn oxides, Fe-oxyhydroxides associated both copper and silica ; (c) nontronite, nanoparticles of barite as well as Fe-Si rich-particles (between 40 to 50µm). 392
Figure 5B.9: Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-11 from 20km from TAGHF (3608m). 394
Figure 5B.10 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL03-CT7 from southern part of TAG active mound (3651m) 395
Figure 5B.11 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL03-CT9 from southern part of TAG active mound (3646 m) 396
Figure 5B.12 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL07-CT1 from northern part of TAG active mound (3669 m). 397
Figure 5B.13 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-13 from MIR mounds (3435 m). 398

Figure 5B.14 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-09 from Shimmering mounds (3431 m)..... 399
Figure 5B.15 : Plots showing evolution of Fe and $CaCO_3$ versus sedimentation rate of sediments in cm/ky as determined from ^{14}C dating. Sediment depths in cm reported on the plot follow the spacings listed in Table 5B.5. Fe concentrations are not corrected from carbonate contribution..... 412
Figure 5B.16 : Chemical compositions and elemental ratios of metalliferous sediments collected from TAGHF (a) Ti ; (b) V; (c) Si; (d) and Mn versus Al; Mn/Fe molar ratio versus (e) Ni/Fe molar ratio ; (f) Co/Fe molar ratio and Ba/Fe molar ratio..... 415
Figure 5B.17 : Chemical and isotopic compositions of metalliferous sediments collected from TAGHF (a) Cu ; (b) Zn; (c) Pb; (d) Cd; (e) U ; (f) Mo and (g) $\delta^{65}Cu$ values versus Residual Fe-oxyhydroxides; (h) $\delta^{56}Fe$ values versus Al/Fe molar ratio. 421
Figure 5B.18 : Grain size distribution for sediment cores. (a) Core BIC2-PL03CT9 ; (b) Core BIC2-PL07-CT1; (c) Core BIC2-KGS-13 ; (d) Core BIC2-KGS-09. Blue = Unit 1; Black = Unit 2 ; Orange = Unit 3 422

Figure 6.1: Schematic illustration showing Cu-isotopic compositions in seafloor hydrothermal systems.. 456
Figure 6.2 : Schematic summary of our current knowledge of the sources and sinks of Cu in the modern ocean and their flux values relevant to the overall marine budgets of Cu isotopes modified after Little et al. (2014a, 2017) and Liu et al., (2019), with the new estimate for hydrothermal input (this study). 459

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Paramètres d'analyse utilisés lors des analyses DRX 92
Tableau 2.2: Liste des standards certifiés utilisés pour la fluorescence X. CRPG (Centre de recherches pétrographiques et géochimiques) ; PCMRC (projet canadien de matériaux de référence certifiés) ; GSJ (Geological Survey of Japan) 96
Tableau 2.3: Concentration du Cu dans les standards utilisés pour les analyses par HR-ICP-MS, le 17 Novembre 2020. Les standards en gras ont été dilués 5000 fois et leurs valeurs attendus sont extraites de Govindaradju 1964) ; DF (facteur de dilution) 99
Tableau 2.4: Paramètres utilisés lors des analyses par HR-ICP-MS 100
Tableau 2.5 : Liste des potentielles espèces[a] interférentes dans la gamme de masse 60amu à 70amu 112

Tableau 3.1: Concentrations mesurées des espèces chimiques dans les fluides hydrothermaux à haute et basse température du champ hydrothermal de TAG. 150
Tableau 3.2: Concentrations mesurées des espèces chimiques dans les fluides hydrothermaux à haute et basse température du champ hydrothermal Snake Pit. 155
Tableau 3.3: Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques autour des habitats (crevettes, gastéropodes) du champ hydrothermal TAG. 160
Tableau 3.4: Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques autour des habitats (crevettes, moules) du champ hydrothermal de Snake Pit. 169
Tableau 3.5: Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques dans le gradient de mélange au niveau du champ hydrothermal Snake Pit (Ruches : base et panache du fumeur/près du Benitier). 170
Tableau 3.6: Analyses chimiques d'échantillons de sulfures ou de minéraux sélectionnés du champ hydrothermal de TAG 173
Tableau 3.7 : Analyses chimiques d'échantillons de sulfures ou de minéraux sélectionnés du champ hydrothermal de Snake Pit. 174

Tableau 4.1 : Compositions géochimiques et isotopiques dans le gradient de mélange au niveau du champ hydrothermal TAG 231
Tableau 4.2 : Composition géochimique et isotopique, et distribution du Fe des particules de panache collectées dans les pièges à sédiments au TAG. 239
Tableau 4.3 : Flux massique moyen et composition géochimique des particules de panache recueillies dans des pièges à sédiments à d'autres endroits 240

Table 5A.1: Elution scheme for the quantitative recovery of Cu. The column is filled with 2 mL Biorad AG MP-1M (100–200 mesh) anion-exchange in the chloride form 295
Table 5A.2: δ^{65}Cu (‰) and ^{56}Fe (‰) for three USGS reference materials compared to recommended values or to other published values 296
Table 5A.3: Compiled published and determined values for end-member (EM) composition of hydrothermal fluids from Snake Pit hydrothermal field 298

Table 5A.4 : Iron and copper isotopic values and chemical composition of selected major and trace elements in hydrothermal fuids fropm Snake Pit hydrothermal field 299
Table 5A.5 : Geochemistry of suspended particles from Snake Pit hydrothermal field (Moose, Beehive and Cliff). Results are reported as wt.% (g/100g) or ppm (µg/g) relative to the total mass of element recovered on filters. 304
Table 5A.6 : Sample list, location and description of active and inactive hydrothermal chimneys and other related deposits. 307

Table 5B.1 : δ^{65}Cu(‰) and ^{56}Fe (‰) for three USGS reference materials compared to recommended values or to other published values 376
Table 5B.2 : Geochemistry of buoyant plume particles from TAG active area 379
Table 5B.3 : Chemical and mineralogical analyses of sulfides samples or selected minerals from TAG hydrothermal field 384
Table 5B.4 : Isotopic compositions, mass fluxes and distribution of Fe and the various components of the plume particles determined by geochemical calculations 388
Table 5B.5 : Major and trace element geochemistry and isotopic compositions of studied sediments at TAG hydrothermal field (Carbonate-free basis) 400
Table 5B.6 : Average geochemical composition of sediments studied at TAG hydrothermal field (Carbonate-free basis). 408

Table 6.1 : Table summarizing input and output fluxes of Cu to the oceans with best estimates of Cu isotope composition of each flux. 462

Chapitre 1 - Introduction générale : Systématique des isotopes stables du cuivre et systèmes hydrothermaux océaniques

1.1. Importance des systèmes hydrothermaux sur les cycles océaniques de métaux

1.1.1. Hydrothermalisme océanique : échanges océan-lithosphère

Les dorsales océaniques constituent à la fois des limites de plaques et des zones d'échanges importantes d'énergie et de matière à l'interface océan-lithosphère (Stein and Stein, 1994 ; Wheat and Mottl, 2000). Depuis les études pionnières réalisées suite à la découverte des systèmes hydrothermaux océaniques (Edmond et al., 1979), un grand nombre d'études ont porté sur l'importance des circulations hydrothermales sur les grands cycles géochimiques océaniques (Elderfield and Shultz, 1996). Grâce aux nombreuses campagnes d'exploration réalisées, on sait aujourd'hui que la majorité des systèmes hydrothermaux sous-marins se retrouvent le long des 60 000 km de dorsales océaniques (65%), dans les bassins arrière-arc (22%) et sur les arcs volcaniques sous-marins (12%) (Hannington et al., 2010 ; Figure 1.1).

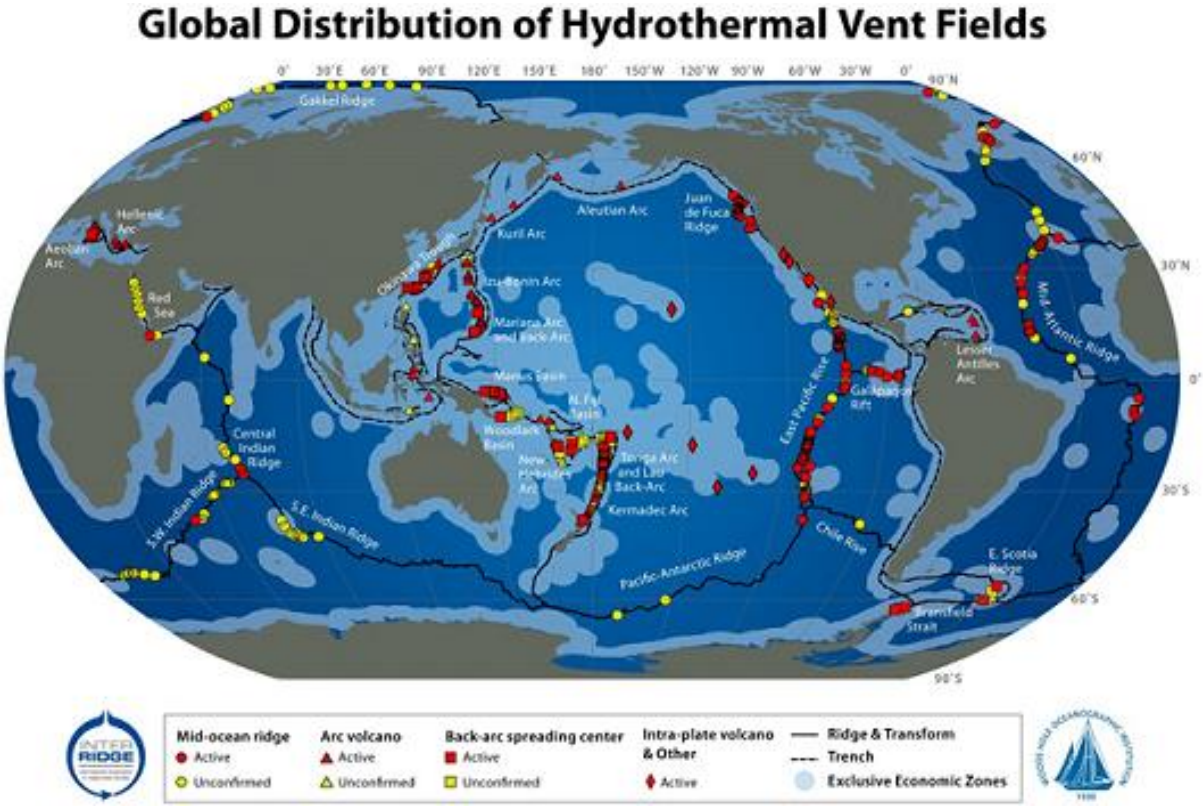


Figure 1.1 : Carte des principaux champs hydrothermaux répertoriés dans le monde (Interridge 2010)

❖ Echanges thermiques par convection hydrothermale

Des études géophysiques (Wolery and Sleep, 1976) ont permis d'évoquer l'existence de sources hydrothermales océaniques bien avant la découverte des premières cheminées de sulfures en 1978 (Cyamex, 1978 ; Francheteau et al., 1979 ; Ballard et al., 1981) ou du premier site hydrothermal en 1979 (Speiss and Group, 1980) à 21°N sur la Ride Est du Pacifique. L'existence de cellules de convections a été signalée suite aux observations par submersible, de sources hydrothermales chaudes (~300°C) à proximité de l'axe des dorsales rapides et intermédiaires (Corliss et al.,1979 ; Francheteau et al., 1979 ; Speiss and Group, 1980 ; Crane et Ballard, 1980 ; Hekinian et al., 1980 ; Ballard et al., 1981 ; Normark et al., 1983 ; Lonsdale et Becker, 1985). Ces observations ont permis par la suite de suggérer une évacuation de la chaleur par convection hydrothermale (William and VonHerzen, 1974, Stein and Stein,1992, 1995 ; Elderfield et Schultz, 1996) (Figure 1.2).

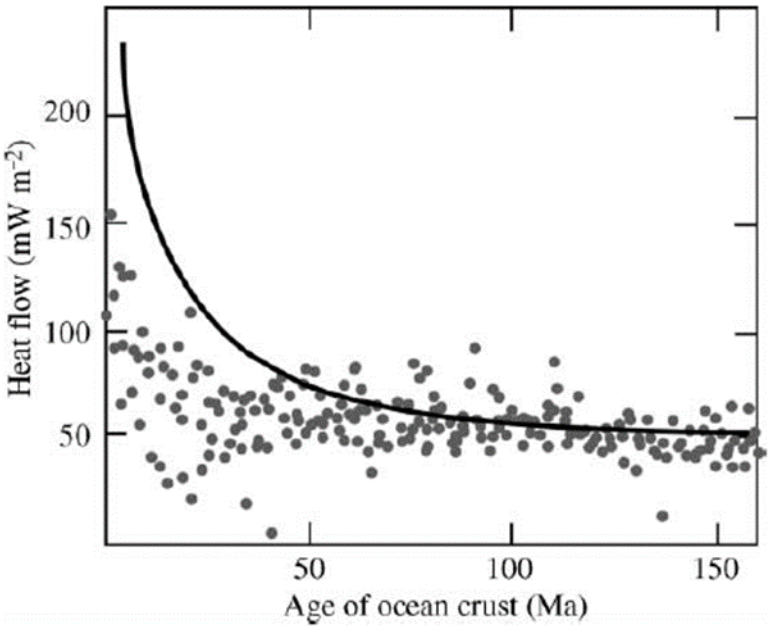


Figure 1.2: Flux de chaleur en fonction de l'âge de la croûte océanique. Les données des océans Pacifique, Atlantique et Indien, moyennées sur des intervalles de 2 Ma (cercles) s'écartent de la courbe de refroidissement théorique (trait plein) indiquant un refroidissement théorique (trait plein) indiquant un refroidissement par convection de la jeune croûte océanique par la circulation de l'eau de mer (Modifié par German et Von Damm après Stein and Stein, 1994)

Sur le flux de chaleur total provenant de l'intérieur de la Terre (~43 TW), 32 TW sont associés au refroidissement à travers la croûte océanique et sur ce total, environ 34% se produiraient sous la forme d'une circulation hydrothermale à travers la croûte océanique (jusqu'à 65 Ma) (C.A. Stein et S. Stein, 1994). Malgré l'importance des émissions sous-marines de haute température pour la compréhension des processus hydrothermaux océaniques, des études ont montré que l'évacuation de la chaleur par convection était essentiellement (~84%) réalisée à travers les émissions diffuses à plus basse température, hors axe (1-65 Ma), tandis que les émissions axiales (0-1Ma) correspondent uniquement à 16% du flux hydrothermal total (Stein et Stein, 1994 ; Stein et al., 1995 ; Schultz and Elderfield, 1997).

❖ Echanges chimiques dans la croûte et naissance du fluide hydrothermal

Selon le modèle conceptuel présenté par Alt (1995), le système hydrothermal océanique comprend trois grandes zones : une zone de recharge, une zone de réaction et une zone de décharge (Figure 1.3). La zone de recharge désigne la partie où l'eau de mer s'infiltre dans la croûte tout en réagissant avec la roche. La zone de réaction se rapporte à la région où les fluides hydrothermaux atteignent leur température la plus élevée et sont souvent supposés acquérir leurs caractéristiques chimiques finales avant de remonter rapidement au niveau des évents hydrothermaux. Enfin, la zone de décharge fait référence à l'endroit à travers lequel les fluides circulent rapidement avec une interaction limitée avec la roche environnante, avant d'être expulsés sur le plancher océanique.

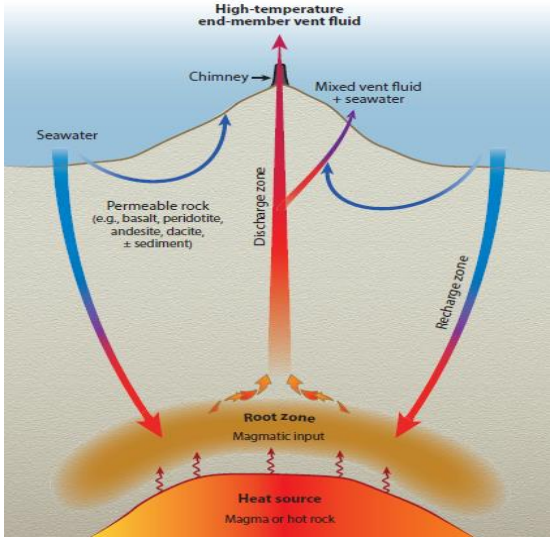


Figure 1.3: Schéma montrant les différentes composantes d'un système hydrothermal océanique (D'après Humphris et Klein, 2018)

L'eau de mer froide oxygénée et alcaline pénètre dans la zone de recharge en subsurface à travers le réseau de fractures (Karato et Becker, 1983 ; Barnes et Clarke, 1985). Le verre basaltique, l'olivine et le plagioclase sont transformés en micas ferriques, smectite et oxyhydroxydes de fer à des températures comprises entre 40°C et 60°C (Figure 1.4b ; Alt, 1995 ; Tivey, 2007). Lorsque le fluide modifié pénètre plus profondément dans la croûte et est chauffé à des températures plus élevées (150-200°C), la précipitation de smectites et de chlorites élimine le Mg du fluide en échange des ions Ca^{2+}, H^{+} et Na^{+}. Le fluide s'acidifie progressivement avec la combinaison des ions Mg^{2+} aux ions OH^{-}, et l'augmentation de la quantité d'H^{+}. Le calcium et le sulfate sont extraits du fluide par précipitation de l'anhydrite ($CaSO_4$) pour des températures supérieures à 150°C (Blounot and Dickson, 1969).

Certaines réactions d'altération de l'anorthite en albite via un échange entre Na et Ca (albitisation) se produisent plus profondément dans le système (Figure 1.4b). A ce stade de l'infiltration, le fluide se réchauffe au voisinage de la chambre magmatique (~ 2 à 3 km), est acide, réducteur, riche en alcalins et très pauvre en Mg par rapport à l'eau de mer initiale. Ainsi, un fluide hydrothermal pur, également appelé « end-member » est généralement considéré comme ayant une teneur en Mg nulle. Dans la zone de réaction (425°C, ~ 400 à 500 bars), le fluide possède alors une forte capacité à extraire les métaux (Cu, Fe, Zn, Mn, …) et le soufre

de la roche (Alt, 1995). Dans certains contextes géodynamiques particuliers (par exemple, système d'arc volcanique) les fluides magmatiques sont susceptibles d'apporter des métaux (par exemple, Cu, Zn, Fe, As, Au) au système hydrothermal (Ishibashi et Urabe, 1995 ; Yang et Scott, 1996 ; Hannington et al., 2005 ; De Ronde et al., 2019). Il a été rapporté que les fluides magmatiques (ex : bassin arrière-arc de Manus), peuvent être cent fois plus riches en métaux que les fluides hydrothermaux (Yang and Scott, 1996). Au sein de ces environnements, on enregistre un magma plus siliceux et plus riche en H_2O, et des fluides à très faibles pH en raison de l'ajout du SO_2 magmatique qui se disproportionne pour former de l'acide sulfurique (Gamo et al., 1997). L'apport des produits volatils magmatiques (ex. ^3He, CO_2, CH_4, H_2) peut impacter la composition des fluides hydrothermaux (Alt, 1995 ; Von Damn, 1995 ; German et al., 2003) et contribuer à la formation de complexes chimiques qui vont améliorer le transport de certains métaux dans les fluides (Hannington et al., 2005).

Finalement, le fluide réchauffé en profondeur devient peu dense, et remonte dans la zone de décharge à l'axe de la dorsale. Ce fluide chaud (≥ 350 °C) chargé en métaux est appelé « fluide hydrothermal ». A l'émergence de ce fluide sur le plancher océanique, son contact avec l'eau de mer froide (2-4°C) crée un déséquilibre et une partie des métaux qu'il contient, précipite (Alt, 1995) pour former des structures hydrothermales.

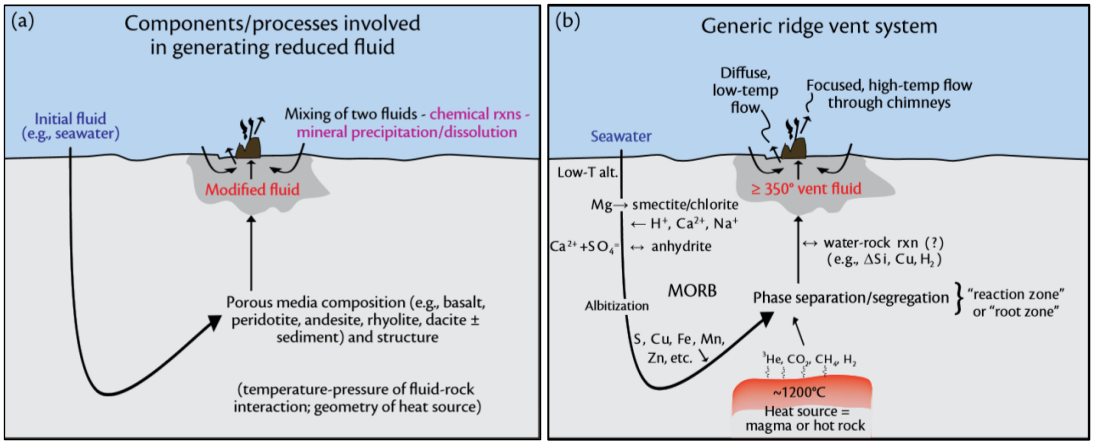


Figure 1.4: a) Schéma montrant les différentes composantes pouvant affecter la composition du fluide qui s'infiltre dans la croûte océanique et qui s'échappe sur le plancher océanique ; **b)** Illustration des processus contrôlant la composition du fluide hydrothermal tel qu'il est modifié par rapport à l'eau de mer de départ (Tivey, 2007).

❖ Gradient de mélange fluide hydrothermal - eau de mer

La zone de mélange « fluide hydrothermal - eau de mer » est le théâtre d'une multitude de réactions chimiques (oxydo-réduction, précipitation, etc.) conduisant à la modification de la spéciation initiale des éléments chimiques portés par le fluide hydrothermal pur. Une fois éjectés des orifices des bouches hydrothermales, les fluides hydrothermaux de haute température pénétrant dans l'océan sont progressivement dilués à mesure que le panache s'élève. Ils existent trois échelles de mélange qui rendent compte de l'évolution du panache (Lilley et al., 1995) : (i) le mélange précoce (early buoyant plume, EBP) ou « proximal » ; (ii) le mélange intermédiaire (buoyant plume ; BP) ; (iii) le mélange tardif (neutrally buoyant plume, NBP) ou « distal » (Figure 1.5). Ces différentes étapes expliquent l'évolution progressive du mélange à travers un certain nombre de modifications (température, composition chimique, densité, réactions de cinétiques différentes).

Le mélange précoce représente le premier stade ascendant de l'évolution du panache hydrothermal. Il fait référence à la zone située à proximité (du mm au cm) du lieu d'expulsion du fluide, où les premières particules précipitent. Les processus intervenant dans cette partie du mélange se déroulent à l'échelle de la seconde. C'est lors de ce processus initial de mélange que sont formés les édifices hydrothermaux (cheminées hydrothermales et monts), composés de sulfate de Ca et d'un ensemble de sulfures métalliques.

Le mélange intermédiaire correspond à un espace de quelques centimètres à plusieurs centaines de mètres, juste au-dessus de la zone d'émission (Mottl & McConachy, 1990 ; Lilley et al., 1995). Les réactions chimiques enregistrées dans cette zone possèdent des cinétiques plus lentes (secondes <t< minutes) (Lilley et al., 1995). C'est dans cette zone de mélange proximale que l'on retrouve une grande partie des habitats hydrothermaux au niveau du plancher océanique.

La dernière phase du mélange survient lorsque le panache atteint une hauteur à laquelle il ne peut plus s'élever (équilibre de densité avec l'eau de mer environnante). Il commence alors à se disperser latéralement sur plusieurs milliers de kilomètres en fonction des courants de fond (Lupton & Craig, 1981 ; Baker & Massoth, 1987 ; Resing et al., 2015).

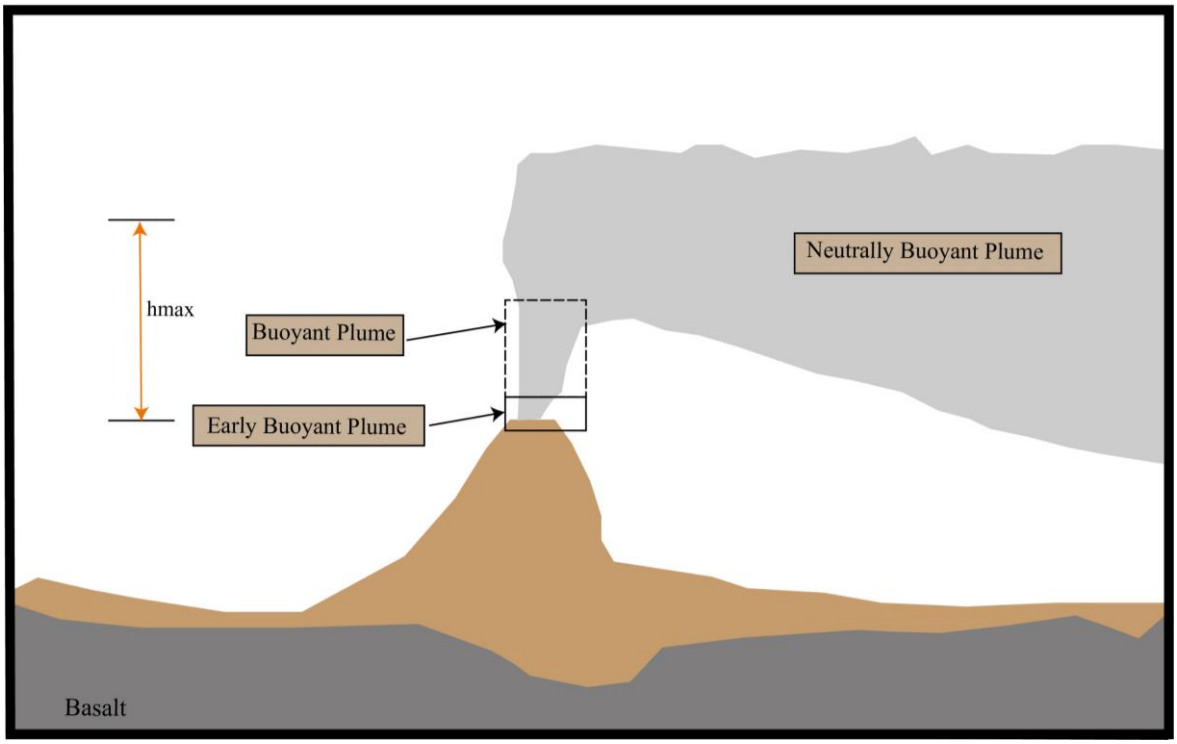


Figure 1.5: Représentation schématique des échelles de mélanges précoce (EBP), intermédiaire (BP) et tardif (NBP) sur un fumeur noir classique, avec une hauteur maximale (h_{max}) à laquelle le panache ne peut plus s'élever.

1.1.2. Sources globales des métaux et metalloïdes dans les océans

Il est désormais établi que les métaux traces (ex. Fe, Cu, Co, Zn, Ni, Mn) jouent un rôle capital au sein des écosystèmes marins en tant que micronutriments essentiels, dont la disponibilité influence l'état physiologique et l'activité biochimique des organismes marins (Morel et al., 2003 ; Morel et Price, 2003). Les effets de ces éléments chimiques sur les organismes, à leur tour, sont censés influencer la structure des écosystèmes océaniques et leur productivité biologique, qui sont tous deux des facteurs majeurs régulant le cycle océanique du carbone et ainsi avoir des effets sur les changements globaux (Morel et al., 2003 ; Morel et Price, 2003 ; Bruland et Lohan, 2003 ; Schulz et al., 2004 ; Sunda, 2012). Ainsi, l'étude des cycles biogéochimiques des métaux constitue une priorité pour les chercheurs qui s'intéressent

à la distribution des éléments traces et leurs isotopes dans l'océan (par exemple, GEOTRACES).

Malgré tous les efforts consentis pour la compréhension des cycles biogéochimiques océaniques des métaux et métalloïdes, les questions relatives aux sources de métaux dissous dans l'océan (ex. Cu, Fe, Mn) et leurs mécanismes de transport et de dispersion sont loin d'être résolues. La compréhension des cycles océaniques des métaux et métalloïdes nécessite une bonne connaissance des sources, puits et mécanismes de transport enregistrés dans les environnements sous-marins. Ces sources et puits sont nombreux et consignés dans la figure 1.6.

Les sources majeures dont émanent les éléments chimiques apportés à l'océan sont : (i) les apports continentaux (naturels et/ou anthropiques) transportées par le biais des rivières et des eaux souterraines, (ii) les poussières et particules atmosphériques (émissions volcaniques et/ou anthropiques), (iii) les fluides hydrothermaux ; (iv) les apports cosmiques (Figure 1.6). Les puits principaux suggérés sont les sédiments organiques (au niveau des marges continentales), les encroûtements Fe-Mn et les nodules de Mn (Figure 1.6).

Dans ce contexte, un certain nombre d'études ont abordé l'importance des systèmes hydrothermaux océaniques dans les cycles océaniques des métaux (German et al., 2016). Ce point sera abordé plus en détail dans la section 1.1.4.

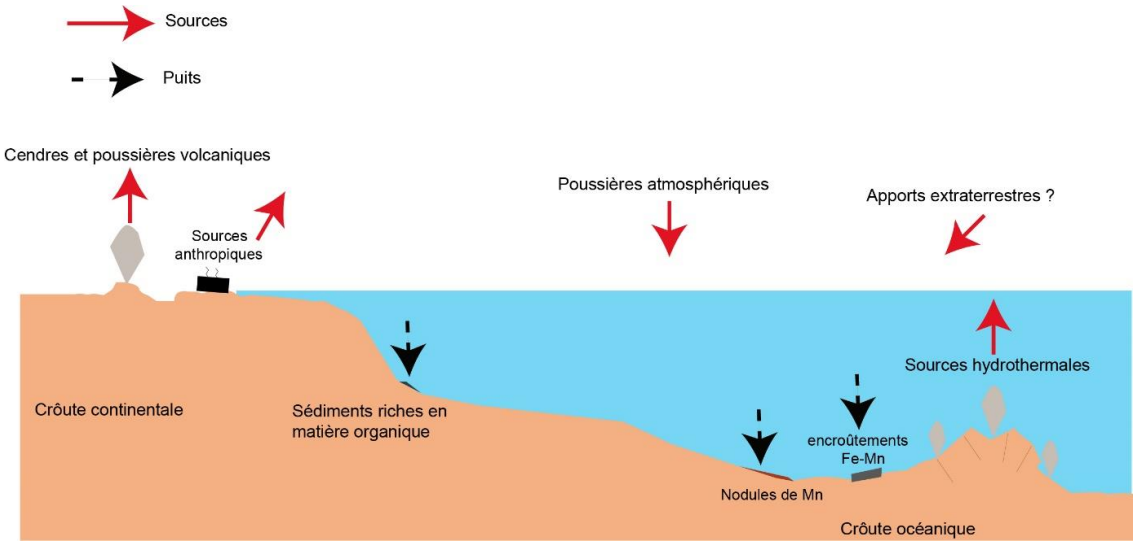


Figure 1.6: Cycle océanique des métaux avec les différentes sources et puits dans les océans

1.1.3. Formation des structures hydrothermales et dépôts métallifères

1.1.3.1. Cheminées hydrothermales

Les cheminées hydrothermales sont des structures de formes cylindriques de quelques centimètres à quelques centaines de centimètres de diamètre et peuvent atteindre plusieurs mètres de haut. Elles possèdent des conduits ouverts vers le haut favorisant l'émission de fluides à plusieurs mètres par secondes (~2,4 m/s (Converse et al., 1984)). Différents types d'édifices peuvent être discriminés en fonction de la température des fluides émis, de leur forme et de leur minéralogie. Ainsi, on distingue (i) les cheminées riches en Cu de type « black smoker » ou « fumeurs noirs » (fluide chaud à 350°C, Figure 1.7a), comportant au niveau de leur conduit une zonation bien marquée avec les minéraux de haute température au centre (chalcopyrite/isocubanite/pyrrothite et/ou sulfures de Zn) et un assemblage de plus basse température en périphérie (sphalérite, pyrite, anhydrite) (Haymon and Kastner, 1981 ; Oudin 1981; Goldfarb et al., 1983 ; Haymon, 1983 ; Graham et al., 1988 ; Fouquet et al., 1993b) ; (ii) les cheminées de type « white smoker » ou « fumeurs blancs » (fluide de basse température , souvent entre 150-200°C) riche en pyrite, barytine, anhydrite, sphalérite, silice amorphe, mais dépourvus de sulfures de cuivre (Spiess and Group, 1980; Styrt et al., 1981; Haymon and Kastner, 1981; Hannington et Scott, 1988; Koski et al.,1994 ; Fouquet et al. 1996).

Les cheminées hydrothermales peuvent se présenter sous forme de « diffuseurs », également appelés ruches ou nid d'abeilles (Rona et al., 1986 ; Peter and Scott, 1988 ; Fouquet et al., 1993b ; Hannington et al., 1995). Ces structures sont trapues, sphériques ou coniques (figure 1.7b), et peuvent atteindre environ une cinquantaine de centimètres de large et à peu près un mètre de haut. Bien que les diffuseurs aient en leur cœur des températures proches de celles des fumeurs noirs, ils ne présentent pas de conduit axial bien défini, mais plutôt une multitude de pores et des conduits millimétriques interconnectés à travers lesquels se fait la circulation du fluide hydrothermal. La structure de ces édifices met en évidence une organisation en couches minérales horizontales à l'intérieur desquelles circule le fluide hydrothermal (Figure 1.7b, Fouquet et al., 1993b).

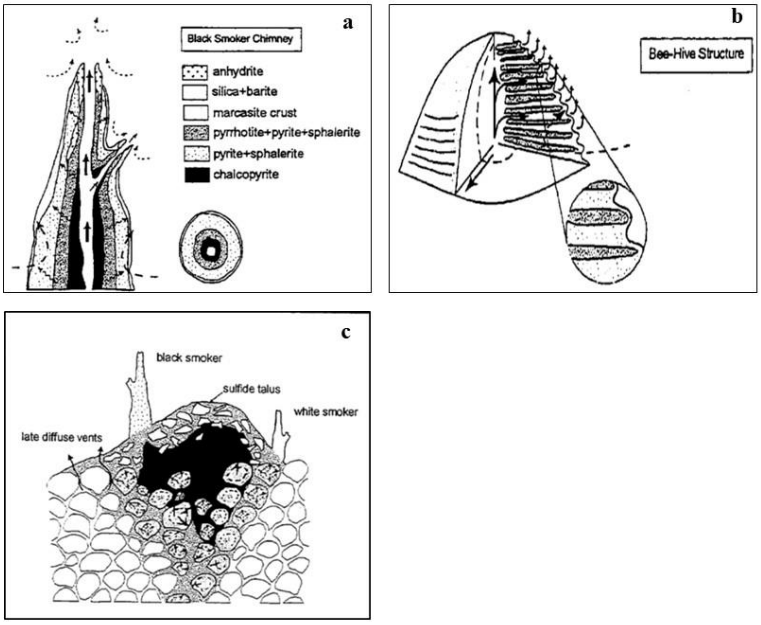


Figure 1.7: a) Coupe typique d'une cheminée de type « black smoker » (Haymon, 1983) ; **b)** Structure d'une cheminée de type Beehive « ruche » (Fouquet et al., 1993b) ; **c)** Croissance d'un mont hydrothermal (Hannington et al., 1995).

1.1.3.2. Monts hydrothermaux

Les monts hydrothermaux sont des dépôts de sulfures le plus souvent surmontés de cheminées actives ou inactives. Ils sont le produit de morceaux de cheminées et de diffuseurs actifs effondrés, de débris d'édifices inactifs recyclés par les fluides (figure 1.7c) et de sulfures précipités en subsurface au sein de la structure. La circulation des fluides hydrothermaux modifie la structure zonée des cheminées effondrées et les cimente (Fouquet et al., 1993b ; Rona et al., 1993a ; Knott et al., 1998). Ces fluides favorisent une recristallisation et une précipitation directe des minéraux, conduisant ainsi à la formation des sulfures massifs volcanogéniques marins (Fouquet et al., 1998b ; Hannington et al., 1998 ; Knott et al., 1998 ; Tivey et al., 1998). L'assemblage minéralogique des monts de sulfures massifs comprend généralement, au centre les phases de haute température riches en Cu et en périphérie des minéraux de plus basse température riche en Zn (Fouquet et al.,1993b). Cette zonation des minéralisations qui engendre un enrichissement en cuivre à l'intérieur du mont et une

accumulation du zinc dans les parties plus externes s'explique par un processus de « zone-refining » (Edmond et al.,1995 ; Fouquet et al.,1998b ; Hannington et al ;1998). Au cours de ce processus, les minéraux précipitant à basse température sont continuellement remobilisés vers les premiers mètres du mont, puis reprécipitent dans les veines ou les fractures proches du plancher et dans les fumeurs blancs à basse température. Tous les éléments associés aux phases de moyenne/basse température (ex. Zn, Pb, As, Ag et Au) seront donc concentrés vers les sommets du mont, et tout nouveau métal apporté par les fluides de haute température finira par se retrouver dans la partie la plus externe du dépôt riche en Zn.

1.1.3.3. Sédiments métallifères : géodiversité et enjeux.

1.1.3.3.1. Concept de « sédiment métallifère »

On définit les sédiments métallifères comme des dépôts non consolidés enrichis en fer et/ou manganèse et pauvre en aluminium et titane, situés généralement dans les environnements marins profonds au sein des zones volcaniquement actives (Gurvich, 2006). Les sédiments riches en métaux dans les océans profonds ont été identifiés pour la première fois en 1891 (Murray et Renard, 1891) à la suite de l'expédition Challenger, et l'échantillon représentant la première documentation sur les sédiments métallifères a été prélevé à environ 3700 m de profondeur sur le flanc Est de la Ride Est Pacifique (39°S). Malgré cette découverte inattendue, les sédiments métallifères d'origine hydrothermale n'ont fait l'objet d'attention qu'à partir des années 1960. Dans le but de les distinguer des autres sédiments riches en métaux (ex : sédiments riches en Mn d'origine diagenétique ou marine), plusieurs critères géochimiques ont été proposés.

Pour Boström (1973), les sédiments métallifères (indépendamment de leurs origines) ont un rapport Al/(Al+Fe+Mn) inférieur à 0,3, un rapport Fe/(Al+Fe+Mn) supérieur à 0,5 et un rapport (Fe+Mn) /Al supérieur à 2,5. Strakhov (1976) considère plutôt un rapport (Fe+Mn) /Ti supérieur à 25 pour les sédiments métallifères. Lisitzin et al. (1976) admettent que les sédiments métallifères contiennent au moins 10% de fer et sont appauvries en Al et Ti. Au-delà de ces critères, les connaissances actuelles permettent de discriminer six types principaux de dépôts métallifères océaniques : (i) les sédiments hydrothermaux riches en sulfures, (ii) les sédiments

hydrothermaux riches en Fe-Mn, (iii) les boues métallifères, (iv) les sédiments pélagiques profonds riches en métaux, (v) les nodules polymétalliques et (vi) les encroûtements cobaltifères.

❖ Les sédiments hydrothermaux riches en sulfures

En plus des sulfures hydrothermaux (cheminées et monts) formés au niveau de l'axe d'accrétion des dorsales océaniques (cf. paragraphe 1.1.3.1 et 1.1.3.2), l'activité hydrothermale produit également des quantités significatives de particules qui s'accumulent sous formes de sédiments autour des amas sulfurés. Il est communément reconnu que les sédiments situés à proximité des cheminées hydrothermales (sédiments proximaux) sont le produit des retombées des panaches ascendants riches en sulfures métalliques et des oxyhydroxydes de Fe et Mn provenant de la partie plus distale du panache, ainsi que de l'érosion (i.e. transport gravitaire) des sulfures des édifices hydrothermaux ou de leur produit d'oxydation (Baker et al., 1985; Mottl et McConachy, 1990; Metz et al.,1998; Hannington et Jonasson, 1992; Boyd et al., 1993; German et al., 1993; Mills et al., 1993a; Mills et Elderfield 1995; Rouxel et al. 2016). Ces apports hydrothermaux sont souvent associés à des apports d'origine détritiques et/ou biogéniques tels que des fragments de roches volcaniques, argiles et carbonates.

❖ Les dépôts hydrothermaux riches en Fe et en Mn

Hormis les dépôts hydrothermaux riches en sulfures susmentionnés, de nombreuses études (De Carlo et al. 1983 ; Rona 1984 ; Fouquet et al.1991 ; Hein et al. 1994 ; Mills and Elderfield 1995 ; Dekov et al., 1999 ; Mills et al. 2001 ; Rouxel et al., 2018) ont relevé l'existence de sédiments riches en oxydes de Fe et de Mn, principalement situés aux alentours des sites hydrothermaux de haute température, ou associés à des systèmes diffus de plus basse température (e.g. Galapagos Rift, Loihi Seamount). L'origine de ces dépôts est soit attribuée aux fluides hydrothermaux de plus basse température résultant d'un mélange en subsurface entre le fluide de haute température et l'eau de mer (Corliss et al., 1978 ; Edmond et al., 1979 ; Wheat and Mottl 2000 ; Wheat et al. 2002), soit à une précipitation du panache hydrothermal avec un apport important en oxydes de Fe et de Mn (Dekov et al., 2010), soit à une altération sur le plancher océanique de sédiments initialement riches en sulfures (ex : Mills et al., 1996 ;

Dekov et al., 1999). Il convient de souligner que les sédiments d'oxydes de Fe et de Mn d'origine hydrothermale possèdent généralement des ratios Fe/Mn plus variés et des concentrations en métaux traces (ex : Co et Ni) plus faibles par rapport à leurs homologues hydrogénés (Hein et al., 1997).

❖ Les boues métallifères de la Mer Rouge

Dans la dépression centrale de la Mer Rouge, existent un certain nombre de « fosses » à saumures dans lesquelles s'accumulent des sédiments riches en métaux de transition (Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Ag, etc). Ces « fosses » (ex. fosse Atlantis II, Miller et al.1966 ; Bischoff 1969) situées dans la partie septentrionale de la mer Rouge, sont des bassins anoxiques enrichis en fer et pauvre en hydrogène sulfuré. Ces sédiments (qualifiés de "boues") métallifères se sont mis en place dans un environnement quasiment fermé (Bignell, 1978). Au sein de ce système, les fluides hydrothermaux se sont accumulés, et ont générés des saumures à la suite du contact de l'eau de mer avec des dépôts évaporitiques contenus dans les sédiments affleurant sur le plancher océanique (Anschutz and Blanc 1995 ; Anschutz et al. 1995). Quoiqu'affichant des faciès à oxydes amorphes de Fe (goethite, lepidocrite, hematite) et Mn (manganite, groutite, todorokite), une partie importante des boues métallifères de la mer Rouge reste dominée par des minéraux de sulfures (pyrite/marcasite, sphalérite, chalcopyrite) (Bignell, 1978). Ce type de sédiments métallifères, de par leur contexte géologique très spécifique (i.e. ouverture d'un bassin océanique en présence de roches sédimentaires évaporitiques), ne se retrouve pas associés aux systèmes hydrothermaux des dorsales médio-océaniques.

❖ Les sédiments pélagiques profonds riches en métaux

Dans les environnements profonds marqués par des taux de sédimentation très faibles ou des mécanismes de dissolution des organismes calcaires (sous la CCD, Calcite-Compensation-Depth) et un apport terrigène limité, ils existent des sédiments enrichis en métaux par rapport aux autres sédiments marins pélagiques. Leur enrichissement en métaux traces au sein des assemblages d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse est favorisé par la préservation contre la dilution des apports détritiques et carbonatés (Boström and Peterson 1966 ; Boström et al. 1969 ; Li and Schoonmaker 2003 ; Schulz and Zabel 2006). C'est le cas typique des argiles rouges

situées dans les plaines abyssales du Pacifique Sud. Des études réalisées dans la Dorsale Est Pacifique sur la dispersion des flux hydrothermaux dans la colonne d'eau, ont permis de montrer que les Terres Rares sont susceptibles de s'adsorber sur les particules d'oxydes de fer et de manganèse d'origine hydrothermale, avant d'être déposés au sein des sédiments profonds (Boström and Peterson 1966 ; Bonatti et al. 1972c ; Kato et al. 2011). Certains auteurs ont par ailleurs interprété les enrichissements en Cu dans ces sédiments comme provenant de sources hydrogénées (authigénique) ou biogéniques (carbone organique) (Leinen and Stakes,1979 ; Stoffers et al.,1981 ; Seiter etal.,2004). L'enrichissement en métaux de transition et Terres Rares de ces sédiments est en revanche considéré comme étant « marine » (issue de la remobilisation diagenétique ou précipitation directe de l'eau de mer) à l'instar des nodules polymétalliques car ils sont plutôt contrôlés par le milieu de dépôt (taux de sédimentation) que par leur proximité avec des sources hydrothermales.

- Les nodules polymétalliques

Ce sont des concrétions d'hydroxydes de fer et de manganèse de 5 à10 cm de diamètre ayant précipité autour d'un noyau formé de débris d'organismes d'origine planctonique, de débris rocheux (ex. basalte, calcaire) ou encore de fragments d'ancien nodule. Ils sont plus abondants dans les plaines abyssales où l'océan est bien oxygéné et où les taux de sédimentation sont faibles. Les nodules affichent des teneurs en cuivre parfois supérieures à celles des gisements terrestres tels que les porphyres cuprifères exploités à terre, celles du nickel sont voisines ou supérieures à celles des gisements de latérites, et les teneurs du cobalt comparables à celles estimées sur terre (Hoffert, 2008). Leur enrichissement en métaux résulte de l'insertion des métaux (ex. Cu et Ni) dans les réseaux cristallins d'hydroxydes de manganèse et de fer, à travers divers processus : (1) formation des colloïdes d'oxydes de Fe et de Mn par précipitation directe de l'eau de mer ; (2) bio-minéralisations causées par l'activité biologique, et (3) réactions chimiques conduisant à la précipitation des hydroxydes de fer et de manganèse au sein du sédiment (Wang and Muller 2009 ; Wang et al. 2009 ; Dekov et al., 2021).

❖ Les encroûtements cobaltifères (ou hydrogénétiques)

Bien que constitué d'hydroxydes de fer et d'oxydes de manganèse comme les nodules, les encroûtements résultent de la précipitation directe de fer et de manganèse sous forme de colloïdes formés dans la colonne d'eau grâce aux métaux traces dissous. Il est établi que la croissance des encroûtements s'effectue lentement (de 1 à 6 mm/Ma), et certains encroûtements sont âgés de plus de 60 Ma (Bonatti and Joensuu 1966 ; Pratt and McFarlin 1966 ; Bonatti et al. 1972c ; Burnett and Piper 1977 ; Halbach et al. 1983 ; Manheim 1986 ; Manheim and Lanebostwick 1988). Ces encroûtements représentent ainsi une archive géologique de la chimie des masses d'eaux et du cycle des métaux traces dans les océans profonds du Paléogène au Quaternaire. Ils sont plus enrichis en cobalt (2 à 3 fois plus que dans les gisements latéritiques exploités à terre) d'où l'appellation « d'encroûtements cobaltifères » et renferment parfois des teneurs significatives de tellure et platine (Pichocki and Hoffert 1987 ; Hein et al. 1988 ; Lesuave et al. 1989 ; Nicholson et al. 1997 ; Koschinsky and Hein 2003 ; Hein et al. 2013). Des études récentes utilisant la systématique des isotopes des métaux (Fe, Cu, Ni) ont néanmoins montré que ce type de dépôts peuvent enregistrer l'impact global (i.e. à l'échelle du bassin océanique) de l'activité hydrothermale, permettant ainsi de reconstituer le cycle des métaux au cours des derniers millions d'années (Horner et al., 2015 ; Gueguen et al., 2016).

1.1.3.3.2. Les enjeux et défis sociétaux associés aux dépôts métallifères océaniques

Au regard de la demande mondiale et de la montée croissante du cours des métaux, les gisements marins attirent de plus en plus les compagnies minières (Hoagland et al., 2010, Dyment et al., 2014). A ce jour, l'idée d'exploiter les dépôts de nodules dans le Pacifique Nord sans causer des dégâts majeurs (i.e. destruction des habitats) demeure un véritable défi (Menot 2017 ; Niner et al., 2018). D'un point de vue technologique, la récupération des encroûtements présentent beaucoup plus de difficultés que celle des nodules de manganèse. En effet, les encroûtements sont rattachés au substrat alors que les nodules affleurent sur un substrat de sédiments meubles. Outre cette réalité, aucune étude à ce jour n'a mise en évidence des dépôts continus sur des champs assez plats pour favoriser un ramassage optimal. Contrairement aux

nodules et aux encroûtements, les sulfures hydrothermaux ont l'avantage de s'accumuler de façon très localisée directement sur le plancher océanique. Cette configuration laisse suggérer une récupération relativement plus simple lors d'une exploitation tandis que l'exploitation des encroûtements et des nodules contraindra les compagnies à racler des surfaces beaucoup plus importantes, avec des conséquences encore mal évaluées (Miller et al., 2018). Il convient de garder à l'esprit que les sites hydrothermaux actifs ne représentent pas des cibles d'intérêt minier potentiel, en raison de l'acidité et de la température élevée (jusqu'à 400°C) des fluides qui y circulent et la biodiversité qu'ils abritent. Ce sont plutôt les dépôts matures inactifs qui constituent les cibles principales les plus prometteuses des environnements marins en termes de ressources et ce, malgré les difficultés liées à leur localisation, et l'évaluation des quantités de métaux accumulées au sein des minéralisations. L'exploration des grands fonds marins est loin d'être simple car elle fait appel à des approches multi-échelles mobilisant des méthodes particulières. Ces méthodes permettront d'appréhender les processus géologiques et chimiques, de caractériser les minéralisations (qualitativement et quantitativement), et d'explorer les environnements sous-marins et la biodiversité associée.

Les investigations scientifiques doivent alors s'intensifier afin d'établir de façon rigoureuse un état de référence biologique susceptible de permettre une meilleure évaluation des impacts des exploitations éventuelles sur l'activité biologique des grands fonds (Van Dover, 2011). Tels sont les principaux défis à relever au risque de rendre illusoire toute possibilité d'exploitation des dépôts métallifères océaniques.

1.1.4. Impact des panaches hydrothermaux sur le cycle océanique des métaux

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence des contributions significatives de fer d'origine hydrothermale dans l'océan, et un transport sur des milliers de kilomètres (Nishioka et al., 2013 ; Saito et al., 2013 ; Fitzsimmons et al., 2014 ; 2017 ; Resing et al., 2015). Ces flux contribuent potentiellement au développement de la production primaire dans les zones oligotrophes, et aux apports totaux en Fe dans l'océan (jusqu'à 30%), impactant le réservoir en fer océanique sur des intervalles de temps significatives (Tagliabue et al., 2010 ; Li et al., 2014 ; Tagliabue, 2014).

Les panaches hydrothermaux apportent constamment dans l'océan profond des fluides enrichis en métaux. Plusieurs mécanismes (Figure 1.8) doivent être considérés concernant

l'export des métaux d'origine hydrothermale dans l'océan ouvert : (i) la précipitation quantitative de sulfures polymétalliques à proximité des sources représentant un puit efficace des métaux d'origine hydrothermale (Feely et al., 1987; German et al., 1991, 2002 ; Rudnicki & Elderfield, 1993; Feely et al., 1994; Trocine & Trefry, 1988; Mottl & McConachy, 1990; Cave et al., 2002 ; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012; Hannington 2013); (ii) la complexation inorganique (Zhang & Millero, 1994; Al Farawati et van den Berg, 1999) et organique (Boye et al, 2001; Toner et al., 2009; Bennett et al.,2011b; Sander et Koschinsky, 2007, 2011;Wu et al., 2011; Hawkes et al., 2013a; Kleint et al., 2015, 2016) des métaux augmentant leur solubilité; (iii) la formation de nanoparticules minérales, et particulièrement la pyrite (Hsu-Kim et al., 2008 ; Yücel et al., 2011; Gartman et al., 2014) augmentant la fraction dissoute des métaux dans le panache ascendant; (iv) les oxyhydroxydes de Fe(III) sous forme colloïdale (Sands et al., 2012) pouvant subsister en solution; (v) la reminéralisation et fixation du Fe dans la colonne d'eau par des microorganismes (Li et al., 2014).

Ces processus offrent une dimension nouvelle au concept d'export des métaux hydrothermaux à de plus grandes échelles qu'identifiées initialement. Pour mieux évaluer les contributions hydrothermales sur les réservoirs en métaux de l'océan global, les études doivent ainsi s'orienter davantage sur de nouvelles approches comprenant une dynamique spatio-temporelle allant des sources de haute température jusque dans les panaches les plus distaux et l'océan ouvert et un traçage fin des processus mis en jeux.

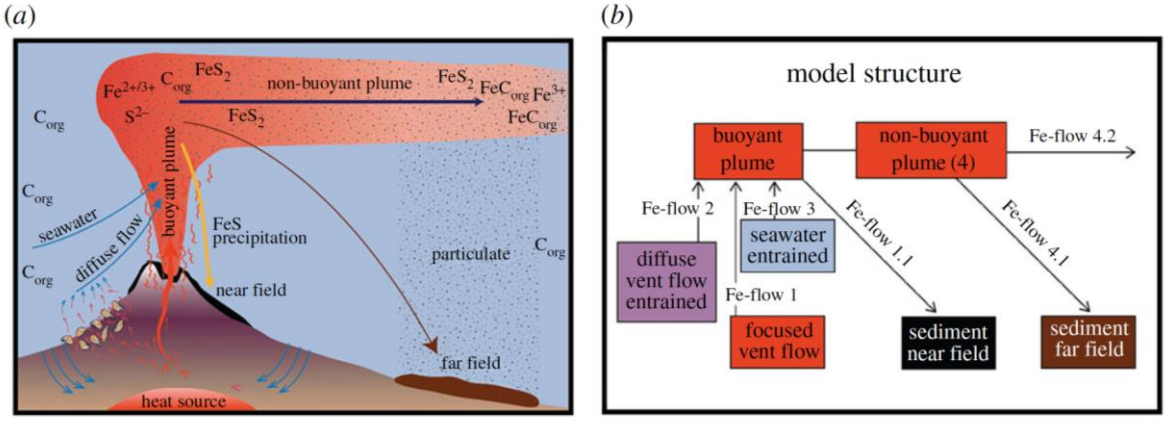


Figure 1.8 : Illustration (a) et modèle de boîte simplifié (b) des processus clés identifiés par le groupe de travail 135 du SCOR-InterRidge comme essentiels pour comprendre l'impact des cheminées hydrothermales sur le cycle du carbone organique et du fer dans l'océan profond (German et al., 2016).

1.1.5. Importance de l'approche isotopique

Au regard de la multitude de sources et processus impliqués dans la mise en place des dépôts métallifères océaniques, il convient d'utiliser de nouvelles approches incluant des outils sensibles aux sources et aux réactions biogéochimiques mis en jeu. Il est maintenant admis que les métaux et métalloïdes existent sous différentes formes (chimiques, ioniques libres, complexes inorganiques ou organo-métalliques). Grâce aux avancées analytiques actuelles, il est possible de mesurer des compositions isotopiques suffisamment distinctes pour les différentes formes chimiques d'un élément. Les variations des compositions isotopiques des systèmes d'isotopes stables ont d'abord été rapportées pour les éléments légers (par exemple H, C, N, O et S) d'où leur appellation de systèmes « d'isotopes stables traditionnels ». L'étude de la géochimie des isotopes stables de ces éléments permet entre autres de: (i) reconstituer les environnements océaniques (les températures passées, les salinités, la productivité, les nutriments, etc); (ii) explorer les évolutions du cycle océanique du soufre et carbone et les échanges entre les différents réservoirs terrestres; (iii) identifier des processus diagenétiques qui permettront de comprendre et d'interpréter les changements de signatures géochimiques dans les sédiments marins. En ce qui concerne les isotopes des éléments plus lourds, dont les métaux de transition (ex. Fe, Cu, Zn, Ni, Mo) les plus étudiés du tableau périodique, ils sont qualifiés « d'isotopes stables non-traditionnels ». Les techniques d'analyse habituellement utilisées pour l'analyse des isotopes légers diffèrent de celles des éléments lourds (Albarède and Beard 2004 ; Johnson et al. 2004 ; Anbar and Rouxel 2007). Les récents développements des techniques analytiques utilisant les spectromètres de masse à multi-collecteurs (MC-ICPMS, Multi Collector Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry), ont favorisé un essor remarquable de l'étude de nouveaux systèmes isotopiques, à travers la détection de variations significatives des sigantures isotopiques dans les matériaux terrestres (ex. Zhu et al. 2002 ; Albarède and Beard 2004 ; Albarède et al. 2004 ; Williams et al. 2006 ; Anbar et Rouxel 2007). Ainsi, les études sur la géochimie des isotopes stables des métaux de transition s'intensifient et offrent de nouvelles pistes de recherche, en particulier sur les études visant à examiner et appréhender les liens entre biosphère et géosphère (Anbar and Rouxel 2007).

L'étude des variations isotopiques naturelles de certains éléments (Cu, Fe, Zn, Ni) peut permettre de mieux caractériser et quantifier les flux d'échanges réalisés entre les différents compartiments des systèmes hydrothermaux océaniques, et apporter des éléments de discussion sur les processus géologiques et biologiques mis en jeu. Cette approche peut permettre d'établir une nouvelle classification à partir de la signature isotopique des éléments étudiés, puis de réaliser des bilans isotopiques dans les océans.

La signature des isotopes stables des métaux et métalloïdes dissous dans les océans constitue potentiellement un outil puissant pour identifier les sources d'éléments et les processus biogéochimiques dans l'océan profond. En fonction des rapports isotopiques des métaux, il est possible de : (i) réduire les sources possibles de l'élément dans l'océan ; (ii) fournir des informations sur les processus redox soit aux frontières océaniques, soit à l'intérieur des bassins océaniques ; (iii) indiquer l'étendue de l'absorption biologique et/ou du mélange océanique de l'élément.

Le point central de cette étude est d'utiliser les variations des compositions isotopiques en Cu comme nouveaux traceurs biogéochimiques dans les systèmes hydrothermaux océaniques, en y intégrant également d'autres traceurs isotopiques des métaux (Fe et Zn).

1.2. Géochimie isotopique du Cuivre

1.2.1. Cycle biogéochimique du cuivre dans les océans modernes

- Comportement du Cu dans l'eau de mer

Le cuivre fait partir des métaux traces considérés comme ayant un comportement géochimique très complexe (Little et al., 2015). On le retrouve sous plusieurs états de valence (0, I, II), et forme divers complexes aqueux et phases solides. Le cuivre dissous à une concentration comprise entre 0,5 et 6 nmol. L^{-1} dans l'eau de mer (Bruland et Lohan, 2003 ; Chester and Jickells, 2012), et est principalement complexé par des ligands organiques, ce qui explique les très faibles concentrations (du fmol.kg^{-1} au pmol.kg^{-1}) d'ions Cu^{2+} libres (Coale et Bruland, 1988 ; Moffett et Dupont, 2007).

Contrairement aux éléments dits bio-limitants (N, P, Si, Cd et Zn), c'est-à-dire entièrement appauvris en surface, le Cu (ainsi que Ni et Ba) est considéré comme un élément dits-bio-

intermédiaire, donc partiellement appauvri en surface. Ainsi, les profils de Cu dissous dans les océans (Atlantique et Pacifique) montrent des concentrations de Cu moins élevées (0,5 à 1,5 $nmol.kg^{-1}$) dans les eaux marines de surface par rapport aux eaux marines profondes (2 à 5 $nmol.kg^{-1}$) (Millero, 2006). Certains auteurs (Boyle et al., 1977 ; Bruland et Lohan, 2003) attribuent ce contraste de concentration de Cu dissous, au comportement intermédiaire du Cu (entre le type scavenging et le type nutriment) qui se traduit par un scavenging dans toute la colonne d'eau et un approvisionnement dans les eaux profondes issu de la reminéralisation des débris planctoniques et éventuellement d'un apport benthique via les processus de diagénèse précoce (Boyle et al., 1977b ; Bruland, 1980). Parallèlement, à travers une étude de modélisation unidimensionnelle, il a été montré que le profil du Cu dissous dans les océans peut être expliqué par un simple processus réversible de type scavenging (Little et al., 2013).

Le cuivre forme de « forts » complexes avec le sulfure dissous (Dyrssen, 1988 ; Zhang et Millero, 1994 ; Al-Farawati et Van den Berg, 1999), bien qu'il ne soit pas clair si le Cu est complexé en Cu (+I), Cu (+II), ou les deux par les sulfures dissous (par exemple Haraldsson et Westerlund, 1991 ; Mountain et Seward, 1999). A travers des expériences, Seyfried et Ding (1995) ont également testé l'effet du caractère oxydant d'un milieu sur la concentration en cuivre dissous. Ils ont démontré que la concentration en cuivre dissous augmente au fur et à mesure que le pouvoir oxydant du milieu devient important. Cette observation pourrait avoir une implication majeure car une partie du cuivre particulaire (sous forme de chalcopyrite, $CuFeS_2$) se redissout lorsque le système devient plus oxydant. Ce processus est appelé redissolution oxydative, et est cité par plusieurs auteurs (Metz et Trefry, 2000 ; Dunk et Mills, 2006 ; Sarradin et al., 2009) pour justifier les variations des concentrations en Cu dissous en milieu hydrothermal.

Au sein des systèmes océaniques, les teneurs en métaux (ex : Mn, Fe, Cu, Zn) dans les panaches hydrothermaux sont élevées, parfois de plusieurs ordres de grandeurs, par rapport à l'eau de mer, et saturent tous les ligands disponibles (Statham et al., 2005 ; Bennett et al., 2008). Le rapport métaux/ligands change progressivement pendant l'export du panache depuis le champ hydrothermal. En milieu hydrothermal, il existe certains complexes organiques du cuivre ayant de très fortes constantes de stabilité (Sander et al., 2007 ; Sarradin et al., 2009, Sander et al., 2011, Wu et al., 2011). Ainsi, la formation de ces complexes peut stabiliser le Cu

dans l'eau de mer, et potentiellement améliorer le transport du Cu issu des sources hydrothermales (Sander et Koschinsky, 2011), comme cela a déjà été signalé pour le fer (Toner et al., 2009).

❖ Rôle du Cu dans l'activité biologique

Le cuivre est un élément chimique biodisponible qui coexistent sous différentes formes chimiques telles que les cations hydratés [Cu $(H_2O)_6^{2+}$], ainsi que les complexes organiques (CuL) et inorganiques ($CuOH^-$, $CuCO_3$). Dans les écosystèmes marins, le Cu est essentiel en quantité traces, et rentre dans la composition de transporteurs d'enzymes et d'oxygène (Scott et Major, 1972). Le cuivre est le principal constituant de l'hémocyanine, molécule utilisée pour le transport de l'oxygène dans les processus de respiration chez les arthropodes et les mollusques. Cependant, il peut être toxique à de fortes concentrations dans un environnement, suite à une anomalie géochimique naturelle ou une pollution anthropique. La toxicité du cuivre n'est pas seulement causée par sa teneur élevée, mais par la forme chimique sous laquelle il se trouve (spéciation) qui influence également sa mobilité dans le milieu et sa biodisponibilité.

❖ Sources, puits et temps de résidence

Jusqu'à ce jour, le temps de résidence du Cu dans les océans modernes reste mal contraint. En combinant les flux des sources de Cu (apports fluviaux et éoliens) et la concentration totale du Cu océanique, les travaux de Boyle et al., (1977b) effectués dans le Pacifique ont permis de proposer un temps de résidence de 5000 ans pour le Cu, valeur corroborée par Little et al., (2014b) qui le fixe à environ 5400 ans. Considérant le bilan océanique total du cuivre et des flux associés à un certain nombre de sources et de puits, Little et al. (2017) ont recalculé le temps de résidence du Cu en trouvant cette fois-ci des valeurs comprises entre 2000 et 3200 ans. Takano et al. (2014) ont également proposé une valeur proche de cette estimation (~2000 ans). Cette incertitude sur le temps de résidence émane essentiellement d'une mauvaise estimation des flux, des sources et/ou puits du Cu dans les environnements océaniques.

Les sources majeures de Cu identifiées dans les océans sont les rivières et les poussières atmosphériques (Chester et Jickells, 2012 ; Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014b, 2015, 2017). Comme principaux puits de Cu à ce jour, on peut citer les sédiments oxiques (nodules de Fe et de Mn), euxiniques et de marges continentales (Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014b,

2015, 2017). La contribution des flux provenant de ces sources et puits au bilan océanique global du Cu reste énormément discutée à cause de deux incertitudes interdépendantes. Dans un premier temps, le flux des dépôts de poussières atmosphériques de Cu suggéré par Takano et al., (2014) sont basés sur la concentration en Cu des eaux de pluies japonaises, qui peuvent être potentiellement contaminées par des apports anthropiques (résidus des exploitations minières, activités agricoles, etc.). La seconde incertitude est plutôt liée à la solubilité du Cu dans les particules atmosphériques. Les études de Little et al., (2014b) ont considéré une solubilité de 27%, appropriée pour la poussière minérale (Desboeufs et al., 2005) alors que les aérosols d'origine anthropique peuvent contenir un pool de métaux plus soluble, susceptible de justifier les concentrations élevées de Cu dans les pluies japonaises telles que rapporté par Takano et al., (2014). Ces incertitudes observées s'avèrent importantes dans la mesure où les données disponibles sur le cycle biogéochimique du cuivre dans les océans suggèrent des termes budgétaires manquants (Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014b, 2017, 2018).

Enfin, une inconnue concernant les sources de Cu est la source hydrothermale qui demeure jusqu'ici mal appréhendée. Il a été longtemps considéré que le flux net de la plupart des métaux d'origine hydrothermale vers l'océan ouvert était négligeable, du fait de processus de précipitation et de « scavenging » très quantitatif près des évents (Trocine et Trefry, 1988 ; German et al., 1991, 2002 ; Cave et al., 2002 ; Hannington 2013). Cependant, de plus en plus d'études (Schmidt et al., 2007 ; Sander et Koschinsky, 2007 ; Bennett et al., 2008, 2011b ; Toner et al., 2009, Sander et Koschinsky, 2011 ; Wu et al., 2011) indiquent que les composés organiques se lient aux métaux dans les fluides hydrothermaux et les stabilisent, augmentant ainsi le flux de métaux traces vers l'océan. Une meilleure quantification de la contribution du terme source hydrothermal dans le bilan océanique global du Cu est nécessaire.

1.2.2. Systématique des isotopes du cuivre

Le cuivre possède deux isotopes stables naturelles : ^{63}Cu (69.17%) and ^{65}Cu (30.83%) (Shields et al., 1964), et une gamme de variations isotopiques de 15‰ au sein des systèmes naturels (Wall et al., 2011). Les valeurs isotopiques sont reportées sous forme de valeurs de $\delta^{65}Cu$ en utilisant le rapport $^{65}Cu/^{63}Cu$ par rapport au standard isotopique international NIST SRM 976 selon l'équation suivante :

$$\delta^{65}Cu\ (‰) = 1000\ [(^{65}Cu/^{63}Cu)_{échantillon}/(^{65}Cu/^{63}Cu)_{NIST\ SRM\ 976}\ -1\ ]\ (1)$$

Les premières études (Walker et al., 1958 ; Shields et al., 1965) réalisées à l'aide de la Spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS), ont montré de grandes variations des isotopes du Cu allant jusqu'à 9‰ dans les échantillons naturels avec des erreurs analytiques très importantes (entre 1 et 1,5‰). L'arrivée des MC-ICPMS a permis de confirmer ces résultats avec plus de précisions sur les mesures isotopiques ($2\sigma \sim 0{,}10$ ‰) (Maréchal et al., 1999 ; Zhu et al., 2000 ; Larson et al., 2003 ; Rouxel et al., 2004b ; Graham et al., 2004 ; Mason et al., 2005 ; Maher et Larson, 2007).

1.2.2.1. Compositions isotopiques du Cu dans les roches terrestres et dans les environnements marins

Plusieurs études ont rapporté la composition isotopique du cuivre dans différents grands réservoirs de la lithosphère et l'hydrosphère (Figure 1.9). Le cuivre est un élément chalcophile, et se comporte comme un élément incompatible (affinité de l'élément pour le fluide magmatique au détriment de la phase minérale, au cours des processus de cristallisation fractionnée par exemple) lors des processus magmatiques, et est enrichi dans des roches ultramafiques archéennes (komatiites) ou des roches mafiques et ultramafiques (basaltes de plateaux, péridotites). Le Cu s'enrichit dans un liquide sulfuré immiscible grâce à un processus de ségrégation dans le magma mafique silicaté, qui va ultimement conduire la formation des phases minérales porteuses du cuivre (chalcopyrite, cubanite).

Les premières estimations de la composition isotopique en Cu de la Terre Globale (« Bulk Silicate Earth », BSE) basées sur la composition moyenne des échantillons de MORB prélevés dans les trois océans, ont suggéré des valeurs de δ^{65}Cu proches de 0‰ (Ben Othman et al., 2006). Archer et Vance, (2004) ont déterminé une composition isotopique de $0{,}07 \pm 0{,}08$ ‰ pour un basalte continental de référence (BCR1). De nombreuses études réalisées sur une grande variété de roches mafiques et ultramafiques (Luck et al. 2003, Rouxel et al., 2004b ; Ben Othman et al, 2006 ; Ikehata et Hirata 2013 ; Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015b) ou felsiques (Li et al, 2008, 2009) indiquent généralement de très faibles variations de la composition isotopique en Cu, qui se situe autour de 0‰.

Les mesures de δ^{65}Cu effectuées par Asael et al., (2007) dans des schistes et des grès d'âge cambrien montrent des valeurs comprises entre -0,47‰ et 0,45‰ (δ^{65}Cu moyen= 0,09 ± 0,24 ‰). Les loess chinois mesurées, affichent également des valeurs voisines de 0‰ (Li et al., 2009).

A ce jour, il existe très peu de travaux portant sur la composition isotopique du cuivre des particules marines. Des échantillons de pièges à sédiments à une profondeur de 2500 m dans le nord-ouest de l'Atlantique ont été analysés pour les valeurs de δ^{65}Cu par Maréchal et al. (1999), avec des valeurs allant de + 0,10 à 0,35 ‰ et une variation saisonnière d'environ ± 0,11 ‰ (1 SD). Thompson et Ellwood (2014) ont rencontré des difficultés analytiques pour produire un petit ensemble de données de valeurs de δ^{65}Cu particulaires (labiles et réfractaires) d'un site dans la mer de Tasman (Pacifique Sud). Ils rapportent une plage de valeurs δ^{65}Cu « bulk » de 0,03 ‰ à 0,52 ‰, sans variabilité systématique avec la profondeur (plage de 30 à 1000 m). En général, la phase labile était isotopiquement plus lourde que le pool réfractaire.
Plus récemment, les études de Little et al. (2018) menées le long de la section sud-Atlantique UK-GEOTRACES GA10, ont permis d'identifier deux pools de Cu dans la phase particulaire : un pool réfractaire lithogénique, à environ 0 ‰, et un pool labile obtenue via une lixiviation par acide faible, à environ + 0,4 ‰.

Les rares données existantes pour les isotopes du Cu dans les encroûtements de Fe-Mn ont été publiées par Little et al. (2014b) et Gueguen et al. (2022) permettant d'avoir un premier aperçu des variations de δ^{65}Cu dans les 3 océans (Atlantique, Indien et Pacifique). Les valeurs déterminées de δ^{65}Cu sont comprises entre -0,16 et 1,19‰, avec des valeurs isotopiques moyennes de 0,30‰, 0,20‰ et 0,48‰ respectivement pour l'océan Atlantique, Indien et Pacifique. Ces résultats sont globalement cohérents avec ceux obtenus par Albarède (2004) dans les nodules Fe-Mn (δ^{65}Cu= 0,31 ± 0.23‰, 2sd).

Dans leurs récents travaux réalisés sur des sédiments marins modernes issus de divers environnements (oxiques, anoxiques et euxiniques), ces mêmes auteurs ont indiqué des signatures isotopiques homogènes en Cu d'environ 0,3‰ (Little et al., 2015, 2017). Ils suggèrent que ces signatures reflètent soit (i) un fractionnement isotopique à l'équilibre entre le Cu soluble, isotopiquement lourd complexé par des ligands organiques, et un pool isotopiquement léger adsorbé sur des particules qui fournissent du Cu aux sédiments, (ii) ou un

fractionnement isotopique à l'équilibre entre le même pool lié aux ligands isotopiquement lourd et les espèces libres Cu^{2+} ayant une réactivité vis-à-vis des particules, qui les piègeront avant leur transfert dans les sédiments.

On en sait relativement peu sur la composition isotopique du Cu dans l'eau de mer, et ses sources et puits. Les rivières affichent une gamme de $\delta^{65}Cu$ dissous de +0,02 à +1,45 ‰ (Vance et al., 2008). Les échantillons d'eau de mer profonde présentent généralement des compositions isotopiques de Cu dissous encore plus lourdes que l'apport fluvial ($\delta^{65}Cu$ = + 0,6 à + 1,5 ‰) (Bermin et al., 2005 ; Vance et al., 2008 ; Boyle et al., 2012 ; Takano et al., 2013 ; Thompson et al., 2013 ; Takano et al., 2014 ; Baconnais et al., 2019). Cette composition isotopique lourde de l'eau de mer est supposée provenir de processus intra-océaniques probablement du fait d'un partitionnement isotopique entre un pool isotopiquement léger adsorbé sur des particules et un pool lourd dissous, fortement lié aux ligands organiques (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014a). L'apport hydrothermal pourrait également contribuer de manière significative dans les océans profonds, notamment dans l'océan Pacifique (Gueguen et al., 2021).

1.2.2.2. Compositions isotopiques du Cu dans les fluides et les dépôts hydrothermaux océaniques

Syverson et al. (2021) sont actuellement les seuls à avoir publié la composition isotopique du Cu des fluides de haute température dans les systèmes hydrothermaux actifs de dorsale médio-océanique. Les valeurs de $\delta^{65}Cu$ des end-members des fluides hydrothermaux des sites étudiés (Bastille et Phoenix) par ces auteurs sont respectivement de 1,13‰ ± 0,07‰ et 1,19 ‰ ± 0,18‰. Des études plus récentes ont également mis en évidence des variations isotopiques entre les fluides hydrothermaux du Bassin de Manus et de EPR 9°50'N ($\delta^{65}Cu$ allant de -0,14 jusqu'à 0,55‰) avec une tendance à un fractionnement isotopique positif par rapport aux roches ignées (Rouxel et al, to be submitted).

Les sulfures primaires (chalcopyrite) des sites hydrothermaux océaniques enregistrent des variations isotopiques importantes, mais globalement inférieures à 2 ‰. Les données des chalcopyrites de la Ride Est-Pacifique (EPR) rapportées par Zhu et al. (2000), mettent en

évidence des valeurs de δ^{65}Cu allant de -0,45 à -0,24 ‰ pour les sites proches du rift des Galápagos 84°W, puis des valeurs de δ^{65}Cu de 0,34 à 1,14 ‰ et -0,48 à 0,68‰, respectivement pour les sites actifs et inactifs. Rouxel et al. (2004b) ont analysé des chalcopyrites de cheminées actives provenant de la ride médio-Atlantique. Ils ont déterminé des compositions isotopiques en Cu pour les sites de Logatchev (δ^{65}Cu de +0,12 à 3,14 ‰), Rainbow (δ^{65}Cu de -0,34 à +1,50 ‰) et de Lucky Strike (δ^{65}Cu de -0,51 à +0,65 ‰). Les mêmes observations ont été effectuées dans des études précédentes sur le site hydrothermal de Broken Spur (ride médio-Atlantique) avec des valeurs de δ^{65}Cu comprises entre 0,38 et 1,08 ‰ (Zhu et al., 2000). Les récentes études de Fan et al. (2021) menées au sud de la dorsale médio-atlantique (26°S) ont permis de rapporter des valeurs de δ^{65}Cu (0,17 - 0,48 ‰), pour les chalcopyrites prélevées sur des échantillons de fumeurs noirs et de débris de sulfures.

Relativement à la chalcopyrite, les sulfures de cuivre secondaires dans les zones oxydées (bornite, covellite, digénite) et hydroxychlorures de cuivre oxydé (atacamite) issus de ces sites hydrothermaux océaniques, affichent des valeurs isotopiques plus lourdes allant de 1 à 5 ‰ (Rouxel et al., 2004b). Cette même tendance a été également remarquée lors des travaux de Asael et al., (2007) sur des minéraux de cuivre oxydés et réduits dans les formations précambriennes et cambriennes d'une région méridional d'Israël. Les minéraux oxydés hébergés dans la formation précambrienne ont une composition isotopique comprise entre -0,77 et 0,45 ‰, tandis que celle des minéraux réduits fluctue entre -3,44 et -1,63‰. Il en est de même pour la composition isotopique en Cu déterminée dans la formation cambrienne, qui est plus lourde dans les minéraux oxydés (δ^{65}Cu de -1,23 à -0,24 ‰) que dans les minéraux réduits (δ^{65}Cu de -3,18 à -1,24 ‰).

1.2.2.3. Processus de fractionnement isotopique du cuivre dans les environnements marins

Plusieurs travaux (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al., 2005) ont indiqué que les réactions d'oxydo-réduction (i.e. RedOx) entre le Cu (I) et le Cu (II) sont les processus principaux qui fractionnent les isotopes de Cu dans les systèmes naturels. Les espèces de Cu (I) réduites et précipitées sont plus légères de 2 à 5‰ par rapport aux espèces de Cu (II) dissoutes

(Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al.,2005 ; Sherman, 2013 ; Fujii et al., 2013). Ainsi, les processus RedOx impliquant le Cu (I) et le Cu (II) devraient produire les fractionnements isotopiques les plus importants dans les systèmes hydrothermaux et probablement sédimentaire où ces espèces peuvent co-exister à l'interface entre un milieu oxygéné (ex : eau de mer) et anoxique (ex : fluides riches en H_2S).

Plusieurs études antérieures ont montré que la quasi-totalité du Cu « dissous » dans les rivières (et leurs estuaires : Skrabal et al., 1997 ; Wells et al., 1998 ; Muller et al., 2001, 2005 ; Tang et al., 2002 ; Shank et al., 2004 a, b) et les océans (Coale et Bruland, 1988 ; Moffett et Dupont, 2007) est très fortement liée à des ligands organiques, ne laissant que de très faibles concentrations (du $fmol.kg^{-1}$ au $pmol.kg^{-1}$) d'ions Cu^{2+} libres complexés inorganiquement. Ainsi des changements de la spéciation du Cu dans les systèmes aqueux sont susceptibles de conduire à un fractionnement significatif des isotopes du Cu (Fujii et al., 2013), entre le cuivre organiquement complexé et le cuivre inorganique libre ($\Delta^{65}Cu_{\text{ sans complexe}}$) de +0,1 à + 0,8 ‰ (Bigalke et al., 2010a ; Ryan et al., 2014).

Certains auteurs (Balistrieri et al., 2008 ; Pokrovsky et al., 2008) ont montré que des effets isotopiques peuvent être associés aux phénomènes de sorption du cuivre sur les oxydes et hydroxydes, et engendrer des fractionnements isotopiques du Cu. Pour un pH compris entre 4 et 6, les réactions inorganiques d'adsorption de Cu conduisent à un enrichissement en isotope lourd de la surface des oxyhydroxydes avec un fractionnement des isotopes du Cu entre le solide et la solution ($\Delta^{65}Cu_{\text{ Solide-solution}}$), de 0,78 ± 0,2 ‰ et 1,00 ± 0,25 ‰ respectivement pour la goethite et la gibbsite (Pokrovsky et al., 2008). Ces observations sont en accord avec celles de Balistrieri et al., (2008), qui ont également montré une sorption des isotopes lourds du cuivre sur la ferrihydrite avec un $\Delta^{65}Cu_{\text{ Solide-solution}}$ estimé à 0,73 ± 0,08‰.

Des expériences de sorption et de désorption en laboratoire, ont permis de démontrer la sorption de Cu isotopiquement léger sur la birnessite, avec un $\Delta^{65}Cu_{\text{ dissous-sorbé}} = 0,45 \pm 0,18$‰ (2 SD, n = 12) (Ijichi et al., 2018). Des travaux plus récents (Sherman et Little, 2020) basés sur les calculs de premier principe (mécanique quantique) ont permis de prédire un fractionnement isotopique (~0,49‰, à 25°C) entre les complexes aqueux de Cu^{2+} et le Cu sorbé sur la birnessite, en accord étroit avec les expériences de Ijichi et al. (2018), et confirmant que ces résultats expérimentaux reflètent un fractionnement à l'équilibre.

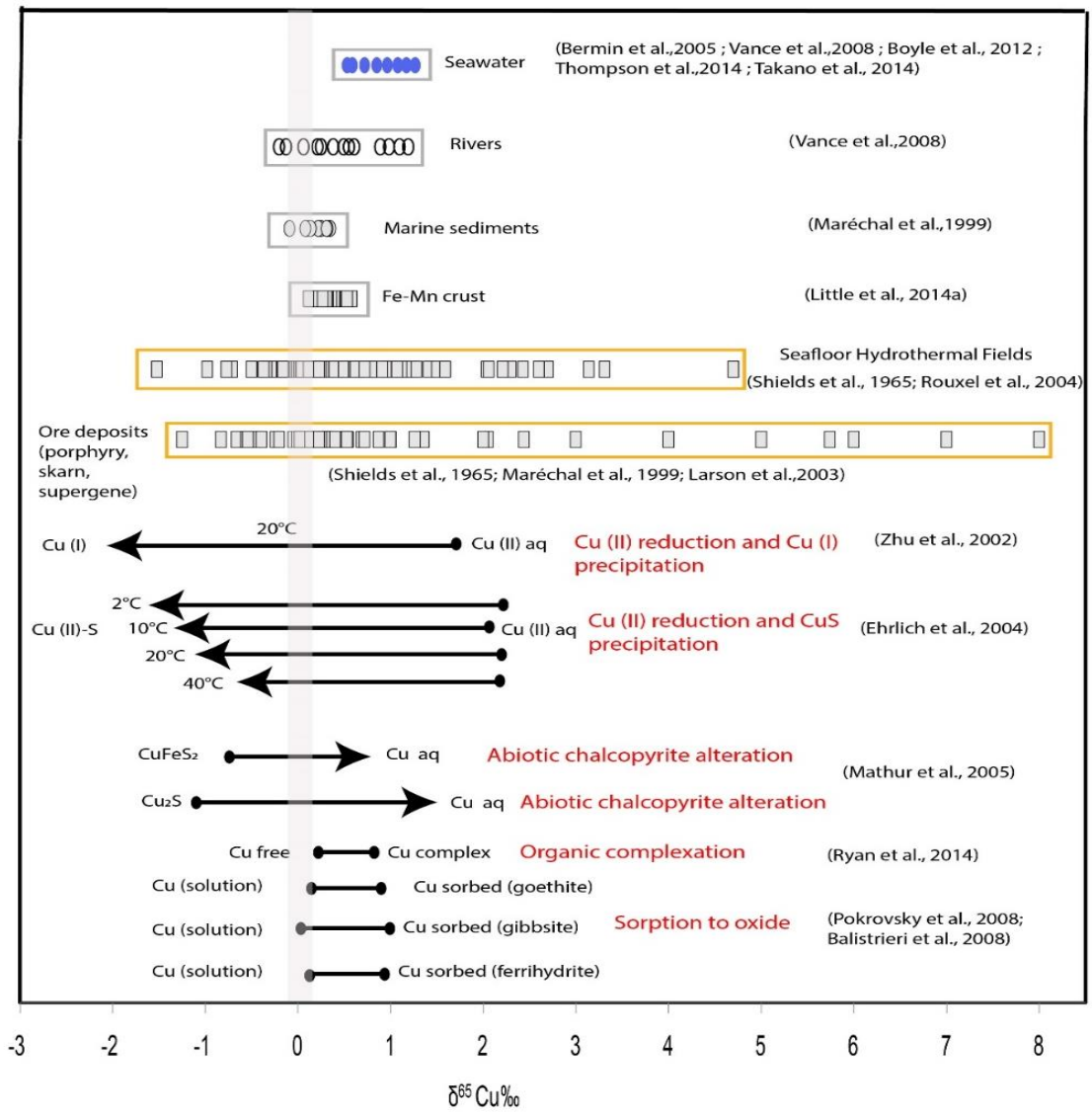


Figure 1.9: Résumé des variations isotopiques du Cu dans les systèmes naturels

1.3. Contexte scientifique et structure de la thèse

1.3.1. Problématique de la thèse

La demande globale en ressources naturelles a considérablement augmenté au cours de ces dernières années du fait des croissances économiques et démographiques mondiales actuelles. Face à l'augmentation des coûts généraux d'exploration et d'exploitation, la diversification des sources d'approvisionnement en métaux critiques s'est avérée être un pilier

dans la stratégie économique de l'Europe. Au regard des teneurs intéressantes qu'elles affichent, les ressources minérales associées aux sulfures hydrothermaux apparaissent de plus en plus comme des réserves potentielles importantes de métaux tels que le cuivre pour les Etats et les industriels, et font l'objet d'attention particulière par les pouvoirs publics (Fouquet et Lacroix, 2012) sur les stratégies de gestion et de préservation des écosystèmes associés (Dyment et al., 2014). Dans ce contexte, en 2014, la France a obtenu auprès de l'Autorité Internationale des Fonds Marins (AIFM), un permis d'exploration des sulfures polymétalliques (zones actives et inactives) le long de la dorsale médio-Atlantique pour une durée de 15 ans. Ce permis est porté par l'Ifremer, et s'étend sur une surface de 10 000 km^2, subdivisé en six grappes, repartie en 100 blocs de 10 km par 10km (Figure 1.10). Il comprend les sites hydrothermaux actifs de TAG (26°08'N) et Snake Pit (23°22'N). Même si l'exploration des fonds océaniques au cours de ces quarante dernières années a permis de comprendre un certain nombre de processus favorables à la formation des dépôts métallifères océaniques, les conséquences environnementales réelles que pourrait avoir l'exploitation de ces ressources minérales demeurent encore très mal connues. Dans les environnements hydrothermaux océaniques, la très grande majorité des métaux sont piégés au sein des cheminées et panaches, via les processus de précipitation de phases minérales, conduisant à la formation de dépôts de sulfures polymétalliques et de sédiments métallifères à l'axe de la dorsale (Lilley et al., 1995 ; Cowen and German, 2003 ; German et Von Damm, 2003). Dans ces systèmes, le Cu apparait à la fois comme un élément bio-essentiel et toxique en fonction de sa spéciation, sa teneur et les organismes considérés (Coale and Bruland, 1988 ; Moffett et al., 1990). Dans ce contexte, il est nécessaire d'anticiper l'impact environnemental de l'exploitation des ressources minérales marines en examinant les processus géologiques et chimiques existant naturellement lors de la dispersion du fluide hydrothermal de haute température dans l'océan ouvert. Pour y arriver, il parait pertinent de s'appuyer sur des traceurs chimiques dont la concentration et la signature isotopique sont sensibles à ces différents processus, afin de mieux comprendre l'origine, les mécanismes de formation des amas sulfurés sous-marins, et aussi les processus qui régissent le cycle biogéochimique, la biodisponibilité, la réactivité géochimique et les propriétés de transport du des métaux clés (Cu, Fe, Zn, etc) dans les environnements marins profonds.

Outre les méthodes classiques de minéralogie et géochimie élémentaire, cette thèse s'attache à appliquer la systématique des isotopes du Cu afin de comprendre le devenir du cuivre dans un continuum spatio-temporel, allant des sources hydrothermales de haute température à l'export dans le panache hydrothermal, jusqu'à la précipitation dans les sédiments métallifères. Les connaissances acquises permettront de fournir de précieux indicateurs sur le comportement du Cu potentiellement libéré dans l'océan par les activités minières en mer profonde.

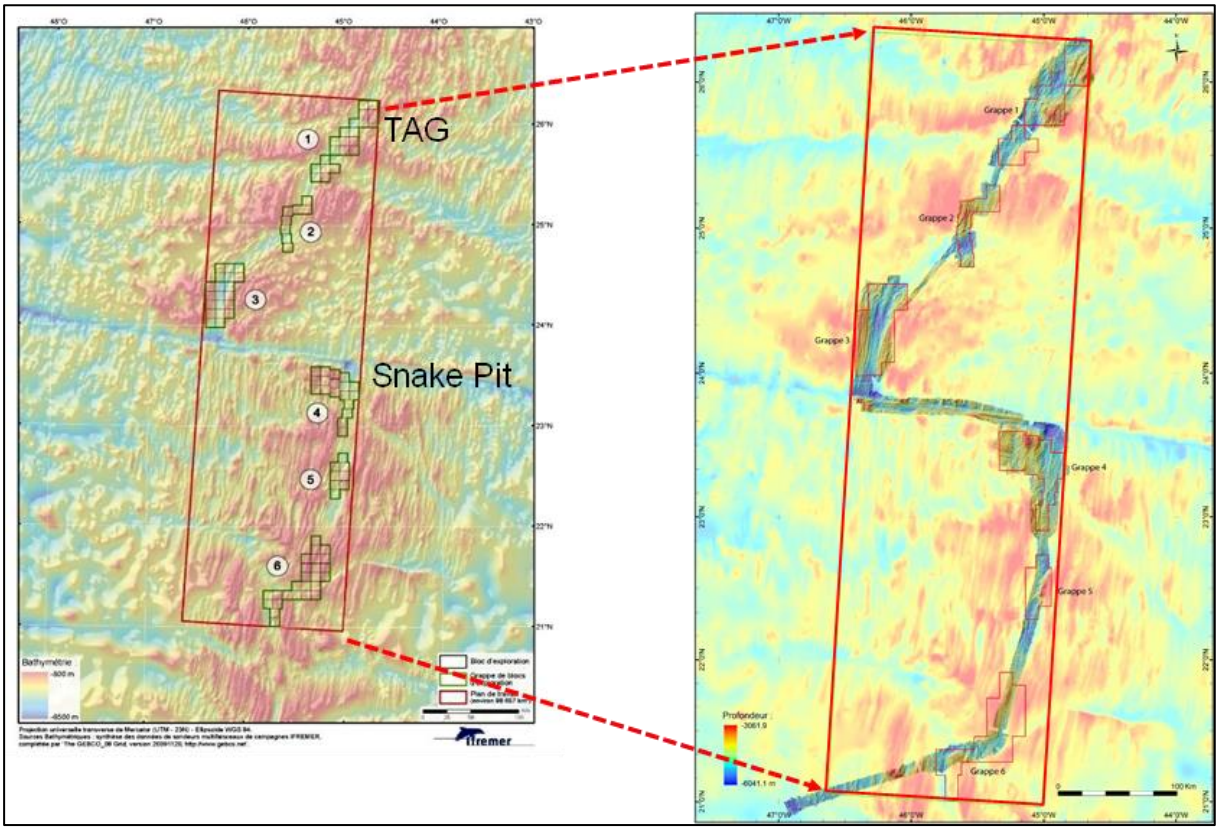


Figure 1.10: Localisation du contrat d'exploration AIFM français entre 21°N et 26°N, à gauche le rectangle rouge matérialise l'emprise du permis français. Les carrés verts représentent les 100 blocs (10x10 km) du contrat, regroupés en 6 grappes. A droite, l'état de la cartographie du permis au mois de juin 2016.

1.3.2. Hypothèses et objectifs sur l'utilisation des isotopes du Cu dans les systèmes hydrothermaux océaniques

Pour tester le potentiel des isotopes du cuivre comme traceurs des cycles biogéochimiques, nous avons choisi de travailler sur les sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit, tous deux situés sur la dorsale médio-Atlantique. Ces sites font partir des mieux documentés au monde, grâce aux nombreuses expéditions de surface, de plongées et des forages ODP (Ocean Drilling Program) dont ils ont fait l'objet au cours de ces dernières années. Les cibles de ce travail sont essentiellement des échantillons de fluides, de cheminées hydrothermales et de sédiments métallifères provenant des sites de TAG et Snake Pit, récupérés lors de récentes campagnes océanographiques menées par Ifremer (Bicose1 et 2, Hermine).

Cette thèse a été réalisée avec les objectifs suivants :

- Déterminer les signatures isotopiques du Cu des fluides de haute et basse température, puis celles des édifices à partir desquels ils sont libérés. Cette tâche implique également la caractérisation des minéralisations de TAG et Snake Pit d'un point de vue minéralogique et géochimique, dont les isotopes du Fe, afin d'évaluer leur contribution comme potentiels sources de Cu et Fe dans les sédiments hydrothermaux à proximité, et finalement dans l'océan ouvert.

- Etudier la minéralogie, géochimie élémentaire et l'isotopie du Cu des particules récupérées dans les pièges à sédiments déployés au-dessus des sources hydrothermales. Les résultats obtenus, couplés à l'isotopie de Fe permettront de déterminer les flux et proportions relatives des composants du panache hydrothermal (sulfures, oxyhydroxydes de Fe, matière organique, les composantes biogéniques et lithogéniques) afin d'évaluer les contributions relatives de ces phases aux flux hydrothermaux et au fractionnement des isotopes du Cu.

- Considérant que les sédiments situés en périphérie des édifices hydrothermaux (sédiments proximaux) résultent des retombées des panaches ascendants et des oxyhydroxydes de Fe et Mn, de l'érosion des sulfures ou de leur produit d'oxydation, et des apports détritiques et/ou

biogéniques, l'isotopie du Cu et du Fe seront couplés aux techniques de minéralogie et géochimie élémentaire pour discriminer ces différentes sources du Cu et du Fe.

- Une fois enfouis, les sédiments métallifères (hydrothermaux) peuvent être affectés par des processus diagenétiques qui vont engendrer une redissolution des métaux et leur libération (ou non) dans la colonne d'eau. Ces processus vont impacter la distribution des métaux au sein des eaux interstitielles et des phases solides coexistantes. L'idée sera de déterminer pour la première fois, la signature isotopique du Cu dans les eaux interstitielles afin de comprendre le degré de diagénèse affectant les sédiments hydrothermaux après leur dépôt.

- Réaliser une synthèse des données élémentaires et signatures isotopiques du Cu obtenues afin de proposer un schéma géochimique qualitatif du cycle biogéochimique du Cu dans les systèmes hydrothermaux océaniques.

1.3.3. Plan de l'étude

Ce travail s'articule autour de sept (6) chapitres et se présente comme suit :

- ❖ Le chapitre 1 (ce chapitre) présente de façon concise l'importance des systèmes hydrothermaux sur les cycles océaniques de métaux. Puis, nous y abordons dans le même élan, l'état des connaissances actuelles sur le cycle biogéochimique et la systématique des isotopes du Cuivre. Enfin, ce chapitre présente le contexte général de cette étude, ainsi que la problématique qui en découle.

- ❖ Le chapitre 2 rapporte en détail l'approche méthodologique, les différentes techniques utilisées pour prélever, préparer et traiter nos échantillons, puis les méthodes analytiques utilisées.

- ❖ Le chapitre 3 est consacré à l'étude géochimique des fluides hydrothermaux et des minéralisations des sites de TAG et de Snake Pit à partir desquelles ils sont émis.

- Le chapitre 4 s'intéresse à la géochimie et systématique des isotopes du Cu des particules prélevées dans les pièges à sédiments autour du mont actif de TAG.

- Le chapitre 5 est dédié à l'étude géochimique des sédiments métallifères et des eaux interstitielles associées, des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit. Il est découpé en deux parties, avec une première partie constituée d'un manuscrit soumis à publication sur les sédiments riches en sulfures du site de Snake Pit, et une deuxième partie constituée d'un manuscrit en préparation sur le site hydrothermal de TAG avec une comparaison des sédiments proximaux et distaux.

- Enfin, le chapitre 6 tentera d'établir une synthèse des principaux résultats et discutera les perspectives et orientations nouvelles ouvertes par cette étude.

1.4. Références bibliographiques

Albarède, F. and Beard, B. (2004). Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes." Reviews in Mineralogy and Geochemistry 55(1): 113-152.

Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A. and Nelson, B. (2004). "Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS." Geochimica Et Cosmochimica Acta 68(12): 2725-2744.

Albarède F. (2004) The stable isotope geochemistry of copper and zinc. Rev. Mineral. Geochem. 55(1), 409–427.

Al-Farawati, R. et van den Berg, C.M.G. (1999). Metal-sulfide complexation in seawater. Marine Chemistry 63: 331-352.

Alt, J.C. (1995). Subseafloor Processes in Mid-Ocean Ridge Hydrothennal Systems. In Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions (eds S.E. Humphris, R.A. Zierenberg, L.S. Mullineaux and R.E. Thomson)

Anbar, A. D. and Rouxel, O. (2007). "Metal stable isotopes in paleoceanography." Annual Review of Earth and Planetary Sciences 35: 717-746.

Anschutz, P. and Blanc, G. (1995). "Chemical mass balances in metalliferous deposits from the Atlantis II Deep, Red Sea." Geochimica Et Cosmochimica Acta 59(20): 4205-4218.

Anschutz, P., Blanc, G. and Stille, P. (1995). "Origin of fluids and the evolution of the Atlantis II deep hydrothermal system, Red Sea: Strontium isotope study." Geochimica Et Cosmochimica Acta 59(23): 4799-4808.

Archer C, Vance D (2004). Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry : an example using Cu and Zn isotopes. J Anal At Spectrom 19 :656–665.

Asael D.; Matthews A.; Bar-Matthews M.; Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). Chemical Geology, 243, 238-254

Bäcker H, Lange J, Marchig V (1985) Hydrothermal activity and sulfide formation in axial valleys of the East Pacific Rise crest between 18 and 22°S. Earth Planet Sci Lett 72(1):9-22

Baconnais Isabelle, Rouxel Olivier, Dulaquais Gabriel, Boye Marie, (2019) Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea, Chemical Geology, Volume 511, Pages 465-480.

Baker, E.T., Lavelle, J.W., and Massoth, G.J., (1985). Hydrothermal particle plumes over the southern Juan de Fuca Ridge. Nature 316: 342-344.

Baker, E. T., & Massoth, G. J. (1987). Characteristics of hydrothermal plumes from two vent fields on the Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific Ocean. Earth and Planetary Science Letters, 85(1), 59–73.

Ballard R. D., Francheteau J., Jutlau T. Rangin C. & Normark W. (1981). East Pacific Rise at 21°N. The volcanic, tectonic, and hydrothermal processes at the central axis. Earth Planci. Sci. Lett., 55, 1-10.

Balistrieri LS, Borrok DM, Wanty RB, Ridley WI (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption

onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. Geochim Cosmochim Acta 72:311–328.

Barnes, R. O., W. B. Clarke, and R. J. Bottomley, (1985). Thermal and helium mass balance during hydrothermal convection in oceanic crust, Eos Trans. AGU, 66, 401.

Bender M, Broecker W, Gornitz V, Middel U, Kay K, Sun SS, Biscaye P (1971) Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. Earth Planet Sci Lett12(4):425-433.

Ben Othman D, Luck JM, Bodinier JL, Arndt NT, Albarède F (2006) Cu–Zn isotopic variations in the Earth's mantle. Geochim Cosmochim Acta 70:46.

Bennett, S. A.; Achterberg, E. P.; Connelly, D. P.; Statham, P. J.; Fones, G. R.; German, C. R. (2008) The Distribution and Stabilisation of Dissolved Fe in Deep-sea Hydrothermal Plumes. Earth Planet. Sci. Lett., 270, 157–167.

Bennett, S. A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P. J., & German, C.R. (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 S Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 73(19): 5619-5634.

Bennett, S.A., Statham, P.J., Green, D.R.H., Le Bris, N., McDermott, J.M., Prado, F., Rouxel, O.J., Von Damm, K., German, C.R., (2011b). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9°50′N. Deep-Sea Res. I Oceanogr.Res. Pap. 58 (9), 922–931.

Bermin J.; Vance D.; Archer C.; Statham P. J., (2005). The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. Chemical Geology, 226, 280-297.

Bigalke M, Weyer S, Wilcke W (2010a) Copper Isotope Fractionation during complexation with insolubilized humic acid. Environ Sci Technol 44 :5496–5502

Bignell R.D. (1978). Genesis of the Red Sea metalliferous sediments. Marine Mining, 1. 3, pp. 209-235.

Bischoff J.L. (1969). Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis. In: DEGENS E.T. et ROSS D.A., eds. Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea, pp. 368-401

Blounot, C.W., Dickson, F.W., (1969). The solubility of anhydrite (CaSO4) in NaCl-H2O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 227–245.

Bonatti, E. and Joensuu, O. (1966). "Deep-sea iron deposit from South Pacific." Science 154(3749):643-&.

Bonatti, E., Kraemer, T. and Rydell, H. (1972c). Classification and genesis of submarine Iron manganese deposits, Washington DC, Nat. Sci. Found.

Bougault H., Aballéa M., J. Radford-Knoery, Charlou J.L., Jean Baptiste P., Appriou P., Needham H.D., German C., Miranda M., 1998. FAMOUS and AMAR segments on the Mid-Atlantic Ridge: ubiquitous hydrothermal Mn, CH4, δ3He signals along the rift valley walls and rift offsets, Earth and Planetary Science Letters, Volume 161, Issues 1–4, Pages 1-17.

Breier, J. A., Toner, B. M., Fakra, S. C., Marcus, M. A., White, S. N., Thurnherr, A. M., & German, C. R. (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9°50′N East Pacific Rise. Geochimica et Cosmochimica Acta, 88, 216–236.

Boström K, Peterson MNA (1966) Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. Econ Geol

61(7):1258-1265.

Boström K, Peterson MNA (1969) The origin of aluminum-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. Mar Geol 7(5): 427-448.

Böstrom K. – (1973). The origin and fate of ferromanganoan active ridge sediments. Stockholm Contrib. Geol., 27,2, pp. 149-243.

Boyd, T., Scott, S.D., and Hekinian, R., (1993). Trace element patterns in Fe-Si-Mn oxyhydroxides at three hydrothermally active seafloor regions. Resource Geology Special Issue 17: 83-95.

Boye, M., van den Berg, C. M., de Jong, J., Leach, H., Croot, P., & de Baar, H. J. (2001). Organic complexation of iron in the Southern Ocean. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 48(6): 1477-1497.

Boyle, E. A., Sclater, F. R. & Edmond, J. M. The distribution of dissolved copper in the Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. (1977b), 37, 38–54.

Boyle E., John S., Abouchami W., Adkins J., Echegoyen-Sanz Y., Ellwood M., Flegal A., Fornace K., Gallon C. and Galer S., et al. (2012) GEOTRACES IC1 (BATS) contamination-prone trace element isotopes Cd, Fe, Pb, Zn, Cu, and Mo intercalibration. Limnol. Oceanogr. Methods 10, 653–665.

Brand, L. E., S. G. Sunda, And R. R. L. Guillard. (1986). Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 96: 225-250.

Bruland, K. W. & Lohan, M. C. (2003) in Treatise on Geochemistry (eds Holland, H. D.& Turekian, K.)

Bruland, K. W. (1980) Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 47, 176–198.

Burnett, W. C. and Piper, D. Z. (1977). "Rapidly-formed ferromanganese deposit from Eastern Pacific Hess Deep." Nature 265(5595): 596-600

Cave, R.R., German, C.R., J. Thomson, R.W. Nesbitt, (2002) Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36‡14PPN on the Mid-Atlantic Ridge, Geochim. Cosmochim. Acta66.1905-1923.

Chester R. and Jickells T. (2012) Marine Geochemistry. Wiley- Blackwell.

Coale K. H. and Bruland K. W. (1988) Copper complexation in the Northeast Pacific. Limnol. Oceanogr. 33(5), 1084–1101.

Corliss, J.B., Lyle, M., Dymond, J., Crane, K., (1978). The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. Earth. Planet. Sci. Lett., 40: 12-24.

Corliss, J. B., et al. (1979), Submarine thermal springs on the Galapagos rift, Science, 203, 1073–1083

Converse, D. R., Holland, H. D., and Edmond, J. M., (1984), Flow rates in the axial hot springs of the East Pacific Rise (21°N): Implications for the heat budget and the formation of massive sulfide deposits: Earth and Planetary Science Letters, v. 69, no. 1, p. 159-175.

Corliss, J. B., Dymond, J., Gordon, L. I., Edmond, J. M., Herzen, R. P. V., Ballard, R. D., Green, K., Williams, D., Bainbridge, A., Crane, K. and Vanandel, T. H. (1979). "Submarine thermal springs on the Galapagos rift." Science 203(4385): 1073-1083.

Cowen, J.P. and German, C.R. (2003) Biogeochemical cycling in hydrothermal plumes, in:P. E. Halbach, V.T.J.R.H. (Ed.), Energy and mass transfer in marine hydrothermal systems, pp. 303-316.

Crane K. and Ballard RD., (1980). The Galapagos rift at 86°N: 4. Structure and morphology of hydrothermal fields and their relationship to the volcanic and teetonie processes of the rift valley. J. Geophys. Res., 85., 1443-1454.

Craig H, Turekian KK. (1980). The GEOSECS program: 1976–1979. Earth Planet. Sci. Lett. 49:263–65

Cronan D.S. et Varnavas S.P. - 1981. - Hydrothermal and dissolution related geochemical variations in sediments from an East Pacifie Rise fracture zone at 9·S. Oceanologica Acta, Proceedings 26th International Geological Congress, Geology of oceans symposium, Paris, july 7-17,1980, pp. 47-58.

Cyamex, (1978). Découverte par submersible de sulfures polymétalliques massifs sur la Dorsale du Pacifique Oriental par 21°N (projet RITA). Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 287 : 1365-1368.

De Carlo, E. H., McMurtry, G. M. and Yeh, H.-W. (1983). "Geochemistry of hydrothermal deposits from Loihi submarine volcano, Hawaii." Earth and Planetary Science Letters 66(0): 438-449.

Dekov, V.M., Damyanov, Z.K., Kamenov, G.D., Bonev, I.K., Bogdanov, K.B., (1999). Native copper and alpha-copper-zinc in sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): nature and origin. Mar. Geol., 161(2-4): 229-245.

Dekov, V.M., Cuadros, J., Kamenov, G.D., Weiss, D., Arnold, T., Basak, C., Rochette, P., (2010). Metalliferous sediments from the HMS Challenger voyage (1872-1876). Geochim. Cosmochim. Acta, 74(17): 5019-5038.

Dekov, V.M., Rouxel, O., Gueguen, B., Wegorzewski, A.V., Khripounoff, A., Menot, L., (2021). Mn-micronodules from the sediments of the Clarion-Clipperton zone (Pacific Ocean): Origin, elemental source, and Fe-Cu-Zn-isotope composition. Chem. Geol., 580.

De Ronde Cornel E.J., Humphris Susan E., Höfig Tobias W., Reyes Agnes G., the IODP Expedition 376 Scientists; (2019) Critical role of caldera collapse in the formation of seafloor mineralization: The case of Brothers volcano. Geology; 47 (8): 762–766.

Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L., Ausset, P., (2005). Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. Chemosphere 58 (2), 195–203.

Dunk, R. M., & Mills, R. A. (2006). The impact of oxic alteration on plume-derived transition metals in ridge flank sediments from the East Pacific Rise. Marine geology 229(3): 133-157.

Dyment, J., Lallier, F., Le Bris, N., Rouxel, O., Sarradin, P.M., Lamare, S., Coumert, C., Morineaux, M. and Tourolle, J. (2014) Environmental impacts of deep-sea mining / Les impacts environnementaux de l'exploitation des ressources minérales marines profondes. CNRS – Ifremer, p. 930.

Dymond J, Veeh HH (1975) Metal accumulation rates in the southeast Pacific and the origin of metalliferous sediments. Earth Planet Sci Lett 28(1) :13-22.

Dymond J (1981) Geochemistry of Nazca plate surface sediments: An evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital, and hydrogenous sources. Geol Soc Amer Mem 154 :133-173.

Dyrssen D., (1988). Sulfide complexation in surface seawater, Marine Chemistry, Volume 24, Issue 2, Pages 143-153.

Edmond, J.M., Measures, C.I., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I. and Corliss, J.B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. Earth. Planet. Sci. Lett. 46, 1-18.

Edmond, J. M. (1981). "Hydrothermal activity at mid-ocean ridge axes." Nature 290(5802): 87-88.

Edmond, J. M., Campbell, A. C., Palmer, M. R., Klinkhammer, G. P., German, C. R., Edmonds, H. N., cElderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., (1995), Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide ore bodies: Geological Society, London, Special Publications, v. 87, no. 1, p. 77-86.

Ehrlich S, Butler I, Halicz L, Rickard D, Oldroyd A, Matthews A (2004) Experimental study of copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS. Chem Geol 209 :259–269

Elderfield, H. and Schultz, A. (1996) Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. Ann.Rev. Earth Planet. Sci. 24, 191-224.

Fan, Lei & Wang, Guozhi & Holzheid, Astrid & Zoheir, Basem & Shi, Xuefa. (2021). Sulfur and copper isotopic composition of seafloor massive sulfides and fluid evolution in the 26°S hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge. Marine Geology. 106436. 10.1016/j.margeo.2021.106436.

Feely RA, Lewison M, Massoth GJ, Robert-Baldo G, Lavelle JW, Byrne RH, Von Damm KL, Curl HC Jr (1987) Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. Journ Geophys Res 92(B11):11347-11363.

Feely RA, Massoth GJ, Trefry JH, Backer ET, Paulson AJ, Lebon GT (1994) Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. Journ Geophys Res 99 (B3):4985-5006.

Feely RA, Geiselman TL, Baker ET, Massoth GJ, Hammond SR (1990) Distribution and composition of buoyant and non-buoyant hydrothermal plume particles from the ASHES vent at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge.Journ Geophys Res 95(B8):12855-12874.

Fitzsimmons, J. N., Boyle, E. A., & Jenkins, W. J. (2014). Distal transport of dissolved hydrothermal iron in the deep South Pacific Ocean. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(47), 16654–16661.

Fitzsimmons, J. N., John, S. G., Marsay, C. M., Hoffman, C. L., Nicholas, S. L., Toner, B. M., German, C. R., & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. *Nature Geoscience*, *10*(3), 195–201.

Fouquet, Y., von Stackelberg, U., Charlou, J. L., Donval, J. P., Foucher, J. P., Erzinger, J., Herzig, P., Mühe, R., Wiedicke, M., Soakai, S. and Whitechurch, H. (1991). "Hydrothermal activity in the Lau back-arc basin:Sulfides and water chemistry." Geology 19(4): 303-306.

Fouquet, Y., Wafik, A., Cambon, P., Mevel, C., Meyer, G., and Gente, P., (1993b), Tectonic setting and

mineralogical and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N): Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 88, no. 8, p. 2018-2036.

Fouquet, Y., Knott, R., Cambon, P., Fallick, A., Rickard, D., and Desbruyeres, D., (1996). Formation of large sulfide mineral deposits along fast spreading ridges: example from off axial deposits at 12°43'N on the EastPacific Rise. Earth Planet. Sci. Lett., 144:147-162.

Fouquet, Y. (1997). "Where are the large hydrothermal sulphide deposits in the oceans?" Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences 355(1723): 427-440.

Fouquet, Y., Henry, K., Knott, R., Cambon, P., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., (1998b), Geochemical section of the TAG hydrothermal mound: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 158, p. 363-387.

Fouquet Y. (2002). Sulfures polymétalliques hydrothermaux océaniques, Les techniques de l'industrie minérale, 15 : 51-65.

Fouquet Y., Lacroix D., (2012). Les ressources minérales marines profondes : étude prospective à l'horizon 2030, Éditions Quae.

Francheteau J., Needham H.D., Choukroune P., Juteau T., Seguret M., Ballard RD., Fox P.J., Normark W., Carranza A., Gordoba D., Guerrero J., Rangin c., Bougault H., Cambon P et Hékinian R, (1979). Massive deep-sea sulphide ore deposits diseevered on the Esat Pacifie Rise., Nature, 277, nO 5697, p. 523-528.

Fujii, T., Moynier, F., Abe, M., Nemoto, K., Albarède, F., 2013. Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 29–44.

Gamo, T., Okamura, K., Charlou, J.-L., Urabe, T., Auzende, J.-M., Ishibashi, J., Shitashima, K., Chiba, H., and Cruise, S. S. P. o. t. M., (1997), Acidic and sulfate-rich hydrothermal fluids the Manus back-arc basin, Papua New Guinea: Geology, v. 25, no. 2, p. 139-142.

Gartman, A., Findlay, A. J., & Luther, G. W. (2014). Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. Chemical Geology, 366, 32–41.

German C. R., Campbell A. C., and Edmond J. M. (1991b) Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge modification of trace element dissolved fluxes. Earth Planet. Sci. Lett. 107,101–114.

German, C.R., Higgs, N.C., Thomson, J., Mills, R., Elderfield, H., Blusztajn, J., Fleer, A.P., and Bacon, M.P., (1993). A geochemical study of metalliferous sediment from the TAG hydrothermal mound, 26°08'N, Mid-Atlantic Ridge. Journal of Geophysical Research 98(B6): 9683-9692.

German CR, Angel MV (1995) Hydrothermal fluxes of metals to the oceans: a comparison with anthropogenic discharge. In: Parson LM, Walker CL, Dixon DR (eds) Hydrothermal vents and processes. Geol Soc London Spec Publ 87. Geol Soc London, London, pp 365-372.

German C. R., Colley S., Palmer M. R., Khripounoff A., and Klinkhammer G. P. (2002) Hydrothermal sediment

trap fluxes: 138N, East Pacific Rise. Deep Sea Res. I 49, 1921-1940.

German, C.R. and Von Damm, K.L. (2003) Hydrothermal Processes, in: Elderfield, H. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 181-222.

German CR, Legendre LL, Sander SG, Niquil N, Lebris N, Luther III GW, Bharati L, Han X, Le Bris N. (2015) Hydrothermal Fe cycling and deep ocean organic carbon scavenging: modelbased evidence for significant POC supply to seafloor sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 419,143–153.

German, C.R., Casciotti, K.A., Dutay, J.C., Heimburger, L.E., Jenkins, W.J., Measures, C.I., Mills, R.A., Obata, H., Schlitzer, R., Tagliabue, A., Turner, D.R., Whitby, H., (2016). Hydrothermal impacts on trace element and isotope ocean biogeochemistry. Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 374(2081).

German, C. R., & Sherrell, R. M. (2017). Iron persistence in a distal hydrothermal plume supported by dissolved-particulate exchange. Nature Geoscience, 10(3), 195–201.

Goldfarb, M. S., Converse, D. R., Holland, H. D., and Edmond, J. M., (1983), The genesis of hot spring deposits on the East Pacific Rise, 21 degrees N: Economic Geology Monograph, v. 5, p. 184-197.

Graham, U.M., G.J. Bluth, and H. Ohmoto, (1988). Sulfide-sulfate chimneys on the East Pacific Rise, 11° and 13°N latitudes. Part I: Mineralogy and paragenesis, Can. Mineral., 26, 487-504.

Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O'Reilly SY (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. Chem Geol207 :147-169.

Grybos M, Davranche M, Gruau G, Petitjean P (2007) Is trace metal release in wetland soils controlled by organic mobility or Fe-oxyhydroxides reduction? J Colloid Interface Sci 324 :490–501.

Gueguen, B., Rouxel, O., Rouget, M.-L., Bollinger, C., Ponzevera, E., Germain, Y., Fouquet, Y., (2016). Comparative geochemistry of four ferromanganese crusts from the Pacific Ocean and significance for the use of Ni isotopes as paleoceanographic tracers. Geochim. Cosmochim. Acta 189, 214–235.

Gueguen B., Rouxel O. and Fouquet Y. (2021) Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits. Chem. Geol. 560 119999.

Gueguen, B., Rouxel, O., Fouquet, Y., (2022). Light Zn and Cu isotope compositions recorded in ferromanganese crusts during the Cenozoic as evidence for hydrothermal inputs in South Pacific deep seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 333: 136-152.

Gurvich E. G. (2006) Metalliferous sediments of the world ocean: fundamental theory of deep-sea hydrothermal sedimentation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg New York.

Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D. and Mangini, A. (1983). "Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from Central Pacific seamount areas." Nature 304(5928):716-719.

Hannington, M.D., and S.D. Scott, (1988). Mineralogy and geochemistry of a hydrothermal silica-sulfide- sulfate spire in the caldera of Axial Seamount, Juan de Fuca Ridge, Can. Mineral., 26, 603-625.

Hannington, M.D., and Jonasson, I.R., (1992). Fe and Mn oxides at seafloor hydrothermal vents: In Skinner,

H.C.W., and Fitzpatrick, R.W. (eds) Biomineralization Processes of Iron and Manganese. Catena Supplement 21: 351-370.

Hannington, M. D., Jonasson, I. R., Herzig, P. M., and Petersen, S., (1995), Physical and chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges: Geophysical Monograph, v. 91, p.115-157.

Hannington, M. D., Galley, A. G., Herzig, P. M., and Petersen, S., (1998), Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits, College Station, TX, ETATS-UNIS, Ocean Drilling Program, 446 p.

Hannington M. D., De Ronde C. E. J., and Petersen S. (2005) Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. Economic Geology 100, 111-141.

Hannington, M., Jamieson, J., Monecke, T., Petersen, S., (2010). Modern Sea-Floor Massive Sulfides and Base Metal ResourcesToward an Estimate of Global Sea-Floor Massive Sulfide Potential, in: The Challenge of Finding New Mineral Resources<subtitle>Global Metallogeny, Innovative Exploration, and New Discoveries<Subtitle>. Society of Economic Geologists.

Hannington, M.D. (2013) The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. Earth. Planet. Sci. Lett. 374, 215-226.

Haraldsson C., Westerlund S. (1991) Total and Suspended Cadmium, Cobalt, Copper, Iron, Lead, Manganese, Nickel, and Zinc in the Water Column of the Black Sea. In: İzdar E., Murray J.W. (eds) Black Sea Oceanography. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences), vol 351.

Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2013a). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. Earth and Planetary Science Letters, 375, 280–290.

Haymon, R.M., and M. Kastner, (1981). Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary description of mineralogy and genesis, Earth Planet. Sci. Lett., 53, 363-381.

Haymon. R.M., 1983.Growth history of black smoker hydrothermal chimneys, Nature, 301, 695-698.

Hein, J. R., Schwab, W. C. and Davis, A. S. (1988). "Cobalt-rich and platinum-rich ferromanagenese crusts and associated substrate rocks from the Marshall Islands." Marine Geology 78(3-4): 255-283.

Hein, J. R., Yeh, H. W., Gunn, S. H., Gibbs, A. E. and Wang, C. H. (1994). "Composition and origin of hydrothermal ironstones from Central Pacific seamounts." Geochimica Et Cosmochimica Acta 58(1): 179-189.

Hein James R. and Koschinsky Andrea and Halbach Peter E. and Manheim Frank. T. and Bau Michael and Kang Jung-Keuk and Lubick Naomi. (1997). Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific, Geological Society, London, Special Publications no 119, p.123 – 138.

Hein, J. R., Mizell, K., Koschinsky, A. and Conrad, T. A. (2013). "Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources." Ore Geology Reviews 51(0): 1-14.

Hekinian, R., Fevrier, M., Bischoff, J. L., Picot, P., and Shanks, W. C., (1980), Sulfide Deposits from the East Pacific Rise Near 21°N: Science, v. 207, no. 4438, p. 1433-1444.

Hekinian, R., Fevrier, M., Avedik, F., Cambon, P., Charlou, J. L., Needham, H. D., Raillard, J., Boulegue, J., Merlivat, L., Moinet, A., Manganini, S. and Lange, J. (1983). "East Pacific Rise near 13 degrees N: Geology of new hydrothermal fields." Science 219(4590): 1321-1324.

Hoffert M., Karpoff A.M., Schaaf A. et Pautot G. - 1979. The sedimentary deposits of the Tiki basin (South-East Pacific). Passage from carbonate oozes to "metalliferous sediments". Colloques internationaux du C.N.R.S., n° 289. La genèse des nodules de manganèse, pp. 101-112.

Hoffert M. 1980. « Les argiles rouges des grands fonds » dans le Pacifique Centre-Est. Authigénèse, transport, diagénèse. Mémoire n" 61, Univ. Strasbourg, 231 p.

Hoffert M. (2008). Les nodules polymétalliques dans les grands fonds océaniques, Société Géologique de France, Vuibert, 429 p.

Hoagland, P., Beaulieu, S., Tivey, M., Eggert, R., German, C., Glowka, L. et Lin, j. (2010). Deep-sea mining of seafloor massive sulfides. Marine Policy, 34(3):728–732.

Horner T. J., Williams H. M., Hein J. R., Saito M. A., Burton K. W., Halliday A. N. and Nielsen S. G. (2015) Persistence of deeply sourced iron in the Pacific Ocean. P. Natl. Acad. Sci.USA 112, 1292–1297.

Hsu-Kim, H., Mullaugh, K. M., Tsang, J. J., Yücel, M., & Luther, G. W. (2008). Formation of Zn- and Fe-sulfides near hydrothermal vents at the Eastern Lau Spreading Center: Implications for sulfide bioavailability to chemoautotrophs. Geochemical Transactions, 9(1), 1–14.

Humphris S.E. and Thompson G., (1978). Hydrothermal alteration of oceanic basalts by sewater., Geochimica. Cosmochimica. acta., 42, 127-125.

Humphris, S. E., Herzig, P. M., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Brugmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A. L., Rona, P. A., Smith, S., Sturz, A. A., Tivey, M. K. and Zhao, X. (1995). "The internal structure of an active sea-floor massive sulfide deposit." Nature 377(6551): 713-716.

Humphris S.E. and Klein F. (2018). Progress in Deciphering the Controls on the Geochemistry of Haymon Fluids in Seafloor Hydrothermal Systems, Annual Review of Marine Science 2018 10:1, 315-343.

Ijichi, Y., Ohno, T., Sakata, S., (2018). Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: effects of pH and desorption. Geochem. J.52, e1–e6.

Ishibashi, J.-i., and Urabe, T., (1995), Hydrothermal activity related to arc-backarc magmatism in the western Pacific, New York, NY, Plenum Press, Backarc basins; tectonics and magmatism, 451-495 p.

Ikehata K, Hirata T (2013) Evaluation of UV–fs–LA–MC–ICP–MS for precise in situ copper isotopic microanalysis of cubanite. Anal Sci 29:1213–1217.

Johnson, C. M., Beard, B. L. and Albarède, F. (2004). "Overview and General Concepts." Reviews in Mineralogy and Geochemistry 55(1): 1-24.

Johnson, K. S. et al. Developing standards for dissolved iron in seawater. Eos 88, 131–132 (2007).

Karato S.I. and Becker K., (1983), Porosity and hydrolic propreties of sediments from the Galapagos spreading

center and their relation to hydrothennal circulation in the oceanic crust., J. Geophys. Res., 88., 1009-1017. (dans Buatier, 1989).

Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T. and Iwamori, H. (2011). "Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements." Nature Geoscience 4(8): 535-539.

Kleint, C., Kuzmanovski, S., Powell, Z., Bühring, S. I., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2015). Organic Cu-complexation at the shallow marine hydrothermal vent fields off the coast of Milos (Greece), Dominica (Lesser Antilles) and the Bay of Plenty (New Zealand). Marine Chemistry, 173, 244–252.

Kleint, C., Hawkes, J. A., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2016). Voltammetric investigation of hydrothermal iron speciation. Frontiers in Marine Science, 3, 75.

Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid–seawater mixing along the Mid-Atlantic Ridge. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 12(10), 1–23.

Knott, R., Fouquet, Y., Honnorez, J. J., Petersen, S., Bohn, M., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Iturrino, G. J., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., (1998), Petrology of hydrothermal mineralization; a vertical section through the TAG mound: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 158, p. 5-26.

Koschinsky, A. and Hein, J. R. (2003). "Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation." Marine Geology 198(3-4): 331-351.

Koski, R.A., I.R. Jonasson, D.C. Kaclko, V.K. Smith, and F.L. Wong, Compositions, growth mechanisms, and temporal relations of hydrothermal sulfide-sulfate-silica chimneys at the northern Cleft segment, Juan de Fuca Ridge, (1994). J. Geophys. Res,99,4813-4831.

Larson P. B.; Maher K.; Ramos F. C.; Chang Z.; Gaspar M.; Meinert L. D., (2003). Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chemical Geology, 201, 337-350.

Leinen, M., Stakes, D.,1979. Metal accumulation rates in the central equatorial Pacific during Cenozoic time. Geol.Soc.Am. Bull.90,357–375.

Lesuave, R., Pichocki, C., Pautot, G., Hoffert, M., Morel, Y., Voisset, M., Monti, S., Amosse, J. and Kosakevitch, A. (1989). "Geological and mineralogical study of Co-rich ferromanganese crusts from a submerged atoll in the Tuamotu archipelago (French Polynesia)." Marine Geology 87(2-4): 227-247.

Li M, Toner BM, Baker BJ, Breier JA, Sheik CS, Dick GJ. (2014). Microbial iron uptake as a mechanism for dispersing iron from deep-sea hydrothermal vents. Nat Commun.5.

Li, Y. H. and Schoonmaker, J. E. (2003). Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. Treatise on Geochemistry. D. H. Editors-in-Chief: Heinrich and K. T. Karl.Oxford, Pergamon: 1-35

Li W.; Jackson S. E.; Pearson N. J.; Alard O.; Chappell B. W., (2008) The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology*.

Li W.; Jackson S. E.; Pearson N. J.; Alard O.; Chappell B. W., (2009). The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. Chemical Geology, 258, 38-49.

Lilley, M.D., Feely, R.A. and Trefry, J.H. (1995) Chemical and biochemical transformation in hydrothermal plumes. Geophys. Monogr. (AGU) 91, 369-391.

Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Mudaa IO, Serova VV, Zverinskaya IB, Lebedev AI, Lukashin VN, Gordeev VV (1976) Metalliferous sediments and their genesis. In: Lisitzin AP (ed) Geological and geophysical research in the Southeast Pacific. Nauka, Moscow, pp 289-379.

Little, S. H., Vance, D., Siddall, M., and Gasson, E. (2013), A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions, Global Biogeochem. Cycles, 27, 780–791.

Little, S. H., D. M. Sherman, D. Vance, and J. R. Hein (2014a), Molecular controls on Cu and Zn Isotopic fractionation in Fe–Mn crusts, Earth Planet. Sci. Lett., 396, 213–222.

Little SH, Vance D, Walker-Brown C, Landing WM (2014b) The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. Geochim Cosmochim Acta 125:673–693.

Little S. H., Vance D., Lyons T. W. and McManus J. (2015) Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings. Am. J. Sci. 315(2), 77–119.

Little S. H., Vance D., McManus J., Severmann S., Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope signatures in modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 212, Pages 253-273.

Little Susan H., Archer Corey, Milne Angela, Schlosser Christian, Eric P. Achterberg, Maeve C. Lohan, Vance Derek, (2018). Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic, Chemical Geology, Volume 502, Pages 29-43.

Liu S-A, Huang J, Liu J, Woerner G, Yang W, Tang Y-J, Chen Y, Tang L, Zheng J, Li S (2015). Copper isotopic composition of the silicate Earth. Earth Planet Sci Lett 427 :95–103.

Lonsdale P.F. and Becker K., (1985). Hydrothennal plumes, hot springs and conductive heat flow in the southem trough of guyamas basin. Earth and Planethary. Sei. Leu., 73., 211-227.

Lowell, R. P., Crowell, B. W., Lewis, K. C., & Liu, L. (2008). Modeling multiphase, multicomponent processes at oceanic spreading centers. Geophysical Monograph Series, 178, 15–44.

Luck JM, Othman DB, Barrat JA, Albarède F (2003) Coupled 63Cu and 16O excesses in chondrites. Geochim Cosmochim Acta 67 :143–151.

Lupton, J. E., & Craig, H. (1981). A major helium-3 source at 15°S on the East Pacific Rise. Science, 214(4516), 13–18.

Manheim, F. T. (1986). "Marine cobalt resources." Science 232(4750): 600-606.

Manheim, F. T. and Lanebostwick, C. M. (1988). "Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific seafloor." Nature 335(6185): 59-62.

Maher K. C.; Larson P. B., (2007) Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Coroccohuayco and Tintaya, Peru. Economic Geology, 102, 225-237.

Maréchal C, Télouk P, Albarède F (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem Geol 156:251-273

Mason TFD, Weiss DJ, Chapman JB, Wilkinson JJ, Tessalina SG, Spiro B, Horstwood MSA, Spratt J, Coles BJ (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. Chem Geol 221:170–187.

Marchig V, Gundlach H (1982) Iron-rich metalliferous sediments on the East Pacific Rise: prototype of undifferentiated metalliferous sediments on divergent plate boundaries. Earth Planet Sci Lett 58:361-382

Mathur R, Ruiz J, Titley S, Liermann L, Buss H, Brantley S (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim Cosmochim Acta69 :5233-5246.

McBride MB (1981) Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil. In: Copper in Soils and Plants. Loneragan J, Robson AD, Graham RD, (eds) Academic Press, NY, p 25–45.

Menot, L. (2017). Ressources minérales, risques environnementaux et stratégies de gestion de la biodiversité : L'exemple des zones à nodules du Pacifique Nord-est. Annales des Mines - Responsabilité et environnement, 1(1), 35-39.

Metz, S., Trefry, J.H., and Nelsen, T.A., (1988). History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Geochimica et Cosmochimica Acta 52: 2369-2378.

Metz, S. and Trefry, J.H. (2000) Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2267-2279.

Miller, K.A., Thompson, K.F., Johnston, P., Santillo, D., (2018). An Overview of Seabed Mining Including the Current State of Development, Environmental Impacts, and Knowledge Gaps. Frontiers in Marine Science, 4.

Millero F.J. (2006). Chemical oceanography, 3rd edn. CRC Press, Boca Raton, 496 pp.

Miller A.R., Densmore C.D., Degens E.T., Hathaway J.C., Manheim F.T., Mc Farlin P.F., Pocklington R. et Jokela A. (1966). Hot brines and recent Iron deposits in deeps of the Red Sea.Geochim. Cosmochim. Acta, 30, pp. 341-359.

Mills, R., Elderfield, H., and Thompson, J., (1993a). A dual origin for the hydrothermal component in a Metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. Journal of Geophysical Research 98: 9671-9681.

Mills, R.A., and Elderfield, H., (1995). Hydrothermal activity and the geochemistry of metalliferous sediments. In Humphris, S.E., et al., (eds) Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions, AGU Geophysical Monograph 91: 392-407.

Mills R. A., Clayton T. and Alt J. C. (1996) Low-temperature fluid flow through sulfidic sediments from TAG: modification of fluid chemistry and alteration of mineral deposits. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 3495–3498.

Mills, R. A., Wells, D. M. and Roberts, S. (2001). "Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field." Chemical Geology 176(1–4): 283-293.

Moffett, J.W., Zika, R.G. and Brand, L.E. (1990) Distribution and potential sources and sinks of copper chelators in the Sargasso Sea. Deep-Sea Res. 37, 27-36.

Moffett, J.W., Brand, L.E. (1996). Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. Limnol. Oceanogr. 41 (3), 388–395.

Moffett J. W. and Dupont C. (2007) Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. Deep Sea Res. Part I 54(4), 586–595.

Morel, F.M.M., Price, N.M., (2003). The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. Science 300, 944–947.

Morel, F.M.M., Milligan, A.J., Saito, M.A., (2003). Marine bioinorganic chemistry: the role of trace metals in the oceanic cycles of major nutrients. In: Elderfield, H. (Ed.), The Oceans and Marine Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier, Oxford, pp. 113–143.

Mottl, M.J., and McConachy, T.F., (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. Geochimica et Cosmochimica Acta 54: 1911-1927.

Mountain, B.W. & Seward, T.M. (1999). The hydrosulphide/sulphide complexes of copper (I): Experimental determination of stoichiometry and stability at 22°C and reassessment of high temperature data. Geochimica et Cosmochimica Acta 63(1): 11-29.

Muller, F.L.L., Gulin, S.B., Kalvoy, A., (2001). Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. Mar. Chem. 76, 233–251.

Muller, F.L.L., Larsen, A., Stedmon, C.A., Sondergaard, M., (2005). Interactions between algal–bacterial populations and trace metals in fjord surface waters during a nutrient-stimulated summer bloom. Limnol. Oceanogr. 50, 1855–1871

Murray, John; Renard, A F (1891): Manganese deposits from the HMS Challenger stations. PANGAEA; Supplement to: Murray, J; Renard, AF (1891): Deep-sea deposits (based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger in the years 1872 to 1876). Report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-76; John Menzies and Co., Endinburgh, United Kingdom.

Nicholson, K., Hein, J. R., Buehn, B. and Dasgupta, S., Eds. (1997). Manganese mineralization; geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits, Geological Society of London: London, United Kingdom.

Niner, H.J., Ardron, J.A., Escobar, E.G., Gianni, M., Jaeckel, A., Jones, D.O.B., Levin, L.A., Smith, C.R., Thiele, T., Turner, P.J., Van Dover, C.L., Watling, L., Gjerde, K.M., 2018. Deep-Sea Mining With No Net Loss of Biodiversity—An Impossible Aim. Frontiers in Marine Science, 5.

Nishioka, J., Obata, H., & Tsumune, D. (2013). Evidence of an extensive spread of hydrothermal dissolved iron in the Indian Ocean. Earth and Planetary Science Letters, 361, 26–33.

Normark W.R., Morton J.L., Koski RA., Clague D.A. et Delaney J.R., (1983). Active hydrothermal vents and sulphide deposits on the southem Juan de Fuca ridge., Geology., 11., 158-163.

Oudin, E., (1981). Etudes minéralogique et géochimique des dépôts sulfures sous-marins actuels de Is ride Est-Pacifique (21°N), Documents du Bureau Recherches Géologiques et Minière, 25.

Peter, J.M., and S.D. Scott, (1988). Mineralogy, composition, and fluid inclusion microtherrnometry of seafloor hydrothermal deposits in the Southern Trough of Guaymas Basin, Gulf of California, Can. Mineral., 26,567-588.

Pichocki, C. and Hoffert, M. (1987). "Characteristics of Co-rich ferromanganese nodules and crusts sampled in French Polynesia." Marine Geology 77(1-2): 109-119.

Piper D.Z. (1973). Origin of metalliferous sediments from the East Pacifie Rise. E. P. S. L., 19, pp. 75-82.

Pokrovsky OS, Viers J, Emnova EE, Kompantseva EI, Freydier R (2008) Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hyd)oxides: Possible structural control. Geochim Cosmochim Acta 72 :1742–1757.

Pratt, R. M. and McFarlin, P. F. (1966). "Manganese pavements on Blake Plateau." Science 151(3714): 1080-&. Schulz KG, Zondervan I, Gerringa LJA, Timmermans KR, Veldhuis MJW, Riebesell U.2004. Effect of trace metal availability on coccolithophorid calcification. Nature; 430:673-6.

Resing, J. A., Sedwick, P. N., German, C. R., Jenkins, W. J., Moffett, J. W., Sohst, B. M., & Tagliabue, A. (2015). Basin-scale transport of hydrothermal dissolved metals across the South Pacific Ocean. *Nature*, *523*(7559), 200–203.

Rona, P. A. (1984). "Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers." Earth-Science Reviews 20(1): 1-104.

Rona, P.A., G. Klinkhammer, T.A. Nelsen, 1.11. Trefry, J.H., and H. Elderfield, (1986). Black smokers, massive sulfides and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge, N ature, 321, 33-37.

Rona, P.A., M.D. Hannington, C.V. Raman, G. Thompson, M.K. Tivey, S.E. Humpluis, C. Lalou, and S. Petersen, (1993a). Active and relict sea-floor hydrothermal mineralization at the TAG Hydrothermal Field, Mid-Atlantic RidgeE, con. Geol., 88, 1989-2017.

Rouxel O.; Fouquet Y.; Ludden J. N., (2004b) Copper isotopes systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the mid-atlantic ridge. Economic Geology, 99, 585-600.

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J., German, C.R., (2016). Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol., 441: 212-234.

Rouxel, O., Toner, B., Germain, Y., Glazer, B., (2018). Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount. Geochim. Cosmochim. Acta, 220: 449-482.

Rudnicki, M. D., & Elderfield, H. (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(13), 2939–2957

Ryan BM, Kirby JK, Degryse F, Scheiderich K, McLaughlin MJ (2014) Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. Environ Sci Tech 48 :862–866.

Schulz KG, Zondervan I, Gerringa LJA, Timmermans KR, Veldhuis MJW, Riebesell U. (2004) Effect of trace metal availability on coccolithophorid calcification. Nature; 430:673-6.

Sunda W. (2012). Feedback interactions between trace metal nutrients and phytoplankton in the ocean. Frontiers in Microbiology. ;3.

Spiess FN, Macdonald KC, Atwater T, Ballard R, Carranza A, Cordoba D, Cox C, Garcia VM, Francheteau J,

Guerrero J, Hawkins J, Haymon R, Hessler R, Juteau T, Kastner M, Larson R, Luyendyk B, Macdougall JD, Miller S, Normark W, Orcutt J, Rangin C. (1980) East pacific rise: hot springs and geophysical experiments. Science. Mar 28 ;207(4438) :1421-33.

Saito, M. A., Noble, A. E., Tagliabue, A., Goepfert, T. J., Lamborg, C. H., & Jenkins, W. J. (2013). Slow-spreading submarine ridges in the South Atlantic as a significant oceanic iron source. Nature Geoscience, 6(9), 775–779.

Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. *Environmental Chemistry* 4(2): 81-89.

Sander, S. G. and Koschinsky, A. (2011). "Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation." Nature Geoscience 4(3): 145-150.

Sands, C. M., Connelly, D. P., Statham, P. J., & German, C. R. (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. Earth and Planetary Science Letters, 319–320, 15–22.

Sarradin, P.-M.; Waeles, M.; Bernagout, S.; Le Gall, C.; Sarrazin, J.; Riso, R. (2009). Speciation of Dissolved Copper Within an Active Hydrothermal Edifice on the Lucky Strike Vent Field (MAR, 37°N). Sci. Total Environ, 407, 869–878.

Sarrazin J., Rodier P., Tivey M.K., Singh H., Schultz et Sarradin P.M. (2009). A dual sensor device to estimate fluid flow velocity at diffuse hydrothermal vents. *Deep sea research part I: Oceanographic research paper* **56** (11): 2065-2074.

Savage P, Moynier F, Chen H, Shofner G, Siebert J, Badro J, Puchtel IS (2015b) Copper isotope evidence for large scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. Geochem Persp Lett 1:53–64.

Sayles FL, Ku T-L, Bowker PC (1975) Chemistry of ferromanganoan sediments of the Bauer Deep. Geol Soc Amer Bull 1975 86:1423-1431.

Schmidt, K., Koschinsky, A., Garbe-Schonberg, D., de Carvalho, L.M., & Seifert, R. (2007). Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: temporal and spatial investigation. Chemical Geology 242(1-2): 1-21.

Schultz, A., and Elderfield, H., (1997), Controls on the physics and chemistry of seafloor hydrothermal circulation: Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A Mathematical Physical and Engineering Sciences. Feb, v. 355, p.387-425.

Schulz, H. D. and Zabel, M. (2006). Marine geochemistry. Federal Republic of Germany, Springer: Berlin, Federal Republic of Germany.

SCOR Working Group, GEOTRACES (2007) - an international study of the global marine biogeochemical cycles of trace elements and their isotopes, Chem. Erde - Geochem. 67 85e131.

Scott, D.M., et Major, C.W. (1972). The effect of copper (II) on survival, respiration, and heart rate in the common blue mussel, Mytilus Edulis, Biology Bulletin 143: 679-688.

Seiter, K., Hensen, C., Schröter, J., Zabel, M., (2004). Organic carbon content in surface sediments defining regional provinces. Deepsea Res.Pt. I51(12),2001–2026.

Seyfried Jr, W.E. & Ding, K. (1995). Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems: A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges. In Geophysical Monograph Series 91: 248-272.

Seyfried, W.E. & Ding, K. (1993). The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Clbearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. Geochimica et Cosmochimica Acta 57(9): 1905-1917.

Shank, C.G., Skrabal, S.A., Whitehead, R.F., Kieber, R.J., (2004a). Strong copper complexation in an organic-rich estuary: the importance of allochthonous dissolved organic matter. Mar. Chem. 88, 21–39.

Shank CG, Ckrabal SA, Whitehead RF, G. BA, Keiber RJ (2004b) River discharge of strong Cu- binding ligands to South Atlantic Bight Waters. Mar Chem 88:41–51.

Sherman, D.M., (2013). Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: predictions from hybrid density functional theory. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 85 -97.

Sherman D.M., Little S. H. (2020) Isotopic disequilibrium of Cu in marine ferromanganese crusts: Evidence from ab initio predictions of Cu isotope fractionation on sorption to birnessite, Earth and Planetary Science Letters, Volume 54.

Shields WR, Murphy TJ, Garner EL (1964) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper. J Res NBS 68A :589–592.

Shields WR, Goldich SS, Garner EL, Murphy TJ (1965) Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. J Geophys Res:479–491.

Skrabal, S.A., Donat, J.R., Burdige, D.J., (1997). Fluxes of copper-complexing ligands from estuarine sediments. Limnol. Oceanogr. 42, 992–996.

Spiess, F. N., Macdonald, K. C., Atwater, T., Ballard, R., Carranza, A., Cordoba, D., Cox, C., Garcia, V. M. D., Francheteau, J., Guerrero, J., Hawkins, J., Haymon, R., Hessler, R., Juteau, T., Kastner, M., Larson, R., Luyendyk, B., Macdougall, J. D., Miller, S., Normark, W., Orcutt, J., and Rangin, C., (1980), East Pacific Rise: Hot Springs and Geophysical Experiments: Science, v. 207, no. 4438, p. 1421-1433.

Stein, C. A., and S. Stein, (1992). A model for the global variation in oceanic depth and heat flow with lithospheric age Nature, 359, 123-129.

Stein, C.A. and Stein, S. (1994) Constraints on hydrothermal heat flux through the oceanic lithosphere from global heat flow. J. Geophys. Res. 99, 3081-3095.

Stein, C. A., Stein, S. & Pelayo, A. M. (1995) Heat flow and hydrothermal circulation. In Seafloor hydrothermal systems (ed. S. E. Humphris, R. A. Zierenberg, L. S. Mullineaux & R. E. Thomson), pp. 425{445. (Geophysical Monograph 91.) Washington, DC: AGU.

Stoffers, P., Glasby, G.P., Thijssen, T., Shrivastava, P.C., Melguen, M., (1981). The geochemistry of co-existing manganese nodules, micronodules, sediments and pore watersfrom five are as in the equatorial and SWPacific. Chem. Erde 40, 273–297.

Strakhov NM (1976) Problems of geochemistry of recent ocean lithogenesis. Nauka, Moscow.

Styrt, M., A.J. Brackman, H.D. Holland, B.C. Clark, V. Pisutha- Arnond, C.S. Eldridge, and H. Ohmoto, (1981) The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude, Earth Planet. Sci. Lett., 53, 382-390.

Speiss F. N., Macdonald. K.C., Atwater T., Ballard R., Carranza A., Cordoba D., Cox C., Diaz Garcia, V. M., Francheteau J,Guerrero J. , Hawkins J. , Haymon R., Hessler R., Juteau T., Kastner M., Larson R., Luyendyke B., Macdougall J. D., Millers S., Normark W., Orcutt J. and Rangin C. (1980) East Pacific Rise; hot springs and geophysical experiments. Science 207.

Statham, P.; German, Cr.; Connelly, D. **(**2005) Iron (II) Distribution and Oxidation Kinetics in Hydrothermal Plumes at the Kairei and Edmond Vent Sites, Indian Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, *236*, 588–596.

Susan H. Little, Derek Vance, James McManus, Silke Severmann, Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope signatures in modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta.

Syverson Drew D., Borrok David M., Niebuhr Spencer, Seyfried William E., (2021) Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 °C and 50 MPa, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 298, Pages 191-206.

Tagliabue, A., Bopp, L., Dutay, J. C., Bowie, A. R., Chever, F., Jean-Baptiste, P., Bucciarelli, E., Lannuzel, D., Remenyi, T., Sarthou, G., Aumont, O., Gehlen, M., & Jeandel, C. (2010). Hydrothermal contribution to the oceanic dissolved iron inventory. Nature Geoscience, 3(4), 252–256.

Tagliabue, A. (2014). More to hydrothermal iron input than meets the eye. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(47), 16641–16642.

Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., Sohrin, Y., (2013). Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. Analytica chimica acta, 784.

Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. and Sohrin, Y. (2014) Isotopic constraints onbiogeochemical cycling of copper in the ocean. *Nature Communications* 5.

Tang, D., Warnken, K.W., Santschi, P.H., (2002). Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters. Mar. Chem. 78, 29–45.

Thompson G. and Humphris S.E., (1977). Seawater-rock interactions in the oceanic basement. 1. A. G. C, 2 nd International Rock-Water Conference, Strasbourg. (dans Buatier, 1989).

Thompson, C.M., Ellwood, M.J., Wille, M., (2013). A solvent extraction technique for the isotopic measurement of dissolved copper in seawater. Anal. Chim. Acta 775, 106–113.

Thompson, C.M., Ellwood, M.J., (2014). Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean. Mar. Chem. 165, 1–9.

Tivey, M. K., Mills, R. A., Teagle, D. A. H., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J. B., Guerin, G.,Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Knott, R., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., and Zhao, X., (1998), Temperature and salinity

of fluid inclusions in anhydrite as indicators of seawater entrainment and heating in the TAG active mound: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 158, p. 179-190.

Tivey, M. K., (2007), Generation of Seafloor Hydrothermal Vent Fluids and Associated Mineral Deposits: Oceanography, v. 20, no. 1, p. 50-65.

Toner, B. M.; Fakra, S. C.; Manganini, S. J.; Santelli, C. M.; Marcus, M. A.; Moffett, J. W.; Rouxel, O.; German, C. R.; Edwards, K. J. *(*2009) Preservation of Iron (II) by Carbon-rich Matrices in a Hydrothermal Plume. *Nat. Geosci. 2*, 197–201.

Trocine R. P. and Trefry J. H. (1988) Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 268N. Earth Planet. Sci. Lett. 88, 1–15.

Vance D, Archer C, Bermin J, Perkins J, Statham PJ, Lohan MC, Ellwood MJ, Mills RA (2008). The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth Planet Sci Lett 274:204–213.

Van Dover, C.L., (2011). Tighten regulations on deep-sea mining. Nature, 470(7332) : 31-33.

Von Damm, K. L. (1995). Controls on the Chemistry and Temporal Variability of Seafloor Hydrothermal Fluids. Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions, American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series. 91 : 222-247.

Vuillemin, R., Le Roux, D., Dorval, P., Bucas, K., Sudreau, J.P., Hamon, M., Le Gall, C., Sarradin, P.M., 2009. CHEMINI: A new in situ CHEmical MINIaturized analyzer. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 56(8): 1391-1399.

Walker E.C., Cuttitta F., Senftle F.E., (1958). Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 15, Issue 3, Pages 183-194.

Wall, A.J., Mathur, R., Post, J.E., Heaney, P.J., (2011). Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. Ore Geology Reviews, 42: 62–70.

Wang, X. H. and Muller, W. E. G. (2009). "Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts." Trends in Biotechnology 27(6): 375-383.

Wang, X. H., Schlossmacher, U., Wiens, M., Schroder, H. C. and Muller, W. E. G. (2009). "Biogenic Origin of Polymetallic Nodules from the Clarion-Clipperton Zone in the Eastern Pacific Ocean: Electron Microscopic and EDX Evidence." Marine Biotechnology 11(1): 99-108.

Wells, M.L., Kozelka, P.B., Bruland, K.W., (1998). The complexation of "dissolved" Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI. Mar.Chem. 62, 203–217.

Wheat, C.G. and Mottl, M.J. (2000) Composition of pore and spring waters from baby bare: Global implications of geochemical fluxes from a ridge flank hydrothermal system. Geochim. Cosmochim.Acta 64, 629-642.

Wheat, C. G., Mottl, M. J. and Rudnicki, M. (2002). "Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring." Geochimica Et Cosmochimica Acta 66(21): 3693-3705.

Williams D.L., Von Herzen R.P., Sclater J.G. and Anderson R.N., (1974). The Galapagos spreading center: lithospheric cooling and hydrothermal circulation. Royal. Astron. Soc. geophys. J. 38., 587-608.

Williams, H. M., Markowski, A., Quitté, G., Halliday, A. N., Teutsch, N. and Levasseur, S. (2006). "Fe isotope

fractionation in iron meteorites: New insights into metal-sulphide segregation and planetary accretion." Earth and Planetary Science Letters 250(3–4):486-500.

Wolery, T. J., and N. H. Sleep (1976), Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges, J. Geol., 84, 249–275.

Wu J, Wells ML, Rember R. Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific. (2011): Evidence For longrange transport of hydrothermal iron. Geochimica Et Cosmochimica Acta; 75 :460-8.

Yang, K., and Scott, S. D., (1996), Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system: Nature, v. 383, no. 6599, p. 420-423.

Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., & Luther, G. W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. Nature Geoscience, 4(6), 367–371.

Zeng, Z.G.H., Li, X., Chen, S., de Jong, J., Mattielli, N., Qi, H.Y., Pearce, C., Murton, B.J., (2021). Iron, copper, and zinc isotopic fractionation in seafloor basalts and hydrothermal sulfides. Mar. Geol., 436.

Zhang, J. Z., & Millero, F. J. (1994). Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry. Analytica Chimica Acta, 284(3), 497–504.

Zhu, X.K., O'Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D., (2000). Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. Chem. Geol. 163 (1–4), 139–149.

Zhu XK, Guo Y, Williams RJ, O'Nions RK, Matthews A, Belshaw NS, Canters GW, De Waal EC, Weser U, Burgess BK, Salvato B (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet Sci Lett 200 :47–62.

Chapitre 2 - Matériel et Méthodes

2.1. Prélèvements, conditionnement et prétraitement des échantillons

2.1.1. Les fluides hydrothermaux

Les prélèvements de fluides ont été effectués à l'aide de bouteilles titanes et de poches filtrées (ou non) in situ (PLUME, PIF et PEPITO) installées sur le Nautile et sous-échantillonnées suivant les étapes 1 à 7 indiquées dans la figure 2.1.

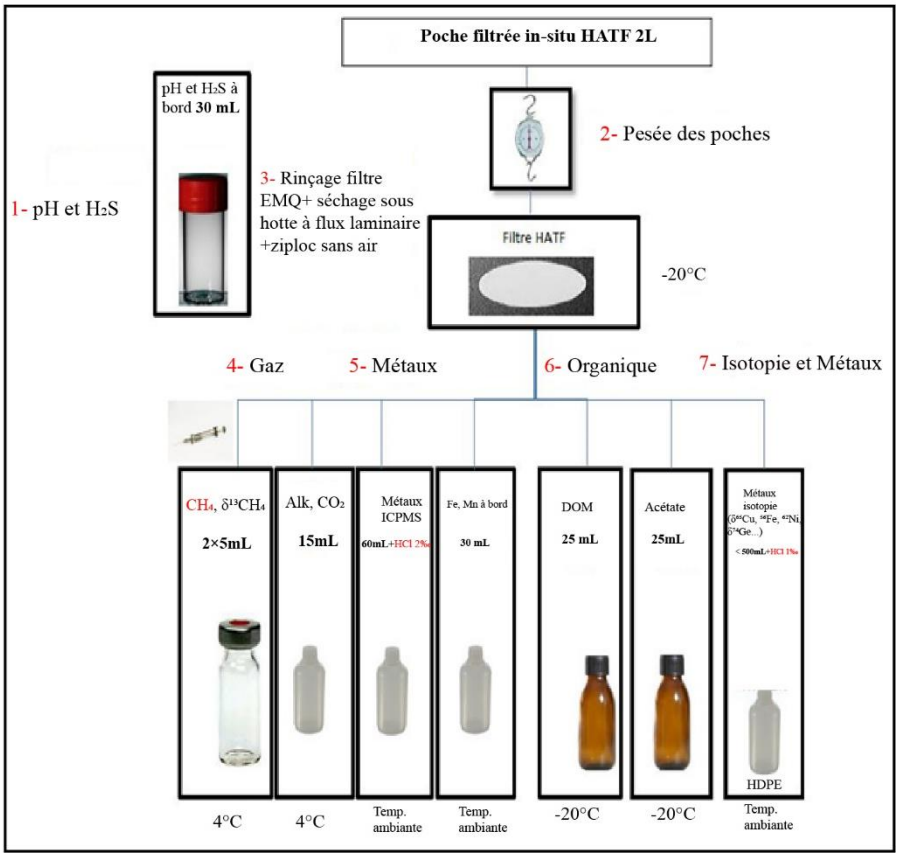


Figure 2.1: Méthodologie d'échantillonnage utilisée lors de la campagne BICOSE 2 à partir des prélèvements PEPITO, PIF et Titane. Les échantillons prélevés via les bouteilles Niskin (CTD-Rosette) ont suivi les étapes 4, 5 et 7 après filtration.

❖ **Les seringues Titane**

Les seringues en titane, de volume ~750mL, permettent de récupérer des fluides et gaz hydrothermaux « purs » émis sur le plancher océanique à l'orifice des cheminées hydrothermales, dans des conditions de hautes températures (jusqu'à 400°C) et de fortes

pressions (~750 bars). Ces bouteilles sont fabriquées pour être déclenchées par le bras manipulateur du Nautile une fois qu'elles sont bien positionnées dans l'orifice de la cheminée (Figure 2.2).

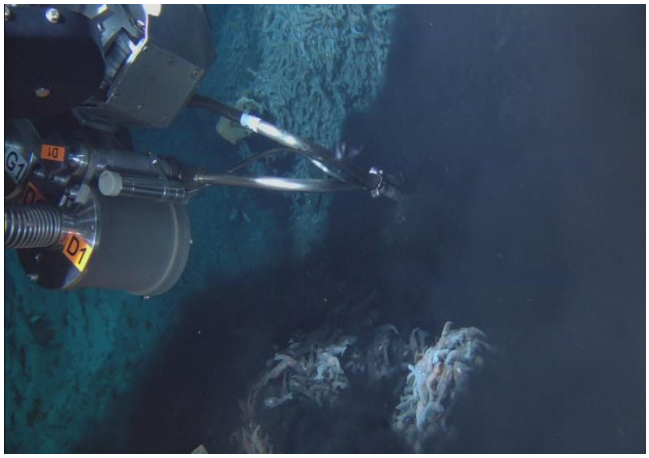


Figure 2.2: Prélèvement de fluide hydrothermal à l'aide de bouteilles Titane sur le site hydrothermal de TAG, lors de la plongée 6 (BICOSE 2, Photo Nautile ®Ifremer 2018)

Une description de ce système de prélèvement qui a été utilisé par de nombreuses équipes internationales depuis la découverte des fumeurs noirs est présentée dans Von Damm et al. (1985). Lors du prélèvement, le bras du Nautile applique une pression sur le déclencheur de la bouteille, permettant la libération d'un ressort compressé, favorisant ainsi l'entrée du fluide par différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la bouteille. Une fois le prélèvement réalisé, le fluide est isolé de l'eau de mer environnante mais subit un refroidissement très rapide favorisant la précipitation de sulfures et peut subir une perte de gaz lors de la décompression entre la pression de fond et la récupération à bord du navire. Pour chaque cheminée, on dispose de deux bouteilles Titane (ex. N° Plongée - TiG1 & TiD1 / N° Plongée – TiG2 & TiD2). Dès la remontée du Nautile, les bouteilles titane sont récupérées, puis acheminées dans le laboratoire d'analyse sec du navire.

Les fluides contenus dans ces bouteilles ont été aliquotés sans aucune filtration préalable afin d'effectuer des mesures à bord (pH, concentrations en gaz ou métaux dissous). Les solutions restantes ont été transférées dans des bouteilles en polyéthylène de haute densité (HDPE) préalablement nettoyées à l'acide chlorhydrique (HCl 1,2 M) et citranox dilué ("trace-metal clean"), et acidifié à pH~1,8 pour éviter toute précipitation supplémentaire durant le stockage. Au fond de presque toutes les bouteilles Titane s'est formé un précipité (fraction

dregs) qui résulte du refroidissement du fluide hydrothermal. Cette fraction a été collectée sur un filtre de type PC ou SUPOR (0,2 µm) avec de l'eau ultrapure (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$) à 25°C. De même, après l'acidification des fluides hydrothermaux à HCl 0,024 M, les fines particules qui ne sont pas solubles dans l'acide (fraction bottle-filter, B/F) qui s'y trouvent sont séparées par filtration via un filtre de type SUPOR (0,2 µm).

Tous les filtres ont été placés dans une fiole en Téflon et conservés à -20°C. Une fois à terre, dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 6), les fractions dregs et bottle-filter (B/F) ont été récupérées des filtres dans des béchers en Téflons (savillex ®) avec 5 mL de HNO_3 concentré distillé. Les particules ont été dissoutes dans ces béchers fermés sur une plaque chauffante (~80°C) pendant une nuit, puis évaporées à sec. Cette étape de digestion-évaporation a été répétée encore deux fois pour obtenir une dissolution complète de la matière particulaire. Après l'évaporation finale, ces échantillons ont été redissous avec une solution de HNO_3 (5%) et stockés pour des analyses ultérieures.

Afin de reconstituer la composition in situ du fluide hydrothermal d'origine et connaitre les proportions de chaque fraction (dissoute, dregs, bottle-filter), des formules mathématiques ont été appliquées en considérant le volume total de la bouteille Ti (fraction dregs) et en mesurant le volume total de fluide filtré (fraction bottle-filter) (Trefy et al., 1994 ; Rouxel et al., 2008 ; Craddock 2009). Il est important de souligner que les fractions « dregs » et « B/F » peuvent être à la fois le produit du refroidissement du fluide hydrothermal et la précipitation de sulfures, et l'entrainement de particules de l'édifice hydrothermal lui-même. En raison donc de l'incertitude liée à la récupération de ces fractions, nous avons vérifié qu'elle représente une fraction mineure de la concentration totale de Fe dissous. Dans tous nos échantillons, la fraction dissoute (i.e. soluble dans l'acide) de fer représente la fraction majoritaire (>80%) du Fe total pour l'échantillon. Néanmoins, les concentrations de certains métaux (par exemple, Cu, Co, Zn, Pb) sont généralement beaucoup plus affectées par l'importance des « dregs » et « B/F ».

Certaines études antérieures (Bischoff and Dickson 1975 ; Von Damm 1990) ont bien établi qu'un fluide hydrothermal pur ne possède pas de magnésium (Mg=0) et que le magnésium contenu dans le fluide résulte soit de l'entrainement de l'eau de mer ambiante dans l'échantillonneur lors du prélèvement, ou encore du mélange en subsurface entre le fluide hydrothermal à zéro Mg et l'eau de mer. En considérant que la concentration en Mg dans le

fluide pur initial est nulle, la valeur « end-member » de chaque élément chimique est déterminée en réalisant une droite de régression des moindres carrés forcée de traverser la composition de l'eau de mer ambiante (Von Damm, 1983).

❖ Les poches filtrées (ou non) in situ (PEPITO, PIF et PLUME)

PEPITO est un système de prélèvement de fluides (2 jusqu'à 150°C) qui permet de réaliser de la filtration in situ, et de récolter jusqu'à 15 échantillons stockés dans des poches de 2L (Sarradin et al., 2009). Le fluide est aspiré par une pompe péristaltique à travers une canule en PEEK (PolyEtherEtherKetone) et titane, couplée à la sonde de température du submersible (Figure 2.3). Ce système capable de fonctionner jusqu'à 6000 m de profondeur, est utilisé dans la zone de mélange fluide hydrothermal-eau de mer dans la partie proximale du panache, et les zones colonisées par la faune hydrothermale. Il est très souvent déployé avec un autre analyseur chimique in situ monté en parallèle sur le submersible Nautile (CHEMINI : CHEmical MINIaturised analyser (Vuillemin et al., 2009), qui sert à analyser le fer (Fe^{2+}) dissous et des sulfures totaux dissous (H_2S).

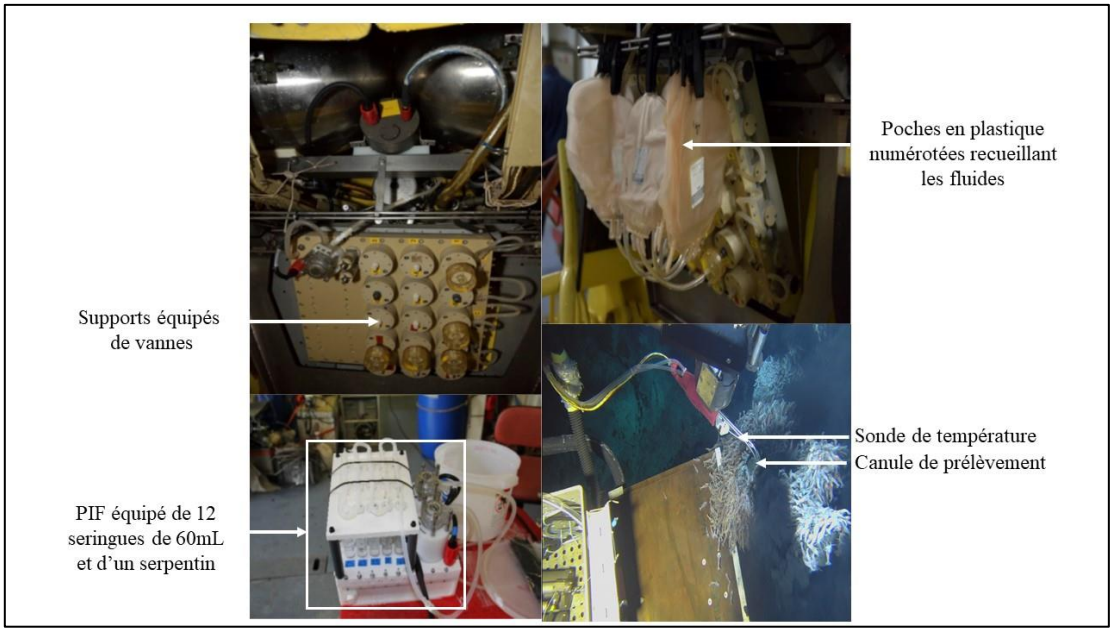


Figure 2.3: Dispositifs de prélèvement PIF et PEPITO positionnés sur le Nautile (photos © Ifremer Stéphane Lesbats) et extrémité extérieure de la canule manipulée par le Nautile lors d'un prélèvement (photo Nautile, ©Ifremer 2018), PIF équipé de 12 seringues de 60mL et d'un serpentin.

PIF est un nouveau préleveur in situ de fluides équipé de seringues et d'un circuit de prélèvement permettant de s'affranchir aux mieux des problèmes de contamination chimique. Ce système est capable de prélever jusqu'à 30 échantillons, et peut effectuer de la filtration in situ. Au cours de la mission BICOSE 2, le PIF a été installé à l'arrière du Nautile en lieu et place de PEPITO à partir de la plongée 15. Il était équipé de 12 à 18 poches de 2L, et connecté à la canule de prélèvement du Nautile (Figure 2.3).

Des prélèvements avec des poches PLUME ont été réalisés, afin de caractériser le gradient de mélange dans le panache proximal et montant. Ces prélèvements réalisés à l'aide d'une pompe péristaltique dédiée du Nautile raccordée à un manifold gérant le remplissage de poches souples en PVC, permettent d'analyser l'environnement chimique et les communautés microbiologiques des habitats.

Une étape de filtration en laboratoire sous hotte à flux laminaire a été rajoutée, après la pesée, pour les poches non filtrées in situ. Toutes les poches PLUME non filtrées in situ ont été dans un premier temps aliquotées selon les étapes 1 à 6 (Figure 2.1), puis filtrées à travers des filtres SUPOR à 0,2 µm disposés sur une colonne de filtration Nalgène. Cette fraction a été par la suite aliquotée suivant les étapes 7 et 8 (Fraction ICP, TEI, Figure 2.1).

Les filtres des poches PEPITO, sont finalement placés dans des boites de pétri et stockées à -20°C. Ils ont été coupés en deux parts égales, afin de déterminer la minéralogie et la géochimie des éléments majeurs/traces, ainsi que la composition isotopique. Une fois à terre, les filtres des différentes poches (PEPITO, PIF et PLUME) ont subi les mêmes traitements que ceux des bouteilles Titane.

2.1.2. Les pièges à particules

Deux lignes de mouillage intégrant des pièges à particules équipé de 24 godets (V=250mL) et des courantomètres ont été déployées à TAG durant la mission HERMINE. La campagne d'échantillonnage de particules a duré près d'un an, avec une fréquence d'échantillonnage d'1/14 jours. La mise en place de ces lignes de mouillage a été effectuée après un maillage réalisé via les CTD-Rosette (données L-ADCP, Lowered Acoustic Doppler Current Profiler). Une première ligne de mouillage (ADCP) a été déployée à 100m au SSW du panache de TAG (3630m), avec des pièges à particules positionnés à environ 50m du fond dans

le but de récolter un maximum des larves dispersées et des particules exportées du panache (figure 2.4a et 2.4b). La seconde ligne plutôt focalisée sur l'export particulaire minéral du panache, était située à 500m de la zone active de TAG (3680m). Les pièges à sédiments ont été maintenus à environ 100m du fond afin de s'affranchir des phénomènes de resuspension et remobilisation de fond (Figure 2.4c). A chaque prélèvement, un godet sur deux a été conditionné pour l'analyse des métaux traces, puis rempli avec une solution hypersaline avec ajout de fixateur (Formaldéhyde 0,11%). Les autres échantillons récupérés sur la première ligne de mouillage sont conditionnés dans une solution de formol (~10%) pour l'analyse de la matière organique et des organismes biologiques après récupération du piège.

Les échantillons de pièges à sédiments sont traités dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 6), du centre Ifremer de Brest suivant le protocole analytique du Laboratoire établit par Rouxel et Leroy (méthode adaptée de Rouxel et al. (2016) pour l'étude des métaux traces). Les particules récupérées sur des filtres ont été pesées dans une boite de pétri après séchage dans une boite à flux laminaire. A l'aide d'un ciseau en céramique, on coupe le filtre en deux parts égales, une partie est mise dans une boite de pétri et conservé au congélateur, et l'autre moitié restante est pesée dans un bécher en téflon (savillex ®). On rajoute à cette fraction, 20mL de HNO_3 8M, puis le bécher est placé sur plaque chauffante (80° C) pendant 24h. Le filtre est par la suite retiré avec des cônes de pipette ou des pincettes en plastique, en le rinçant avec quelques mL d'eau milli-Q (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$). Cette solution est évaporée à sec à une température de 80°C, puis le résidu repris encore avec 5 mL de HNO_3 concentré, et évaporé de nouveau à 80°C. Le résidu est dissout dans 10 mL de HNO_3 0,28M, et finalement conditionné dans une bouteille Nalgène HDPE de 15mL pour les analyses élémentaires et isotopiques.

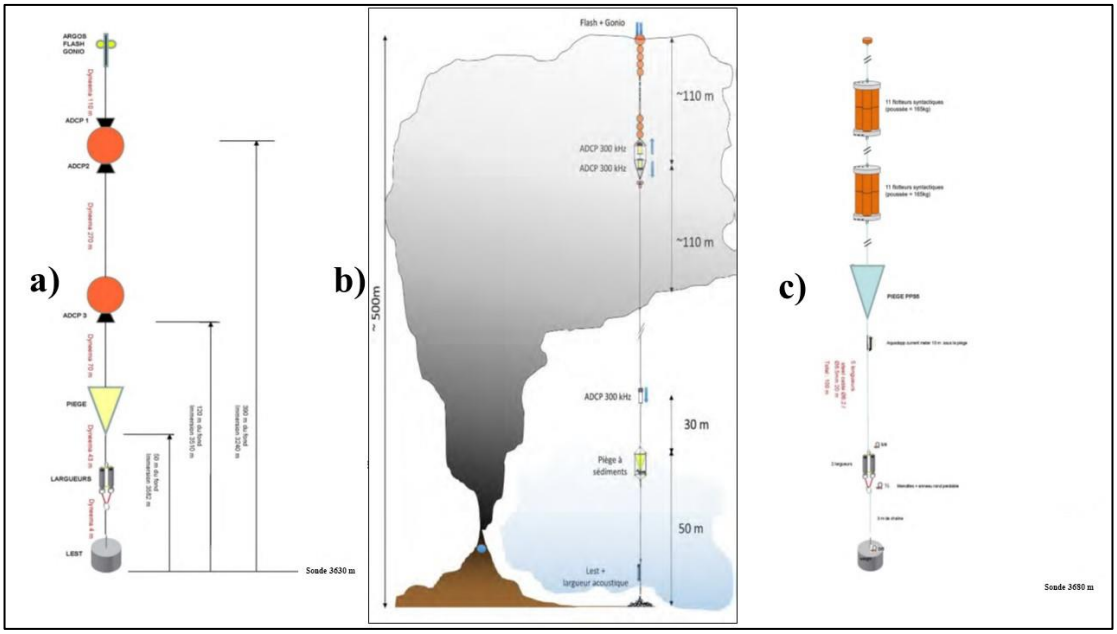


Figure 2.4: a) Plan du mouillage situé à 100m au SSW de la zone active de TAG ; **b)** Mouillage constitué d'un piège à sédiments et de courantomètres ; **c)** Plan du mouillage situé à 500m au SSW de la zone active de TAG, (modifié d'après Rapport campagne Hermine, Ifremer®)

2.1.3. Les dépôts hydrothermaux et les sédiments

Les échantillons de minéralisations et de sédiments étudiés dans cette thèse ont été récoltés lors des plongées Nautile par opportunité aux abords immédiats des sites hydrothermaux actifs de TAG et Snake Pit, à l'aide des bras télémanipulateurs du Nautile ou d'engins déployés depuis la surface (carottiers). Les fragments de cheminés ont été prélevés dans des boites de prélèvements (nommés PBT) (Figure 2.5a) installés sur le panier avant du Nautile. Le prélèvement des sédiments a été réalisé soit par des carottiers USNEL (KGS, Figure 2.5b) ou carottier multitube (MTB, Figure 5e) déployés du bateau, ou par des carottiers tubes (CT, figure 2.5c) ou carottier lame (CL, figure 2.5d) déployés par le Nautile. Les sédiments ont été découpés en plusieurs sections horizontales (ex. 1, 2 ou 5 cm) en chambre réfrigérée à 4°C immédiatement après leur récupération à bord. Chaque horizon est par la suite sous-échantillonné via une seringue coupée (de type « push core »). Ces sous-échantillons sont séchés dans une étuve à 60°C pendant au moins 12 heures, puis broyés à l'aide d'un broyeur planétaire pendant 5 minutes. La poudre obtenue est conditionnée dans un flacon en plastique,

afin d'être préparée et analysé à terre. Un sous-échantillonnage de chaque horizon a été réalisé, et stocké à -20°C, pour les analyses isotopiques à terre. Les fractions de sédiments archivées seront également utilisées pour effectuer des analyses sensibles à la taille et/ou la morphologie initiale des constituants de l'échantillon (granulométrie, microscopie électronique à balayage) ou des datations.

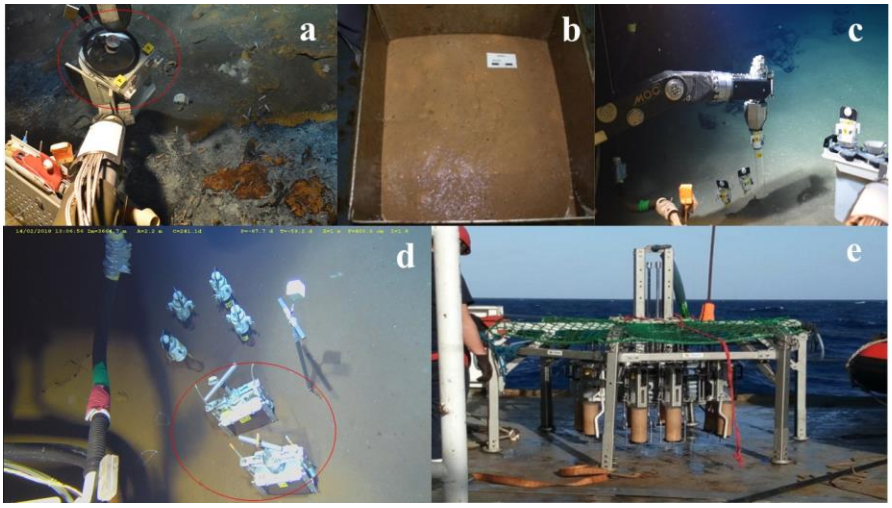


Figure 2.5: Outils de prélèvement des minéralisations et des sédiments : **a)** Boite de prélèvement (PBT) ; **b)** carottiers USNEL (KGS) ; **c)** carottier tube (CT) ; **d)** carottier lame (CL) ; **e)** carottier multitube (MTB) (modifié, Photos Ifremer®, BICOSE 2)

2.1.4. Les eaux interstitielles

Les eaux porales sont récupérées grâce à des bougies poreuses (rhizons) utilisées sur des carottiers tubes ou multitubes préalablement percées de trous tous les 1 cm. Le protocole d'échantillonnage diffère en fonction de l'objectif de l'analyse (géochimie ou isotopie). Pour une « carotte isotopie », la totalité des eaux porales extraites (~4 mL par profondeur) est récupérée dans un flacon en polypropylène, acidifiée à 0,05M HNO_3, puis stockée à 4°C pour les analyses isotopiques. Par contre, après l'extraction des eaux interstitielles d'une « carotte géochimie », une partie est conditionnée dans un flacon en verre pour les mesures en chromatographie (congélation à -20°C), une autre fraction dans un flacon en polypropylène (acidifiée à 0,05M HNO_3 et conservée à 4°C), et d'autres prélèvements sont réalisés pour la mesure de l'alcalinité, ou des sulfures en colorimétrie si la présence de sulfures est suspectée.

2.2. Méthodes analytiques utilisées

Les méthodes utilisées durant ce travail de recherche, visaient la description minéralogique et l'étude des paragénèses (la diffraction des rayons X, la granulométrie, la microscopie métallogénique, MEB) ainsi que la caractérisation géochimique (Spectrométrie à fluorescence X, l'HR-ICP-MS, MC-ICPMS, IRMS, AMS). L'ensemble de ces techniques sont décrites dans la suite de ce travail.

2.2.1. Microscopie métallogénique

L'étude métallographique a pour but de déterminer les espèces minérales contenues dans un minerai et d'étudier leurs relations mutuelles. Les minéralisations émanent généralement d'un ensemble de phénomènes et processus qui ne sont pas directement visibles. L'examen des minéraux métalliques via le microscope métallographique permet donc de déterminer des groupes de minéraux résultant d'un même processus génétique (paragénèses minérales) et de reconstituer les étapes de formation d'une minéralisation à travers l'examen des caractéristiques chimiques et physiques des différentes phases dont elle se compose. Cette méthode nécessite au préalable la confection de sections polies pour chaque échantillon que l'on souhaite étudier. Pour l'analyse de ces sections polies, nous avons utilisé un microscope métallographique de type Olympus BX60 comprenant 4 objectifs de grossissement (×5, ×20, ×50, ×100). Grâce au bouton de sélection du chemin de la lumière, cet instrument est capable fonctionner en lumière naturelle et en lumière polarisée. Les photos se font à l'aide d'une caméra Olympus DP72 et sont ensuite traitées à travers le logiciel Cell^D®. Lorsqu'il est configuré en lumière naturelle, le microscope nous permet d'analyser le pouvoir réflecteur, la couleur et la forme du minéral, le pléochroïsme, la dureté, les clivages et la zonation. En lumière polarisée, on peut étudier des propriétés telles que l'intensité de l'anisotropie, les macles, la couleur de polarisation, la lumière diffusée et la corrosion à la lumière. Les sections polies que nous avons étudiées ont été préparées à l'Ifremer (UMR Geo-Ocean) à partir de sous-échantillons de cheminées hydrothermales actives et sulfures massifs inactifs qui ont été également pulvérisés en poudre pour les analyses « bulk » sur roche totale, ou minéraux séparés.

2.2.2. Diffraction à rayons X (DRX)

2.2.2.1. Principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique analytique utilisée pour la caractérisation des phases minérales et pour des analyses semi-quantitatives sur une poudre de roche. Le principe de cette méthode consiste à créer des interactions avec la matière en bombardant un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X. Ce phénomène engendre une diffusion des rayons X des atomes du minéral dans toutes les directions. Les ondes diffusées s'alternent de façon constructives ou destructives dans quelques directions spécifiques selon la loi de Bragg (Figure 2.6) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \qquad (1)$$

d_{hkl}= la distance inter-réticulaire séparant 2 plans de la même famille
λ= la longueur d'onde du rayonnement diffracté
θ= angle d'incidence entre le faisceau et une famille de plans réticulaires
n= l'ordre de diffraction

Le diffractomètre D8 Advance Bruker, de type Bragg-Brentano utilisé pour cette étude au centre d'Ifremer de Brest, est un diffractomètre à Rayons X équipé d'un porte-échantillon à 9 positions. Un tel dispositif est constitué d'un tube à rayons X, d'un système de fentes, d'un goniomètre et d'un détecteur (figure 2.7). Les atomes excités émettent un rayonnement qui est collecté par un détecteur et converti par la suite en une série de pics caractéristiques des phases minérales présentes (figure 2.8).

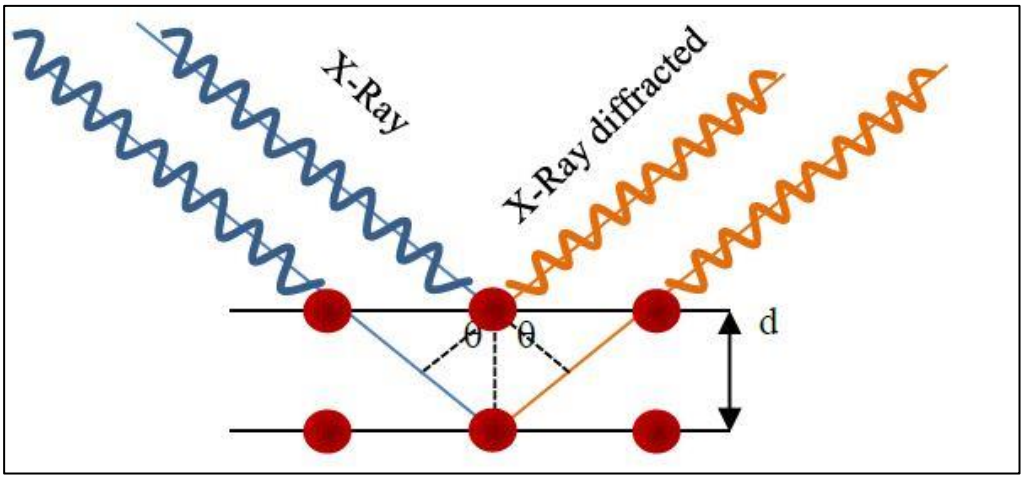


Figure 2.6: Rayonnement diffracté par la maille cristalline et Loi de Bragg (Desmedt et al., 2017)

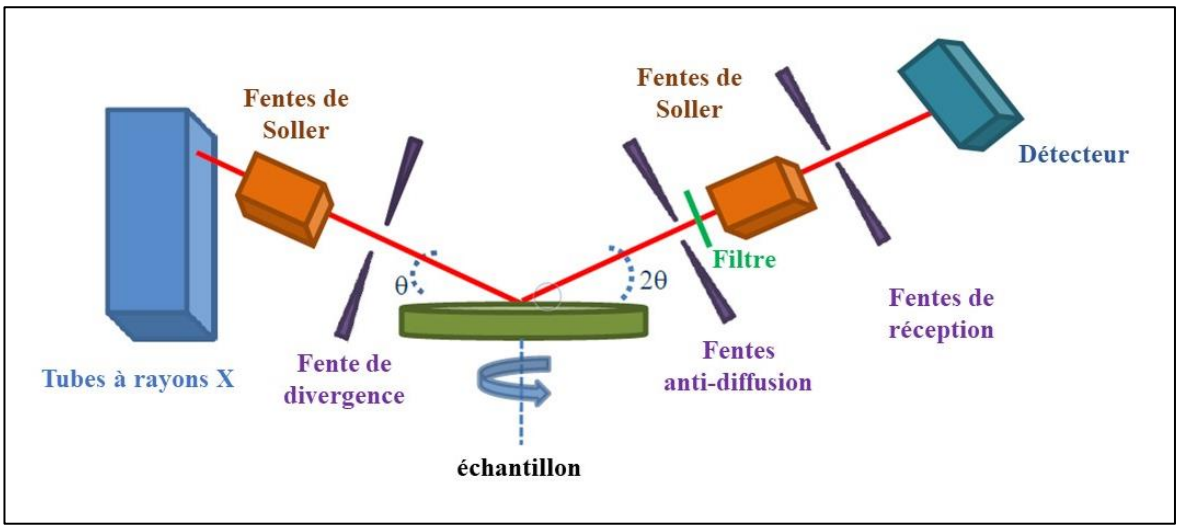


Figure 2.7: Schéma d'un diffractomètre Bragg-Bentano (modifié d'après Desmedt et al., 2017).

2.2.2.2. Conditions analytiques

Les échantillons sous forme de poudre, sont insérés dans le porte-échantillon et aplaties. Les mesures sont effectuées en introduisant un certain nombre de paramètres consignés dans le Tableau 2.1. D'un point de vue pratique les échantillons réduits en poudre doivent obéir à trois conditions :

- se présenter en un volume avec des surfaces planes ;
- l'échantillon doit être parfaitement cristallisé, sinon les raies émises seront larges, et la détermination de leur position sera moins précise ;
- les grains formant l'échantillon doivent être suffisamment petits pour que leur nombre soit grand dans la zone irradiée, car les raies peuvent être élargies s'ils sont trop fins.

Tableau 2.1 : Paramètres d'analyse utilisés lors des analyses DRX

HT	Balayage	Pas d'analyse	Durée d'analyse
30mA 40kV	5-70°	0,01°	1sec

Les analyses semi-quantitatives sont déterminées à partir du rapport de l'intensité des pics et d'une intensité de référence (dans notre cas l'intensité du corindon). Les analyses quantitatives ont été réalisées selon la méthode de raffinement de Rietveld (McCusker et al., 1999 ; Monecke et al., 2001) en utilisant le programme BRUKER TOPAS. Cette méthode est basée sur approche des moindres carrés pour affiner un profil de ligne théorique jusqu'à ce qu'il corresponde au profil mesuré. Elle suppose que toutes les phases minérales dans le mélange ont été identifiées, et que la somme de leur abondance est de 100%.

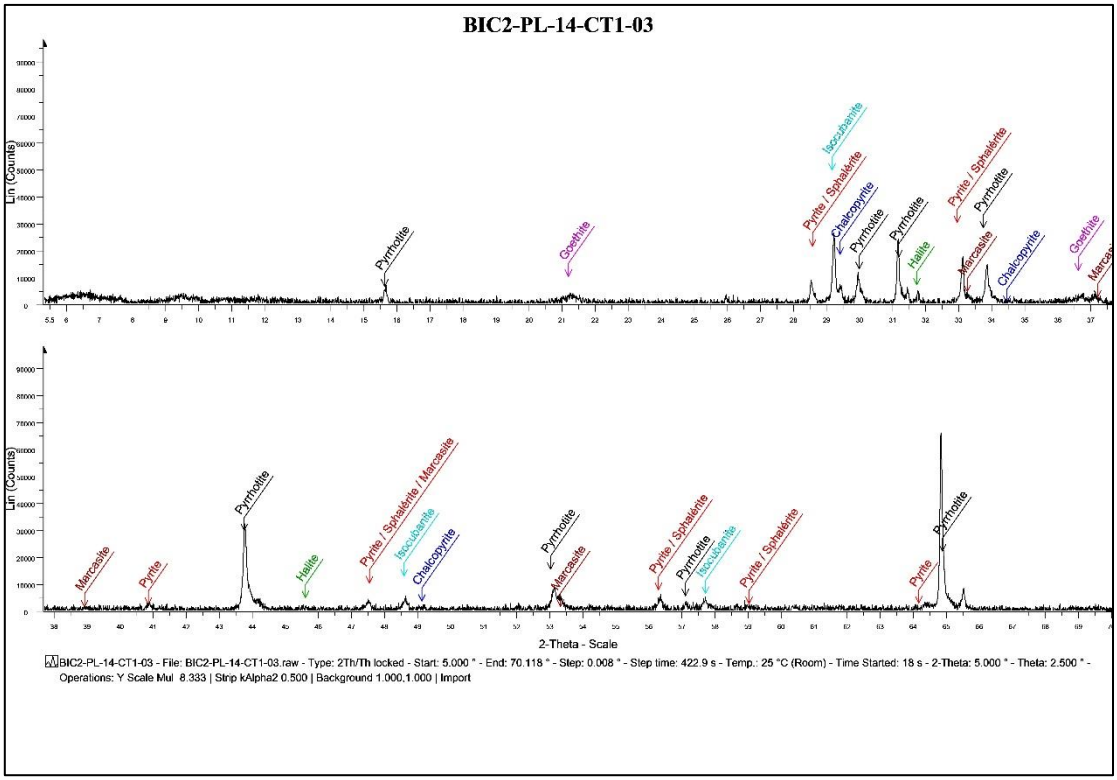


Figure 2. 8: Spectre de diffraction réalisé dans un échantillon de carotte (BIC2-PL-14-CT1-03) prélevé lors de la mission BICOSE 2.

2.2.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

2.2.3.1. Principe

Cette technique analytique a été mise en œuvre au Laboratoire des Cycles Géochimiques et ressources du centre d'Ifremer de Brest. C'est une méthode non destructive qui sert à déterminer la composition chimique des échantillons sous forme solide, liquide ou pulvérulente. Le phénomène de fluorescence se traduit par le bombardement de la matière par un rayonnement énergétique de photons X, et l'émission de rayonnements caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre à fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (WD-XRF ; BRUKER AXS S8 TIGER), qui permet de réaliser des analyses qualitatives, quantitatives et semi-quantitatives du béryllium à l'uranium. Cet instrument fonctionne avec un tube à rayons X à anticathode de rhodium, et est équipé de 3 collimateurs, 5 cristaux analyseurs et 2 détecteurs spécifiques à un domaine

d'énergie. Après collimation, le rayon X secondaire est diffracté sur un cristal d'analyse dans différentes directions en fonction de la longueur d'onde (Cf loi de Bragg), puis est enregistré par un détecteur (Figure 2.9).

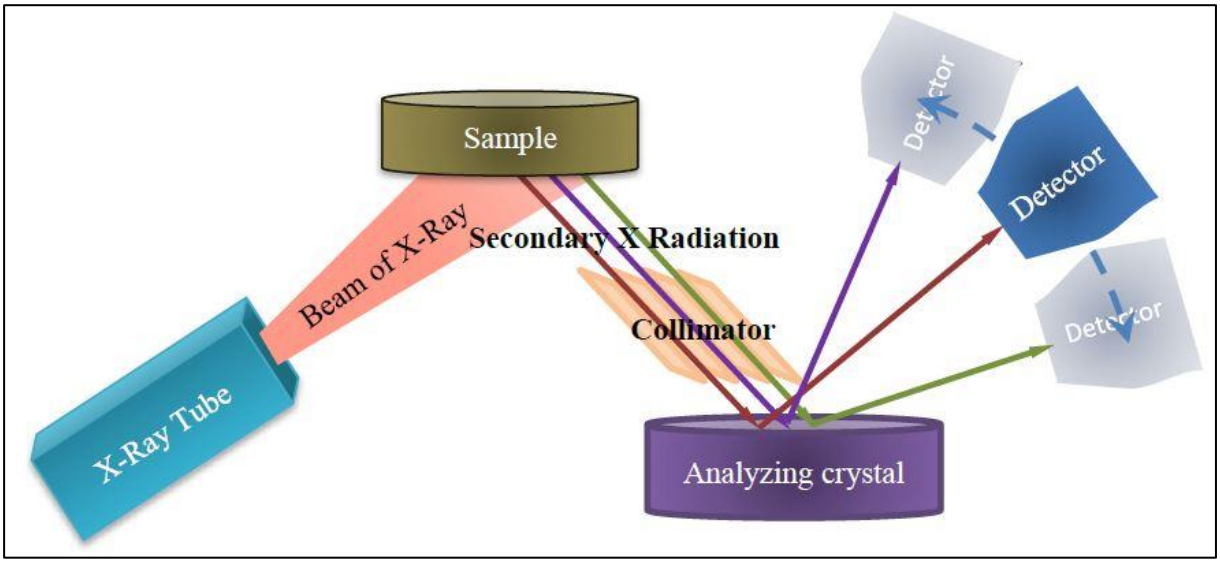


Figure 2.9: Principe du fonctionnement de la fluorescence X à dispersion de longueur d'onde (d'après Desmedt et al., 2017).

2.2.3.2. Protocole analytique

En fonction du but recherché ou de la concentration de l'élément d'intérêt, les échantillons subiront des préparations chimiques différentes :

❖ Analyse des éléments majeurs

Les éléments tels que Al_2O_3, SiO_2, Ca, Cu, Fe, Zn, et S ont été analysés sur des perles qui sont des préparations homogènes constituées de fondants appropriés (tétraborate de lithium, $Li_2B_4O_7$), permettant de conserver le soufre lors de la fusion afin de le mesurer.

Pour les échantillons silicatés, les perles sont réalisées comme suit :

- 0,5 g d'échantillon calciné placé dans un creuset Pt-Au ;
- ajout de 9g de $Li_2B_4O_7$ 90%- LiF 10% (SPC Sciences®) pour la conservation du soufre afin de le quantifier ;

- 500µL d'une solution à 250 g/l de LiBr (Merck®) comme agent anti-mouillant ;
- mettre le creuset dans un four électronique lorsqu'il est à 1050°C pendant 15 min ;
- le sortir et agiter vigoureusement, et ensuite le remettre au four à 1050°C pendant 10 min.

Pour les roches riches en sulfures, les perles sont plutôt confectionnées de la façon suivante :

- 0,3 g d'échantillon séché (~70°C) disposé dans un creuset Pt-Au ;
- 7 g de $Li_2B_4O_7$ 90% - $LiNO_3$ 10% (Claisse Malvern Panlaytical®) ;
- 0,3 g de NaBr + 3 g de $Li_2B_4O_7$ 90% + $LiNO_3$ 10% ajouté à la préparation ;
- mettre le creuset dans le four, et lancer la chauffe jusqu'à ce qu'il atteigne 1000°C (attendre ~2h40) ;
- remettre le creuset au four jusqu'à ce que la température remonte à 1000°C (~10 min) ;
- sortir et agiter vigoureusement, puis remettre le creuset au four jusqu'à ce que la température remonte à 1000°C (~10 min) ;
- le sortir et éliminer toutes les bulles d'air, puis le laisser refroidir avant d'analyser la perle.

❖ Analyse des éléments traces

Les éléments traces (Ag, Cd, Co, In, Mn, Mo, Pb, Se, Sb, Sn, Sr) sont analysés sur des pastilles obtenues par compression (~10 tonnes/cm^2) d'un mélange d'échantillon (6g) et de cire (0,6g). Ces pastilles sont protégées de l'humidité pour éviter l'oxydation de surface.

2.2.3.3. Traitement des données

Grâce à une série de roches standards internationales de composition chimique connue et l'intensité des différentes longueurs d'onde caractéristiques des éléments présents, on obtient des droites d'étalonnage de la forme.

$$I_i \times M = aC_i + b \qquad (2)$$

Où I_i représente l'intensité de l'élément i dans l'échantillon analysé

M traduit l'effet de matrice

C_i correspond à la concentration de l'élément i dans l'échantillon

Après l'acquisition des données, les intensités de pics nettes mesurées et corrigées des effets inter-éléments sont converties en concentrations, en utilisant des courbes d'étalonnage générées à partir de l'analyse de poudres étalons géochimiques certifiées (Tableau 2.2) préparées selon le même protocole, et mesurées dans des conditions analytiques identiques. La précision relative σ pour l'analyse globale d'un échantillon est inférieure à 2%.

Tableau 2.2: Liste des standards certifiés utilisés pour la fluorescence X. CRPG (Centre de recherches pétrographiques et géochimiques) ; PCMRC (projet canadien de matériaux de référence certifiés) ; GSJ (Geological Survey of Japan)

Standards	Sources	Standards	Sources
BE-N	CRPG	**DR-N**	PCMRC
IF-G	CRPG Nancy	**RTS-1**	PCMRC
UM - 1	PCMRC	**RTS-2**	PCMRC
UM - 2	PCMRC	**RTS-3**	PCMRC
UM - 4	PCMRC	**MP-1**	PCMRC
WMG - 1	PCMRC	**MP-2**	PCMRC
CCU-1	PCMRC	**WMS-1a**	PCMRC
CZN	PCMRC	**JB-3**	GSJ
KC-1a	PCMRC	**JCFA-1**	GSJ
PTC-1a	PCMRC	**JLs-1**	GSJ
PTM-1a	PCMRC	**JSD-2**	GSJ

2.2.4. Spectromètre de masse haute résolution à source plasma à couplage inductif (HR-ICPMS)

2.2.4.1. Principe

Le spectromètre de masse haute résolution à source plasma à couplage inductif (HR-ICPMS) sert à doser simultanément les éléments majeurs et traces et ultra-traces contenus dans les différents échantillons. Dans son principe (figure 2.10), cette méthode analytique permet de

transformer les échantillons liquides en aérosols par un nébuliseur sous l'action d'un gaz monoatomique (argon) propulseur purifié. Ce mélange est acheminé sous forme de particules plus fines dans le plasma par condensation des plus grosses gouttes sur les parois de la chambre de nébulisation. Une fois au contact du plasma, les éléments contenus dans l'aérosol sont vaporisés, atomisés et ionisés grâce au plasma initialement généré dans la partie torche. Les ions sont ensuite accélérés par une haute tension, extraits du plasma vers le spectromètre de masse via deux cônes percés en leur centre (cône échantillonneur ou sampler cone, et cône écrêteur ou skimmer cone), et séparés en fonction de leur rapport masse/charge. A leur sortie du séparateur de masse, les ions sont introduits dans le système de détection qui détermine en nombre de coups par seconde (cps/s) la quantité d'ions reçus.

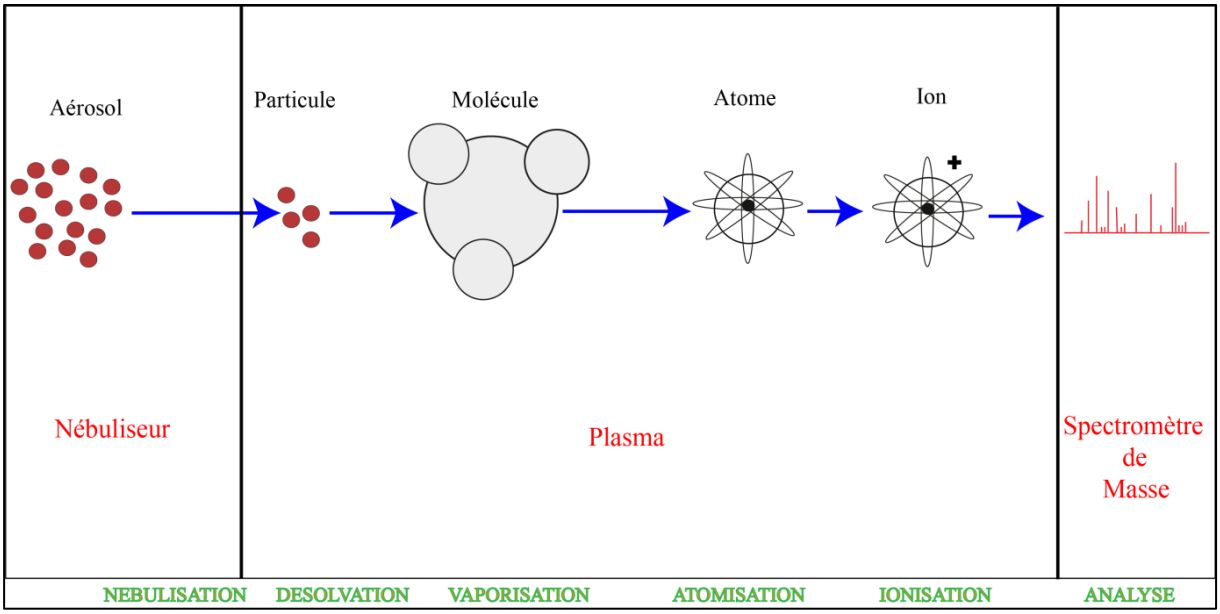


Figure 2.10: Schéma simplifié du fonctionnement d'un ICPMS.

2.2.4.2. Protocole analytique

La préparation chimique de tous les échantillons s'est faite dans la salle blanche (classe ISO-6, équivalent classe 1000) du centre Ifremer de Brest afin d'éviter la contamination des échantillons (poussière). Les différentes manipulations ont été réalisées sous une hotte à flux

laminaire. Chacune des étapes de dissolution a été réalisée dans des béchers en téflon (Savillex®), préalablement lavés selon la procédure suivante : au moins 24h sur plaque chauffante (80°C), dans une solution de HNO_3 (50%). Les béchers sont rincés trois fois à l'eau milli-Q (1*8,2* MΩ.cm) avant et après cette étape.

Les échantillons solides sous formes de poudre (sédiments, fragments de roches) ont été dissous en plusieurs étapes :

- ajout de quelques gouttes d'eau milli-Q (18,2 MΩ.cm), après la pesée ;
- ajout de 3 mL de HNO_3 (~15M) et de 2,5 mL de HF concentré, puis évaporation sur plaque chauffante à 80°C (~48h) ;
- reprise du résidu dans 2,5 mL de HCl (6M) et de 2,5 mL HNO_3 (~15M), puis dépôt sur plaque chauffante pour évaporation à 80°C (~48h) ;
- ajout de 5 mL H_2O et de 4 mL HNO_3 (~15M), et dépôt sur la plaque chauffante (80°C) (bécher fermé) pendant au moins une heure ;
- ajout d'une certaine quantité d'eau pour obtenir un facteur de dilution de 100 dans la solution finale (par exemple, 10 mL pour 200mg de poudre d'échantillon attaqué).

Afin de corriger les instabilités instrumentales pendant la session de mesure, chaque échantillon est dilué à l'aide d'une matrice d'HNO_3 (2%) dopée en In, Sc, Bi (2ppb).

2.2.4.3. Acquisition des données

La séquence d'analyse comprend une série d'échantillons de roches standards certifiés (Tableau 2.3) qui suit les mêmes étapes de préparation chimique que nos propres échantillons pour aboutir à une solution finale ayant un facteur de dilution de 5 000. Une autre solution multi-élémentaire (Metal 2008) conçue en interne, a été diluée selon différents facteurs de dilution (entre 1 et 100) pour établir des solutions étalons (Tableau 2.3). La mesure en parallèle de ces solutions permet d'établir une relation entre la réponse instrumentale du spectromètre en termes de signal (nombre de cps/s) et les concentrations élémentaires. Afin d'évaluer la reproductibilité du signal et d'examiner les paramètres mis en place pour l'analyse, une solution standard maison (BHVO-2+NODXR) de concentration élémentaire connue est intercalée tous

les six échantillons, puis analysée au début et à la fin de chaque session. Des mesures du blanc (« matrice d'HNO_3 (2%) + In, Sc, Bi (2ppb) ») sont effectuées systématiquement juste après la mesure du standard ($BHVO_2$ +NODXR) durant la session d'analyse. Elles seront utilisées pour déterminer la limite de détection pour chaque élément mesuré.

Les paramètres instrumentaux utilisés dans le cadre de ce travail sont présentés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.3: Concentration du Cu dans les standards utilisés pour les analyses par HR-ICP-MS, le 17 Novembre 2020. Les standards en gras ont été dilués 5000 fois et leurs valeurs attendues sont extraites de Govindaraju 1994 ; DF (facteur de dilution)

STANDARD	Intensité en coups/seconde	[Cu] (ng/g) mesurée	[Cu] (ng/g) attendue*
BHVO-2+NODXR	569800	32,16	32,48
BHVO-2	415539	25,62	25,68
BR	221894	13,98	14,40
BCR-1	50960	3,08	3,80
G-2	31751	1,90	2,20
W-2	341883	21,01	20,60
GH	7055	0,32	0,60
AN-G	50924	3,13	3,80
DNC-1	299333	18,45	19,20
WS-E	211729	12,93	13,00
UB-N	87615	5,4	5,6
DR-N	147413	8,75	10,00
IF-G	33482	1,88	2,00
NIST2711	358709	19,41	22,80
Metal 2008 DF100	342854	20,81	20,95
Metal 2008 D50	665109	40,39	41,47
Metal 2008 DF10	3363196	204,32	207,86
Metal 2008 DF5	6828550	414,88	414,06
Metal 2008 DF1	33164407	2015,01	2082,71

Tableau 2.4: Paramètres utilisés lors des analyses par HR-ICP-MS

	Paramètres instrumentaux
Temps d'analyses	2min 41s
Nombre de mesures/blocs	4/3
Ratio m/dm	MR=4000, HR=10000
Gaz de refroidissement	16L/min
Gaz auxiliaire	1L/min
Gaz échantillon	1L/min
	Isotopes mesurés
Basse résolution	^{7}Li, ^{11}B, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{97}Mo, ^{98}Mo,^{101}Ru, ^{107}Ag, ^{111}Cd,^{115}In, ^{118}Sn, ^{133}Cs,^{138}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce,^{143}Nd, ^{147}Sm, ^{147}Eu, ^{175}Lu, ^{177}Hf, ^{181}Ta, ^{182}W, ^{197}Au, ^{205}Tl, ^{208}Pb, ^{209}Bi, ^{232}Th,^{238}U
Moyenne résolution	^{23}Na, ^{24}Mg, ^{27}Al,^{28}Si, ^{31}P,^{32}S, ^{39}K, ^{44}Ca, ^{47}Ti, ^{49}Ti,^{51}V,^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe,^{57}Fe, ^{59}Co,^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn, ^{69}Ga, ^{93}Nb, ^{118}Sn
Haute résolution	^{39}K

2.2.4.3. Traitement des données

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableau comprenant les isotopes des éléments mesurés et le nombre de coups par seconde relatif à leur mesure. Le traitement des données, se fait sous Excel® selon les étapes successives suivantes :

- correction du nombre de coups par seconde brut pour chaque élément, grâce à la valeur d'indium obtenue dans la solution standard maison ($BHVO_2$ +NODXR) ;
- à partir de cette nouvelle valeur, on soustrait de chaque échantillon, la valeur moyenne des blancs mesurés (cps/s) avant et après lui ;
- on normalise ces valeurs à celles qui sont obtenues sur le standard ($BHVO_2$ +NODXR) intercalé entre les échantillons ;

- en utilisant ces dernières valeurs et les concentrations connues des standards certifiés (Govindaraju ,1994) et du standard « maison » (Metal 2008), obtient une droite (figure 2.11) dont l'équation sert à déterminer les concentrations chimiques dans la solution analysée (en ng/g) ;
- la concentration finale d'un élément chimique dans la roche totale ou dans la solution mère initiale est calculée en appliquant simplement le facteur de dilution approprié ;
- le RSD (Relative Standard Deviation) à 95 % de confiance pour chaque élément correspond à deux fois l'écart type de toutes les valeurs obtenues pour le standard ($BHVO_2$ +NODXR) au cours de la session d'analyse ;
- quant à la limite de détection, elle est égale à trois fois l'écart type des valeurs mesurées pour le blanc durant une session d'analyse.

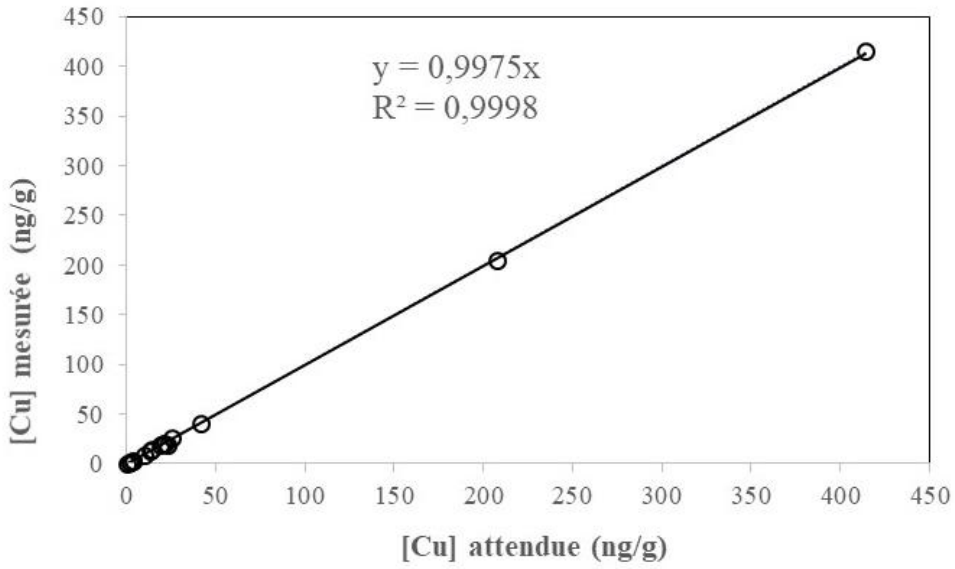


Figure 2.11: Courbe d'étalonnage du Cu par HR-ICP-MS. Elle a été réalisée à partir du Tableau 2.3. (Forçage à zéro)

2.2.5. Spectromètre de masse à multi-collection à plasma couplé à induction (MC-ICPMS)

2.2.5.1. L'instrument de mesure

Dans le cadre de notre étude, les rapports isotopiques de nos échantillons ont été mesurés sur la plateforme analytique du PSO (Pôle Spectrométrie Océan) avec le Spectromètre de Masse à Multi Collection à Plasma Couplé à Induction (MC-ICPMS) (Neptune ThermoScientific®).

La source du MC-ICPMS est une torche en quartz à plasma. Le champ magnétique créé par une bobine d'induction engendre l'ionisation de l'argon en le faisant circuler dans la source. L'échantillon est injecté au sein du plasma sous forme d'aérosol humide (avec le SIS, Stable Introduction System) ou « sec » (avec l'APEX HF), puis vaporisé par échauffement (entre 6 000 à 10 000 °C), tout en faisant passer l'analyte qu'il contient à un état gazeux et monoatomique. La torche est refroidie par un autre flux d'argon qui circule autour de ce plasma. Il existe une interface à partir de laquelle les ions sont extraits de la source, puis accélérés par un champ électrique à l'entrée de l'analyseur (Figure 2.12). Comparée à la pression élevée au niveau de la source (pression atmosphérique =1 bar), celle à l'intérieur de l'analyseur est très faible (vide poussé ~10^{-8} mbar) de sorte à permettre la libre circulation des ions et ainsi de limiter le nombre de collisions. Ces ions accélérés seront par la suite focalisés via plusieurs lentilles jusqu'à atteindre une première fente source. Il est possible de choisir la taille de cette fente source, qui en réalité correspond aux différents modes de résolution (basse, moyenne ou haute résolution) de l'instrument.

Etant donné que les isotopes de l'élément mesuré possèdent des masses différentes, on assistera à la séparation du faisceau d'ions en plusieurs faisceaux mono-isotopiques lors de la traversée du secteur magnétique. Cette séparation se fera en fonction du rapport masse/charge des isotopes ionisés (Figure 2.12) selon la relation suivante :

$$R^2 = \frac{2\,V\,m}{B^2 q} \qquad (3)$$

Dans cette équation, R est le rayon de courbure de la trajectoire, V est la vitesse des particules, B est l'intensité du champ magnétique, m et q représentent respectivement la masse et la charge de l'ion. A leur sortie de la zone magnétique, les abondances de chaque isotope seront comptées indépendamment les unes des autres par l'intermédiaire des collecteurs (cages de Faraday).

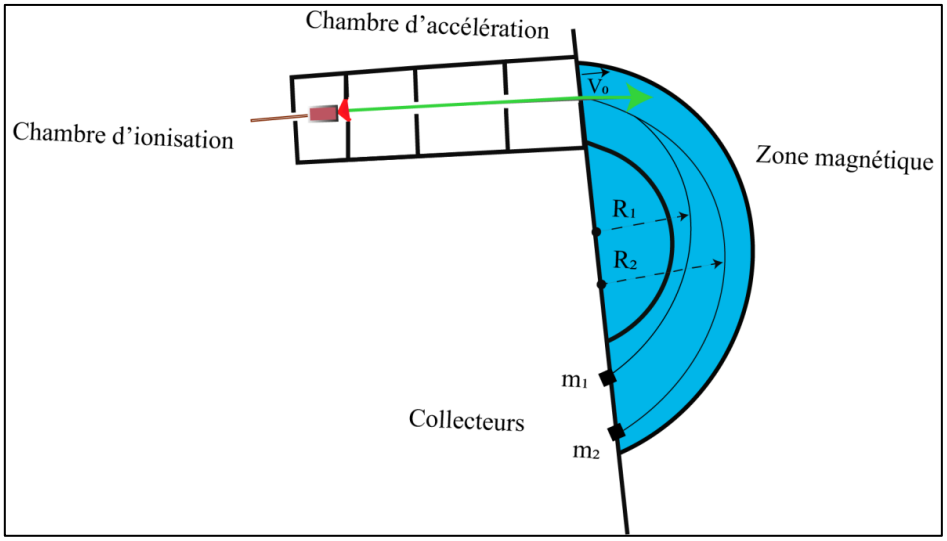


Figure 2.12: Schéma simplifié du fonctionnement d'un MC-ICPMS

2.2.5.2. Protocole analytique

Avant l'analyse isotopique sur le Neptune, tous les échantillons (roches, sédiments, eaux interstitielles, particules du panache, eau de mer, fluides hydrothermaux) doivent être purifiés afin d'éliminer les ions majeurs de l'échantillon, et récupérer ou isoler les éléments d'intérêts (Cu, Fe, Zn pour cette étude).

❖ Chromatographie sur résine échangeuse d'ions

La chromatographie sur résine échangeuse d'ions est une méthode de séparation d'espèces ioniques utilisée en chimie analytique, à l'aide d'une colonne remplie de résine. La résine sous forme de petits grains comportant des sites d'échanges d'ions, est insoluble dans l'eau. Il s'agit en général de groupements sulfoniques (résines échangeuses de cations) ou des trialkylamines (résines échangeuses d'anions). Ainsi, les résines anioniques pourront échanger des ions chargés négativement avec l'éluant, tandis que les résines cationiques échangent les ions positifs. La réaction chimique de l'échange d'ions est associée à un coefficient de distribution noté D_i et qui s'exprime de la manière suivante :

$$D_i = \frac{\text{masse de i sur la résine (g)}}{\text{masse de i en solution (g)}} \times 100 \qquad (4)$$

Un coefficient de distribution élevée reflète une rétention importante de l'élément sur la résine, et un volume plus grand de la phase aqueuse pour le décrocher. Il existe une relation linéaire entre le volume de l'éluant et Di, exprimée comme suit :

$$V_r = V \times (D_i + 1) \quad (5)$$

- V_r représente le volume de rétention (volume d'éluant pour lequel le maximum de l'élément est élué, (figure 2.13) ;
- V, le volume interstitiel de la résine (volume total de liquides dans ses pores pour une quantité donnée de résine).

Il est possible de déterminer la normalité et la nature des éluants nécessaires pour séparer des éléments d'une matrice, grâce aux coefficients de distribution et les tables établies pour chaque résine. La figure 2.14 met en évidence l'étroite relation entre coefficient de distribution, nature et normalité des acides pour une résine anionique à base forte (Dowex®). Pour cette étude, nous avons utilisé une résine anionique Biorad AG MP-1 (100-200 mesh, chloride form).

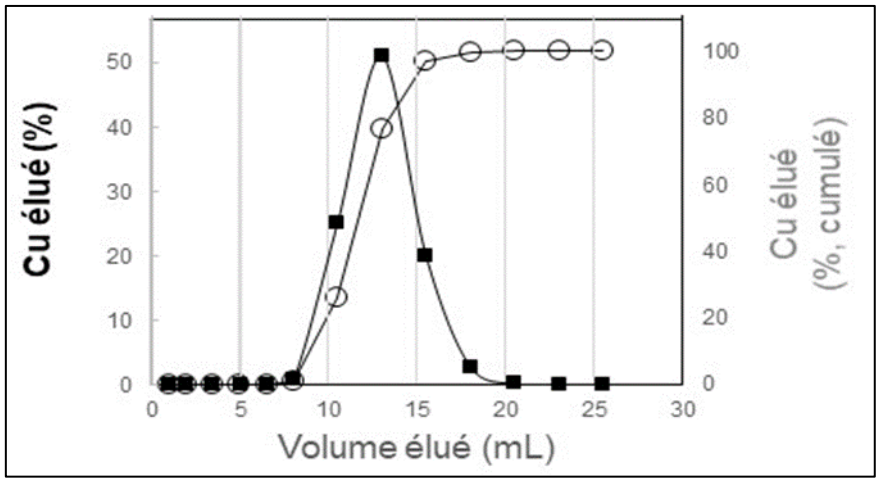


Figure 2.13: Courbe d'élution du Cu et fraction totale de Cu éluée

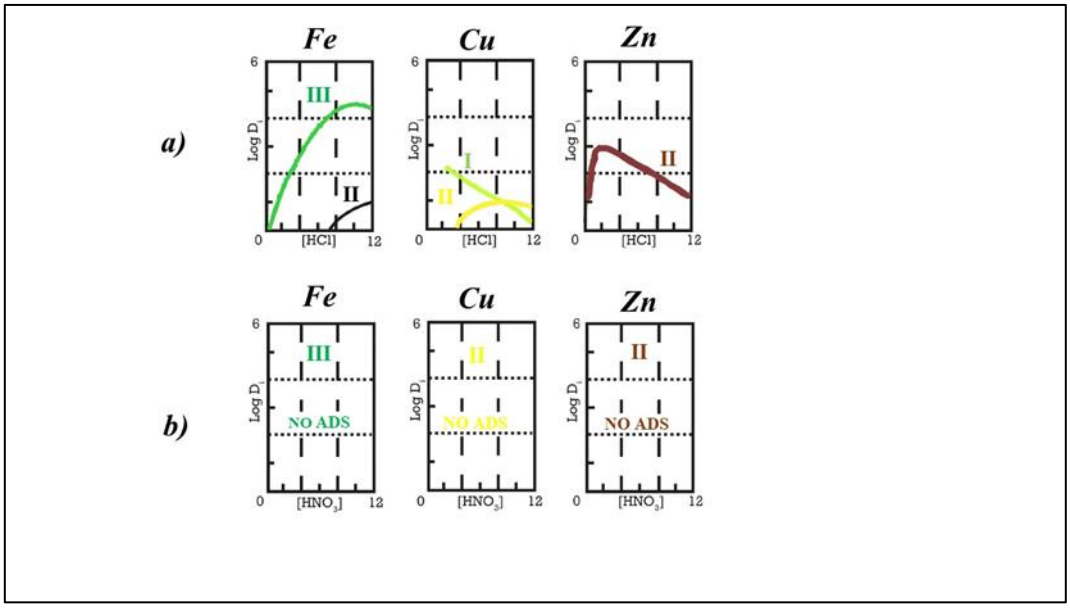


Figure 2.14. Coefficients de distribution du fer, cuivre et zinc sur résine échangeuse d'anions (base forte). **a)** pour des solutions d'acide chlorhydrique (modifié d'après Kraus et Nelson, 1955) **b)** pour les solutions d'acide nitrique (modifié d'après Faris et Buchanan, 1964).

Le protocole de séparation mis en œuvre est adapté à partir de celui de précédents auteurs (Maréchal et al., 1999 ; Borrok et al., 2007). Avant leur utilisation, 2 mL de résine sont mis à gonfler dans de l'eau milli-Q (18,2 MΩ.cm). La méthode de séparation comprend deux étapes principales : (1) séparation du Fe+Cu+Zn de la matrice ; (2) séparation successive du Cu, (Fe et du Zn archivés pour d'autres études). Chaque étape a été réalisée sur les mêmes colonnes chromatographiques.

Etape 1 : La résine a été nettoyée avec 10 mL de HNO_3 3M et 10 mL de H_2O (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$), puis conditionnée dans 4 mL de HCl 6M. Les échantillons sont chargés dans 1 mL de HCl 6N + 20µL H_2O_2. La matrice est éluée grâce à 4 mL de HCl 6M. La solution contenant Fe+Cu+Zn est récupérée avec 5 mL de HNO_3 3M, évaporée totalement à 90°C, puis repris dans 1 mL de HCl 6M + 20µL H_2O_2. La résine est finalement nettoyée avec 10 mL de H_2O, 10 mL de HNO_3 3M, 10 mL de H_2O, et peut être utilisée pour l'étape suivante.

Etape 2 : Après le conditionnement de la résine dans 4 mL de HCl 6M, les différentes solutions sont à nouveau chargées et débarrasser de la matrice avec 4 mL de HCl 6M. Le Cu est récupéré

dans 23 mL de HCl 6M, suivi par une élution du Fe dans 12,5 mL de HCl 0,6M et enfin le Zn est récupéré dans 10 mL de HNO_3 3M. Chaque fraction (Cu, Fe et Zn) est évaporée à sec sur plaque chauffante à 90°C et redissous dans 3 mL de HNO_3 ~ 0,28 M.

La première étape a souvent été répétée afin d'éliminer les interférences potentielles et les effets de matrice subsistant après la deuxième étape de purification.

❖ Blancs de procédure et rendement d'élution

Chaque série d'extraction du Cu sur colonne comporte un « blanc » de procédure qui permet d'évaluer toutes les éventuelles contaminations qui peuvent survenir durant toutes les étapes du protocole analytique. On utilise un bécher en téflon (savillex ®) vide, qu'on soumet aux mêmes étapes de traitement que les échantillons, de la dissolution jusqu'à la mesure des rapports isotopiques. Les quantités de Cu des échantillons passés sur les colonnes étaient comprises entre 0,5 et 20 µg. Celles déterminées dans les blancs de chimie varient entre 1 et 9 ng (pour Cu ≤ 10 µg ; n=13), et 10 et 29 ng (pour Cu =20 µg ; n=4). Ces quantités représentent entre et 0,03 et 0,27% des concentrations typiques de Cu des échantillons chargés sur les colonnes. Pour s'assurer de la validité du protocole analytique, des matériaux de référence USGS (BHVO-2, NOD-A1, NOD-P1) sont intégrés dans chaque série et subissent les mêmes traitements chimiques que nos échantillons. En comparant la concentration de Cu totale mesurée à la concentration théorique de Cu SPEX extrait sur colonne, nous avons déterminé pour 22 récupérations quantitatives, un rendement de Cu sur la résine AG MP-1 d'environ 95,9 ± 6%.

❖ Conditions d'analyses isotopiques

Le Neptune a toujours été réglé en mode basse résolution avec des cônes échantillonneurs standards (Standard Sample Cone), et des cages de Faraday comme collecteurs. Dans ce travail, chaque échantillon est introduit à travers un « SIS » (stable introduction system) comportant une chambre de nébulisation équipé d'un nébuliseur PFA microconcentrique. Afin d'obtenir une meilleure stabilité du signal et une bonne sensibilité, un certain nombre d'ajustement (position de la torche, flux d'argon, paramètres optiques) est nécessaire. Les échantillons ont été analysés selon la procédure de « Standard-Sample Bracketing », où des standards sont introduits entre chaque échantillon. Le standard utilisé, est

le NIST SRM 976 (solution internationale certifiée). Les concentrations typiques en Cu durant l'analyse varient de 100 à 200 ppb. Pour une concentration de 200 ppb de Cu, la sensibilité mesurée sur le ^{65}Cu était généralement autour de 2 volts. Chaque mesure consiste en 1 bloc de 25 cycles (un cycle compte ~4,2s). La matrice de dilution des solutions a toujours été identique à celle du blanc mesuré au début de chaque session d'analyse (HNO_3 ~0,28 M). Notre solution (HNO_3 0,28 M), que l'on considère comme un « blanc de machine », possède un signal compris entre 0,001 et 0,005 V pour le ^{65}Cu. Ainsi, le blanc sera considéré comme négligeable par rapport aux solutions analysées.

❖ Correction du biais en masse instrumental

Le biais en masse instrumental renvoie à la déviation du rapport isotopique mesuré par rapport à la valeur vraie de ce rapport dans l'échantillon (Maréchal et al., 1999, Andrén et al, 2004). Il provient des instabilités dans la chambre de nébulisation ou dans le plasma, ou encore des effets de matrices liés à la nature de la solution mesurée. Le biais en masse lié à la machine provient soient de l'expansion des atomes d'argon après le sampler cône (Douglas et al.,1988 ; Niu et al., 1996) et les effets de charge après le skimmer cône (Niu et al., 1996 ; Heumann et al., 1998). Albarède et al., (2004) estiment que d'autres effets engendrant un fractionnement de masse instrumental, peuvent avoir lieu dans la zone située entre le système d'introduction et le premier système de lentilles car celle-ci enregistre la plus importante déperdition d'ions dans l'instrument. Le système d'introduction peut également influencer la transmission des ions et le biais en masse instrumental.

Trois méthodes principales sont couramment utilisées pour la correction du biais en masse lors de l'analyse isotopique du cuivre et du zinc par MC-ICPMS. Dans leurs études pionnières, Maréchal et al. (1999) ont montré qu'il était possible de s'affranchir du biais de masse instrumental en appliquant une correction inter-éléments. Cette méthode réalisée sur le plasma 54, consiste à doper la solution de Cu purifiée sur colonne avec un élément chimique de masse proche de l'élément d'intérêt et dont on connait la composition isotopique (standard de Zn), et permet d'obtenir une précision de 0,04‰ (2sd) sur le standard de Cu NIST (SRM 976). Cette technique a été amplement utilisée dans plusieurs autres études (Albarède, 2004 ; Archer and Vance, 2004 ; Fujii et al., 2013 ; Takano et al., 2013). D'autres standards internes

tels que le Ga (Hou et al.,2016 ; Lauwens et al., 2018) ou le Ni (Ehrlich et al.2004, Larner et al., 2011) peuvent être utilisés, et permettent d'obtenir respectivement une précision de ≤ 0,08‰ (2sd) (avec le SIS) et ~0,07‰ (2sd) pour les solutions standards de Cu NIST 976 purifiées par chromatographie.

Certains travaux (Zhu et al., 2000, 2002) ont proposé de mesurer alternativement les rapports isotopiques d'un standard de Cu et d'un échantillon, sans étalon interne (d-SSB, direct Standard-Sample Bracketing) avec celles des échantillons. Avec une précision de 0,06‰ (2sd) (Zhu et al., 2000), cette deuxième méthode à l'avantage d'être indépendante de la loi de fractionnement de masse, mais reste limitée par la stabilité du biais en masse instrumental au cours du temps. La composition isotopique dans ce cas sera déterminée uniquement en comparaison à un standard. Cette approche requiert une très bonne stabilité de l'instrument de mesure et considère que l'évolution temporelle entre deux standards est prédictible et reflète une variation linéaire. Cette méthode nécessite qu'il n'y ait pas de variations brusques durant la session d'analyse, liées par exemple à la température (Chen et al., 2008) ou aux effets de matrice.

Ainsi, la correction du biais en masse instrumental par dopage élémentaire (Cu pour Zn, Zn pour Cu, Ni pour Cu ou Ga pour Cu) a été largement discutée dans l'étude de Maréchal et al. (1999), Larner et al., (2011) et Hou et al., (2016). En considérant par exemple les rapports ^{66}Zn / ^{64}Zn et ^{65}Cu / ^{63}Cu, le biais en masse instrumental peut être exprimé par une loi exponentielle :

$$(^{65}Cu / ^{63}Cu)_{mesuré} = (^{65}Cu / ^{63}Cu)_{vrai} \times (M_{65} / M_{63})^{fCu} \quad (6)$$

$$(^{66}Zn / ^{64}Zn)_{mesuré} = (^{66}Zn / ^{64}Zn)_{vrai} \times (M_{66} / M_{64})^{fZn} \quad (7)$$

Avec M_{63}, M_{64}, M_{65}, M_{66} représentant respectivement les masses atomiques des isotopes ^{63}Cu, ^{64}Zn, ^{65}Cu et ^{66}Zn. f_{Cu} et f_{Zn} sont respectivement les facteurs de fractionnements isotopiques du cuivre et du zinc. Lorsqu'on effectue des mesures du Cu, la méthode de dopage élémentaire consiste à ajouter un étalon élémentaire de Zn identique à toutes les solutions à analyser, qui peut ensuite être utilisé pour déterminer le f_{Cu}. Comme le comportement d'ionisation de Cu et

Zn n'est pas le même, f_{Cu} ne peut pas être considéré égal à f_{Zn}. Ainsi, la relation entre f_{Cu} et f_{Zn} est estimée en prenant le logarithme népérien des équations (6) et (7) :

$$\frac{\ln\left(\frac{^{66}Zn}{^{64}Zn}\right)_{mesuré} - \ln\left(\frac{^{66}Zn}{^{64}Zn}\right)_{vrai}}{\ln\left(\frac{^{65}Cu}{^{63}Cu}\right)_{mesuré} - \ln\left(\frac{^{65}Cu}{^{63}Cu}\right)_{vrai}} = \frac{f_{Zn}}{f_{Cu}} \times \frac{\ln\left(\frac{M_{66}}{M_{64}}\right)}{\ln\left(\frac{M_{65}}{M_{63}}\right)} \quad (8)$$

$\frac{f_{Zn}}{f_{Cu}}$ représente la pente de l'équation 8. En traçant ln (^{65}Cu / ^{63}Cu) $_{mesuré}$ en fonction de ln (^{66}Zn / ^{64}Zn) $_{mesuré}$ pour l'ensemble des solutions standards mesurées au cours d'une session d'analyse, le rapport $\frac{f_{Zn}}{f_{Cu}}$ peut être déterminé à partir de la pente du diagramme (Maréchal et al.,1999). Le facteur de fractionnement f_{Zn} est utilisé pour calculer (^{66}Zn / ^{64}Zn) $_{vrai}$ (et vice-versa pour les mesures isotopiques du Cu). Cette correction est couplée à la méthode de « Sample Standard Bracketing », et s'applique à la fois aux rapports isotopiques des standards et des échantillons.

Une fois que tous les rapports isotopiques des échantillons et des standards sont corrigés, les données sont rapportées en utilisant la notation suivante :

$$\delta^{65}Cu = (^{65}Cu/^{63}Cu)_{échantillon} / (^{65}Cu/^{63}Cu)_{standard} - 1) \times 1000 \quad (9)$$

où $(^{65}Cu/^{63}Cu)_{échantillon}$ représente le rapport de l'échantillon corrigé du biais en masse instrumental et $(^{65}Cu/^{63}Cu)_{standard}$ la moyenne des rapports isotopiques des standards précédant et suivant l'échantillon lors de l'analyse, eux aussi corrigés du biais en masse instrumental.

Où $\delta^{x}Zn = (^{x}Zn/^{64}Zn)_{échantillon} / (^{x}Zn/^{64}Zn)_{standard} - 1) \times 1000$ (10)

avec x= 66,67,68 ou 70

où $(^{x}Zn/^{64}Zn)_{échantillon}$ correspond au rapport de l'échantillon corrigé du biais en masse instrumental et $(^{x}Zn/^{64}Zn)_{standard}$ reflète la moyenne des rapports isotopiques des standards mesurés avant et après l'échantillon durant de l'analyse, eux aussi corrigés du biais en masse instrumental.

Mason et al., (2004) et Peel et al., (2008) ont proposé une autre méthode (m-SSB, modified Standard-Sample Bracketing), qui combine le « Sample Standard Bracketing » et la correction inter-éléments pour tenir compte du fractionnement de masse instrumental pendant les mesures sur le MC-ICPMS. Cette approche utilise l'équation 10 pour le standard interne

(Zn dans notre cas). Les valeurs de $^{66}Zn_{\text{d-SSB}}$ et $^{68}Zn_{\text{d-SSB}}$ sont soustraites au $^{65}Cu_{\text{d-SSB}}$ calculé. Cette composition isotopique s'écrit de la manière suivante :

$$^{65}Cu_{\text{corr 66Zn}} = {}^{65}Cu_{\text{d-SSB}} - {}^{66}Zn_{\text{d-SSB}} \quad (11)$$

$$^{65}Cu_{\text{corr 68Zn}} = {}^{65}Cu_{\text{d-SSB}} - {}^{68}Zn_{\text{d-SSB}} \quad (12)$$

Les valeurs du $^{65}Cu_{\text{d-SSB,}}$ $^{65}Cu_{\text{corr 66Zn}}$ et $^{65}Cu_{\text{corr 68Zn}}$ sont censées être identiques. Néanmoins, si des différences significatives sont observées, il faudrait donc en tenir compte.

❖ Effets de matrice et interférences isobariques

Les effets de matrice peuvent se présenter sous deux formes : effets spectraux et non spectraux (Heumann et al., 1998 ; Albarède et al., 2004). Les effets de matrice de type spectraux comprennent les interférences isobariques élémentaires (exemple du ^{64}Ni sur le ^{64}Zn), les interférences moléculaires (exemple du $^{23}Na^{40}Ar$ sur le ^{63}Cu) et les interférences des ions doublement chargés (exemple du $^{136}Ba^{2+}$ sur le $^{68}Zn^{+}$) (Tableau 2.5). Les effets de matrice non-spectraux peuvent être assimilés à des variations au niveau de la sensibilité et des rapports isotopiques mesurés, inhérentes à la présence d'autres éléments chimiques dans l'échantillon. Il est possible de déceler certains effets spectraux à travers des diagrammes tri-isotopiques ou pendant le paramétrage de la machine (en scannant par exemple la masse 136 pour le Ba ou la masse 60 pour le Ni). Cependant, les effets de matrice non-spectraux demeurent imprévisibles et peuvent provenir d'une récupération chimique incomplète de l'élément d'intérêt ou d'un apport de matière organique issu de la résine. L'étape de purification sur colonne est donc cruciale pour limiter au maximum ces effets.

Lors de l'analyse au spectromètre, les collecteurs détectent simultanément les isotopes de masses similaires. C'est par exemple le cas des isotopes interférents tels que ^{64}Zn (m=63.929) et ^{64}Ni (m= 63,928), communément appelés interférences isobares. Pour s'affranchir de cette interférence, on utilise un autre isotope de l'élément interférent. On mesure un autre isotope pour le nickel, le ^{62}Ni qui possède une abondance naturelle de 3,52%. Ainsi, l'interférence en ^{64}Ni sera évaluée, puis soustraite à l'intensité mesurée dans le collecteur dédié à la masse 64. La valeur corrigée de ^{64}Zn sera déterminée à travers la relation suivante :

$$(^{66}Zn/^{64}Zn)_{\text{corrigé}} = (^{66}I/^{64}I)_{\text{mesuré}} - (^{62}Ni/^{64}Ni)_{\text{naturel}} \times (^{66}I/^{62}I)_{\text{mesuré}} \quad (13)$$

avec $(^{62}Ni/^{64}Ni)_{\text{naturel}} = 0,25247$

L'utilisation du Zn comme étalon interne des solutions mesurées peut provoquer la formation potentielle d'interférences d'hydrure de Zn sur les isotopes du Cu. Pour évaluer cet effet, nous avons mesuré le rapport isotopique ^{65}Cu / ^{63}Cu du standard de Cu SPEX à différentes concentrations de Zn SRM 683 (50, 100,150, 200, 250, 300, 350, 400 ppb) tout en maintenant la concentration en Cu constante (200 ppb). Les résultats de ce test (figure 2.15) montrent que qu'il existe une relation linéaire en le rapport [Zn] / [Cu] et le rapport ^{65}Cu / ^{63}Cu mesuré. Cela laisse suggérer que le rapport [Zn] / [Cu] modifie la proportion relative d'hydrure de Zn sur les isotopes du Cu, impactant ainsi le rapport ^{65}Cu / ^{63}Cu mesuré. Ces décalages isotopiques sont relativement importants (jusqu'à 1‰) pour les solutions ayant des rapports Zn / Cu élevés, ce qui est généralement le cas lors de la mesure des rapports isotopiques de Cu dans des échantillons ayant de faibles concentrations en Cu.

Des travaux antérieurs (Mason et al., 2004 ; Baconnais et al., 2019) ont également évoqué la présence d'une interférence de l'hydrure de Zn (rapport masse / charge = 65) induisant des variations dans la mesure du rapport ^{65}Cu / ^{63}Cu.

Au cours de cette thèse, nous avons donc décidé d'abandonner l'utilisation du Zn comme étalon interne, et d'utiliser une chambre cyclonique comme système d'introduction, couplée à une méthode de « standard sample bracketing » afin de limiter les corrections et/ou les interférences importantes.

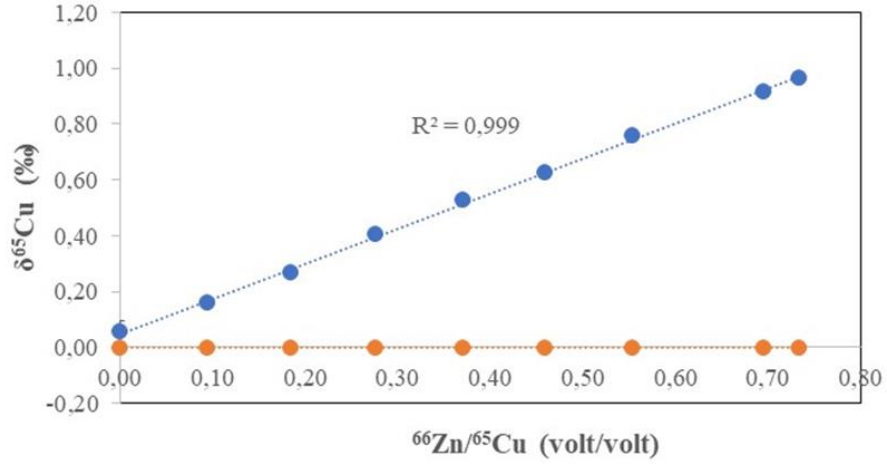


Figure 2.15: Variations de $\delta^{65}Cu$ avec [Cu] pour une série de solutions de « Cu SPEX » dopée en différentes quantités de Zn SRM 683. Ces mesures ont été réalisées avec un système d'introduction SIS. Les données de $\delta^{65}Cu$ ont été calculées par rapport au NIST SRM 976 en utilisant la méthode d-SSB. Les barres d'erreur 2sd sont confondues à la taille des points. La courbe bleue représente l'évolution du $\delta^{65}Cu$ en fonction du rapport [Zn]/[Cu], tandis que celle en orange représente les données corrigées des ZnH^+.

Tableau 2.5 : Liste des potentielles espèces[a] interférentes dans la gamme de masse 60amu à 70amu

Masse	Espèces mono-isotopiques	Argides	Oxides	Espèces à double charge[b]	Espèces élémentaires
63	^{63}Cu (69,2)	$Ar^{23}Na$ (99,6)	$^{31}PO2$ (99,5), ^{47}TiO (7,28), $^{47}TiOH$ (7,98)	$^{126}Te^{2+}$ (19,0), $^{126}Xe^{2+}$ (0,09)	
64	^{64}Zn (48,6), ^{64}Ni (0,91)	$Ar^{24}Mg$ (78,7), $Ar^{12}C^{12}C$ (97,	$^{32}SO_2$ (94,6), ^{48}CaO (0,19), ^{48}TiO (73,6), $^{47}TiOH$ (7,98)	$^{128}Te^{2+}$ (31,69), $^{128}Xe^{2+}$ (1,91)	$^{32}S^{32}S$ (90,3)
65	^{65}Cu (30,8)	$Ar^{25}Mg$ (9,96), $Ar^{12}C^{13}C$ (2,17)	$^{32}SO_2H$ (94,6), ^{49}TiO (5,49), $^{48}TiOH$ (73,6)	$^{130}Te^{2+}$ (33,8), $^{130}Xe21$ (4,10), $^{130}Ba^{2+}$ (0,11)	$^{33}S^{33}S$ (1,43)
66	^{66}Zn (27,6)	$Ar^{26}Mg$ (11,0)	$^{34}SO_2$ (4,19), $^{49}TiOH$ (5,49), ^{50}TiO (5,39), ^{50}CrO (4,34), ^{50}VO (0,24)	$^{132}Xe^{2+}$ (26,9), $^{132}Ba^{2+}$ (0,10)	$^{32}S^{34}S$ (8,00)
67	^{67}Zn (4,10)	$Ar^{27}Al$ (99,6)	$^{35}ClO_2$ (75,4), $^{34}SO_2H$ (4,19), $^{50}TiOH$ (5,49), $^{50}CrOH$ (4,34), ^{51}VO (99,5), ^{50}VOH (0,24)	$^{134}Xe^{2+}$ (10,4), $^{134}Ba^{2+}$ (2,42)	
68	^{68}Zn (18,8)	$Ar^{28}Si$ (91,6), $Ar^{12}CO$ (98,3), $Ar^{14}N^{14}N$ (98,9)	$^{35}ClO_2H$ (75,4), ^{52}CrO (83,6), ^{51}VOH (99,5)	$^{136}Xe^{2+}$ (8,90), $^{136}Ba^{2+}$ (7,85), $^{136}Ce^{2+}$ (0,19)	
70	^{70}Zn (0,60), ^{70}Ge (20,5)	$Ar^{30}Si$ (3,09), $Ar^{14}NO$ (99,0)	$^{37}ClO^2H$ (24,1), ^{54}CrO (2,36), $^{53}CrOH$ (9,48), ^{54}FeO (5,79)	$^{140}Ce^{2+}$ (11,1)	$^{35}Cl^{35}Cl$ (57,4)

[a] La proportion relative de chaque interférence isobare en pourcentage de la contribution totale de l'interférence pour cette espèce est donnée entre parenthèses comme calculée à l'aide du logiciel Element 2 Interference Workshop version 2.5 (Finnigan MAT GmbH, Brême, Allemagne). Les interférences incorporant des isotopes mineurs d'O et d'Ar ont été exclues par souci de simplicité. [b]Des espèces à double charge (Sn, Sb, Te, Xe, I et Cs) significatives ne sont pas attendues en raison d'une deuxième potentielle ionisation élevée de ces éléments (Extrait de Mason et al., 2004).

❖ Évaluation de la qualité des mesures

La notion de « mesure de bonne qualité » en géochimie isotopique est complexe à appréhender dans la mesure où elle fait appel à de nombreux critères que sont la précision, la reproductibilité, l'incertitude, la sensibilité et la justesse. En effet, s'il existe une inquiétude qui rassemble les cosmochimistes et les géochimistes de façon générale, c'est bien évidemment la notion de précision couplée à l'incertitude car ces deux éléments sont indissociables. La précision est une propriété qui reflète la dispersion des valeurs mesurées autour de la moyenne de la valeur véritable que l'on souhaite établir. Par conséquent, moins les valeurs seront dispersées, plus la mesure sera précise. L'incertitude quant à elle représente l'intervalle des valeurs possibles pour un résultat obtenu. Néanmoins, la manière dont elle est calculée peut considérablement faire varier la valeur affichée. Dans cette étude l'incertitude sera rapportée soit à l'écart type (σ ou SD), ou soit à l'erreur standard (SE).

L'écart type d'une mesure traduit la dispersion des données mesurées, et s'exprime comme suit :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n}} \qquad (14)$$

Avec $\bar{x}$ la moyenne des valeurs prises par x, et n est le nombre d'éléments de la série.

L'erreur standard de la moyenne indique l'incertitude sur l'évaluation d'un paramètre. Elle reflète la précision de l'approximation obtenue, et s'apparente à un intervalle de confiance. Elle est fonction de l'écart type et de la taille de la population étudiée. Elle se détermine comme suit :

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

Où n est le nombre d'éléments ou de données utilisés dans le calcul. De cette expression, on voit que plus le nombre de mesure est élevé, plus SE sera davantage minimisé, et plus la valeur vraie sera connue avec précision.

L'évaluation de **la justesse** d'une méthode de mesure, est possible lorsqu'une valeur vraie (ou valeur de référence acceptée) est disponible pour la propriété mesurée. Plus spécifiquement, **la justesse** d'une mesure est déterminée en comparant la valeur moyenne mesurée et la valeur de vraie.

2.2.6. Spectroscopie de Masse à Rapport Isotopique (IRMS)

2.2.6.1. Principe

L'IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) est un appareil qui permet de mesurer la composition isotopique des éléments légers (par exemple, C, O, N, S) à l'aide d'une source à introduction gazeuse de type Nier. L'instrument utilisé dans le cadre de notre étude est un Delta V PLUS couplé à un analyseur élémentaire Flash EA 2000 de chez Thermo Fisher Scientific®.

Dans cette configuration (Figure 2.16), cette technique permet une automatisation de l'analyse des concentrations et compositions isotopiques du carbone et de l'azote dans la matière organique sédimentaire et particulaire. Cette méthode consiste en une combustion flash d'environ 0,1 à 50 mg de poudre d'échantillon à 1020 °C dans une colonne remplie d'oxydants (CrO, AgCoO), où une quantité fixée d'oxygène pur y est introduite pendant 5 secondes (Figure 2.16). La matière organique est ainsi transformée en gaz (H_2O, CO_2, N_2 et NO_x). Le flux d'hélium (à ~ 1,2 bars) qui parcourt en permanence l'appareil va entrainer les gaz vers une colonne de réduction remplie de Cu, chauffée à une température de 650°C. Cette dernière va permettre de piéger l'oxygène excédentaire et de réduire les NO_x en N_2, Ils traverseront un piège à eau rempli de perchlorate de magnésium ($Mg(ClO_4)_2$). Lors de leur passage dans une colonne chromatographique (colonne Porapak QS) chauffée à 45°C, les gaz seront séparés en fonction de leur affinité avec celle-ci, puis acheminés dans la source du spectromètre de masse.

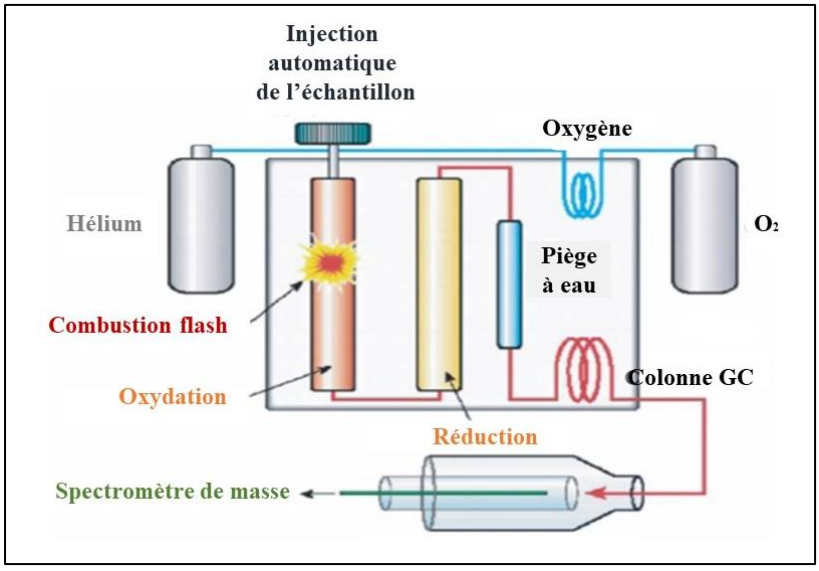


Figure 2.16: Schéma simplifié du principe de fonctionnement et des réacteurs d'un analyseur élémentaire ThermoFlash EA1112. Series composé d'une colonne d'oxydation et d'une colonne de réduction séparées. (Modifié d'après Lebeau, 2014).

2.2.6.2. Protocole analytique

L'utilisation de cette technique a porté sur l'étude des carottes sédimentaires. Avant toute analyse, les échantillons sous forme de poudre sont préparés selon les étapes suivantes :

- décarbonation avec quelques gouttes de HCl 10% sur ~200mg de poudre dans des creusets en céramique (préalablement lavés dans une solution de HCl 10% pendant une nuit, puis rincés à l'eau milli-Q (18,2 MΩ.cm) et séchés sous hotte à flux laminaire) ;
- ajout prolongé d'HCl 10% jusqu'à la fin de l'effervescence de l'échantillon ;
- mise à l'étuve des échantillons pendant une nuit à ~70°C ;
- rinçage des échantillons à l'eau milli-Q (18,2 MΩ.cm), puis séchage à l'étuve à 70°C (étape répétée 3 fois) ;
- la fraction finale obtenue est pesée dans une capsule en étain (entre 0,1 à 50 mg de poudre) selon les concentrations estimées en C et N ;
- fermeture de la capsule.

Dans le but de vérifier la stabilité du spectromètre, toutes les sessions d'analyses comprennent un certain nombre de standards (3 ou 4) placés au début, au milieu et à la fin de la série. La linéarité est appréciée à travers un des standards, pesé à différentes masses, qui

permet aussi d'appliquer une correction des blancs (capsule d'étain vide) disposés tous les cinq échantillons, et enfin des échantillons à analyser. Les standards ont tous été analysés avec la même méthode que les échantillons à chaque série.

2.2.6.3. Traitement des données

Le traitement des résultats obtenus après une session d'analyse se fait sous Excel® selon la méthode suivante :

- soustraction de l'aire du blanc à l'air du pic de chaque échantillon, puis correction de la composition isotopique brute ;
- en utilisant les standards, on obtient une droite de calibration isotopique reliant la valeur réelle en fonction de la valeur mesurée pour tous les standards ;
- l'équation de cette droite est appliquée aux échantillons pour déterminer leur composition isotopique réelle ;
- en fonction de la méthode utilisée sur l'analyseur élémentaire (avec ou sans dilution du gaz provenant de l'échantillon), les droites de calibration pour le carbone sont susceptibles de varier. On utilisera alors l'équation qui correspond à la méthode utilisée pour l'échantillon ;
- en appliquant finalement l'équation de la droite aux échantillons, on peut calculer leurs concentrations en C et en N ;
- la reproductibilité des valeurs de concentration et isotopique est déterminée en analysant plus d'une fois chaque échantillon dans des séries différentes pour avoir des réplicas.

La reproductibilité de la mesure basée sur l'analyse de réplicas d'un standard interne est de 0,2‰ (2σ) et la reproductibilité externe de 0,4 ‰ (2σ).

2.2.7. Granulométrie Laser

2.2.7.1. Principe

Le granulomètre Mastersizer 3000 Hydro LV ® est un appareil qui utilise la méthode de la diffraction laser pour déterminer la taille (de 0,01 à 3500 µm) et la distribution granulométrique des particules (~ 100 classes granulométriques). Cette technique analytique vise à mesurer l'intensité de la lumière diffusée durant le passage d'un faisceau laser à travers

un échantillon de particules dispersées dans le solvant (H_2O). L'échantillon introduit dans un module de dispersion d'échantillon en voie liquide (HYDRO LV, Figure 2.17) sera dispersé et passera à travers la zone de mesure du banc optique où le faisceau laser éclaire les particules. Grâce à une série de détecteurs, l'intensité de la lumière dispersée par les particules dans l'échantillon pour les deux longueurs d'onde de lumière (rouge et bleue) est mesurée sur une gamme étendue d'angles. Les données obtenues après l'analyse permettent d'estimer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction.

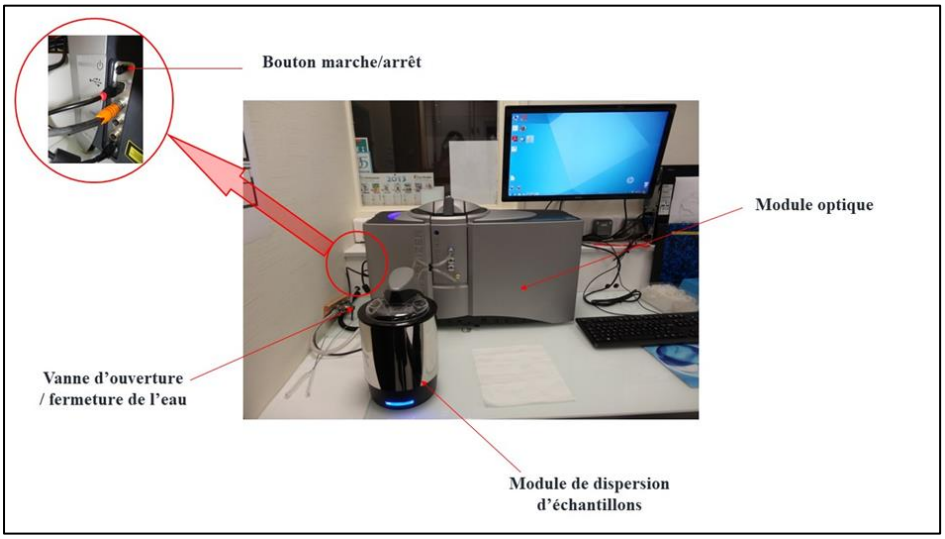


Figure 2.17: Granulomètre Mastersizer 3000 Hydro LV

2.2.7.2. Protocole analytique

Les échantillons analysés dans cette étude étaient des sédiments humides non broyés. Les différentes étapes de la méthode utilisée peuvent être résumées comme suit :

- mélange du sédiment (~ 0,5-1g) dans un flacon en verre contenant de l'eau osmosée, suivi d'une brève agitation à la main ;
- agitation à l'aide d'un agitateur mécanique réglé à une période de 20 Hertz sur 6 minutes, pour désagréger les particules ;
- mise des échantillons dans un bac à ultrasons pendant 2 minutes pour améliorer la désagrégation des particules grossières (uniquement pour les sédiments fortement appauvris en foraminifères) ;

- ajout de l'échantillon dans la cuve pour l'analyse granulométrique.

2.2.7.3. Traitement des données

Après l'acquisition des mesures, les données sont exportées et traitées sous Excel. Elles expriment l'abondance des différentes fractions granulométriques contenues dans l'échantillon analysé, avec trois paramètres importants que sont :

- D10 : le diamètre au-dessus duquel se situe 10% du volume des particules
- D50 : le diamètre au-dessus duquel se situe 50% du volume des particules
- D90 : diamètre au-dessus duquel il ne reste que 10% du volume des grosses particules

Pour s'assurer de la qualité des données, il faut obligatoirement que l'analyse respecte les conditions suivantes :

- le signal doit être supérieur ou égal à 10 fois la valeur du bruit, et ne doit pas être inférieur à 3 fois la valeur du bruit ;
- le résiduel et le résiduel pondéré doivent être faibles et avoir le même ordre de grandeur ;
- pour un même échantillon analysé 3 fois, il faut que le RSD D50 < 3%, le RSD D10 < 5% et RSD D90 < 5%.

2.2.8. Séparation granulométrique par densité

2.2.8.1. Principe

Cette méthode consiste à séparer les différentes tailles de grains des sédiments en fonction de leur différence de densité en les soumettant à la centrifugation. Ce procédé mécanique peut viser divers objectifs à savoir :

- extraire des impuretés d'un échantillon ;
- étudier séparément les différentes fractions granulométriques d'un mélange afin de déterminer celle(s) qui porte(nt) principalement certaines concentrations élémentaires

ou phases minéralogiques d'intérêt en fonction de l'étude réalisée.

Malgré les teneurs relativement élevées en Cu (≥ 2%) d'un certain nombre d'échantillon de sédiments oxydées, l'analyse par diffraction des rayons X n'a pu mettre en évidence la phase

minérale porteuse du cuivre. Nous avons donc réalisé cette étude afin d'essayer d'isoler cette phase minérale porteuse du cuivre au sein des sédiments oxydées, et d'explorer l'influence potentielle de la taille des grains sur les concentrations et les compositions isotopiques des sédiments.

2.2.8.2. Protocole analytique

Après leur retrait du réfrigérateur, les échantillons sont lyophilisés afin d'éviter de modifier leur granulométrie. Par la suite, une quantité d'environ 500 mg d'échantillon sec, est tamisée par voie humide sur un tamis de diamètre 63 µm. Les deux fractions obtenues ($D \geq 63$ µm et $D \leq 63$ µm) sont mises à sécher à l'étuve à 50°C. La fraction qui par la suite a fait l'objet de séparation par densité est celle de diamètre inférieur à 63 µm. Cette séparation comprend les étapes suivantes :

- pesée de la fraction $D \leq 63$ µm dans un tube de 50 mL ;
- ajout d'acide acétique (5%) (30%AA v/v dans 25 mL H_2O MQ) pour décarbonatation ;
- mise sur un agitateur mécanique à ~350 tours/min pendant une nuit ;
- centrifugation à 2 min/ 3500tours, puis élimination du surnageant
- ajout de 25 mL d'H_2O-MQ, centrifugation à 2 min/3500tours, puis élimination du surnageant pour bien nettoyer le résidu ;
- ajout de 10mL d'H_2O_2 (5%), puis agitation mécanique à ~350 tours/min pendant une nuit ;
- rinçage du résidu en y ajoutant 25 mL d'H_2O-MQ, puis centrifugation à 2 min/3500tours, et élimination du surnageant ;
- reprise du résidu (2 fois) dans 25 mL d'H_2O, puis centrifugation à 2 min/ 200tours ;
- le surnageant obtenue à chaque fois, constitue la fraction D **3-15 µm,** et est transféré dans un tube unique de 50 mL, pour être centrifugée à 3 min/3500tours
- Quant au résidu issu de cette séparation, il représente la fraction D **15-63 µm**

Les différentes fractions ($D \geq 63$ µm, D 15-63 µm, D 3-15 µm) obtenues à la fin de cette séparation sont transvasées dans des coupelles en aluminium, et mises à l'étuve à 50°C pendant une nuit et conditionnées par la suite dans des tubes en plastique, afin d'être préparées et analysées (XRD, HR-ICP-MS, MC-ICP-MS).

2.2.9. Datation radiocarbone par AMS (Accelerator Mass Spectrometry)

La datation radiocarbone consiste à mesurer les traces de carbone encore présentes dans un échantillon. Le carbone 14 (^{14}C) ou radiocarbone est un isotope instable du carbone et très peu radioactif. Seules les isotopes ^{12}C et ^{13}C constituent les isotopes stables du carbone. Durant leur vie, les végétaux et les animaux assimilent du carbone 14. Après leur mort, les échanges de carbone sont interrompus avec la biosphère, et le budget en isotope ^{14}C diminue selon les lois de désintégration radioactive. C'est cette radioactivité résiduelle que la technique de la datation radiocarbone mesure. Grâce à la connaissance du temps de demi-vie (durée nécessaire pour que la moitié de la quantité de l'isotope présente initialement puisse se désintégrer et disparaître) du carbone qui vaut approximativement 5730 ans, il est possible de dater le dernier instant où les molécules ont été absorbées (par photosynthèse ou ingurgitation). Cette méthode n'est plus valable au-delà de 50 000 ans car un fossile ne contient presque plus de trace du composé radioactif de départ (ex. Le pétrole).

2.2.9.1. Principe

Les échantillons sont transformés par combustion (~800°C) en dioxyde de carbone, puis en graphite solide via un catalyseur métallique (en cobalt) après leur prétraitement pour permettre leur introduction dans le spectromètre. Les fractions de graphite issues de cette étape ainsi que les matériaux de référence sont comprimées sur des pastilles métalliques, qui seront connectées sur la machine pour l'analyse. Les échantillons sont bombardés par des ions de césium, et produisent des atomes de carbone chargés négativement qui traversent un aimant de focalisation et les dispositifs de focalisation. A leur arrivée, à l'accélérateur tandem, ils seront accélérés par différence de tension (~2 000 000 de volts, Figure 2.18).

Au niveau de l'éplucheur (gaz ou feuille de métal), les atomes de carbone chargés négativement perdent des électrons et possèdent désormais une charge positive triple. Ils sont à nouveau accélérés loin de la borne positive et parcourent un ensemble de dispositifs de focalisations où se déroulent l'analyse de masse. Les particules chargées en mouvement ayant la même vitesse et des masses distinctes seront déviées grâce à un champ magnétique. Elles seront comptées à l'aide des détecteurs disposés à différents angles.

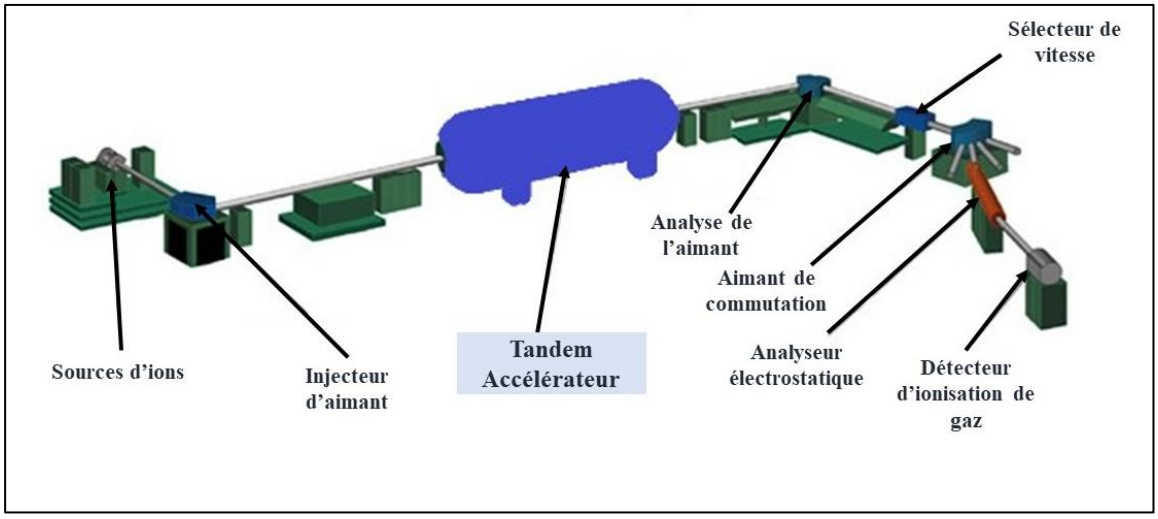


Figure 2.18: Principe de la spectrométrie de masse par accélérateur

2.2.9.2. Préparation des échantillons

Les échantillons (~ 1g) ont été préalablement tamisés (tamis 63 µm) par voie humide avec de l'eau, puis transférés dans une coupelle en aluminium et séchés à l'étuve à 50°C pendant au moins 24h. Une fois sec, ils sont transvasés dans des tubes en plastiques et envoyés au Laboratoire PaleoBio Terra (Brest, France) pour le piquage des foraminifères. Les espèces piquées (300-500 individus/échantillon) sont des foraminifères planctoniques (Globigerinoides ruber) possédant une largeur supérieure ou égale à 150 µm. Cette cible permet d'obtenir une fraction de 4-10 mg de tests de foraminifères telles que recommandés par le laboratoire d'analyse. La datation au radiocarbone a été effectuée sur un spectromètre de masse à accélérateur au laboratoire de datation au radiocarbone Beta Analytic (Miami, USA). Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons sont pesés et subissent un prétraitement à condition d'avoir une masse supérieure à 8 mg. Les prétraitements se résument à une sonication dans de l'eau désionisée, afin d'éliminer tout carbonate secondaire éventuel. Afin d'évaluer la précision de la datation, l'analyse des échantillons inclut des cibles de graphite contenant des références modernes d'âges connus, préparées par le laboratoire. Ces échantillons subissent les mêmes traitements chimiques et synthèses de graphite que nos échantillons d'âge inconnu.

2.2.9.3. Traitement des données

Les résultats obtenus à l'issu de l'analyse permettent d'évaluer la quantité de carbone 14, ainsi que celle des carbones 12 et 13 dans l'échantillon. Le résultat analytique (« BP » : Before Present) est obtenu en mesurant le ratio ^{14}C /^{13}C de l'échantillon par rapport au ^{14}C /^{13}C de l'acide oxalique II (NIST-4990C). Ce résultat est corrigé pour le fractionnement total à travers la mesure $\delta^{13}C$ obtenue sur le graphite dans la machine AMS. Une correction Delta R est appliquée pour pouvoir prendre en compte la variation de l'effet réservoir marin global qui varie selon les environnements océaniques. Pour mes échantillons, j'ai considéré un Delta R nul car celui des sédiments des grands fonds océaniques est encore mal connu. Cela me permet de comparer mes résultats avec d'autres données publiées sur la même zone d'étude, en respectant les mêmes paramètres sur la datation au radiocarbone (par exemple, Middleton et al., 2016 ; Dutrieux, 2020)

2.3.0. La microscopie électronique à balayage (MEB)

2.3.0.1. Principe

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique analytique qui permet d'étudier trois caractéristiques indépendantes d'un échantillon :

- la forme des cristaux ;
- la composition relative en éléments lourds ;
- la composition chimique semi-quantitative des phases minérales.

Cette technique est essentiellement basée sur le bombardement de la matière par un faisceau d'électrons, à l'issu duquel des rayonnements caractéristiques sont émis par les éléments chimiques. Grâce à un filament de tungstène, un faisceau électronique est produit et dirigé par un ensemble de diaphragmes et de lentilles électromagnétiques (Figure 2.19). Ce faisceau parcourt l'objet à analyser ligne par ligne afin de balayer la totalité de sa surface. Au contact de l'échantillon, le faisceau produit des électrons rétrodiffusés, secondaires et des photons X.

Les électrons rétrodiffusés (ou Back-Scattered Electrons) émanent de l'interaction des électrons du faisceau avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, se comportant de manière (quasi) élastique. Ils sont réémis dans une direction voisine de leur direction d'origine avec une perte d'énergie négligeable. Un pourcentage élevé d'électrons rétrodiffusés traduit un enrichissement en éléments lourds de l'échantillon. Ainsi, les zones les plus blanches de l'échantillon indiqueront un numéro atomique plus élevé, que celles possédant un numéro plus faible (capteur de type BSD : BackScattered electron Detector).

Les électrons secondaires découlent des couches externes des atomes de l'échantillon. Ils possèdent de faibles énergies cinétiques et sont collectés à l'aide de la grille du capteur ETD. Ils permettent d'imager la surface de l'échantillon à travers un contraste topographique. Ce contraste dépend de la quantité d'électrons émis.

Les photons X favorisent l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) grâce au capteur de type EDS (Energy Dispersive System). Ils sont émis suite au retour à l'état initial de l'atome après excitation et perte d'un électron. L'ensemble des transitions atomiques permet de générer un spectre de raies X comprenant des énergies et longueurs d'ondes spécifiques aux éléments excités.

2.3.0.2. Conditions d'analyse

Nous avons utilisé quelques milligrammes de poudre provenant d'échantillons de sédiments sélectionnés afin de fabriquer des sections polies. Ces sections ont été ensuite métallisées pour pouvoir rendre leur surface conductrice. Des images d'électrons secondaires au MEB et des cartes d'éléments EDS ont été réalisées avec un FEI Quanta 200 couplé à un détecteur de dérive de silicium OXFORD X-MAXN (taille du détecteur : 80 mm^2, Collins et al. 2009). Les conditions opératoires pour les analyses ponctuelles ont été fixées à 20 keV, 20 nA et 10 s de temps de comptage sur le pic (taille du spot = 1 µm).

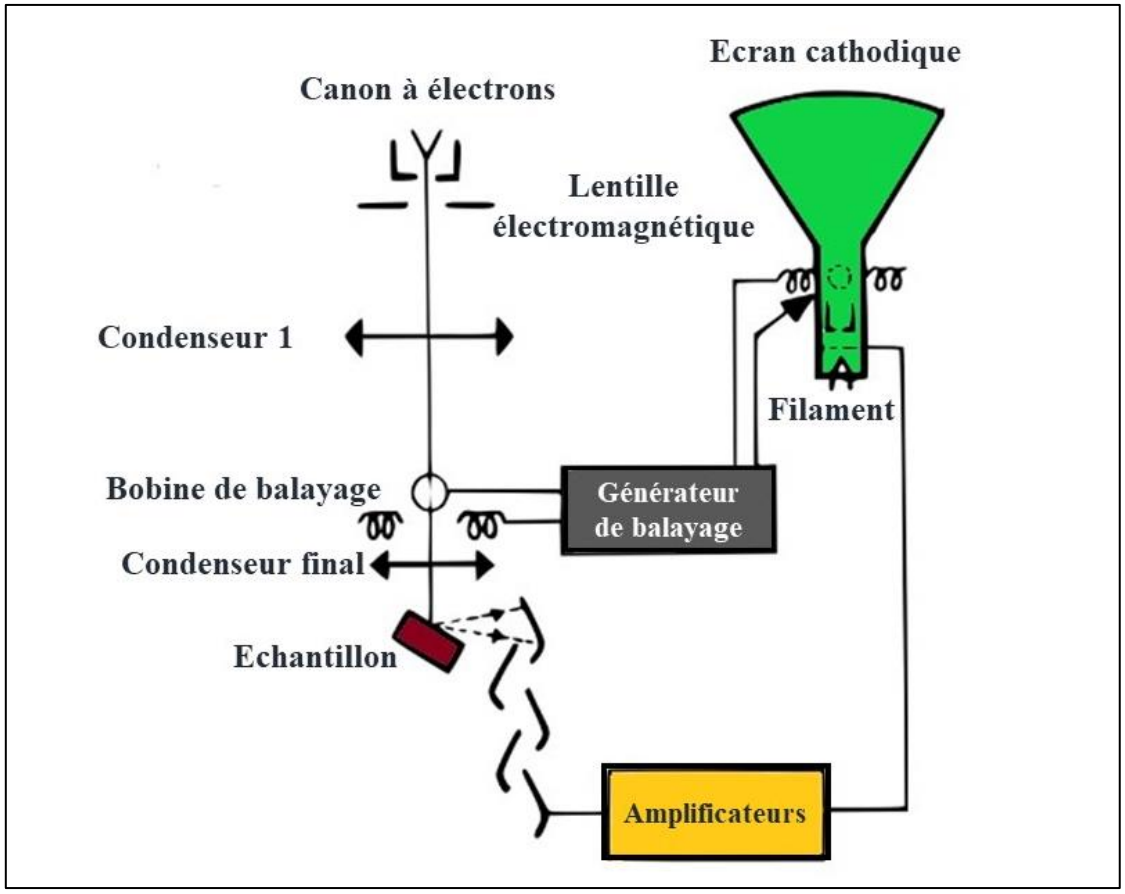


Figure 2.19: Principe de fonctionnement du MEB

2.3. Références bibliographiques

Andrén H.; Rodushkin I.; Stenberg A.; Malinovsky D.; Baxter D. C., (2004). Sources of mass bias and isotope ratio variation in multi-collector ICP-MS: optimization of instrumental parameters based on experimental observations. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19, 1217-1224.

Albarède F.; Telouk P.; Blichert-Toft J.; Boyet M.; Agranier A.; Nelson B., *(*2004), Precise and accurate isotopic measurements using multi-collector ICPMS. *Geochimica and Cosmochimica Acta***,** *68*, 2725-2744.

Baconnais Isabelle, Rouxel Olivier, Dulaquais Gabriel, Boye Marie, (2019) Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea, Chemical Geology, Volume 511, Pages 465-480.

Bischoff, J. L. and F. W. Dickson (1975). Seawaterbasalt interaction at 200°C and 500 bars: Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. Earth and Planetary Science Letters 25(3): 385-397.

Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., Wolf, R., Lamothe, P.J., Adams, M., (2007). Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. Chem. Geol., 242: 400-414.

Archer C.; Vance D., (2004) Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19 (656-665).

Chen J.; Louvat P.; Gaillardet J.; Birck J-L., (2008) Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS. Chemical Geology, 259, 120-130.

Collins, C., Holland, J., Burgess, S., Statham, P., Rowlands, N., (2009). Accurate quantitative EDS mapping at high count rates with a large area silicon drift detector. Microsc. Microanal. 15, 230

Craddock, Paul R., (2009) "Geochemical tracers of processes affecting the formation of seafloor hydrothermal fluids and deposits in the Manus back-arc basin.

Douglas D. J.; French J. B., (1988), Gas dynamics of the inductively coupled mass spectrometry interface. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 3, 743-747.

Dutrieux, Adeline. (2020). Rise and fall of a hydrothermal system: A tale of metalliferous sediments (TAG hydrothermal field, MAR, 26°N).

Ehrlich S.; Butler I.; Halicz L.; Rickard D.; Oldroyd A.; Matthews A., (2004), Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS. Chemical Geology, 209, 259-269.

Faris J.P. and Buchanan RF. (1964) *Anal. Chem.* **36,** 1158.

Fujii, T., Moynier, F., Abe, M., Nemoto, K., Albarède, F., (2013). Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 29–44.

Govindaraju, K.(1994) Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. Geostandards Newsletter. 18. 1 - 158. 10.1046/j.1365-2494.1998. 53202081.x-i1.

Heumann K. G.; Gallus S. M.; Rädlinger G.; Vogl J., (1998) Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13, 1001-1008.

Hou Q., Zhou L., Gao S., Zhang T., Feng L. and Yang L. (2016) Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICPMS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31, 280–287.

Kraus K.A and Nelson F. (1955) *Proc. 1st Intern. Con! Peaceful Uses At. Energy* **7,** 118.

Larner F, Rehkaemper M, Coles B, Kreissig K, Weiss D, Sampson B, Unsworth C, Strekopytov S (2011) A new separation procedure for Cu prior to stable isotope analysis by MC–ICP–MS. J Anal At Spectrom 26:1627–1632.

Lauwens S., Costas-Rodriguez M. and Vanhaecke F. (2018) Ultra-trace Cu isotope ratio measurements via

multicollector ICP-mass spectrometry using Ga as internal standard: An approach applicable to micro-samples. Analytica Chimica Acta, 1025, 69–79

Lebeau O. (2014) Enregistrement isotopique des cycles biogéochimiques du carbone et de l'azote dans les sédiments du lac Pavin. Thèse non publiée, 271pp.

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

Mason T. F. D.; Weiss D.; Horstwood M.; Parrish R. R.; Russell S. S.; Mullane E.; Coles B. J., (2004) High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry. Part 2. Correcting for mass discrimination effects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry***,** *19*, 218-226.

McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardie P., (1999) Rietveld refinement guidelines, Journal of Applied Crystallography, 32, 36-50.

Middleton J. L., Langmuir C. H., Mukhopadhyay S., McManus J. F. and Mitrovica J. X. (2016) Hydrothermal iron flux variability following rapid sea-level changes. Geophys. Res. Lett.

Monecke T., Köhler S., Kleeberg R., Herzig P., and Gemmell J.B., (2001) Quantitative Phase-analysis by the Rietveld Method using X-Ray Powder-Diffraction Data: Application to the Study of Alteration Halos Associated with Volcanic-Rock-Hosted Massive Sulfide Deposits. Canad. Min., 39, 1617-1633.

Niu H.; Houk R. S., (1996), Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, 51, 779-815.

Peel K.; Weiss D.; Chapman J.; Arnold T.; Coles B., *(*2008) A simple combined samplestandard bracketing and inter-element correction procedure for accurate mass bias correction and precise Zn and Cu isotope ratio measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *23*, 103-110.

Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., and Edwards, K.J. (2008). Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9-10°N. Chemical Geology 252, 214-227.

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J., German, C.R., (2016). Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol., 441: 212-234.

Sarradin, P.-M.; Waeles, M.; Bernagout, S.; Le Gall, C.; Sarrazin, J.; Riso, R. (2009). Speciation of Dissolved Copper Within an Active Hydrothermal Edifice on the Lucky Strike Vent Field (MAR, 37°N). Sci. Total Environ, 407, 869–878.

Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T., Sohrin, Y. (2013) Determination of isotopic composition of dissolved copper in seawater by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin. Anal. Chim. Acta 784.

Trefry J. H., Butterfield D. A., Metz S., Massoth G. J., Trocine R. P., and Feely R. A. (1994) Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft segment on the southern Juan de Fuca Ridge. *Journal of Geophysical Research* **99,** 4925-4935.

Von Damm K. L. (1983) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21° North, East Pacific Rise and Guaymas Basin, Gulf of California. Ph. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology-Woods Hole Oceanographic Institution.

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

Von Damm, K. L. (1990). Seafloor Hydrothermal Activity: Black Smoker Chemistry and Chimneys. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 18: 173-204.

Zhu X. K.; O'Nions R. K.; Guo Y.; Belshaw N. S.; Rickard D., (2000). Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chemical Geology***,** *163*, 139-149.

Zhu Z. K.; Guo Y.; Williams R. J. P.; O'Nions R.K.; Matthews A.; Belshaw N. S.; Canters G. W.; de Waal E. C.; Weser U.; Burgess B. K.; Salvato B., (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, *200*, 47-62.

Chapitre 3 - Etude des isotopes du cuivre des fluides et sulfures hydrothermaux des sites de TAG et Snake Pit (dorsale médio-atlantique)

3.1. Introduction

Les premières études effectuées sur le fractionnement des isotopes du Cu dans les minéraux riches en cuivre ont mis en évidence le potentiel isotopique du Cu en tant que nouveau proxy pour l'étude des systèmes hydrothermaux modernes et anciens et des dépôts de minerais continentaux (Maréchal et al., 1999 ; Zhu et al., 2000a ; Larson et al., 2003 ; Rouxel et al., 2004b ; Graham et al., 2004 ; Mason et al., 2005 ; Maher et Larson, 2007 ; Mathur et al., 2009; Palacios et al., 2011; Pezkala et al, 2011 ; Rempel et al.,2012 ; Berkenbosch et al., 2015; Yao et al., 2016; Wang et al., 2017 ; Gregory and Mathur, 2017). De nombreux travaux (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al., 2005 ; Asael et al., 2007) ont indiqué que les réactions d'oxydoréduction entre le Cu (I) et le Cu (II) sont les processus principaux qui fractionnent les isotopes du Cu au sein des systèmes naturels. En particulier, les études expérimentales et théoriques ont montré que les espèces de Cu (I) réduites et précipitées sont plus légères de 2 à 5‰ par rapport aux espèces de Cu (II) dissoutes (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al.,2005 ; Sherman, 2013 ; Fuji et al., 2013).

En comparaison des études menées sur les gisements terrestres, il existe très peu de travaux portant sur les variations isotopiques du cuivre dans les dépôts de sulfures hydrothermaux de dorsales médio-océaniques. Les résultats obtenus jusqu'à présent ont montré que : i) les processus d'oxydo-réduction tels que ceux associés à l'altération des cheminées hydrothermales et la formation de minéraux secondaires riches en Cu (II) (e.g. atacamite) mènent à des fractionnements isotopiques avec un enrichissement en isotope lourds de plusieurs pour mille pour les minéraux secondaires vs primaires (Rouxel et al., 2004b) ; ii) les minéraux de cuivre considérés comme primaires (chalcopyrite, isocubanite) précipités dans les cheminées actives montrent parfois des enrichissements importants en isotopes lourds par rapport au cuivre des roches volcaniques et fluides hydrothermaux (Zhu et al., 2000 ; Rouxel et al., 2004b ; Berkenbosch, 2015 ; Fan et al., 2021 ; Syverson et al. 2021), iii) les sulfures massifs possèdent des valeurs isotopiques proche de 0 pour mille, et parfois négatifs et contrastent donc avec les dépôts formés sur le plancher océanique (Rouxel et al. 2004b ; Zeng et al., 2021), iv) les fluides hydrothermaux possèdent également des enrichissements en isotopes lourds dans certains cas (Syverson et al. 2021 ; Rouxel et al, submitted). La méconnaissance actuelle des signatures

isotopiques du Cu dans les fluides hydrothermaux et au sein des dépôts riches en sulfures limite notre champ de compréhension sur les processus hydrothermaux de haute température susceptibles d'engendrer des fractionnements des isotopes du Cu dans les fonds marins en l'absence supposée d'effet d'oxydo-réduction.

Dans ce chapitre, nous étudions la systématique des isotopes du Cu dans les édifices hydrothermaux de haute température associés aux sites de TAG (26°N) et Snake Pit (23°N) situés sur la dorsale médio-Atlantique. L'étude conjointe de la composition isotopique du Cu des fluides hydrothermaux de haute température, des particules précipitées dans les zones de mélange entre les fluides hydrothermaux et l'eau de mer, et les édifices eux-mêmes permet d'appréhender l'importance d'un large éventail de paramètres (mode de formation, texture, minéralogie, température, etc) sur le fractionnement des isotopes du Cu. Cette approche permet également d'apporter des éléments de réponses importants sur les processus de transfert du cuivre dans les environnements hydrothermaux et les écosystèmes associés (zones diffuses, habitats, substrats, tapis microbiens). Ce travail apporte des outils supplémentaires permettant d'affiner notre compréhension sur l'hétérogénéité isotopique du Cu des sulfures hydrothermaux, ainsi que les processus capables de contrôler les valeurs de δ^{65}Cu dans les fluides et dépôts hydrothermaux afin de faciliter l'utilisation des isotopes du Cu comme traceur à la fois métallogénique et environnemental pour l'étude des systèmes hydrothermaux des fonds marins.

3.2. Cadre géologique

3.2.1. Champ hydrothermal de TAG

Le champ hydrothermal de TAG a été découvert en 1972 lors du projet NOAA Trans-Atlantic Geotraverse (Rona, 1973; Scott et al., 1974 ; Rona et al., 1975) et est l'un des systèmes hydrothermaux des fonds marins les plus étudiés (e.g. Rona et al., 1975, 1984, 1986 ;1993a, b ; Thompson et al., 1985 ; Lisitsin et al., 1989 ; Zonenshain et al., 1989 ; Purdy et al., 1990 ; Humphris et al., 1995a ; Edmond et al., 1995 ; Krasnov et al., 1995 ; Tivey et al., 1995, 1996 ; Edmonds et al., 1996; Gamo et al. , 1996 ; Humphris and Kleinrock, 1996a, b ; Evans, 1996 ; Petersen et al., 2000 ; Reves-Sohn et al., 2004 ; Roman et Singh, 2007 ; DeMartin et al., 2007

; Zhao et al., 2012 ; Pontbriand et Sohn, 2014 ; Humphris et al.,2015 ; Grant et al., 2018 ; Murton et al., 2019). Il comprend des larges édifices hydrothermaux actifs et inactifs (fig. 3.1) et est situé à 26° N sur la ride médio-atlantique, entre les zones de fracture Atlantis (30°10'N) au nord, et Kane (24°N) au sud, dans un contexte de dorsale lente (22 mm/an) (Kleinrock and Humphris, 1996b). Le segment TAG est situé sur le mur d'une faille de détachement active (Tivey et al., 2003 ; Humphris et al., 2015) et s'étend sur 40 km du 25° 55' N au 26° 17' N. Il est délimité au nord et au sud par des discontinuités non-transformantes (Purdy et al., 1990 ; Sempéré et al., 1990 ; 1993) avec un taux de propagation asymétrique (Kleinrock et Humphris,1996a) entraînant des taux de demi-propagation de 1,3 cm/an à l'est et de 1,1 cm/an à l'ouest au cours des dernières 10 Ma (McGregor et al., 1977). Le champ hydrothermal TAG est un système encaissé dans un substrat basaltique (Rona et al.,1993a, b) et la composition des minéralisations et des fluides émis reflète une interaction entre le fluide et une roche hôte mafique (Campbell et al., 1988). Il est considéré comme un analogue moderne de gisement de sulfures massifs volcanogènes.

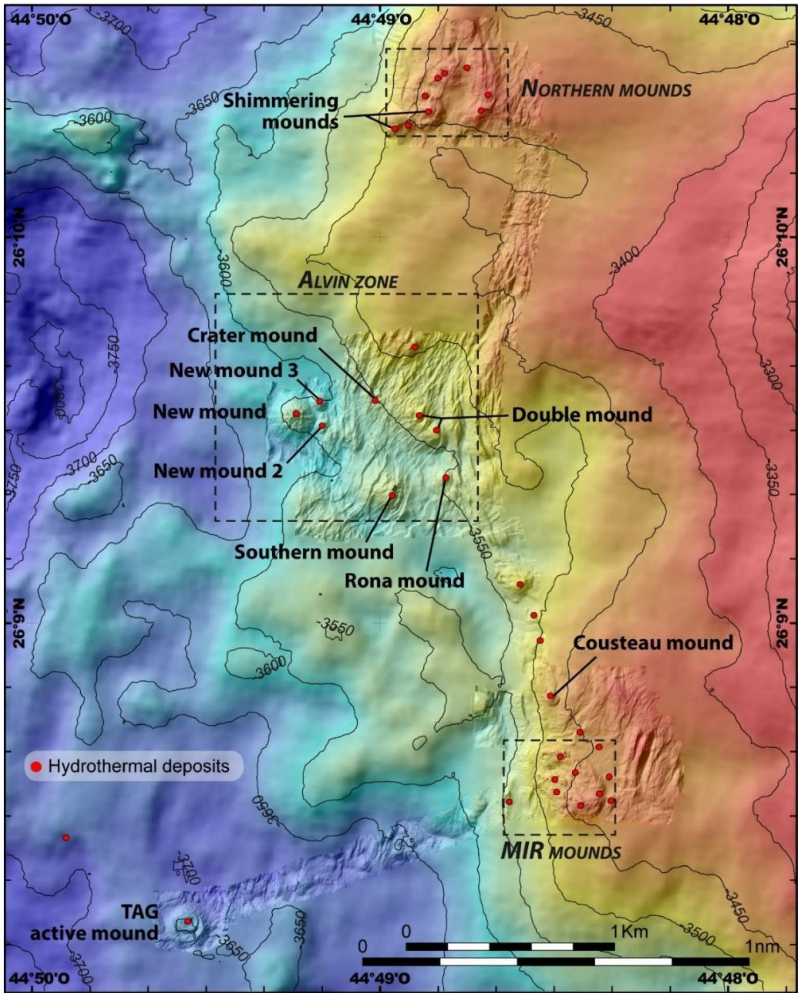


Figure 3.1: Carte du district hydrothermal de TAG (®Ifremer GEO-OCEAN/CYBER)

Le mont actif TAG est localisé à 2,4 km de l'axe de la dorsale (Thompson et al., 1988) sur une croûte basaltique datée d'environ 100 000 ans (Rona et al., 1993) à la jonction du mur oriental du rift (26°08'N, 44°49'W) et de la vallée axiale, à une profondeur comprise entre 3620 à 3700 m (Rona et al., 1986, Thompson et al., 1988). Le mont est haut de 50 m et s'étend sur environ 200 m de diamètre (fig. 3.2). Il se compose de deux plates-formes circulaires qui auraient été formées par deux différents épisodes hydrothermaux (Humphris et al., 1994 ; Kleinrock et Humphris, 1996b). La majeure partie de l'activité hydrothermale visible se produit sur une structure en forme de cône (Black Smoker Complex, Fig. 3.2) de 10 m de hauteur située juste à l'ouest du centre de la plate-forme supérieure. Ce cône est surmonté par un ensemble de

cheminées à chalcopyrite et à anhydrite desquelles s'échappent des fluides présentant des températures pouvant atteindre 369°C (Edmond et al., 1995 ; Edmonds et al., 1996). Il a été précédemment décrit à partir du quadrant sud-est, une zone en forme de dôme possédant des cheminées de sphalérite et silice (zone Kremlin), libérant des fluides (fumeurs blancs) de températures comprises entre 250 et 300°C (Edmond et al., 1995 ; Tivey et al., 1995 ; Campbell et al., 1988 ; Thompson et al., 1988). Selon les études géochronologiques, le mont actif actuel de TAG serait âgé d'environ 40 000 à 50 000 ans avec différentes phases d'activité par cycles d'environ 5000 ans (Lalou et al., 1993a,1995). Les données sismiques suggèrent un rôle moins important du volcanisme par rapport aux failles profondes du rift sur la pérennité du système hydrothermal (Karson et al. 1990 ; Tivey et al. 2003). Le champ hydrothermal de TAG comprend des minéralisations de haute et basse température. Des zones à évents de basse température associées à des dépôts d'oxydes de Fe et de Mn ont été identifiées à l'est du mur de la vallée du Rift (2400 à 3100 m, Scott et al., 1974). Le mont actif de haute température situé sur le fond de la vallée du rift (3620–3700 m, Humphris et al., 1995a) possède plusieurs édifices actifs identifiés sur la zone sommitale du mont. Les minéralisations observées au sommet du mont actif sont essentiellement constituées d'anhydrite et de sulfures de cuivre tandis que les zones de plus basse température sur les flancs du mont (zone Kremlin) sont enrichies en zinc.

Les différents forages réalisés dans le cadre du programme ODP (Ocean Drilling Programm) Leg 158 en 1994 ont permis de préciser l'importance des minéralisations qui sont estimées à 3,9 millions de tonnes de sulfures (Hannington et al., 1998), puis d'étudier la zonation géochimique et minérale du mont actif jusqu'à 125m sous le plancher océanique (Humphris et al., 1995a,b). Ces opérations ont relevé que les cheminées actives surmontent une zone de brèches massives pyriteuses dans la partie supérieure du mont, recouvrant des brèches riches en anhydrite, en dessous desquelles un stockwork basaltique silicifié, pyritisé et altéré a été rencontré (fig. 3.2, Humphris et al., 1995a). On note un enrichissement en métaux d'intérêt économique tels que Cu, Zn, Ag et Au uniquement dans les cinq premiers mètres du mont (Hannington et al., 1998) alors qu'en dessous de cette profondeur, on retrouve des sulfures massifs qui en sont appauvris. Ces observations se justifient par un processus de « zone refining » bien connu, qui engendre un enrichissement en cuivre à l'intérieur du mont et une accumulation du zinc dans les zones périphériques du mont (Edmond et al.,1995 ; Fouquet et

al.,1998 ; Hannington et al ;1998). Les talus sulfurés recouvrant la surface du mont sont fortement oxydés, ce qui favorise la formation de chapeaux de fer riches en Fe, de sulfures secondaires mineurs de Cu ainsi que de jarosite et d'atacamite (Thompson et al., 1988 ; Hannington et al., 1990 ; Hannington, 1993, Tivey et al., 1995). Les flancs du mont sont aussi enfouis dans des sédiments hydrothermaux oxydés dont l'origine est en grande partie attribuée à l'altération et l'érosion des sulfures au sommet du mont (Hannington et al., 1990 ; Mills et al., 1993). Les campagnes océanographiques Bicose 1 (2014 ; https://doi.org/10.17600/14000100) et Hermine (2017 ; https://doi.org/10.17600/17000200) ont permis d'explorer la distribution spatiale de plus d'une vingtaine d'eSMS (extinct Seafloor Massive Sulfides) du district de TAG et de réaliser une première étape de caractérisation de ces dépôts. Plus récemment, presqu'une dizaine d'échantillons minéralisés ont été collectés durant les plongées Nautile lors de la campagne BICOSE 2 (2018 ; https://doi.org/10.17600/18000004) pour compléter l'étude de la diversité des minéralisations de TAG d'un point de vue minéralogique et géochimique. Les températures maximales mesurées à TAG dans les fluides de haute température durant ces récentes campagnes sont voisines de 350°C.

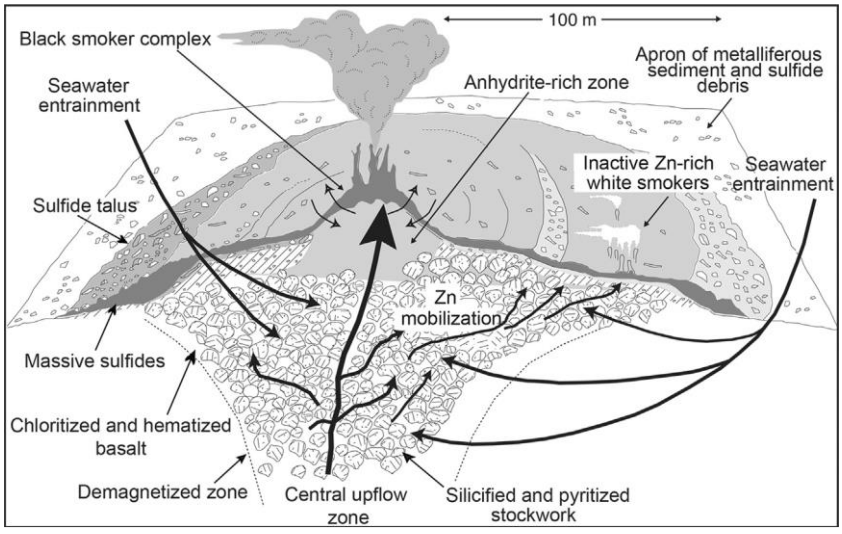


Figure 3.2: Vue schématique de la structure interne de TAG active mound (Humphris et al., 2015)

3.2.1.2. Monts inactifs ou faiblement actifs

- **Secteur Alvin**

La zone Alvin a été découverte pour la première fois en 1985 (Rona et al., 1986) à environ 3 km au nord du mont actif, à une profondeur de 3400 à 3600 m. Elle se compose d'un certain nombre de monts individuels globalement circulaires et coniques (Fig. 3.1) qui mesurent généralement jusqu'à 60 m de haut avec un diamètre compris entre 100 à 300 m. Ces dépôts se sont formés à partir d'éboulis de sulfures altérés et recouverts de manière variable par ses sédiments hydrothermaux et pélagiques (Humphris et al., 2015 ; Murton et al.,2019). Les datations U/Th ont donné des âges allant de 6 000 et 48500 ans (Lalou et al., 1990, 1993a, 1995, 1998). Le segment Alvin situé au centre du district inclut les monts Shinkaï, Double, Southern, New Mound 2, New Mound 3, Rona et Crater. Double et Southern sont découpés par des failles (Rona et al., 1993a, 1993b ; White et al., 1998) tandis que Rona et Southern Mound sont fortement érodés avec des sommets plats, et enfin New Mound 2 et Crater mound affichent des morphologies de cratère. Les récents prélèvements de surface effectués lors des campagnes JC138 (2016) et Hermine (2017) ont permis d'une part, de réaliser des observations acoustiques sur la bathymétrie et réflectivité du fond, ainsi que la morphologie et l'étendue des structures hydrothermales, et d'autre part, de récolter plus de 95 échantillons de sulfures au niveau de cette zone (par forage et échantillonnage DSV).

- **Secteur Shimmering mounds**

Shimmering Mound est un mont actif découvert en 1998 à l'extrémité nord de la zone Alvin et à 4 km au NNE du mont actif TAG (Rona et al., 1998). La zone Shimmering est située à environ 1 km au nord de Shinkai Mound, et s'étend sur 200 m de diamètre et fait un peu plus de 50 m de hauteur. On observe de l'activité hydrothermale de basse température (~22 ,5°C) au sein des minéralisations composées d'oxydes de manganèse, d'oxyhydroxydes de fer et de silicates de fer (Rona et al., 1998). Le secteur Shimmering mounds a été exploré (~10 échantillons de sulfures récoltés) lors de la campagne Hermine (2017). Des prélèvements de surface pour la caractérisation biologique et biogéochimique des habitats sédimentaires (MTB : Carottier Multitube et KGS : Carottier USNEL) ont été également effectués en 2018 lors de la campagne BICOSE 2.

- **Secteur MIR mounds**

La zone Mir, découverte en 1985, est située à 2 km à l'est-nord-est du mont actif TAG, à des profondeurs comprises entre 3430 et 3 575 m (Rona et al., 1986 ; fig. 3.1). Ce dépôt inactif à faiblement actif se situe au sommet d'un bloc de failles normales à proximité d'un dôme de laves en coussin et couvre une superficie de 700 m x 400 m à des profondeurs comprises entre 3450 et 3500 m. Cette zone est composée d'une accumulation de sulfures altérés et de sédiments riches en fer avec une couverture sédimentaire pélagique discontinue (White et al., 1998). D'après Rona et al. (1993a, 1993b), la zone Mir est divisée en trois sous-zones hydrothermales distinctes : (i) la partie ouest comprenant des débris sulfurés altérés et des sédiments métallifères qui reposent sur une brèche hydrothermale, (ii) la partie centrale dominée par des cheminées inactives en place ou effondrées (jusqu'à 25 m de hauteur) avec une conservation hétérogène des structures de sulfure; (iii) la partie orientale dépourvue de sulfures, est une zone de diffusion de fluides de basse température (<100°C) marquée par la présence de croûtes d'oxyhydroxydes de Fe (FeOOH), d'argiles riches en fer et d'oxyhydroxydes de manganèse (MnOOH) recouvrant le plancher océanique. Les âges radiométriques indiquent une activité épisodique entre 100.000 ans et 670 ans (Lalou et al., 1993a,1995). Vingt-deux échantillons de sulfures ont été récupérés à l'issu des campagnes Hermine (2017) et Bicose 2. Les observations effectuées au sommet du mont en 2018 lors de Bicose 2 ont permis de récolter des fluides dont les pics de températures sont proches de 10°C.

3.2.2. Champ hydrothermal de Snake Pit

Le site hydrothermal Snake Pit est situé sur le haut topographique d'une ride néo-volcanique au centre de la vallée axiale, au sud de la zone de fracture de Kane (~25 km). Ce site découvert en 1986 pendant le Leg 106 d'ODP (Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986) est délimité à l'est par une fissure de direction NS correspondant à une faille délimitant le graben axial. Il repose sur un substrat basaltique (N-MORB Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party, 1986 ; Mével et al., 1989 ; Gente et al., 1991 ; Fouquet et al., 1993b). Les minéralisations du champ hydrothermal de Snake Pit sont comprises dans une

zone de 40 à 100 m de long sur 20 m de largeur et 40 m de haut. Elles se présentent sous forme trois monts coalescents orientés selon une direction E-W (fig. 3.3), perpendiculaire à la direction générale de la dorsale (Karson and Brown, 1988 ; Mével et al., 1989 Gente et al., 1991 ; Wafik, 1992 ; Fouquet et al., 1993b) : le mont oriental, le mont central et le mont occidental. Sur chacun de ces sites, on observe un mont d'éboulis sur lequel repose un ensemble de cheminées actives ou inactives (Wafik, 1992). Des mouvements tectoniques auraient favorisé la mise à l'affleurement du stockwork et du coeur du mont à l'ouest (Wafik, 1992 ; Fouquet et al., 1993b).

Situé à une profondeur de 3500 à 3450 m, le mont oriental (le plus important) affiche une forme conique dissymétrique abritant un complexe de fumeurs noirs. Deux épisodes hydrothermaux majeurs se sont succédés au niveau de la zone hydrothermale. Ils sont séparés par la formation d'un graben axial (épisodes tectoniques). On enregistre un premier épisode (entre 2000 et 4000 ans) essentiellement axé sur le graben axial, tandis que le second (80 ans), est plutôt axé sur les murs, de chaque côté du graben (Wafik, 1992).

Le mont Est est constitué de deux zones actives nommées « Elan ou Moose » et « Les Ruches ou Beehive » (fig. 3.3). Le site de Elan centré sur 23°22'5"N et 44°56'59"W possède de larges cheminées à conduits verticaux (jusqu'à 20 cm de diamètre sur 6 m de hauteur) qui sont couverts par une structure aplatie constituée de tubercules, au sommet de leur tronc cylindrique. Quant au site des Ruches, il représente l'activité hydrothermale principale actuelle de Snake Pit, avec des diffuseurs et cheminées larges (jusqu'à 20 m de hauteur et 2 m diamètre) libérant des fluides de températures avoisinant les 330°C. Les structures identifiées se composent de diffuseurs, aussi appelés nids d'abeilles ou ruches. Ces grandes structures sont très symétriques et paraissent très poreuses avec une fumée noire se diffusant par la partie supérieure et un fluide clair émanant de leurs flancs, avec une stratification horizontale très régulière à l'échelle du centimètre recouvrant toute la surface (Fouquet et al., 1993b).

Le mont central (mont sapin ou Fir Tree), (fig.3.3) est localisé dans le graben central à la latitude 23°22'5"N et la longitude 44°57'W. L'activité hydrothermale est matérialisée par des émissions basse température (17°C) au sein des éboulis de sulfures massifs.

Le mont Occidental (fig.3.3) est situé à la latitude 23°22'2"N et la longitude 44°57'2"W, et est disposé sur une longueur d'environ 160 m selon une direction N-S. Il comprend deux zones actives à savoir le « Clou » et la « Falaise ». Le segment inférieur (le pied du Clou) a un diffuseur hydrothermal actif libérant des fluides de 70°C à la sortie des cheminées en « nid d'abeilles » et de 345°C au cœur de ces structures (Fouquet et al., 1993b). Le segment supérieur (la couronne du Clou) émet quant à lui des fluides limpides.

Le site « Falaise » enregistre une activité hydrothermale avec des fluides de type fumeurs noirs ayant une température de sortie autour de 330°C et des diffusions de fluides limpides de faibles températures. Le stockwerk affleure au sein de la zone occidentale grâce à une faille N-S recoupant le mont de sulfures massifs du champ occidental. Certains auteurs (Wafik, 1992 ; Fouquet et al., 1993b) pensent que le stockwerk aurait alimenté dans le passé tout ce champ de cheminées aujourd'hui inactives, mais aurait été fortement tectonisé suite à la mise en place du graben. Les données géochronologiques basées sur les méthodes ^{210}Pb/Pb et ^{230}Th/^{234}U et ^{14}C (Lalou et al., 1993a) ont permis de suggérer au minimum deux épisodes hydrothermaux majeurs séparés par la mise en place d'un graben axial (Fouquet et al., 1993b).

Un premier épisode entre 2000 et 4000 ans (Lalou et al., 1993a) est associé à la formation du graben axial, et un second plus récent (~80 ans sur le site oriental, et 26 ans sur le site occidental ; Lalou et al., 1993 a) est postérieur à la formation du graben axial (Wafik, 1992 ; Fouquet et al., 1993b).

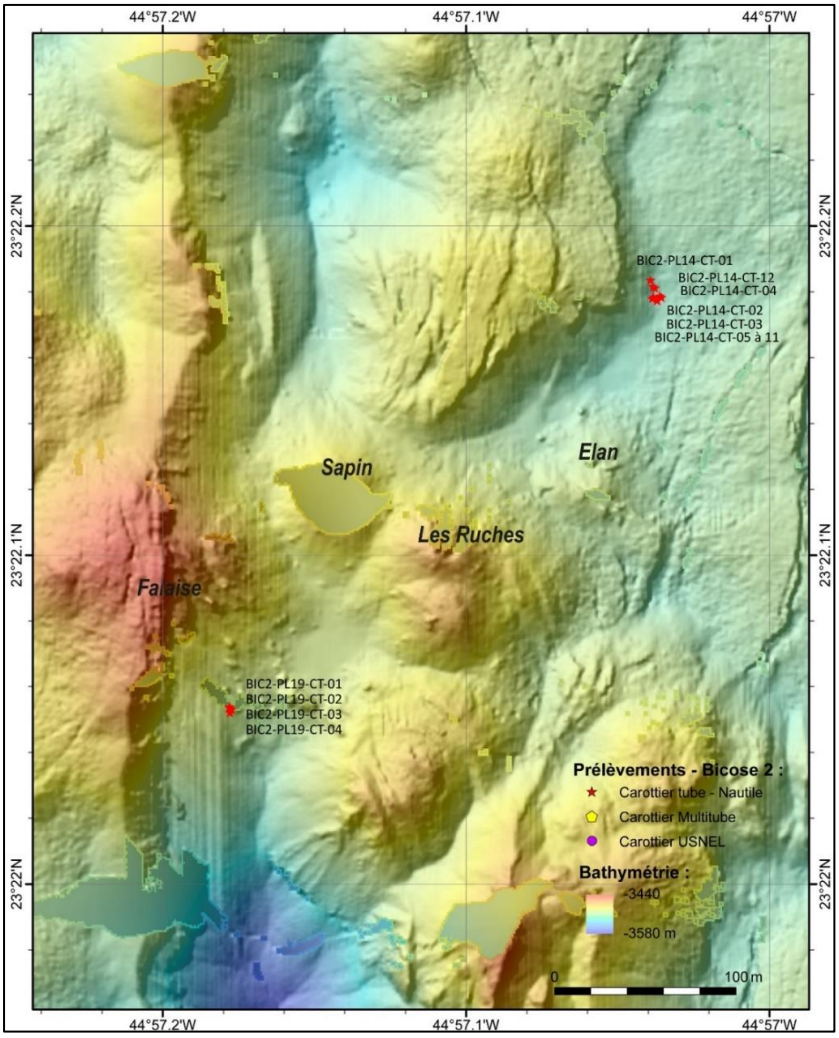


Figure 3.3 : Carte du site hydrothermal Snake Pit (®Ifremer GEO-OCEAN/CYBER)

Les nombreux travaux réalisés sur le site hydrothermal de Snake Pit à partir des échantillons de cheminées hydrothermales, sulfures massifs et de forage IODP ont permis de mettre en évidence sa diversité minéralogique et géochimique (Honnorez et al. 1990 ; Kase et al. 1990 ; Wafik, 1992 ; Fouquet et al., 1993b, 2010, Charlou et al. 2010). On observe principalement deux types de cheminées : (i) les diffuseurs qui sont les plus nombreux, et composées de pyrrhotite ($Fe_{(1-X)}$ S), d'isocubanite ($CuFe_2S_3$), sphalérite (ZnS), et pyrite (FeS_2), et (ii) les cheminées à conduit ouvert, essentiellement constituées d'anhydrite ($CaSO_4$) d'isocubanite et de chalcopyrite ($CuFeS_2$). A l'extérieur des monts, les minéralisations sont

dominées par des sulfures massifs de zinc, fer ou cuivre et des dépôts d'hydroxydes de fer et de manganèse dont certains ont été identifiés pour la première fois dans les environnements marins profonds (par exemple, pyrolusite, hollandite, manjioïte, cryptomélane, vernadite, ramsdellite ; Wafik et al., 1992). Les résultats des forages ODP (leg 106-109 ; Honnorez et al., 1990) et les analyses sur prélèvements (Fouquet et al., 1993b) ont permis de discriminer quatre paragenèses minérales : (i) au sommet du mont actif, on observe des cheminées composées de sphalérite, pyrrhotite et isocubanite associées à des sulfures massifs riches en zinc ; (ii) en périphérie, les sulfures massifs sont dominés par l'association pyrite-marcassite ; (iii) en profondeur, la paragenèse chalcopyrite et pyrite domine et (iv) la zone du stockwerk où l'isocubanite est la phase prépondérante. L'échantillonnage de la campagne Bicose 2 (2018) (17 échantillons minéralisés) conforte cette diversité minéralogique des dépôts, avec des fluides chauds libérés dont les températures peuvent atteindre plus de 350°C.

3.3. Matériel et méthodes

Les échantillons de fluides hydrothermaux et de minéralisations hydrothermales, ont été collectés lors des campagnes océanographiques de Bicose 1&2 respectivement de janvier-février 2014 (BICOSE 1 cruise: Cambon, 2014) et janvier-mars 2018 (BICOSE 2 cruise: Cambon, 2018) à l'aide d'un sous-marin habité (Nautile/ROV). Le détail de ces opérations et traitement des échantillons est présenté ci-dessous.

3.3.1. Fluides hydrothermaux

3.3.1.1. Prélèvement et traitement des échantillons

Chaque opération de prélèvement sur site à consister à récupérer les fluides de haute et basse température émanant des orifices des cheminées, les fluides diffus à basse température s'échappant des tapis microbiens, et les fluides du panache proximal ascendant suivant le gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer. Le prélèvement des fluides hydrothermaux « purs » a été effectué à l'aide de bouteilles étanches en titane (V~750mL). Le

fonctionnement des échantillonneurs Ti a été décrit précédemment par Von Damm et al. (1985). Même si un certain nombre d'échantillons de fluides et de sulfures ont été récupérés sur la même cheminée, certains échantillons de fluides ne sont pas couplés à des échantillons de sulfures correspondants et vice-versa. Ceci est liée à la configuration du site hydrothermal de TAG qui rend difficile la collecte des échantillons de cheminées actives fragiles à partir desquels sont émis les fluides hydrothermaux.

La température de sortie des fluides a été déterminée avec une sonde NKE (S2T 6000 – fréquence d'acquisition 0,25s) fixée à la canule des bouteilles Ti. Les fluides des bouteilles Titane récoltés à l'issu de chaque plongée ont été aliquotés sans aucune filtration préalable afin d'effectuer des mesures de pH à bord. Une fraction a également été prélevée à l'aide d'une seringue en évitant tout contact avec l'atmosphère afin d'empêcher l'oxydation du fluide, et filtrée à l'aide d'un filtre Sterivex ® (PES) de porosité 0,45 µm monté sur la seringue et préalablement nettoyé à l'HCl (0,12 M). Cette fraction représentant la fraction dissoute du fluide prélevé est appelée « F » (pour filtrée).

Le restant du fluide a ensuite été transféré dans des bouteilles en polyéthylène de haute densité (HDPE) préalablement nettoyées au citranox dilué ("trace-metal clean") puis à l'acide HCl (1,2 mol/L) et rincées minimum 3 fois à l'eau ultrapure (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$). Les fluides sont ensuite acidifiés à pH~1,8 avec de l'HCl ultraclean pour éviter toute précipitation supplémentaire durant le stockage. Après collecte et aliquotage du fluide, un précipité minéral peut être observé au fond de la bouteille Titane de prélèvement (fraction dregs) qui résulte à la fois du refroidissement du fluide hydrothermal et la précipitation de sulfures, et l'entrainement de particules de l'édifice hydrothermal lui-même. Cette fraction a été collectée sur un filtre de type PC ou SUPOR (0,2µm) lors d'un rinçage rigoureux de la bouteille Titane à l'eau ultrapure (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$) à 25°C. De même, après l'acidification des fluides hydrothermaux (cf. ci-dessus), les fines particules qui ne sont pas solubles à pH~1.8 sont séparées par filtration après au moins 48h après échantillonnage du fluide avec un filtre de type SUPOR (0,2µm) (fraction bottle-filter, B/F). La fraction filtrée (filtrat) ainsi obtenue est nommée « FAC » (pour filtrée acidifiée). Les filtres ont été stockés dans une fiole en Teflon et conservés à -20°C. Une fois à terre dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 6), les fractions dregs et bottle-filter des filtres SUPOR et STERIVEX ont été récupérées par dissolution dans des béchers en téflons (savillex

®) avec 5 mL de HNO_3 concentré distillé (~14 M). Les particules ont été dissoutes dans ces béchers fermés sur une plaque chaude (~80°C) pendant une nuit, puis évaporées à sec. Cette étape de digestion-évaporation a été répétée encore deux fois pour obtenir une dissolution complète de la matière particulaire. Après l'évaporation finale, ces échantillons ont été redissous dans du HNO_3 (0,7 M) et stockés pour des analyses ultérieures (HR-ICPMS et MC-ICPMS). Pour reconstituer le fluide hydrothermal d'origine et connaitre les proportions de chaque fraction (dissoutes, dregs, bottle-filter, figure 3.4), des formules mathématiques (bilan de masse) ont été appliquées en reconstituant la concentration des métaux initialement présents dans le volume total de la bouteille Ti (fraction dregs) et dans le volume de fluide filtré (fraction bottle-filter) (Trefy et al., 1994 ; Rouxel et al., 2008a ; Craddock 2009). Dans certains cas, une fraction du fluide non filtré brut (fraction nommée NF) et une fraction filtrée dès l'extraction de la bouteille titane, et donc avant acidification (fraction nommée F) ont été acidifié avec de l'HCl à une molarité à 0,12 M et stockés plusieurs semaines à température ambiante. Ces fractions « NF » et « F » ont ensuite été traitées pour les mêmes analyses que la fraction « FAC » filtrée. Il est important de noter que les concentrations en métaux de la fraction NF peuvent différer de la somme des fractions FAC+B/F si (1) des particules ont eu le temps de sédimenter au fond de la bouteille titane lors de l'extraction des différents aliquotes, (2) si les particules de sulfures en suspension ne sont pas solubles dans l'acide. Les fractions "F" et "FAC" diffèrent fondamentalement par le fait que la fraction "F" a été filtrée avant acidification, alors que la fraction "FAC" a été filtrée après acidification, et inclus donc une grande quantité de particules de sulfures dissoutes.

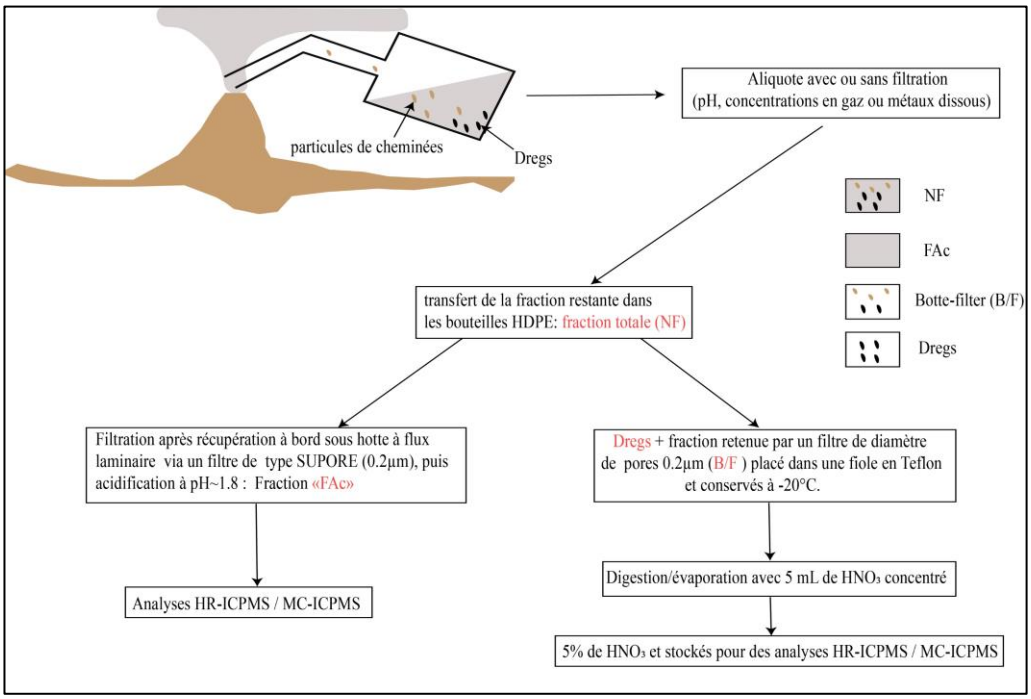


Figure 3.4 : Schéma des filtrations et traitements effectués sur les échantillons collectés avec les bouteilles étanches en titane.

Les fluides de basse de température (2 et 150°C) issus d'environnements divers (tapis microbiens, habitats, substrat, panache proximal) ont été collectés grâce à différents systèmes de prélèvement (PEPITO, PIF et PLUME) permettant d'assurer pour certains prélèvements de la filtration in-situ (par exemple, Sarradin et al., 2007 ; Cotte et al., 2015, 2020). Ces échantillons ont été conditionnés dans des conditions similaires à celles des bouteilles Ti, et une fois à terre, ils y ont subi les mêmes traitements (figure 3.4). La température de sortie de ces fluides a été déterminée grâce à la sonde Nautile fixée à la canule de prélèvement du fluide (fréquence d'acquisition 1s). Les fluides qui ont été filtrés in-situ ont été aliquotés à bord et les fractions dédiées à l'analyse inorganique et métaux ont été acidifiés à pH ~1,8. Contrairement aux fluides de haute température issus des bouteilles Ti, les fluides de basse température non-filtrés in-situ ont été immédiatement filtrés après récupération à bord mais sans acidification préalable.

3.3.1.2. Dosage des éléments majeurs et traces

L'analyse des éléments majeurs, traces et ultra-traces pour tous les échantillons de fluides des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit a été réalisée dans cette étude à l'aide de la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif à haute résolution (HR-ICPMS) Element XR (Thermo Fisher Scientific) sur la plateforme analytique du PSO (Pôle Spectrométrie Océan). Pour corriger d'éventuelles instabilités instrumentales (ex : dérive) pendant la session de mesure, les échantillons ont été dilués par 100 dans une solution d'HNO_3 0,28 mol/L dopée à l'indium à une concentration finale de 2 ppb en indium. Les concentrations des éléments pour chaque échantillon de fluides sont déterminées par rapport à un étalonnage linéaire réalisé à l'aide d'une solution multi-élémentaire préparée en laboratoire à partir de solutions standards mono-élémentaires (Spex et PCal) et d'eau de mer diluée de la même manière que les échantillons. Les étalonnages pour les sessions concernant l'analyse des concentrations des particules dissoutes (dregs, bottle-filter) ont été quant à eux réalisés à l'aide de solutions étalons multi-élémentaires. Les éléments mesurés lors de chaque session (fluides ou particules) sont : ^{7}Li, ^{11}B, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{97}Mo, ^{98}Mo, ^{111}Cd,^{115}In, ^{138}Ba,^{208}Pb ,^{238}U (en basse résolution) ; ^{23}Na, ^{24}Mg, ^{27}Al,^{28}Si, ^{31}P,^{32}S, ^{39}K, ^{44}Ca, ^{47}Ti, ^{49}Ti,^{51}V,^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{56}Fe,^{57}Fe, ^{59}Co,^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn (en moyenne résolution) ; et ^{39}K (en haute résolution).

3.3.1.3. Analyse isotopique du Cu

Chaque échantillon avec ses différentes fractions (F, NF, FAC, Dregs, B/F) a été traité par chromatographie d'échange d'anions pour séparer le Cu des autres composants de la matrice en utilisant une procédure modifiée de celle de Maréchal et al. (1999). Pour évaluer le rendement du protocole analytique et s'assurer qu'il n'engendre pas de fractionnement sur colonne, des solutions mono-élémentaires (Cu Spex), des échantillons d'eau de mer de fond (ex : eau de surface des carottes) dopés en Cu (Spex) et de standards de roches de valeurs isotopiques connues (Nod A-1, NOD-P-1, BHVO-2) ont également été traités suivant la même procédure que nos échantillons naturels. Tous les acides utilisés dans ce travail et décrits ci-

après sont distillés au laboratoire à partir de solutions commerciales de grade analytique concentrées.

Dans cette étude nous avons utilisé 2 mL de résine anionique Biorad AGMP-1M (100-200 mesh, chloride form) dans chaque colonne chromatographique. Notre méthode comprend deux étapes principales : (1) séparation du Fe+Cu+Zn de la matrice ; (2) séparation successive du Cu, Fe et Zn (archivés pour d'autres études). Chaque étape a été réalisée sur les mêmes colonnes chromatographiques.

Etape 1 : La résine a été nettoyée avec 10 mL de HNO_3 3 M et 10 mL de H_2O (18,2 MΩ.cm-1), puis conditionnée dans 4 mL de HCl 6 M. Les échantillons sont chargés dans 1 mL de HCl 6 M + 20 µL H_2O_2. La matrice est éluée grâce à 4 mL de HCl 6 M (en deux étapes de 2 mL). La solution contenant le Fe+Cu+Zn est récupérée avec 5 mL de HNO_3 3 M, évaporée totalement à 90°C, puis repris dans 1 mL de HCl 6 M + 20 µL H_2O_2. La résine est finalement nettoyée avec 10 mL de H_2O, 10 mL de HNO_3 3 M, 10 mL de H_2O, et peut être utilisée pour l'étape suivante.

Etape 2 : Après le conditionnement de la résine dans 4 mL de HCl 6 M, les différentes solutions sont à nouveau chargées et débarrassées de la matrice avec 4 mL de HCl 6 M. Le Cu est récupéré dans 23 mL de HCl 6 M, suivi par une élution du Fe dans 12,5 mL de HCl 0,6 M et enfin le Zn est récupéré dans 10 mL de HNO_3 3 M. Chaque fraction (Cu, Fe et Zn) est évaporée à sec sur plaque chauffante à 90°C et redissous dans 3 mL de HNO_3 ~ 0,28 M.

La première étape a souvent été répétée afin d'éliminer les interférences isobares potentielles et les effets de matrice subsistant après la deuxième étape de purification. L'analyse des rapports isotopiques (^{65}Cu / ^{63}Cu) a été effectuée au Pôle Spectrométrie Océan avec le spectromètre de masse à Multi Collection à plasma couplé à induction (Thermo Fisher Scientific Neptune®) (MC-ICP-MS) réglé à basse résolution avec des cônes standards. Grâce à la prédétermination des concentrations de Cu par HR-ICPMS, la concentration de Cu de chaque échantillon a été ajustée à ~ 100 ou 200 µg/mL avant l'analyse. Cette étape est nécessaire pour la détermination du $\delta^{65}Cu$ selon la procédure « standard-sample bracketing », où des standards de concentration équivalente de Cu NIST SRM 976 (solution international

certifiée) sont mesurés entre chaque échantillon. Les rapports isotopiques du cuivre sont rapportés par rapport à ceux du standard de Cu (NIST-SRM 976) comme suit :

$$\delta^{65}Cu = (R_{échantillon} / R_{standard} - 1) \times 1000 \quad (1)$$

où $R_{échantillon}$ est le rapport $^{65}Cu / ^{63}Cu$ pour l'échantillon inconnu et $R_{standard}$ est la moyenne du rapport $^{65}Cu / ^{63}Cu$ du NIST-SRM 976 mesuré avant et après l'échantillon.

Une analyse répétée du NIST SRM976 standard a donné une précision externe instrumentale de 0,07 ‰ sur les valeurs de $\delta^{65}Cu$ à 95% de confiance (2 s.d ; n = 235), ce qui est en accord avec d'autres études utilisant la même procédure (Palacios et al., 2011 ; Dekov et al., 2013 ; Dekov et al., 2016, Baconnais et al., 2019). Le protocole de séparation présente un rendement chimique global d'environ 95,9 ± 6%, suggérant que les effets de fractionnement lors de la séparation sur colonne chromatographique sont négligeables.

3.3.2. Minéralisations

3.3.2.1. Echantillonnage et traitement

Les échantillons de minéralisations hydrothermales (fragments de cheminées actives ou inactives, sulfures massifs, basalte, dépôts d'oxydes) étudiées dans ce travail ont été prélevés lors des plongées Nautile au cours de la campagne BICOSE 2. Ils ont été collectés dans des boites de prélèvements (PBT) au niveau des sites hydrothermaux actifs (TAG active mound et Snake Pit) et inactifs (MIR), à l'aide du Nautile. Une fois à bord les échantillons sont d'abord sciés, séchés à l'étuve à 60°C, puis broyés grâce à des broyeurs à mortier ou planétaire en agate. Une fraction de la poudre obtenue est conservée pour les analyses à terre (XRF/XRD). En fonction de la zonation minéralogique de la cheminée, des sous-échantillonnages ont été effectués pour des analyses chimiques et isotopiques à terre. Ces échantillons ont été broyés manuellement à l'aide d'un mortier et un pilon en agate, au laboratoire à terre. Afin d'étudier la pétrographie des échantillons, des sucres de roche sont mis de côté pour la réalisation, à terre, de sections polies ou de lames minces. La préparation chimique de tous les échantillons s'est

faite dans la salle blanche (classe ISO-6, équivalent classe 1000) de la plateforme analytique PSO de Brest et les différentes manipulations ont été réalisées sous hotte à flux laminaire (classe 100, Alcaplast)). Tous les échantillons de roches (total et sous-échantillon) ont été minéralisés dans des béchers en téflon (Savillex®) préalablement lavés pendant 24h dans une solution de HNO_3 (7 M sur plaque chauffante (80°C) et rincés à l'eau milli-Q (18,2 MΩ.cm).

Les échantillons ont été attaqués à l'acide avec une cible comprise entre 50 et 200 mg de poudre. La dissolution débute avec l'ajout de 3 mL de HNO_3 14 M et de 2,5 mL de HF concentré, puis l'évaporation à sec sur plaque chauffante à 80°C. Le résidu est repris dans 2,5 mL de HCl (6 M) et de 2,5 mL HNO_3 14 M, puis mis à évaporer à 80°C. Une fois sec, le résidu est redissout cette fois-ci en fermant le bécher, dans de 4 mL HNO_3 14 M et 5 mL H_2O, à 80°C pendant au moins une heure. Après digestion totale des échantillons, la solution finale est diluée pour obtenir un facteur de dilution de 100. Cette solution sera par la suite utilisée pour l'analyse élémentaire (HR-ICP-MS) et isotopique (MC-ICPMS).

3.3.2.2. Analyses minéralogique et géochimique des minéralisations

Les analyses minéralogiques et géochimiques de tous les échantillons ont été effectuées sur le centre Ifremer de Brest au laboratoire Geo-Ocean. Les phases minérales présentent au sein des minéralisations ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX). Les échantillons ou sous-échantillons sous forme de poudre, ont été mis dans le porte échantillon du diffractomètre D8 Advance Bruker (de type Bragg-Brentano pour cette étude). Les mesures ont été réalisées en utilisant une tension d'accélération de 40 kV et un courant de faisceau de 30 mA. Les analyses quantitatives ont été effectuées selon la méthode de raffinement de Rietveld (McCusker et al., 1999 ; Monecke et al., 2001) en utilisant le programme BRUKER TOPAS. Les concentrations des éléments majeurs et traces ont été déterminées par Fluorescence des rayons X (XRF) et spectrométrie de masse haute résolution à source plasma à couplage inductif (HR-ICPMS). Des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour chaque méthode à l'aide de poudres standards certifiées qui suivent le même protocole de préparation et sont mesurées dans des conditions analytiques identiques que nos propres échantillons. Dans ce travail, les données

élémentaires des majeurs et traces utilisées pour ces échantillons de roches se rapporteront à la méthode HR-ICPMS à l'exception des concentrations de SiO_2 (technique XRF).

3.3.2.3. Mesure des rapports isotopiques du cuivre

Le protocole analytique mis en œuvre pour l'analyse de la composition isotopique des sulfures est identique à celui déjà présenté dans la section 3.3.1.3 ci-dessus concernant l'analyse des fluides.

3.4. Résultats

3.4.1. Composition géochimique des fluides hydrothermaux

3.4.1.1. Fluides hydrothermaux de haute température

3.4.1.1.1. Champ hydrothermal de TAG

Les données des fluides hydrothermaux de haute température du site hydrothermal TAG sont consignées dans le tableau 3.1. Elles comprennent les différentes fractions, ainsi que la composition du fluide reconstitué.

La comparaison des fractions NF et "FAC + B/F" montre que des particules de sulfures en suspension (associées à Cu, Co, Mo, Zn, Pb et Cd) réfractaires (pas solubles dans l'acide), et ont pu sédimenter au fond de la bouteille titane durant la séparation des différents aliquotes.

La comparaison des fractions F (ou FAC) et NF montre que l'essentiel des éléments majeurs et quelques métaux (ex Fe, Mn) sont sous forme solubles, à l'exception du Cu qui est exclusivement sous forme particulaire dans l'échantillonneur Ti, ainsi que le Co, Cd, et Zn dans une moindre mesure.

La plupart des fluides hydrothermaux récupérés avec les bouteilles Ti à TAG lors de la mission BICOSE 2, sont affectés par une importante dilution avec l'eau de mer ambiante et présentent une concentration en [Mg] > 40 mM. Cette dilution résulte d'un entrainement particulièrement important de l'eau de mer lors de la collecte de ces échantillons, qui est attribuée à la difficulté opérationnelle du Nautile à se positionner d'une manière stable sur les grands édifices de TAG. L'échantillonnage a donc été réalisée de manière préférentielle sur de plus petites cheminées accessibles sur le fond, mais qui ne possèdent pas une ouverture d'évent suffisant pour un échantillonnage correct de fluide purs. Les fluides relativement pauvres en

Mg (<22 mM) (321- 362°C ; pH~3,5) pour ce champ hydrothermal ont été recueillis seulement en 2014 lors de la campagne Bicose 1 et affichent des concentrations de Mn (412-495 µM), Fe (3927-5547 µM), Cu (53-92µM) similaires à celles précédemment observées sur le site de TAG (Edmond et al., 1995 ; Charlou et al., 1996 ; Douville et al., 2002) pour des conditions de températures (360 - 366°C) et pH (3,1- 3,4, à 25 °C) également similaires. Les concentrations en Zn (<44 µmol/kg) sont en revanche plus faibles (Tab. 3.1) en comparaison aux données antérieures de 1993 (Edmond et al., 1995 ; 1996 ; Douville et al., 2002).

Les valeurs de δ^{65}Cu de ces fluides hydrothermaux varient dans une plage relativement étroite (0,18- 0,24 ‰), avec une moyenne de 0,19 ± 0,05 ‰ (2sd ; n=3) proche des variations de δ^{65}Cu du réservoir basaltique estimé à 0,07 ± 0,10 ‰ (2sd) (Savage et al., 2015a, Moynier et al., 2017). Certains fluides les plus dilués (Mg =22 - 54 mM) ont des concentrations anormalement élevées en métaux de base, notamment Zn et Cu, avec des teneurs largement au-dessus du mélange théorique entre le fluide hydrothermal pur et l'eau de mer (Bicose 2 ; Tab. 3.1, fig.3.5). Ces observations semblent indiquer que des fragments de cheminées (composés essentiellement de pyrite, chalcopyrite et sphalérite) ont été entrainées dans les bouteilles Ti pendant le prélèvement. Les valeurs de δ^{65}Cu mesurées (de 0,15 à 0,78 ‰) dans les fluides en 2018 sont plus étendues que celles des fluides collectés en 2014, mais restent dans l'intervalle des valeurs des fluides hydrothermaux rapportés par d'autres auteurs (Rouxel et al, soumis, Syverson et al., 2021).

La composition isotopique moyenne du Fe (δ^{56}Fe= -0,22 ± 0,04‰) mesurée dans les fluides les plus purs à TAG est dans la plage des valeurs δ^{56}Fe des fluides hydrothermaux des systèmes de dorsale médio-océanique allant de -0,67 à -0,14‰ (Sharma et al., 2001 ; Beard et al., 2003b ; Severmann et al., 2004 ; Rouxel et al., 2008a ; Bennett et al., 2009).

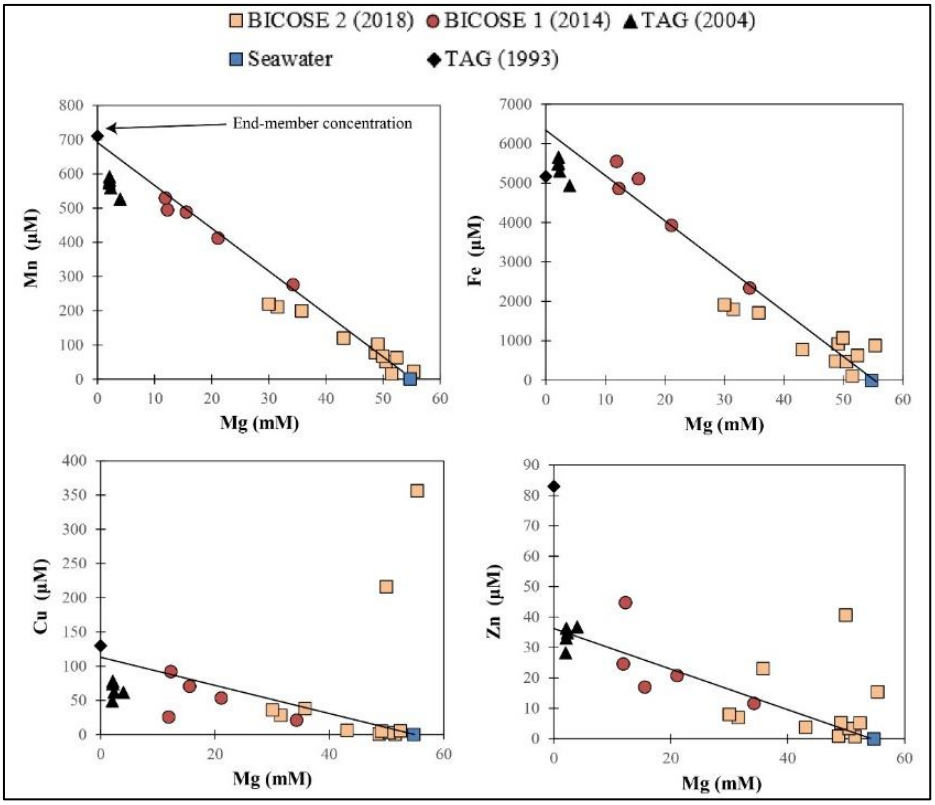


Figure 3.5: Concentrations mesurées du Mn, Fe, Cu et Zn en fonction du Mg dans les fluides hydrothermaux collectés sur le champ hydrothermal de TAG. TAG 2004 (WHOI, O. Rouxel & S. Sievert, unpub data), TAG 1993 (Douville et al., 2002). Les concentrations des fluides purs « end-member » sont déterminées à partir des données de fluides obtenues lors de la campagne BICOSE 1, et rapportées dans le Tableau 3.1

Tableau 3.1: Concentrations mesurées des espèces chimiques dans les fluides hydrothermaux à haute et basse température du champ hydrothermal de TAG.

Nom	Fraction	Année	Prof	Tmax	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	B	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
			(m)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	uM	uM	uM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰
Kremlin, B. S																																			
	NF					43.74	527.75	13.17	95.69	11.54	90.65	2.78	2.46	1953.55	36.47	131.32	4.33	631.92	102.42	20.62	244.38	57.08	22.53	378.28	14.33	45.75	2.67	3162.52	16.03	0.19	1.13	0.12	0.01	-0.40	0.08
	Dregs					0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	1.79	26.95	1559.22	623.75	508.14	1254.28	0.02	110.64	386.36	260.75	1.01	0.00	23.02	7.65	0.05	1.43	1.51	0.26	0.12	0.01	0.04	-0.36	0.05
BIC2-PL01-TiD3	**Total**	**2018**	**3638**	**119.6**	**11.54**	**43.74**	**527.75**	**13.17**	**95.70**	**11.54**	**90.65**	**2.79**	**4.25**	**1980.5**	**1595.7**	**755.07**	**512.47**	**1886.19**	**102.44**	**131.27**	**630.75**	**317.83**	**23.54**	**378.3**	**37.3**	**53.4**	**2.7**	**3163.9**	**17.5**	**0.5**	**1.3**	**0.11**	**0.01**	**-0.39**	**0.07**
	NF					49.17	516.82	11.42	92.87	10.80	52.44	1.96	1.49	891.74	29.91	119.22	7.36	327.75	43.76	11.44	62.83	33.20	24.76	383.45	7.95	31.41	3.38	1350.70	13.57	0.13	0.92	0.21	0.05	-0.48	0.09
	Dregs					0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	1.73	12.20	391.42	260.03	131.44	332.08	0.02	32.96	108.72	60.43	0.48	0.00	16.64	10.91	0.09	1.31	0.78	0.22	0.11	-0.05	0.03	-0.34	0.07
BIC2-PL01-TiG3	**Total**	**2018**	**3639**	**141**	**6.3**	**49.17**	**516.82**	**11.42**	**92.89**	**10.80**	**52.44**	**1.96**	**3.22**	**903.94**	**421.32**	**379.25**	**138.79**	**659.83**	**43.77**	**44.40**	**171.55**	**93.64**	**25.24**	**383.45**	**24.59**	**42.32**	**3.46**	**1352.01**	**14.35**	**0.35**	**1.03**	**0.19**	**0.05**	**-0.41**	**0.08**
	NF					53.75	532.17	10.79	94.38	10.93	35.19	1.59	0.43	353.27	7.93	108.48	0.29	114.61	14.71	2.08	6.60	6.95	27.16	390.37	19.92	18.95	2.44	507.41	13.01	0.05	0.74	0.13	0.03	-0.44	0.05
	Dregs					0.03	0.28	0.01	0.07	0.01	0.02	0.00	0.03	1.94	5.38	4.52	0.18	35.90	0.03	2.05	4.40	4.00	0.03	0.33	11.36	0.99	0.37	2.19	0.04	0.02	0.05	nd	nd	-0.56	0.07
BIC2-PL05-TiD3	**Total**	**2018**	**3634**	**27**	**7.3**	**53.78**	**532.45**	**10.80**	**94.45**	**10.93**	**35.20**	**1.59**	**0.46**	**355.21**	**13.32**	**113.00**	**0.47**	**150.51**	**14.74**	**4.13**	**11.00**	**10.96**	**27.18**	**390.71**	**31.28**	**19.94**	**2.81**	**509.59**	**13.05**	**0.07**	**0.80**	**-**	**-**	**-0.53**	**0.07**
TAG sommet : B. S																																			
	NF					50.46	498.62	12.69	98.31	11.57	74.46	2.32	0.54	1576.78	364.60	116.90	6.77	559.53	75.18	4.21	14.07	9.07	25.22	414.46	5.85	79.66	1.85	2239.84	11.38	0.03	1.20	0.17	0.03	-0.30	0.09
	F					49.44	511.39	12.39	97.38	12.08	74.44	2.27	0.22	1581.46	194.80	93.65	0.01	478.28	71.05	1.67	0.60	1.00	24.78	425.12	3.68	73.51	1.08	2163.12	11.03	0.03	1.13	nd	nd	-0.48	0.09
	B/F					0.04	0.44	0.01	0.09	0.01	0.05	0.00	0.17	10.55	944.33	168.62	61.85	154.40	0.10	10.97	34.65	18.47	0.34	0.05	37.28	6.89	0.60	1.84	0.23	0.02	0.16	0.32	0.03	0.16	0.05
	Dregs					0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.22	9.16	3890.39	521.38	294.53	708.91	0.05	53.13	115.60	81.46	0.90	0.03	43.21	11.07	0.22	1.33	0.26	0.01	0.10	0.17	0.03	-0.55	0.06
BIC2-PL06-TiD1	**Total**	**2018**	**3629**	**159**	**6.4**	**50.46**	**498.62**	**12.71**	**98.37**	**11.57**	**74.46**	**2.32**	**0.75**	**1585.95**	**4254.99**	**638.28**	**301.30**	**1268.45**	**75.23**	**57.33**	**129.67**	**90.53**	**26.11**	**414.49**	**49.06**	**90.73**	**2.07**	**2241.17**	**11.64**	**0.05**	**1.29**	**0.17**	**0.04**	**-0.44**	**0.05**
	NF					53.95	510.95	11.02	95.38	10.90	40.85	1.64	0.27	555.10	168.32	135.39	6.79	162.87	23.24	1.66	7.44	4.67	26.75	412.81	4.14	19.33	2.13	722.67	12.38	0.03	0.89	0.25	0.10	nd	nd
	FAC					54.63	501.13	11.33	96.81	11.46	41.65	1.66	0.15	562.55	103.36	106.84	0.11	66.44	23.70	0.82	0.79	1.00	27.70	432.37	4.31	69.52	0.99	687.30	12.38	0.01	0.66	nd	nd	-1.74	0.08
	B/F					0.01	0.07	0.01	0.07	0.00	0.00	0.00	0.08	4.64	277.33	135.59	30.69	119.92	0.04	2.67	10.74	5.03	0.12	0.19	35.31	1.55	0.66	3.57	0.14	0.02	0.26	0.15	0.02	0.65	0.05
	Dregs					0.00	0.00	0.18	0.60	0.00	0.00	0.00	0.07	37.86	2887.41	964.88	527.02	958.59	0.05	16.94	84.51	32.24	1.38	0.02	44.56	3.18	0.16	0.97	0.18	0.01	0.27	0.12	0.02	-0.47	0.05
BIC2-PL06-TiG1	**Total**	**2018**	**3629**	**115**	**6.9**	**54.64**	**501.20**	**11.52**	**97.48**	**11.46**	**41.65**	**1.66**	**0.29**	**605.04**	**3268.1**	**1207.31**	**557.82**	**1144.95**	**23.79**	**20.43**	**96.05**	**38.27**	**29.20**	**432.58**	**84.18**	**74.25**	**1.81**	**691.84**	**12.71**	**0.05**	**1.19**	**0.12**	**0.03**	**-0.52**	**0.05**

Tableau 3.1. (Suite)

Nom	Fraction	Année	Prof	Tmax	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	B	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd
			(m)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	uM	uM	uM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰
Mkr 5 : cheminée active	NF					27.6	547.8	14.4	90.1	16.0	334.3	5.5	4.8	2838.6	31.0	14.9	4.4	1286.3	227.7	3.1	28.6	10.6	15.9	408.6	17.3	32.5	2.3	8030.2	8.5	0.3	1.9	1.42	0.03	-0.29	0.09
	FAC					24.0	543.6	11.1	78.7	18.5	498.3	6.4	4.1	3201.3	93.5	0.8	0.0	1754.1	222.4	7.9	2.9	20.9	14.3	465.6	12.9	9.2	1.2	9085.0	5.9	0.0	2.3	nd	nd	-0.34	0.05
	B/F					0.2	2.6	0.1	0.5	0.1	0.8	0.0	0.1	23.6	2.0	23.5	2.9	30.7	1.2	1.8	8.5	2.2	0.1	0.6	66.0	11.9	0.1	5.5	1.1	0.0	0.1	0.67	0.02	-0.17	0.11
	Dregs					0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	6.3	2.2	140.2	24.8	102.5	0.0	5.3	22.0	7.9	0.1	0.0	38.4	8.0	0.0	0.5	0.2	0.1	0.0	0.69	0.02	-0.32	0.05
BIC2-PL11-TiD2	**Total**	**2018**	**3640**	**162**	**5.1**	**27.6**	**547.8**	**14.4**	**90.1**	**16.0**	**334.3**	**5.5**	**5.2**	**2844.9**	**33.1**	**155.1**	**29.2**	**1388.8**	**227.8**	**8.4**	**50.7**	**18.5**	**16.0**	**408.6**	**55.7**	**40.6**	**2.3**	**8030.7**	**8.6**	**0.4**	**1.9**	**0.80**	**0.09**	**-0.30**	**0.09**
	NF					48.3	506.8	10.0	89.2	11.6	90.3	2.1	0.7	610.7	23.4	97.8	1.7	182.6	32.3	2.9	22.4	7.9	24.8	398.8	9.8	166.1	1.4	1318.7	12.2	0.1	0.8	0.69	0.07	-0.37	0.06
	FAC					50.5	516.9	10.2	90.7	11.9	92.0	2.1	0.8	603.4	18.5	98.7	1.2	177.2	33.0	3.2	24.2	8.8	25.4	410.7	11.6	17.5	1.7	1365.8	12.5	0.1	0.8	nd	nd	nd	nd
	Dregs					0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	1.5	8.5	2.5	272.9	71.5	228.1	0.1	9.1	39.3	14.0	0.5	0.0	20.5	12.5	0.0	1.2	0.4	0.4	0.0	0.35	0.06	-0.32	0.06
BIC2-PL11-Ti-G2	**Total**	**2018**	**3640**	**314**	**5**	**48.3**	**506.8**	**10.0**	**89.5**	**11.6**	**90.3**	**2.2**	**2.2**	**619.1**	**25.9**	**370.7**	**73.3**	**410.7**	**32.4**	**12.0**	**61.7**	**21.9**	**25.3**	**398.8**	**30.3**	**178.6**	**1.4**	**1320.0**	**12.6**	**0.5**	**0.8**	**0.36**	**0.06**	**-0.34**	**0.06**
TAG-cheminée Marge	FAC					46.6	507.9	16.2	98.3	12.2	110.0	2.6	1.6	1507.5	1568.7	219.4	334.8	1896.3	96.3	22.7	55.8	29.3	26.6	365.9	16.9	34.2	6.0	2153.9	9.6	0.0	4.7	-0.11	0.06	-0.26	0.06
	B/F					0.1	0.5	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	96.2	164.9	13.1	26.5	78.6	0.2	0.3	1.6	0.3	0.4	0.4	27.0	0.2	0.6	28.2	0.0	0.0	0.0	-0.02	0.06	-0.69	0.09
BIC-PL07-TiD3	**Total**	**2014**	**3625**	**351**	**5.9**	**46.6**	**508.4**	**16.3**	**98.4**	**12.3**	**110.1**	**2.6**	**1.7**	**1603.7**	**1733.6**	**232.5**	**361.3**	**1974.8**	**96.5**	**23.0**	**57.5**	**29.7**	**27.0**	**366.3**	**43.9**	**34.4**	**6.5**	**2182.0**	**9.6**	**0.0**	**4.7**	**-0.10**	**0.06**	**-0.28**	**0.06**
	FAC					49.3	561.8	18.3	109.2	12.2	117.2	2.7	1.3	1288.4	293.9	106.6	143.9	886.1	100.8	4.0	12.5	4.1	30.0	391.4	17.5	53.6	4.9	2693.8	9.3	0.0	6.6	-0.14	0.02	-0.17	0.06
	B/F					0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	67.2	34.7	1.4	7.8	15.6	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	4.0	0.2	0.1	18.9	0.0	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL07-TiG3	**Total**	**2014**	**3625**	**351**	**5.9**	**49.3**	**562.0**	**18.3**	**109.4**	**12.2**	**117.2**	**2.7**	**1.3**	**1355.6**	**328.6**	**108.0**	**151.7**	**901.6**	**100.9**	**4.0**	**12.7**	**4.2**	**30.1**	**391.5**	**21.4**	**53.8**	**5.0**	**2712.7**	**9.4**	**0.0**	**6.6**	-	-	-	-
	FAC					13.5	542.1	28.9	107.6	17.4	422.2	8.0	6.3	6895.6	1751.6	138.8	91.3	4851.1	494.3	43.5	96.4	49.7	7.3	347.3	130.4	114.9	4.8	1958.3	3.2	0.1	15.8	0.18	0.05	-0.25	0.10
	B/F					0.0	5.2	0.1	0.3	0.0	0.6	0.0	0.1	796.0	9.0	1.0	0.7	11.0	1.0	0.1	4.9	0.1	0.1	0.0	30.9	0.7	2.1	1.6	0.0	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL10-Ti1	**Total**	**2014**	**3624**	**362**	**3.5**	**13.5**	**547.3**	**28.9**	**107.8**	**17.4**	**422.8**	**8.0**	**6.4**	**7691.7**	**1760.6**	**139.8**	**92.1**	**4862.1**	**495.3**	**43.6**	**101.3**	**49.8**	**7.5**	**347.3**	**161.3**	**115.6**	**6.9**	**1959.9**	**3.3**	**0.1**	**15.9**	**0.18**	**0.05**	**-0.25**	**0.1**
	FAC					23.2	549.1	27.7	110.5	16.7	330.8	6.8	4.3	2550.8	939.3	83.9	53.1	3928.8	411.4	20.4	41.3	25.6	12.6	356.2	44.5	58.3	4.8	8485.9	4.3	0.1	23.2	0.15	0.06	-0.19	0.05
	B/F					0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	26.3	1.0	0.2	0.1	0.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL10-TiD1	**Total**		**3624**	**362**	**3.5**	**23.2**	**549.2**	**27.7**	**110.5**	**16.7**	**330.8**	**6.8**	**4.3**	**2577.2**	**940.3**	**84.2**	**53.2**	**3929.3**	**411.4**	**20.4**	**41.5**	**25.6**	**12.6**	**356.2**	**46.7**	**58.3**	**4.8**	**8486.1**	**4.3**	**0.1**	**23.2**	**0.15**	**0.06**	**-0.19**	**0.05**

Tableau 3.1. (Suite)

Nom	Fraction	Année	Prof	Tmax	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	B	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ⁶⁵Cu	2sd	δ⁵⁶Fe	2sd
			(m)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	uM	uM	uM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰
EM TAG						0	584.9	33.9	111.7	19.7	543.2	10.13	8.3	9487	1961	191.1	103.95	6594.1	663	39.4	82.7	45.4	-								0.19	0.05	-0.22	0.04
TAG 26°N*	Total	2004		ND	ND	0	490.7	29.6	97.5	16.6	409.5	8.5	3.2	10336.1	1757.0	153.5	68.0	5615.3	591.0		75.7	46.7	0.2	249.8	5.4	4.9	1.9	12052.6	0.5	0.1	8.9				
TAG 26°N **	Total	1993		363	3.1	0	550	28	103	18	430	9.5	10	>10	<2	5	130	5170	710	83	110	66	-			< 2				6.8				
TAG 26°N ***	Total	2014		362	2.8	0	561	30.3	99.9	18.1	522	9.8	-	10.5	-	-	52.4	6400	650	30.4	-	-	-	334											
Deep-sea water				2	7.8	60.15	505.79	10.25	87.82	11.28	26.48	1.40	1.54	695.76	2.00	118.28	0.02	0.01	0.01	0.01	5.70	2.07	31.36	384.44	8.21	92.27	0.04	58.52	13.83	0.03	0.54				

B. S: Black Smoker

FAC: dissolved fraction recovered from Ti-sampler and filtered after acidification;

F: dissolved fraction recovered from Ti-sampler and filtered before acidification

Dregs: insoluble particles precipitated inside the Ti-sampler;

B/F: Fine precipitates remaining within some of the acidified hydrothermal fluids;

NF: samples collected without filtration step;

EM: end-member concentrations determined at Mg= 0;

Cu and Fe isotope composition of the end-member fluid determined by mass balance (NF + dregs fractions or B/F + Diss);

*End-member chemical composition from a series of fluids recovered during ROV Jason dives J2-108 et J2-109, cruise KN180-01 (O. Rouxel unpublished data, WHOI);

**End-member chemical composition from Douville et al. (2002).

***End-member chemical composition from Konn et al. (2021).

3.4.1.1.2. Champ hydrothermal de Snake Pit

Les faibles concentrations de Mg (< 8 mM) enregistrées dans certains fluides de haute température (345-352°C) collectés au niveau du champ hydrothermal de Snake Pit (Tab. 3.2) traduisent une dilution minimale par l'eau de mer (Mg = 55 mM) et donc un échantillonnage de qualité.

La comparaison des fractions « FAC » et « B/F » ainsi que « FAC » et « NF » montre que pour un certain nombre de fluides (ex BIC2-PL15), le Cu, Mo, Co et Pb se retrouvent dans des phases minérales insolubles dans l'acide.

Les concentrations en Mn (Mn = 398 - 447µM), Fe (Fe = 2436-3076 µM), Cu (Cu =12-34µM) et Zn (Zn= 0,1-45,5 µM) dans les fluides reconstitués (somme de FAC + B/F + DREGS), sont similaires à ceux déterminées au Snake Pit dans les études antérieures (Charlou et al., 1996 ; Douville et al., 2002) à l'exception de l'échantillon BIC2-PL15-Ti-G2.

Les compositions isotopiques en cuivre (δ^{65}Cu = 0,77- 0,92‰) de ces fluides sont plus lourdes que celles enregistrées au niveau du champ hydrothermal de TAG, mais toujours dans la plage des valeurs rapportées par d'autres études (Rouxel et al, soumis, Syverson et al., 2021). Certains échantillons collectés avec les échantillonneurs Ti présentent des concentrations anormalement basses ou élevées en métaux de base (Fe =368-5109µM ; Cu =3-291µM ; Zn= 7-257 µM) (fig.3.6, Tab. 3.2), cela traduit respectivement une récupération non quantitative des éléments chimiques et un entrainement de morceaux de cheminées durant la collecte du fluide hydrothermal.

Bien qu'ayant des teneurs en Mg supérieures à 8 mM, les rapports isotopiques mesurés dans les fluides des sites Elan (δ^{65}Cu = 0,47 - 0,91‰) restent dans le même intervalle que celui des fluides mesurés dans d'autres sites hydrothermaux (Rouxel et al, soumis, Syverson et al., 2021) et semblent intermédiaires entre des valeurs proches du pôle basaltique du site actif de TAG et des valeurs plus lourdes mesurées aux Ruches (δ^{65}Cu = 0,76 - 0,81‰) (Tab. 3.2). Les valeurs δ^{56}Fe mesurées à Elan (de -0,36 à -0,22‰) et Ruches (de -0.53 à -0.15‰) sont dans la gamme de variation des fluides hydrothermaux précédemment déterminés dans d'autres sites en contexte basaltique (Beard et al., 2003b ; Rouxel et al., 2008a ; Bennett et al., 2009 ; Rouxel et al., 2016).

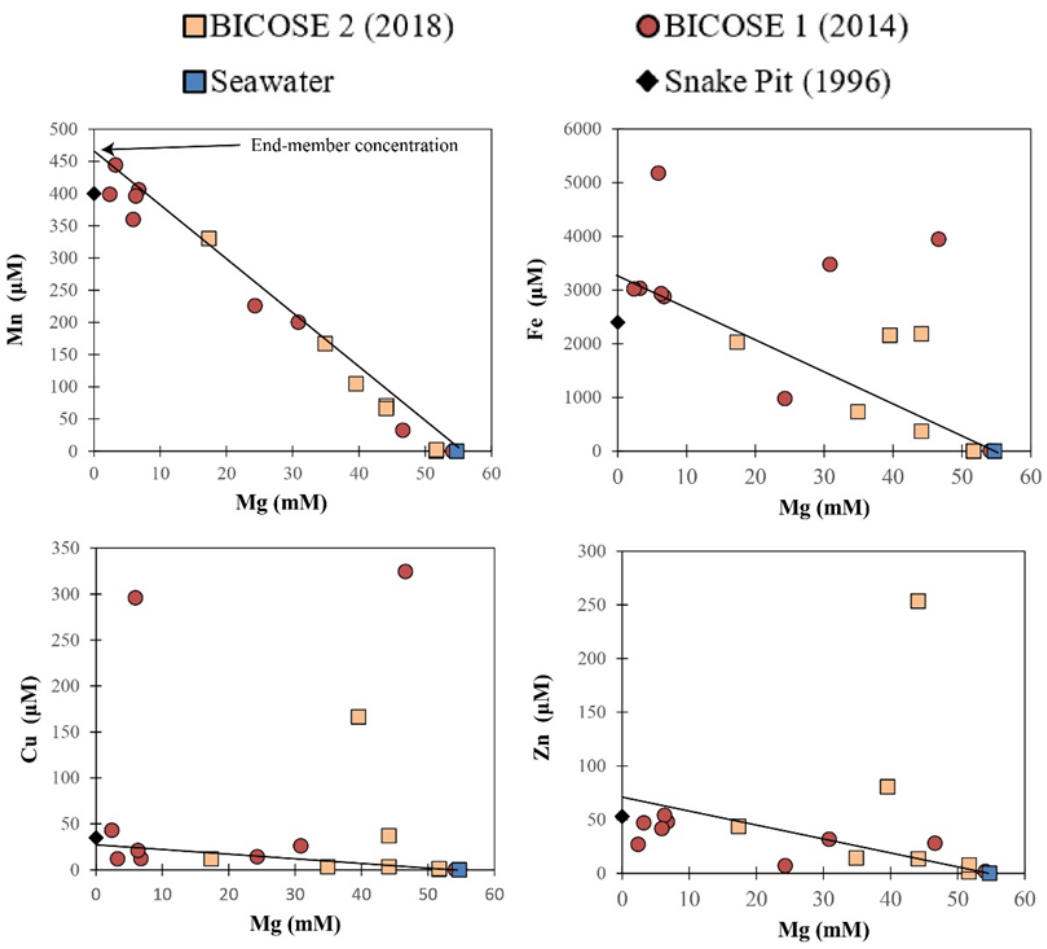


Figure 3.6: Concentrations mesurées du Mn, Fe, Cu et Zn en fonction du Mg dans les fluides hydrothermaux collectés sur le champ hydrothermal de Snake Pit. Les données de 1996 sont tirées de Douville et al., 2002.

Tableau 3.2: Concentrations mesurées des espèces chimiques dans les fluides hydrothermaux à haute et basse température du champ hydrothermal Snake Pit.

Nom	Fraction	Année	Prof	Tmax	Tmoy	1SD	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	B	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
			(m)	(°C)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰
Ruches	NF							2.55	544.19	9.65	54.02	24.27	856.52	9.90	6.71	7606.99	62.55	5.55	7.10	2123.1	398.41	25.25	220.30	69.40	2.10	495.26	19.14	19.38	4.24	16820	1.07	0.01	1.85	0.93	0.06	-0.30	0.05
Près de Benitier	FAC							2.47	520.00	9.55	54.93	24.85	880.62	10.00	6.77	8057.27	2.40	0.48	0.01	1601.1	382.68	33.92	5.28	45.81	1.67	542.70	18.63	11.15	1.35	17822	0.95	0.03	1.88	nd	nd	0.74	0.08
	B/F							0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.67	38.96	2.65	6.43	139.17	0.02	0.94	68.45	7.81	0.30	0.00	23.04	2.70	0.03	0.21	0.00	0.00	0.01	0.81	0.08	-2.28	0.05
	Dregs							0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	3.90	212.97	6.32	26.44	313.03	0.02	2.05	15.62	4.16	0.35	0.00	8.54	4.75	0.01	0.12	0.00	0.00	0.01	0.73	0.11	-0.54	0.06
BIC2-PL15-TiD2	**Total**	**2018**	**3470**	**345**	**333**	**10**	**2.8**	**2.55**	**544.2**	**9.7**	**54.0**	**24.3**	**856.5**	**9.9**	**6.7**	**7610.9**	**275.5**	**11.9**	**33.5**	**2436.2**	**398.4**	**27.3**	**235.9**	**73.6**	**2.5**	**495.3**	**27.7**	**24.1**	**4.25**	**16280**	**1.07**	**0.01**	**1.86**	**0.77**	**0.10**	**-0.33**	**0.05**
	NF							6.38	572.91	9.86	57.47	22.66	777.84	9.20	7.32	6269.2	578.30	20.07	28.86	2621.3	357.0	14.74	239.65	43.51	5.31	472.0	24.2	33.31	2.74	14882	2.44	0.05	1.87	0.77	0.03	-0.05	0.09
	FAC							6.16	556.50	9.61	59.31	22.90	798.36	9.19	7.18	7356.1	6.83	0.55	0.01	1133.4	345.7	18.20	4.86	22.94	4.26	531.7	22.0	17.12	1.63	15002	2.09	0.07	1.83	nd	nd	1.19	0.11
	B/F							0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	11.45	578.48	14.73	63.29	865.4	0.09	1.33	94.04	8.56	1.32	0.0	22.3	13.59	0.04	1.67	0.11	0.00	0.02	0.73	0.01	-0.79	0.06
	Dregs							0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	37.10	1697.49	41.71	243.76	2487.4	0.19	28.78	257.14	54.46	2.03	0.0	13.2	33.18	0.06	0.25	0.26	0.00	0.02	0.85	0.03	-0.72	0.05
BIC2-PL15-TiG2	**Total**	**2018**	**3474**	**350**	**347**	**7**	**2.7**	**6.38**	**572.9**	**9.9**	**57.5**	**22.7**	**777.8**	**9.2**	**7.4**	**6306.3**	**2275.8**	**61.8**	**272.6**	**5108.8**	**357.2**	**43.5**	**496.8**	**98.0**	**7.3**	**472.0**	**37.4**	**66.5**	**2.80**	**14883**	**2.71**	**0.05**	**1.89**	**0.84**	**0.03**	**-0.38**	**0.07**
	NF							24.50	482.43	11.20	80.06	18.39	474.19	6.00	3.94	4576.80	33.60	2.26	1.89	772.60	229.67	5.99	nd	nd	15.00	475.33	7.55	7.68	1.09	9993.48	5.23	0.02	2.14	0.92	0.05	-0.02	0.25
	FAC							24.29	508.05	10.77	79.80	17.36	474.05	6.08	4.02	5208.21	87.37	0.18	0.01	1664.5	225.95	10.34	nd	nd	14.21	477.52	8.72	3.64	1.04	9886.61	5.19	0.02	nd	nd	nd	-0.19	0.03
	B/F							0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	9.59	328.92	17.40	44.57	512.09	0.07	0.71	73.65	4.03	0.67	0.00	26.11	7.07	0.05	0.10	0.02	0.00	0.01	0.76	0.01	-0.48	0.06
	Dregs							0.00	0.00	0.02	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	6.09	81.83	3.69	12.53	205.83	0.02	0.66	11.85	2.09	0.10	0.00	1.14	0.76	0.00	0.06	0.00	0.00	0.02	0.78	0.04	-0.45	0.06
BIC2-PL17-TiD2	**Total**	**2018**	**3486**	**325**	**215**	**51**	**3.6**	**24.50**	**482.4**	**11.2**	**80.2**	**18.4**	**474.2**	**6.0**	**3.9**	**4582.9**	**115.4**	**6.0**	**14.4**	**978.4**	**229.7**	**6.6**	-	-	**15.1**	**475.3**	**8.7**	**8.4**	**1.09**	**9993.5**	**5.23**	**0.02**	**2.15**	**0.80**	**0.04**	**-0.11**	**0.21**
	NF							46.29	498.23	9.41	89.64	11.03	91.22	1.91	0.54	763.87	13.36	89.68	1.18	169.18	32.27	3.34	nd	nd	23.36	408.70	3.84	11.82	1.13	1249.08	11.63	0.02	0.80	1.01	0.08	-0.43	0.09
	FAC							46.62	531.42	9.48	90.09	11.78	92.82	1.93	0.54	783.52	10.76	90.39	1.02	166.47	32.76	3.57	nd	nd	23.42	421.30	4.66	11.21	1.17	1274.68	12.01	0.02	0.81	0.74	0.05	-0.46	0.09
	B/F							0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	5.16	139.25	12.39	32.91	443.34	0.14	2.15	20.52	6.16	0.56	0.00	24.75	3.11	0.04	0.16	0.02	0.00	0.01	0.79	0.02	-0.43	0.06
	Dregs							0.00	0.00	0.03	0.27	0.00	0.01	0.00	0.13	28.71	1038.54	24.65	289.29	3525.7	0.89	25.75	37.52	60.89	1.53	0.04	7.40	14.94	0.17	0.92	0.19	0.01	0.08	0.81	0.02	-0.40	0.05
BIC2-PL17-TiG2	**Total**	**2018**	**3487**	**337**	**116**	**51**	**6.6**	**46.29**	**498.2**	**9.4**	**89.9**	**11.0**	**91.2**	**1.9**	**0.7**	**792.6**	**1051.9**	**114.3**	**290.5**	**3694.9**	**33.2**	**29.1**	-	-	**24.9**	**408.7**	**11.2**	**26.8**	**1.31**	**1250**	**11.82**	**0.03**	**0.88**	**0.81**	**0.02**	**-0.40**	**0.05**
Ruche Fumeur	BIC5																																				
	FAC							33.94	537.78	11.10	75.78	17.86	545.00	5.70	2.37	2563.91	1359.60	67.43	26.11	3434.2	200.26	30.44	198.75	59.61	18.15	453.61	24.73	83.33	2.15	2907.68	6.10	0.02	1.32	0.75	0.05	-0.54	0.08
	B/F							0.07	0.90	0.03	0.25	0.04	1.08	0.01	0.53	140.94	34.11	7.87	4.64	43.78	0.57	0.13	2.01	0.31	0.17	0.66	29.95	0.75	0.73	11.28	0.08	0.00	0.01	0.82	0.06	0.24	0.14
BIC-PL01-TiD1	**Total**	**2014**	**3464**	**345**	**-**	**-**	**4.8**	**34.01**	**538.68**	**11.13**	**76.03**	**17.90**	**546.07**	**5.71**	**2.90**	**2704.85**	**1393.71**	**75.30**	**30.75**	**3478**	**200.83**	**30.58**	**200.76**	**59.92**	**18.32**	**454.27**	**54.68**	**84.08**	**2.88**	**2918.96**	**6.18**	**0.03**	**1.33**	**0.76**	**0.05**	**-0.53**	**0.08**
	FAC							7.41	603.02	10.97	55.85	26.41	1025.30	10.34	7.26	6064.36	75.61	40.58	12.64	2892.1	405.40	47.76	234.56	83.03	3.44	525.87	239.87	764.20	3.42	6713.7	1.19	0.01	1.80	0.89	0.04	-0.20	0.09
	B/F							0.01	0.56	0.01	0.09	0.02	1.04	0.01	0.02	319.86	0.19	0.59	0.04	3.19	0.56	0.10	2.84	0.19	0.23	0.45	7.69	1.47	0.06	10.61	0.00	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd
BIC-PL01-TiG1	**Total**	**2014**	**3464**	**346**	**-**	**-**	**3.7**	**7.41**	**603.58**	**10.98**	**55.94**	**26.44**	**1026.34**	**10.35**	**7.28**	**6384.22**	**75.80**	**41.16**	**12.67**	**2895.3**	**405.96**	**47.86**	**237.40**	**83.22**	**3.68**	**526.32**	247.56	**765.66**	**3.48**	6724.3	**1.19**	**0.01**	**1.80**	-	-	-	-
	FAC							3.62	621.75	11.86	55.91	27.61	1143.19	10.90	9.33	8845.85	59.78	22.62	11.95	3070.5	446.04	45.36	196.67	73.55	2.09	537.10	121.76	153.41	3.99	7106.3	0.94	0.01	1.83	0.92	0.01	-0.20	0.12
	B/F							0.01	1.15	0.02	0.11	0.05	1.96	0.02	0.05	9.53	0.21	0.26	0.05	5.26	0.91	0.16	0.69	0.29	0.72	0.94	7.94	0.68	0.11	19.32	0.00	0.00	0.00	nd	nd	nd	nd
BIC-PL04-TiG1	**Total**	**2014**	**3464**	**352**	**-**	**-**	**4.1**	**3.62**	**622.90**	**11.88**	**56.02**	**27.66**	**1145.15**	**10.92**	**9.38**	**8855.38**	**59.98**	**22.88**	**12.00**	**3075.8**	**446.95**	**45.53**	**197.36**	**73.84**	**2.81**	**538.04**	**129.70**	**154.09**	**4.10**	7125.6	**0.94**	**0.01**	**1.83**	-	-	-	-
EM	**Ruches**							**0.00**	**607.10**	**11.45**	**53.15**	**28.04**	**1202.03**	**11.41**	**9.52**	**7670.20**	**298.33**	**24.71**	**20.99**	**3446**	**469.21**	**70.04**	**264.32**	**101.57**	**0.35**	**539.84**	**131.62**	**269.05**	**4.20**	10123.7	**-0.28**	**0.01**	**2.04**	**0.87**	**0.07**	**-0.27**	**0.17**

Tableau 3.2. (Suite)

Nom	Fraction	Année	Prof	Tmax	Tmoy	1SD	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	B	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd
			(m)	(°C)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	nM	nM	nM	‰	‰	‰	‰
Moose Top	NF							41.2	531.7	10.3	86.5	14.6	235.7	3.4	1.5	1997.1	67.2	71.7	3.0	533.2	106.3	10.7	62.6	29.6	21.5	435.5	12.6	69.4	1.2	4079.4	10.3	0.0	1.1	0.70	0.15	0.19	0.07
	FAC							39.6	511.6	9.7	84.7	14.0	230.7	3.3	1.5	2255.9	48.5	58.9	2.9	495.0	104.9	11.9			20.7	443.5	13.3	33.7	1.0	3966.5	9.6	0.0	1.1	0.77	0.06	-0.32	0.08
	B/F							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.4	195.5	23.4	28.4	244.4	0.1	7.1	24.3	15.9	0.4	0.0	29.6	2.7	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.47	0.01	-0.54	0.06
	Dregs							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	49.8	1147.6	104.2	168.5	1591.5	0.5	59.3	189.9	130.8	1.6	0.0	18.2	14.9	0.1	0.7	1.1	0.0	0.0	0.46	0.01	-0.50	0.05
BIC2-PL17-TiD1	**Total**	**2018**	**3514**	**304**	**189**	**83**	**5.8**	**41.2**	**531.7**	**10.3**	**86.5**	**14.6**	**235.7**	**3.4**	**1.7**	**2046.8**	**1214.8**	**175.8**	**171.5**	**2124.7**	**106.9**	**69.9**	**252.5**	**160.4**	**23.1**	**435.5**	**30.8**	**84.3**	**1.4**	**4080.0**	**11.4**	**0.0**	**1.2**	**0.47**	**0.01**	**-0.33**	**0.06**
	NF							45.6	468.6	9.9	90.9	14.0	164.6	2.6	0.9	1473.4	1.2	8.7	0.0	169.3	68.8	2.4	nd	nd	23.2	447.8	6.6	31.9	1.5	2652.5	10.2	0.0	1.0	nd	nd	-0.30	0.09
	FAC							44.1	513.8	9.6	88.5	12.6	157.2	2.6	0.9	1430.1	1.1	7.9	0.0	176.6	66.2	2.7	nd	nd	22.3	437.2	9.7	10.1	1.4	2540.5	10.2	0.0	1.0	nd	nd	-0.23	0.09
	B/F							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.6	5.4	31.6	1.4	66.2	0.0	4.7	14.9	11.7	0.1	0.0	28.8	0.8	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.80	0.08	-0.62	0.05
	Dregs							0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	68.3	132.0	139.3	38.1	2024.2	0.8	254.8	708.5	609.9	1.7	0.0	11.4	14.5	0.0	0.4	0.2	0.0	0.0	0.91	0.04	-0.66	0.05
BIC2-PL17-TiG1 Moose	**Total**	**2018**	**3516**	**186**	**67**	**36**	**5.94**	**45.6**	**468.6**	**9.9**	**91.0**	**14.0**	**164.6**	**2.6**	**1.1**	**1541.7**	**133.2**	**147.9**	**38.1**	**2193.5**	**69.5**	**257.1**	**-**	**-**	**24.9**	**447.8**	**18.0**	**46.4**	**1.5**	**2652.8**	**10.5**	**0.0**	**1.0**	-	-	-	-
	FAC							48.5	510.4	11.1	89.1	13.5	203.9	2.9	2.2	1411.8	50.5	111.0	3.3	364.9	70.8	13.3	69.3	26.7	25.5	433.9	20.2	13696.0	2.6	1490.8	8.3	0.0	0.9	0.54	0.08	-0.22	0.09
	B/F							0.1	0.6	0.0	0.4	0.0	0.7	0.0	0.1	12.3	0.6	0.9	0.1	3.4	0.3	0.2	0.7	0.2	0.1	1.3	29.5	0.6	0.4	60.0	0.1	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL01-TiD3	**Total**	**2014**	**3498**	**221**	**-**	**-**	**5.8**	**48.7**	**511.0**	**11.2**	**89.4**	**13.6**	**204.6**	**2.9**	**2.2**	**1424.1**	**51.1**	**111.9**	**3.3**	**368.4**	**71.1**	**13.4**	**70.0**	**26.9**	**25.6**	**435.3**	**49.7**	**13696.6**	**3.1**	**1550.8**	**8.4**	**0.0**	**0.9**	-	-	-	-
	FAC							37.8	513.0	11.1	81.4	15.2	426.4	4.9	1.2	1864.5	57.5	55.5	3.3	721.0	165.3	14.0	70.8	24.9	19.7	458.8	30.5	139.6	4.0	2138.8	6.6	0.0	1.2	0.53	0.14	-0.36	0.06
	B/F							0.0	0.6	0.0	0.1	0.0	0.4	0.0	0.2	80.4	0.1	0.3	0.0	6.0	0.2	0.0	0.6	0.0	0.1	0.4	5.7	0.2	0.1	13.2	0.0	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL01-TiG3	**Total**	**2014**	**3498**	**221**	**-**	**-**	**5.09**	**37.8**	**513.6**	**11.1**	**81.5**	**15.2**	**426.8**	**4.9**	**1.4**	**1944.9**	**57.6**	**55.9**	**3.3**	**726.9**	**165.5**	**14.0**	**71.4**	**24.9**	**19.8**	**459.3**	**36.1**	**139.8**	**4.1**	**2152.1**	**6.6**	**0.0**	**1.2**	-	-	-	-
	FAC							18.9	589.1	11.1	64.3	22.2	837.9	8.1	8.6	3508.6	183.1	41.7	12.0	2028.6	331.7	43.4	176.6	79.9	9.3	494.8	59.8	74.6	2.3	9017.8	3.6	0.0	1.7	0.53	0.01	-0.23	0.07
	B/F							0.0	1.1	0.0	0.2	0.0	2.0	0.0	0.1	386.4	0.9	0.4	0.1	5.8	1.0	0.2	3.1	0.3	0.1	0.7	4.5	0.4	0.1	3.3	0.0	0.0	0.0	nd	nd	nd	nd
BIC-PL04-TiG3	**Total**	**2014**	**3498**	**259**	**-**	**-**	**3.33**	**19.0**	**590.2**	**11.1**	**64.5**	**22.3**	**839.9**	**8.1**	**8.6**	**3895.1**	**184.0**	**42.1**	**12.0**	**2034.4**	**332.7**	**43.6**	**179.8**	**80.2**	**9.4**	**495.4**	**64.3**	**75.0**	**2.4**	**9021.1**	**3.6**	**0.0**	**1.7**	-	-	-	-
EM Elan								**0.0**	**614.8**	**11.6**	**55.8**	**26.5**	**1201.5**	**11.2**	**10.4**	**5181.0**	**250.2**	**-**	**16.2**	**2831.7**	**481.4**	**59.6**	**246.9**	**107.9**	**ld**	**551.1**	**87.1**	**-**	**4.5**	**12086.3**	**-**	**0.0**	**2.2**	0.53	0.01	-0.27	0.09
S. Pit *		**1996**		**341**	**-**	**-**	**3.7**	**0**	**515**	**11**	**54**	**23**	**835**	**12**	**12**	**> 4.3**	**< 2**	**3**	**35**	**2400**	**400**	**53**	**265**	**440**	**-**	**-**	**-**	**< 2**	**-**	**20**	**-**	**-**	**3.4**	**-**	**-**	**-**	**-**
S.Pit **		**2014**		**357**	**-**	**-**	**3.3**	**0**	**520**	**11.3**	**52.1**	**26.4**	**1185**	**11.3**	**-**	**-**	**-**	**-**	**18.9**	**3285**	**465**	**63.4**	**-**	**-**	**-**	**533**	**-**	**-**	**-**	**17000**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
Deep-sea water							7.8	60.15	505.79	10.25	87.82	11.28	26.48	1.40	1.54	695.76	2.00	118.28	0.02	0.01	0.01	0.01	5.70	2.07	31.36	384.44	8.21	92.27	0.04	58.52	13.83	0.03	0.54	-	-	-	-

FAC: dissolved fraction recovered from Ti-sampler filtered after acidification; dregs: insoluble particles precipitated inside the Ti-sampler; B/F: Fine precipitates remaining within some of the acidified hydrothermal fluids; NF: samples collected without filtration step; EM: end-member concentrations determined at Mg= 0; Cu and Fe isotope composition of the end-member fluid determined by mass balance (NF + dregs fractions or B/F + Diss);

* End-member chemical composition from Douville et al. (2002);

** End-member chemical composition from Konn et al. (2021).

3.4.1.2. Caractérisation chimique autour des habitats et fluides diffus

Les zones périphériques des cheminées et édifices hydrothermaux sont généralement caractérisées par des environnements très riches en activité biologique. Ces environnements, constituent des habitats pour des communautés biologiques variées : ces habitats sont souvent associés à des émissions de fluides plus ou moins diffus et sont caractérisés par des températures variantes entre celle de l'eau de mer environnante et 120°C. Durant la campagne Bicose 2, différents habitats ont été étudiés en fonction des communautés faunistiques associées (Methou et al., 2020, 2021) et des caractéristiques physico-chimiques des habitats correspondant, comme présenté ci-dessous (fig. 3.7).

Le fluide hydrothermal qui s'échappe des structures hydrothermales (e.g. cheminées, cracks, flange) se mélange avec l'eau de mer environnante et peut s'élever dans la colonne d'eau par différence de densité sous forme de panache au-dessus de la source, où il peut ensuite se disperser latéralement, avec un facteur de dilution parfois supérieure à 10 000 (Lupton et al., 1993). En général, les champs hydrothermaux présentent des sorties diffuses de fluides hydrothermaux au niveau du plancher océanique, avec des températures moins élevées que celles des fluides de haute température (considérés comme end-members) mais qui possèdent tout de même une contribution hydrothermale relativement importante. C'est au niveau de ces sorties diffuses ainsi que dans les parties froides du gradient de mélange entre eau de mer et fluide hydrothermal de haute température que les communautés animales hydrothermales (ex : crevettes alvinocarididés Rimicaris exoculata, Mirocaris fortunata, R. chacei, Alvinocaris markensis, etc) s'établissent au niveau des sites de TAG et de Snake Pit (Williams & Rona, 1986 ; Williams, 1988 ; Creasey et al., 1996, Apremont et al., 2018, Methou et al., 2020, submitted pour revue Zbinden et Cambon Bonavita 2021). De nombreuses études ont montré que ces panaches diffus ou focalisés constituent des zones de mélange très dynamiques et fluctuantes, caractérisées par d'importants gradients chimiques et thermiques (redox, pH, Eh, température) contribuant de manière significative dans la dispersion des flux chimiques et thermiques dans les océans profonds (Edmond et al. 1982 ; Mottl and McConachy 1990 ; Lupton, 1995 ; Feely et al., 1998 ; German and Von Damm 2006 ; Sander and Koschinsky

2011). Pour une même température donnée, il est possible qu'un fluide diffus enregistre différentes contributions de fluides d'origine hydrothermale : mélange simple du fluide haute température avec l'eau de mer, refroidissement conductif du fluide hydrothermal, ou encore un réchauffement conductif de l'eau de mer. Par conséquent, il est difficile d'établir une relation entre les paramètres physico-chimiques (ex : éléments chimiques, température, pH) et le pourcentage de mélange. Au cours du processus de mélange, les éléments chimiques, d'origine hydrothermale ou issus de l'eau de mer sont susceptibles d'être préférentiellement mobilisés dans la phase particulaire ou la phase dissoute. La concentration d'une espèce physico-chimique dans le gradient de mélange peut être uniquement influencée par la dilution (comportement « conservatif ») ou pas (comportement « non conservatif »). Le comportement des métaux au sein des panaches diffus et focalisés est varié et peut être contrôlé par divers processus : (i) indirectement influencés par la biologie (ex : composés organiques relargués dans le milieu et pouvant entrer en jeu dans les processus de complexation), (ii) directement influencé par les processus microbiens (ex : processus chimioautotrophes ou chimiohétérotrophes) ou (iii) uniquement abiotiques (ex : précipitation de sulfures) (German and Von Damm 2006 ; Breier et al. 2012).

Dans notre étude, l'analyse de la spéciation physique des éléments chimiques en général et de celle du Cu en particulier (forme dissoute ou particulaire) associée au pourcentage de mélange de fluide hydrothermal-eau de mer, au niveau des habitats et des fluides diffus, permet de tracer le Cu, de déceler ses sources et d'explorer son devenir à quelques centimètres des orifices hydrothermaux. Compte tenu de son enrichissement dans le fluide hydrothermal et de sa lente réactivité lors du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer, le manganèse dissous (dMn) est généralement considéré comme un traceur conservatif. La comparaison entre le Mn dissous ou total, et les métaux associés aux phases minérales sulfurées a également permis dans le paragraphe précédent de déterminer l'importance de l'entrainement de fragments de cheminées lors de l'échantillonnage des fluides chauds. Comme déjà réalisé dans des études plus récentes (Aumond, 2013 ; Callac, 2013 ; Cotte et al., 2020), nous avons également décidé d'utiliser le Mn comme traceur du mélange fluide hydrothermal-eau de mer dans les fluides de basse température. Ainsi, le pourcentage de mélange avec le fluide hydrothermal a été déterminé, pour tous les échantillons prélevés (habitats et fluides diffus) avec les différents

systèmes de prélèvements en utilisant l'end-member du Mn déterminé pour le fluide hydrothermal de chaque site étudié (Tab. 3.3, 3.4 et 3.5), selon la relation :

Pourcentage de mélange (%) = ([Mn] mesurée dans l'échantillon / end-member du Mn) × 100

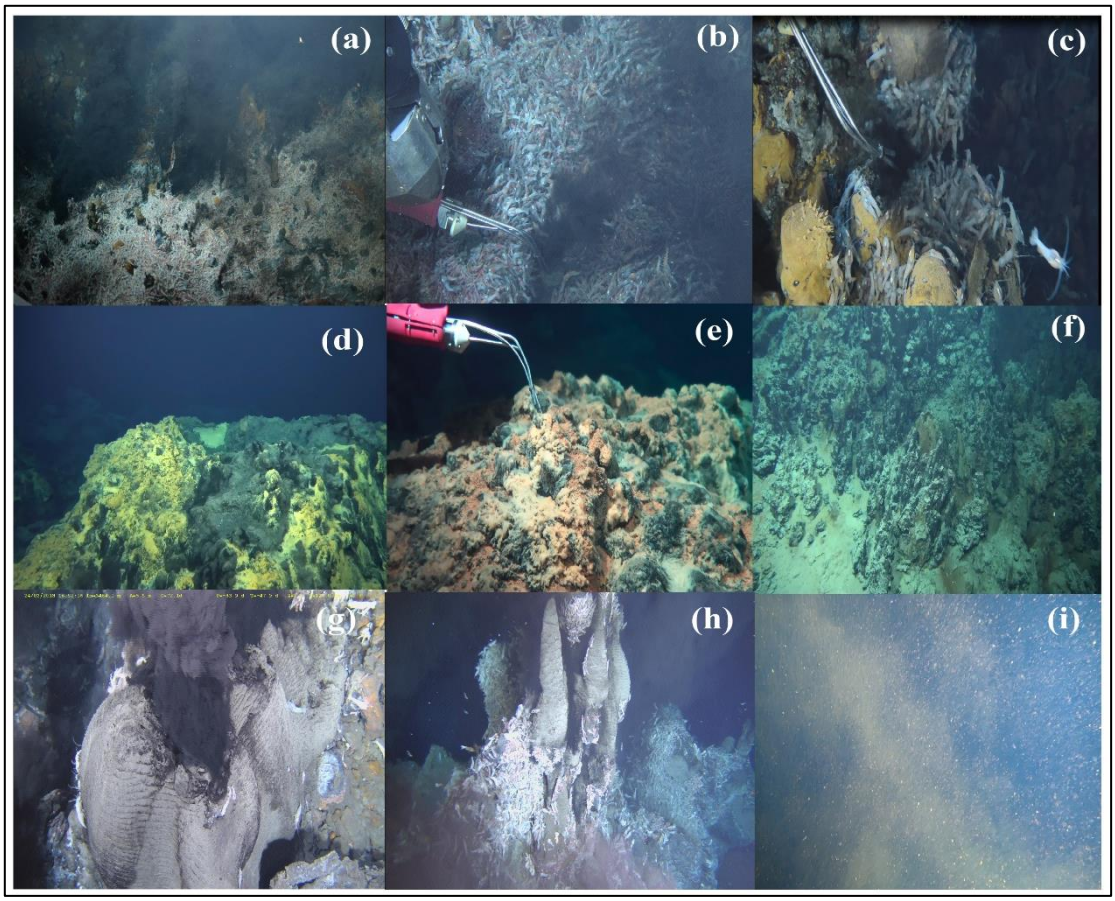


Figure 3.7: (a) Vue d'ensemble lors de plongée 1 (BICOSE 2), montrant la difficulté de positionnement du Nautile sur le site actif de TAG pour la collecte de fluides purs **(b)** Echantillonnage réalisé au sein d'aggrégats dense de Rimicaris exoculata, **(c)** gradient effectué à quelques centimètres au-dessus du black-smoker (TAG, BIC2-PL08-PLUM5) **(d)** Zone de Moirage (basse température) au sommet de MIR au sein des dépôts d'oxydes de Fe et Mn ; **(e)** Collecte de fluides autour des oxydes de Fe et Mn et tapis microbiens au sommet de MIR ; **(f)** cheminées inactives (BIC2-PL12-02 et -03) prélevés à l'ouest du Mont MIR ; **(g)** Cheminée active de type ruche (BIC2-Plongée 15) ; **(h)** Prélèvement PIF effectué au sein du panache du fumeur près du Bénitier ; **(i)** Prélèvement PEPITO réalisé en pleine eau, au sein d'un panache artificiel de particules crée suite à un effondrement de cheminées (BIC2-PL01-PEP-A1)

Tableau 3.3: Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques autour des habitats (crevettes, gastéropodes) du champ hydrothermal TAG.

Nom	Filtration	Fraction	Prof	T_{avg}	T_{Std}	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	Nm	nM	mM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰	%
		F					51.73	503.9	9.75	92.94	10.71	25.87	1384	0.35	92.97	1	104.8	0.02	4.69	0.5	0.08	0.67	1	26.77	29.0	31.8	2.4	20.0	12.9	46.0	0.7	nd	nd	-	-	
		PART					0	0.1	0	0.02	0	0	0.23	0.07	1.74	0.5	1	0.09	12.57	0.01	0.17	0.75	0.18	0	20.3	1.0	1.5	nd	0.1	32.5	0.1	nd	nd	1.29	0.11	
BIC2-PL01-PEP-A1	**in-situ**	**Total**	**3638**	**3.2**	**0.1**	**6.8**	**51.74**	**503.9**	**9.76**	**92.96**	**10.71**	**25.87**	**1384**	**0.42**	**94.71**	**1.5**	**105.8**	**0.11**	**17.26**	**0.51**	**0.25**	**1.42**	**1.18**	**26.77**	**49.3**	**32.9**	**3.9**	**-**	**13.0**	**78.5**	**0.9**	**nd**	**nd**	**-**	**-**	**0.08**
		F					50.65	494.6	10	92	11	26	1380	0	88	1	103.8	0.02	5.92	0.5	0.11	1	1	26	18.4	22.5	2.3	63.1	12.6	55.7	0.7	nd	nd	-	-	
		PART					0.03	0.3	0.01	0.07	0.01	0.05	1.72	0.34	2.84	12.4	7.9	2.45	14.49	0.06	2.34	15.73	3.35	0.05	31.0	1.7	0.2	nd	0.1	22.7	0.1	0.16	0.05	0.6	0.09	
BIC2-PL01-PEP-A2	**in-situ**	**Total**	**3635**	**3.2**	**0.1**	**7.7**	**50.68**	**495**	**9.66**	**92.43**	**10.57**	**26.33**	**1381**	**0.62**	**91.21**	**13.4**	**111.7**	**2.46**	**20.41**	**0.56**	**2.45**	**16.71**	**4.35**	**26.42**	**49.3**	**24.2**	**2.5**	**-**	**12.8**	**78.4**	**0.8**	**0.16**	**0.05**	**-**	**-**	**0.08**
		F					45.31	498.36	11	89.88	11	58	2042	1	1062	11.6	107	0.02	256.8	49.22	0.21	1	1	24	15.9	24.0	2.9	1509.1	12.1	106.7	1.1	nd	nd	-0.24	0.08	
		PART					0.01	0.12	0.01	0.06	0	0.01	0.59	0.68	4.63	83	24.7	20.15	105.98	0.06	12.59	43.01	19.03	0.16	16.1	1.9	0.1	nd	0.3	31.3	0.1	0.19	0.05	-0.52	0.06	
BIC2-PL01-PEP-A3	**in-situ**	**Total**	**3636**	**95.3**	**85.1**	**6.6**	**45.32**	**498.5**	**10.95**	**89.94**	**11.01**	**58.02**	**2043**	**1.83**	**#####**	**94.6**	**131.7**	**20.17**	**362.8**	**49.29**	**12.81**	**43.83**	**20.03**	**23.74**	**32.1**	**25.9**	**3.0**	**-**	**12.4**	**138.0**	**1.1**	**0.19**	**0.05**	**-0.32**	**0.07**	**7.43**
Mkr 5		F					36.38	431.6	10.22	80.53	4	48	1857	-	890	nd	80.2	nd	297.39	54.42	nd	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0	0	0.02	0	0	0.7	0.09	1.03	3.9	17.8	8.58	59.55	0.03	2.88	9.55	5.07	0.09	15.1	0.9	0.0	nd	0.0	8.2	0.0	0.36	0.05	-0.48	0.06	
BIC2-PL10-PEP-B1	**in-situ**	**Total**	**3630**	**42.3**	**11.6**	**6.6**	**36.38**	**431.68**	**10.22**	**80.55**	**3.88**	**47.93**	**1858**	**-**	**891**	**3.9**	**97.98**	**8.58**	**356.9**	**54.45**	**2.88**	**-**	**-**	**20.19**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**0.36**	**0.05**	**-**	**-**	**8.21**
		F					39.66	443.3	10.68	83.07	4.61	33.18	1532	-	637	nd	85.4	nd	157.75	26.95	nd	-	-	21.85	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0	0	0.01	0	0	0.13	0.03	1.19	1.7	3.1	1.61	23.36	0.01	1.31	4.25	2.19	0.03	7.39	0.32	0.02	nd	0.02	1.89	0.02	0.39	0.05	-0.41	0.06	
BIC2-PL10-PEP-B2	**in-situ**	**Total**	**3637**	**21.5**	**5.1**	**6.9**	**39.66**	**443.29**	**10.68**	**83.08**	**4.61**	**33.18**	**1532**	**-**	**638.3**	**1.7**	**88.53**	**1.61**	**181.1**	**26.97**	**1.31**	**-**	**-**	**21.88**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**0.39**	**0.05**	**-**	**-**	**4.07**
		F					32.45	399.8	10	75	3	46	1758	-	5773	nd	72.8	nd	318.04	55.53	nd	-	-	18	-	-	-	1581.49	9.6198	-	-	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.01	0.1	0	0.04	0	0.01	0.67	0.11	5.76	1.9	12.5	5.78	59.19	0.05	3.24	8.62	5.05	0.09	32.78	1.73	0.08	nd	0.06	8.13	0.08	0.47	0.05	-0.26	0.07	
BIC2-PL10-PEP-B3	**in-situ**	**Total**	**3640**	**60**	**24.7**	**6.7**	**32.46**	**399.87**	**10**	**75**	**3**	**46**	**1758**	**-**	**5779**	**1.9**	**85.33**	**5.78**	**377.2**	**55.58**	**3.24**	**-**	**-**	**18**	**-**	**-**	**-**	**-**	**9.68**	**-**	**-**	**0.47**	**0.05**	**-**	**-**	**8.38**
		F					47.91	496.3	10	90	11	42	1690	1	575	9.3	100.3	0	152.46	26.59	0.14	1	1	25	11.4	13.8	3.5	832.7	12.9	111.8	0.8	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.06	0.6	0.01	0.11	0.01	0.05	2.12	0.01	0.76	1.4	1.2	0.52	5.72	0.04	2.37	9.11	4.63	0.03	5.25	0.34	0.02	nd	0.02	1.08	0.03	0.44	0.02	-0.28	0.09	
BIC2-PL01-PLUM-2	**ex-situ**	**Total**	**3639**	**70-150**		**?**	**47.97**	**496.9**	**10**	**90**	**11**	**42**	**1693**	**1**	**576**	**10.7**	**101.5**	**0.53**	**158.2**	**26.63**	**2.51**	**10**	**6**	**25**	**16.7**	**14.1**	**3.5**	**-**	**13.0**	**112.9**	**0.8**	**0.44**	**0.02**	**-**	**-**	

Tableau 3.3 (suite)

Nom	Filtration	Fraction	Prof	Tavg	TStd	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Pourcentage du Fluide Hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰	%
MIR mound (T.M)		F					51.42	503.7	11.23	95	11	25.38	1346	0.1	78.8	1	103.4	0.01	1.83	3.24	0.07	0.14	1	29	7.98	5.72	2.89	99.64	12.31	54.81	0.65	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.01	0.1	0	0.01	0	0	0.15	0.01	1.92	0.3	0.7	0.1	4.43	0.28	0.06	0.51	0.14	0.01	4.49	0.11	0.04	nd	0.00	0.93	0.01	0.43	0.09	-0.88	0.07	
BIC2-PL12-PEP-B2	**in-situ**	**Total**	**3421**	**4.3**	**0.4**	**8.3**	**51.4**	**503.8**	**11.2**	**95.0**	**11.0**	**25.4**	**1346.2**	**0.1**	**80.7**	**1.3**	**104.1**	**0.1**	**6.3**	**3.5**	**0.1**	**0.7**	**1.1**	**29.0**	**12.5**	**5.8**	**2.9**	**-**	**12.3**	**55.7**	**0.7**	**0.43**	**0.09**	**-**	**-**	**0.53**
		F					51.14	499	12	98	11	25	1339	0	110	1	104.5	0.01	3.07	5.09	0.33	1	2	29	7.75	6.07	3.23	88.43	12.05	53.90	0.69	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.01	0.1	0	0.01	0	0	0.18	0.02	1.86	2.9	4.6	1.13	45.91	0.07	1.3	6.56	3.69	0.09	11.32	0.74	0.02	nd	0.01	1.33	0.01	0.35	0.04	-0.98	0.05	
BIC2-PL12-PEP-B3	**in-situ**	**Total**	**3421**	**5.5**	**1**	**7.9**	**51.15**	**499**	**12**	**98**	**11**	**25**	**1339**	**0**	**112**	**3.9**	**109.1**	**1.14**	**48.98**	**5.17**	**1.63**	**7**	**5**	**29**	**19.1**	**6.8**	**3.3**	**-**	**12.1**	**55.2**	**0.7**	**0.35**	**0.04**	**-**	**-**	**0.78**
		F					49.78	483.6	11.8	97.4	10.5	24.5	1314.1	0.1	98.6	1	103.3	0.06	3.42	5.63	0.4	0.4	2.5	28.4	7.46	7.13	2.89	87.03	11.82	50.30	0.66	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0	0	0.01	0	0	0.06	0.07	1.78	16.4	13.5	4.26	100.9	1.38	3.29	13.7	9.7	0.16	9.95	0.96	0.17	nd	0.02	8.79	0.03	0.35	0.01	-0.87	0.05	
BIC2-PL12-PEP-C1	**in-situ**	**Total**	**3422**	**5.5**	**0.7**	**7.9**	**49.78**	**483.6**	**12**	**97**	**11**	**24**	**1314**	**0**	**100**	**17.4**	**116.9**	**4.32**	**104.3**	**7.01**	**3.69**	**14**	**12**	**29**	**17.4**	**8.1**	**3.1**	**-**	**11.8**	**59.1**	**0.7**	**0.35**	**0.01**	**-**	**-**	**1.06**
		F					49	479	11	94.1	10.4	24.6	1306	0.1	98.6	1	101.4	0.02	2.42	4.1	0.39	0.6	2.1	27.1	8.22	6.65	2.49	59.68	11.52	50.07	0.62	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0.03	0	0	0	0	0.1	0.1	0.7	23.7	11.6	4.7	104.7	0.8	2.67	13.3	6.5	0.2	15.18	1.14	0.13	nd	0.02	6.13	0.04	0.39	0.05	-0.89	0.05	
BIC2-PL12-PEP-C2	**in-situ**	**Total**	**3423**	**5.6**	**1.2**	**8**	**49.02**	**479**	**11**	**94**	**10**	**25**	**1306**	**0**	**99**	**24.7**	**113**	**4.69**	**107.1**	**4.87**	**3.06**	**14**	**9**	**27**	**23.4**	**7.8**	**2.6**	**-**	**11.5**	**56.2**	**0.7**	**0.39**	**0.05**	**-**	**-**	**0.73**

PART : fraction retenue par un filtre de diamètre de pores 0,2 µm

F : filtrat d'une filtration à 0. 2µm. Les fluides non-filtrés in-situ ont été immédiatement filtrés après récupération à bord mais sans acidification préalable

3.4.1.2.1. Champ hydrothermal de TAG

❖ Site actif de TAG

L'analyse des habitats au niveau du site actif de TAG révèle des pH (6,6-7,7) et des températures comprises entre 5°C et 150°C, avec des concentrations totales (somme des fractions filtrées et particulaires) en Mn, Fe, Cu et Zn (Mn=0,01 - 55,6 µM ; Fe = 17,3 - 377,2 µM ; Cu = 0,1 - 20,2 µM ; Zn=0,3 - 12,8 µM). Les concentrations maximales en Cu, Fe, Zn mesurées dans ces environnements après filtration in-situ sont respectivement inférieures (Cu ~ 5 fois, Fe ~ 20 fois et Zn ~ 3 fois) aux valeurs des fluides chauds les plus pauvres en Mg collectés sur ce site (Tabs. 3.1, 3.3). Selon le pourcentage de mélange déterminé, les fluides collectés au niveau des habitats et ceux situés à quelques centimètres au-dessus du black smoker possèderait entre 0,1% et 8,4% de fluide hydrothermal. La poche BIC2-PL01-PEP-A1, collectée à la plus basse température (~3°C) en pleine eau, semble constituée à plus de 99% d'eau de mer alors que la poche BIC2-PL10-PEP-B3 échantillonnée à une température moyenne de 60°C ± 25°C, contient 8,4% de fluide hydrothermal et 91,6% d'eau de mer (Tab. 3.3).

L'examen de la teneur du Cu particulaire en fonction du pourcentage de mélange met en évidence un profil non conservatif pour le Cu (fig.3.8a). L'évolution du ratio pCu/TCu au cours de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer (entre 0,1% et 8,4% de fluide hydrothermal), montre que le cuivre particulaire représente entre 84% et 100% du cuivre total (fig.3.8b). Cette même caractéristique (Cu particulaire >90% du Cu total) est observée sur le même site au niveau des poches (filtrées à bord) prélevées au sein des habitats et autour des fumeurs noirs. Les rapports molaires pCu/pFe diminuent (de 0,19 à 0,01) pour de faibles contributions hydrothermales dans le mélange, excepté la poche BIC2-PL01-PEP-A2 collectée au sein d'un panache de particules ayant été perturbé par l'effondrement de la cheminée lors de l'échantillonnage (fig.3.8c).

Les compositions isotopiques en δ^{65}Cu ont été déterminées uniquement sur la fraction particulaire, la fraction dissoute étant sous la limite de détermination. Etant donné que la fraction particulaire représente l'essentiel du Cu total (>90%), on peut considérer que ces

données de $\delta^{65}Cu$ sont représentatives du Cu total. Les résultats sont globalement similaires entre les poches filtrées in-situ ($\delta^{65}Cu$ de 0,16 à 0,47‰) et les poches filtrées à bord ($\delta^{65}Cu$ jusqu'à 0,44‰) sur l'ensemble du gradient de mélange (fig.3.8d). De plus, elles affichent des concentrations en métaux de base et des ratios élémentaires (Cu/Fe, Mo/Cu et Co/Cu) situés dans la plage des valeurs des particules (dregs/bottle filter) et des fragments « bulks » de cheminées actives et inactives collectés sur le même site (figs.3.8e, f, g ; Tab. 3.3). Nos résultats indiquent, cependant, des variations légèrement plus étendues pour les concentrations du Fe et du Zn particulaire au sein des poches filtrées à bord (Tab. 3.3).

Le Fe se présente à la fois sous forme dissoute et particulaire dans le mélange (entre 0,1 et 8,4% d'apport hydrothermal) et au sein des habitats avec un comportement non conservatif (Tab. 3.3 ; fig.3.9a). Les concentrations du Fe particulaire augmentent dans la partie du mélange la moins diluée par l'eau de mer (fig.3.9b, Tab. 3.3). Les signatures isotopiques $\delta^{56}Fe$ du Fer particulaire dans les poches filtrées in-situ (de -0,52 à 1,29‰) ou ex-situ (jusqu'à -0,28‰) deviennent positives au fur et à mesure que le fluide hydrothermal est dilué par l'eau de mer (fig.3.9c, Tab. 3.3).

❖ Zone de MIR

Les poches filtrées in-situ, recueillies dans la zone de moirage (Mir Mound) autour des tapis microbiens (4-10°C ; pH =7,9-8,3) enregistrent des teneurs en Mn (4-7 µM), Fe (6,3 - 107,1 µM), Cu (0,1- 4,7 µM) et Zn (0,14-3,69 µM), plus faibles que celles du Mn (~95 fois), Fe (~62 fois), Cu (~22 fois) et Zn (~11 fois) des fluides purs (end-member) de TAG. Ces échantillons possèdent des teneurs relativement plus faibles en Cu et Zn, et un enrichissement plus important en Mn par rapport au site actif de TAG. Le Cu particulaire représente la fraction majoritaire du Cu (Tab. 3.3; fig.3.8b). Les ratios molaires pCu/pFe autour des tapis microbiens varient entre 0,02 et 0,04 avec un pourcentage d'apport hydrothermal maximale de 1% dans le mélange (fig.3.8c). La composition isotopique moyenne du Cu particulaire des fluides diffus ($\delta^{65}Cu_{moy}$= 0,38 ± 0,04 ‰, 2se n=4) (fig.3.8d) qui y circulent est comprise entre la plage des valeurs des fluides les plus purs du site actif de TAG ($\delta^{65}Cu$ = 0,18 - 0,24 ‰) et celle des cheminées inactives ($\delta^{65}Cu$ = 0,48 - 1,09 ‰) et dépôts d'oxyhydroxydes Fe et Mn ($\delta^{65}Cu$ =

0,57 ± 0,07 ‰) collectés au sommet du mont MIR (Tab. 3.3 et 3.6). Les fluides prélevés autour des tapis microbiens du site de MIR indiquent que la spéciation physique du Fe est dominée par la fraction particulaire (entre 71 et 98% du Fe total) (Tab. 3.3). Cette fraction affiche des valeurs isotopiques δ^{56}Fe homogènes (entre -0,98 et -0,87 ‰) sur l'ensemble de la zone de mélange (fig.3.9c), qui sont plus légères que celles des fluides les plus purs de TAG (δ^{56}Fe ~ -0,27‰).

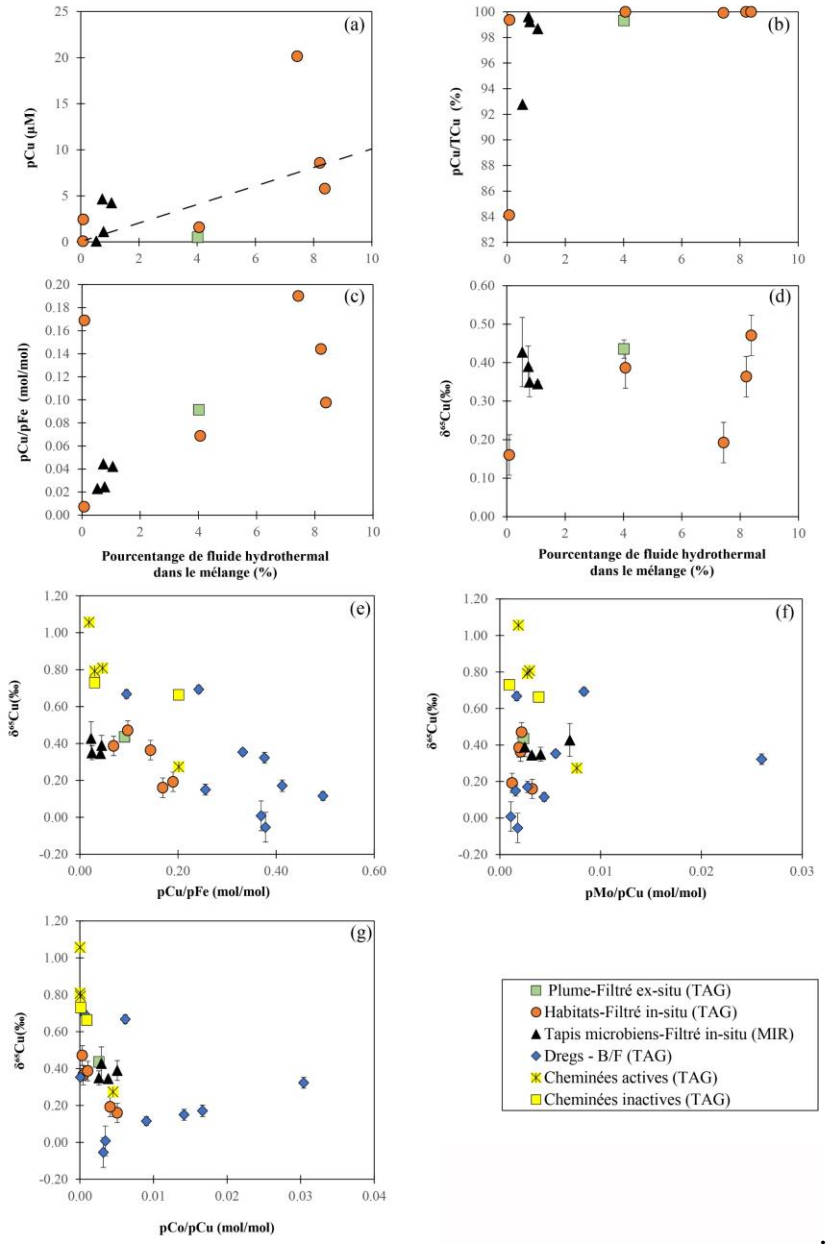


Figure 3. 8: (a) pCu ; **(b)** pCu/TCu, **(c)** pCu/pFe, et **(d)** δ^{65}Cu en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange avec l'eau de mer ; **(e)** δ^{65}Cu VS pCu/pFe et ; **(f)** δ^{65}Cu VS pMo/pCu, **(g)** δ^{65}Cu VS pCo/pCu (Champ hydrothermal de TAG). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member.

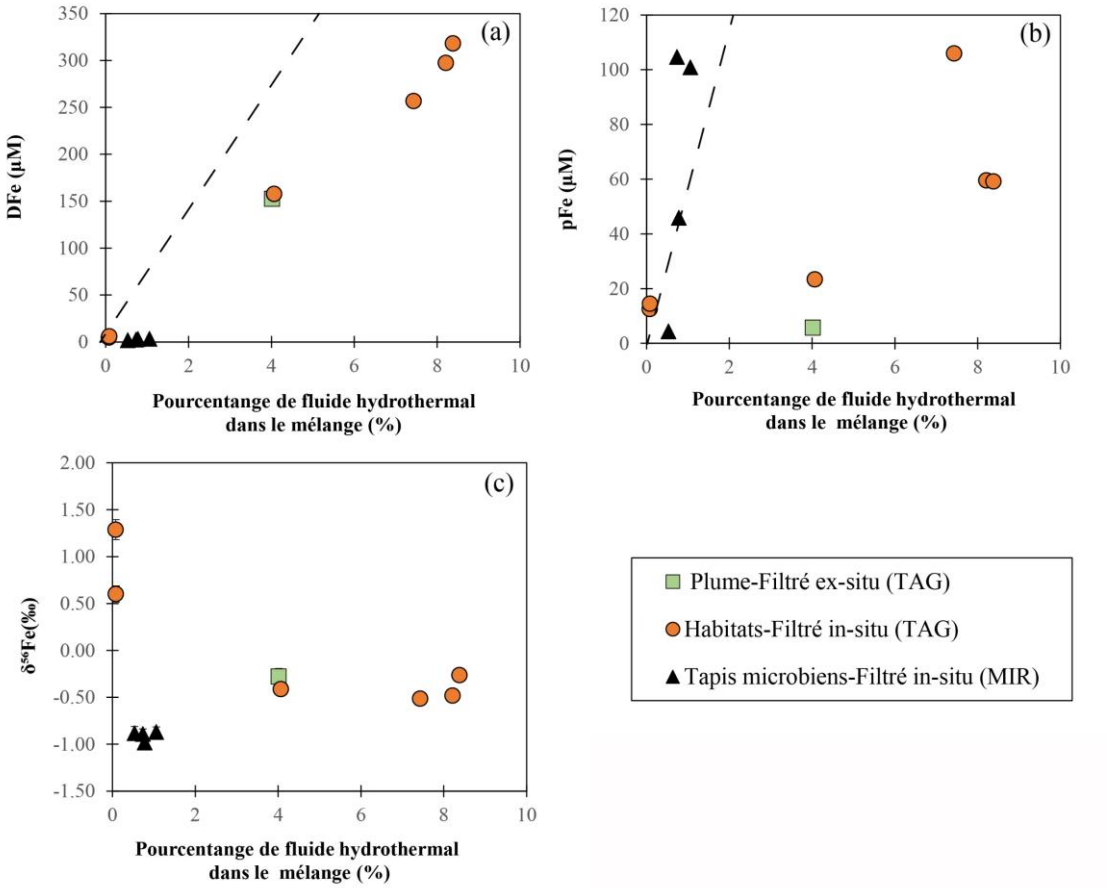


Figure 3.9: (a) Figures illustrant l'évolution des concentrations en Fe dissous et **(b)** particulaire et **(c)** des compositions isotopiques du Fe particulaire (δ^{56}Fe), autour des habitats et fluides diffus en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange (Champ hydrothermal de TAG). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member.

3.4.1.2.2. Champ hydrothermal de Snake Pit

- Habitats

Les fluides filtrés in-situ (site de Elan) collectés autour des habitats (crevettes, moulières) et substrats présentent des pH (7,4 – 8) pour des températures comprises entre 3°C et 6°C, avec des teneurs totales en Mn (0,02-2,44 µM), Fe (5,8 -52,5 µM), Cu (0,4- 3,6 µM) et Zn (1,2-7,7 µM), inférieures à celles du Mn (~197 fois), Fe (~54 fois), Cu (~5 fois) et Zn (~8 fois) des fluides de haute température les plus purs analysés sur ce site (Tabs. 3.2 et 3.4). Pour les

échantillons filtrés à bord, les plages de concentration particulaire sont plus étendues pour le Fe (3 - 422,7 µM) et le Zn (0,1 - 68,5 µM), tandis que l'augmentation du Cu particulaire (0,3 -2,1 µM) est relativement faible (Tab. 3.4). Les concentrations dissoutes des métaux de base (Mn, Fe, Cu et Zn) sont beaucoup plus faibles pour les échantillons filtrés à bord que ceux filtrés in-situ (Tab. 3.4).

Les contributions hydrothermales calculées (<1%) pour ces fluides sont faibles (Tab. 3.4 et 3.5). En excluant la poche BIC2-PL16-PIF-7 (~45% du Cu total), la spéciation physique du Cu au niveau du site hydrothermal de Snake Pit reste dominée par la phase particulaire (>97% du Cu total) malgré l'importance de la dilution (~99% d'eau de mer) (fig.3.10b). Le Cu particulaire (équivalent aussi au Cu total) affiche un comportement non conservatif lors du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer (fig.3.10a). Les rapports élémentaires (Cu/Fe, Mo/Cu et Co/Cu) et isotopiques mesurés pour la fraction particulaire (majoritaire) après filtration in-situ (δ^{65}Cu = 0,85 –1‰) sont globalement similaires à ceux issus de la filtration ex-situ (δ^{65}Cu =0,60 - 1,03‰), et se confondent aux valeurs les plus représentatifs du fluide hydrothermal d'origine, les particules (dregs/bottle filter), ainsi que les fragments « bulks » de cheminées actives et inactives (figs.3.10c, d, e, f, g ; Tab. 3.4 et 3.7).

Le Fe (dissous et particulaire) n'affiche pas un comportement conservatif au cours de la dilution du fluide hydrothermal (figs.3.11a, b). Les valeurs δ^{56}Fe mesurées au sein des fractions particulaires de ces fluides sont quasiment identiques pour les échantillons filtrés in-situ (entre -0,98 et -0,51‰) et ceux filtrés ex-situ (entre -0,93 et -0,53‰) (fig.3.11c, Tab.3.4), et relativement plus légères que celle des fluides les plus chauds au Snake Pit (δ^{56}Fe ~ - 0,23‰).

❖ Fluides diffus émanant des cheminées de type ruches

Les fluides (T~ 40-132°C ; pH= 5,7-7,2) récupérés le long d'un gradient de mélange à proximité des évents hydrothermaux (site Les Ruches) enregistrent des plages de concentrations en métaux de base (Mn=6-82 µM ; Fe = 84-306 µM ; Cu = 1,5- 3,4 µM ; Zn=4,5-8,9 µM) globalement moins importantes qu'à TAG (Tab. 3.5), mais restent dans les mêmes ordres de grandeurs que les valeurs mesurées dans la zone de mélange proximale d'autres évents

hydrothermaux de la dorsale médio-atlantique (par exemple Lucky Strike : Y3, Aisics, White Castle, Cypress, Sapin ; Cotte et al., 2020).

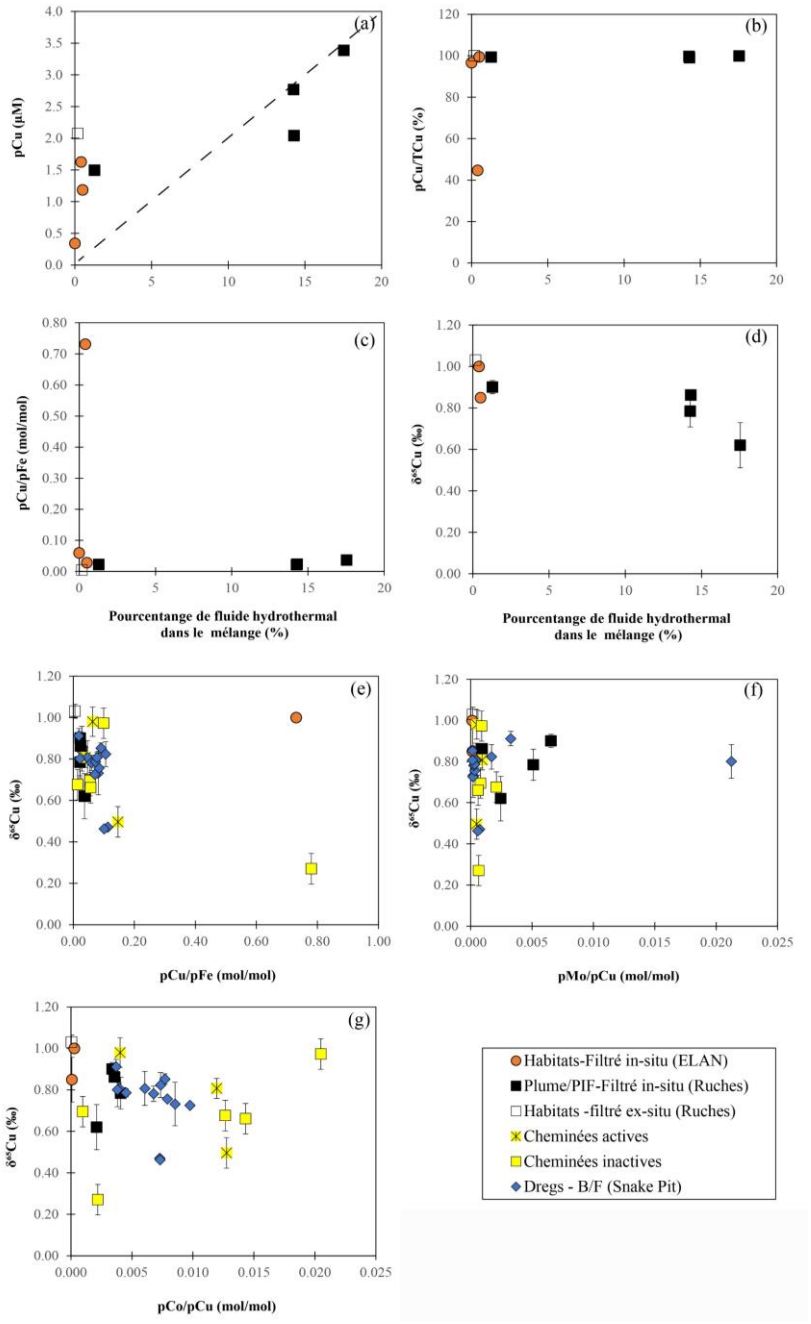


Figure 3.10: (a) pCu ; **(b)** pCu/TCu, **(c)** pCu/pFe, et **(d)** δ^{65}Cu en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange avec l'eau de mer ; (e) δ^{65}Cu VS pCu/pFe et ; **(f)** δ^{65}Cu VS pMo/pCu, (g) δ^{65}Cu VS pCo/pCu (Champ hydrothermal de Snake Pit). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member.

L'évolution des concentrations du Cu particulaire (majoritaire) dans le mélange ne traduit pas un profil de conservatif (fig.3.10a). Les échantillons affichent des contributions hydrothermales comprises entre 1 et 14%, avec une phase particulaire dominante du Cu (pCu/TCu > 99%, fig.3.10b) et des rapports molaires de pCu / pFe constants tout au long de la dilution (excepté l'échantillon BIC2-PL16-PIF-7, pCu / pFe =0,73) (fig.3.10c).

Les compositions isotopiques en δ^{65}Cu (δ^{65}Cu de 0,62 à 0,90‰) mesurées ne montrent pas de différence significative tout au long du mélange du fluide hydrothermal par l'eau de mer (fig.3.10d). De façon générale, les rapports Cu/Fe, Mo/Cu et Co/Cu, ainsi que les valeurs δ^{65}Cu des habitats et fluides diffus émanant des cheminées à Snake Pit (Tab. 3.5) sont compatibles avec les valeurs mesurées au sein des particules (dregs/bottle filter) et des échantillons "bulks" représentatifs des cheminées actives et inactives (fig.3.10e, f, g).

Tout comme au sein des habitats, les différentes fractions physiques du Fe ne mettent pas en évidence un comportement conservatif du fer lors de la dilution du fluide hydrothermal par l'eau de mer (Figs 3.11a, b). Les fractions dissoutes affichent des valeurs de δ^{56}Fe plus lourdes (proches de 0‰) par rapport aux fractions particulaires (entre -0,39 et -0,24‰) (Tab. 3.5, Fig. 3.11c).

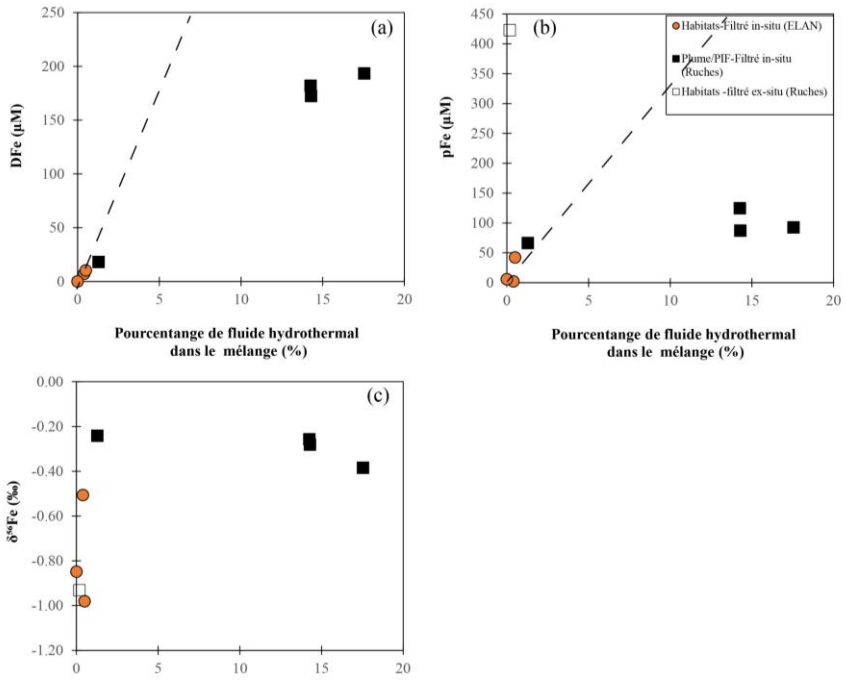


Figure 3.11: (a) Figures illustrant l'évolution des concentrations en Fe dissous et **(b)** particulaire et **(c)** des compositions isotopiques du Fe particulaire (δ^{56}Fe), autour des habitats et fluides diffus en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange (Champ hydrothermal de Snake Pit). La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique avec le fluide end-member.

Tableau 3.4: Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques autour des habitats (crevettes, moules) du champ hydrothermal de Snake Pit.

Nom	Filtration	Fraction	Prof	T	T	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	nM	‰	‰	‰	‰	%
Sommet Elan : aggrégat crevettes		F					48.42	459.11	9.2	84.72	9.75	26.65	1297	0.24	103	8.46	96.48	2.02	7.11	1.95	5.36	11.84	0.73	24.68	7.05	30.55	2.63	112.55	11.91	50.87	0.54	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.01	0.07	0	0.01	0	0	0.18	0.03	0.42	0.61	0.28	1.63	2.22	0	0.47	17.52	0.37	0.01	3.10	0.46	0.09	nd	0.03	1.21	0.01	1.00	0.02	-0.51	0.09	
BIC2-PL16-PIF-7	**in-situ**	**Total**	**3522**	**4.4**	**0.7**	**7.4**	**48.43**	**459.18**	**9.2**	**84.7**	**9.8**	**26.7**	**1297.2**	**0.3**	**103.3**	**9.07**	**96.76**	**3.64**	**9.33**	**1.96**	**5.83**	**29.4**	**1.1**	**24.7**	**10.2**	**31.0**	**2.7**	**-**	**11.9**	**52.1**	**0.6**	**1.00**	**0.02**	**-**	**-**	**0.41**
Elan : Substrat		F					36.9	356.1	6.75	64.9	7.01	17.14	911.17	0.07	62.86	0.57	71	0.01	0.05	0.01	0.41	-	-	18.16	4.58	43.96	1.08	14.61	8.80	21.64	0.47	nd	nd	nd	nd-	
		PART					0.02	0.16	0	0.03	0	0.01	0.5	0.03	0.21	0.39	1.07	0.34	5.76	0.01	0.83	22.96	0.23	0.02	11.31	0.51	0.09	nd	0.01	0.74	0.02	0.37	0.03	-0.85	0.07	
BIC2_PL16-PLUM2-ISF	**in-situ**	**Total**	**3507**	**2.9**	**0**	**8**	**36.91**	**356.28**	**6.7**	**64.9**	**7**	**17.1**	**911.7**	**0.1**	**63.1**	**0.96**	**72.08**	**0.35**	**5.81**	**0.02**	**1.24**	**-**	**-**	**18.2**	**15.9**	**44.5**	**1.2**	**-**	**8.8**	**22.4**	**0.5**	**0.37**	**0.03**	**-**	**-**	**0**
Elan : habitats moules		F					51.31	504.26	9.48	91.11	10.8	29.4	1290.68	0.24	134.21	0.67	96.55	0.01	10.24	2.4	0.12	-	-	25.46	4.08	13.28	1.84	112.79	12.32	32.17	0.69	nd	nd	-0.43	0.09	
		PART					0.01	0.1	0	0.02	0	0	0.34	0.05	0.2	2.95	6.18	1.18	42.26	0.05	7.55	270.42	1.47	0.08	7.16	0.94	0.06	nd	0.02	3.09	0.02	0.85	0.11	-0.98	0.05	
BIC2-PL16-PLUM3-ISF	**in-situ**	**Total**	**?**	**4.6**	**0.5**	**7.6**	**51.32**	**504.35**	**9.5**	**91.1**	**10.8**	**29.4**	**1291**	**0.3**	**134.4**	**3.62**	**102.73**	**1.19**	**52.49**	**2.44**	**7.68**	**-**	**-**	**25.5**	**11.2**	**14.2**	**1.9**	**-**	**12.3**	**35.3**	**0.7**	**0.85**	**0.11**	**-0.87**	**0.06**	**0.51**
Ruches (cornet glace) : aggrégats crevettes		F					54.8	527.2	10.39	94.34	10.51	25.7	1388.3	0.24	77.32	3.52	99.93	0	<lod	0	0.06	0.83	1.09	27.3	9.02	25.07	2.01	37.47	13.22	29.02	0.70	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0.03	0	0.01	0	0	0.09	0.01	0.05	1.59	0.17	0.25	3.01	0	0.05	1.05	0.03	0.01	4.13	0.14	0.01	nd	0.00	0.40	0.00	0.6	0.06	-0.53	0.07	
BIC2-PL19-PLUM-3	**ex-situ**	**Total**	**3490**			**7.9**	**54.76**	**527.27**	**10.4**	**94.4**	**10.5**	**25.7**	**1388.4**	**0.2**	**77.4**	**5.11**	**100.1**	**0.25**	**3.01**	**0**	**0.12**	**1.9**	**1.1**	**27.3**	**13.1**	**25.2**	**2.0**	**-**	**13.2**	**29.4**	**0.7**	**0.6**	**0.06**	**-**	**-**	**0**
		F					54.09	515.65	10.2	94.69	10.63	26.59	1402.59	0.19	94.35	3.49	108.7	<lod	<lod	0.44	0.07	0.94	0.82	27.17	5.76	12.74	2.00	56.03	13.38	21.06	0.83	nd	nd	nd	nd	
		PART					0	0.01	0	0.01	0	0	0.61	0.03	0.36	16.77	68.73	2.07	422.72	0.41	68.4	4367.54	3.36	0.67	15.33	5.97	0.32	nd	0.23	11.10	0.08	1.03	0.03	-0.93	0.05	
BIC2-PL19-PLUM-4	**ex-situ**	**Total**	**3490**	**4**	**0.7**	**7.9**	**54.09**	**515.66**	**10.2**	**94.7**	**10.6**	**26.6**	**1403.2**	**0.2**	**94.7**	**20.26**	**177.43**	**2.07**	**422.7**	**0.86**	**68.47**	**4368.5**	**4.2**	**27.8**	**21.1**	**18.7**	**2.3**	**-**	**13.6**	**32.2**	**0.9**	**1.03**	**0.03**	**-**	**-**	**0.18**

Tableau 3.5 : Concentrations dissoutes et particulaires de plusieurs éléments chimiques dans le gradient de mélange au niveau du champ hydrothermal Snake Pit (Ruches : base et panache du fumeur/près du Benitier).

Nom	Filtration	Fraction	Prof	T	T	pH	Mg	Na	Ca	Sr	K	Li	Rb	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	S	Cr	Ni	P	Si	U	V	Y	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)	(25°C)	mM	mM	mM	µM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	nM	nM	µM	µM	nM	µM	nM	‰	‰	‰	‰	%
		F					50.32	475.65	9.43	85.72	10.11	35.5	1416	0.27	186	7.85	101.47	0.01	18.11	5.99	0.19	1.47	0.4	24.97	12.02	50.10	1.89	296.59	12.00	53.98	0.60	nd	nd	nd	nd	
		PART					0.02	0.17	0	0.03	0	0.06	2.3	0.02	9.59	5.07	9.79	1.5	66.35	0.04	4.35	21.91	7.51	0.14	9.91	1.69	0.03	nd	0.10	1.64	0.00	0.9	0.03	-0.24	0.06	
BIC2-PL17-PIF-1	**in-situ**	**Total**	**3490**	**38.3**	**38**	**7.2**	**50.34**	**475.82**	**9.43**	**85.75**	**10.11**	**35.59**	**1418.71**	**0.29**	**195.43**	**12.92**	**111.26**	**1.51**	**84.45**	**6.04**	**4.54**	**23.38**	**7.91**	**25.11**	**21.92**	**51.79**	**1.93**	**296.59**	**12.10**	**55.62**	**0.60**	**0.9**	**0.03**	**-**	**-**	**1.3**
		F					35.54	420	8.26	71	10.77	157	2605	0.9	1128	8.44	9.63	0.01	181.92	66.6	0.11	3.7	0.43	18.21	55.87	48.78	1.39	2613.75	7.40	41.86	0.71	nd	nd	-0.05	0.09	
		PART					0.16	2	0.04	0.33	0.05	0.7	15.53	0.03	7.54	11.28	14.11	2.77	124.46	0.31	8.82	39.18	14.77	0.39	14.44	2.37	0.05	nd	0.21	2.43	0.00	0.78	0.08	-0.26	0.06	
BIC2-PL17-PIF-3	**in-situ**	**Total**	**3486**	**77.4**	**10.7**	**6**	**35.7**	**422.05**	**8.3**	**71.09**	**10.8**	**157.5**	**2620.7**	**0.9**	**1135.6**	**19.72**	**23.74**	**2.78**	**306.4**	**66.91**	**8.93**	**42.9**	**15.2**	**18.6**	**70.30**	**51.15**	**1.44**	**-**	**7.61**	**44.29**	**0.72**	**0.78**	**0.08**	**-0.13**	**0.08**	**14.3**
		F					42.58	487	9.4	83	12.1	161.1	2829	1	1136	8.02	56.18	0.02	172.42	67.04	0.15	2.9	0.7	21.8	72.66	52.03	3.01	2644.79	9.32	60.27	0.87	nd	nd	-0.09	0.09	
		PART					0	0.04	0	0.02	0	0	1.8	0	1.7	7.29	1.9	2.04	87.14	0.04	6.26	33.1	10.3	0.2	6.21	3.61	0.18	nd	0.03	1.07	0.03	0.86	0.01	-0.28	0.05	
BIC2-PL17-PLUM3	**in situ**	**Total**	**3488**	**118**	**12.7**	**5.9**	**42.58**	**486.71**	**9.45**	**83.06**	**12.1**	**161.1**	**2830.4**	**1**	**1138.2**	**15.3**	**58.08**	**2.06**	**259.6**	**67.08**	**6.41**	**35.9**	**11**	**22**	**78.88**	**55.64**	**3.19**	**-**	**9.34**	**61.34**	**0.90**	**0.86**	**0.01**	**-0.15**	**0.08**	**14.3**
		F					41.86	510	9.7	83.6	13.1	198	3247	1.1	1431	7.65	26.82	0.01	193.29	82.25	0.13	1.2	0.7	21.5	58.06	29.19	1.75	3379.91	7.24	51.19	0.88	nd	nd	-0.02	0.09	
		PART					0.01	0.13	0	0.03	0	0.03	1.49	0.04	1.4	7.13	8.28	3.38	92.6	0.06	5.63	29.09	9.36	0.19	17.23	2.44	0.27	nd	0.24	8.53	0.00	0.62	0.11	-0.39	0.05	
BIC2-PL17-PLUM4	**in situ**	**Total**	**3487**	**76.8**	**10.6**	**5.7**	**41.87**	**509.85**	**9.71**	**83.62**	**13.1**	**198.3**	**3248.6**	**1.1**	**1432.1**	**14.78**	**35.1**	**3.39**	**285.9**	**82.32**	**5.76**	**30.3**	**10.1**	**21.7**	**75.29**	**31.64**	**2.02**	**3379.9**	**7.49**	**59.72**	**0.88**	**0.62**	**0.11**	**-0.14**	**0.08**	**17.5**

PART : fraction retenue par un filtre de diamètre de pores 0,2 µm

F : filtrat d'une filtration à 0,2µm. Les fluides non-filtrés in-situ ont été immédiatement filtrés après récupération à bord mais sans acidification préalable.

3.4.2. Minéralogie et géochimie des dépôts de sulfures hydrothermaux

Les tableaux 3.6 et 3.7 comportent respectivement les résultats des analyses chimiques et isotopiques (Cu et Fe) des dépôts des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit.

3.4.2.1. Champ hydrothermal de TAG

Un total de sept échantillons minéralisés a été prélevé par le Nautile aux abords immédiats du site hydrothermal actif TAG. Ce sont des fragments de cheminées hydrothermales (actives ou inactives) ou de sulfures massifs. Les fragments de cheminées hydrothermales prélevés à TAG présentent des conduits internes visibles où circulent des fluides de haute température. Sur la base de l'abondance minéralogique, on distingue deux types de minéralisations : (i) les sulfures riches en cuivre et (ii) les sulfures riches en zinc ; avec la pyrite présente dans les deux types.

Au sein des minéralisations riches en Cu, la chalcopyrite tapisse les parois des conduits (fig 3.12a, b, d, e). La phase minéralogique majeure est généralement marquée par l'assemblage chalcopyrite-pyrite comme en témoigne l'analyse microscopique. De l'intérieur vers l'extérieur, la sphalérite devient plus abondante et se substitue à la chalcopyrite (figs. 3.12c, f). Ces observations concordent avec les concentrations en Cu et Zn qui varie respectivement entre 1 et 7 wt% et 5 et 17 wt%. La marcassite apparait en bordure de l'échantillon avec une texture dendritique, avant la croûte d'oxydation sur la surface extérieure de l'échantillon. La présence d'anhydrite bordant les petits conduits se traduit par des teneurs en Ca autour de 0,22 wt%.

Les sulfures riches en zinc affichent des textures très poreuses, de jeune cheminée de type diffuseur, et se présentent sous formes de piles d'assiettes, avec des bordures laissant apparaitre quelquefois un liseré de marcassite dendritique (fig. 3.13a, d). Les conduits internes marqués par la chalcopyrite sont beaucoup moins apparents. La minéralogie est cette fois-ci dominée par l'assemblage minéralogique sphalérite-pyrite, avec parfois des disséminations de chalcopyrite et de pyrrhotite (figs.3.13b, c, e, f).

Le bloc de sulfure massif (échantillon BIC2-PL-03-01) possède une croûte d'oxydation et des traces d'atacamite sur sa surface extérieure (fig.3.12g). Une succession d'assemblages minéralogiques en couches plus ou moins concentriques est visible dans la structure interne (figs.3.12g, h). Elle se compose de pyrite-chalcopyrite, pyrite-marcassite, pyrite-sphalérite (fig. 3.12i) accord avec les enrichissements en Cu (1,59 wt%), Fe (43,07 wt%) et Zn (1,21 wt%).

Tableau 3. 6 : Analyses chimiques d'échantillons de sulfures ou de minéraux sélectionnés du champ hydrothermal de TAG

Nom	Site	Minéral	Prof	Type	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Si	Mn	Co	Mo	Cd	Pb	Ni	Sr	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	XRD												
			(m)		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	‰	‰	‰	‰	cpy	py	po	iso	ma	an	sph	zc	hal	gyp	plg	cpx	ol
Cheminées																																		
BIC2-PL01-PBT01	TAG	bulk	3635	Active	42.35	29.52	6.78	10.65	0.94	0.47	18	284	226	513	490	0	166	**0.27**	0.04	**-0.77**	0.06	++++	++++			++	+	+++							
BIC2-PL08-PBT02	TAG	bulk	3635	Active	44.50	34.67	1.20	9.26	0.00	0.11	37	1	95	314	591	2	6	**0.79**	0.07	**-1.23**	0.04	++	++++		+	+++		++++							
BIC2-PL08-PBT01	TAG	bulk	3633	Active	28.01	27.74	0.60	4.17	0.01	0.11	14	0	51	143	182	2	1	**1.06**	0.07	**nd**	nd	++	+++++	+++		++		++							
BIC2-PL11-PBT01	TAG	bulk	3630	Active	44.09	38.11	2.01	5.25	0.22	0.12	25	0	112	164	533	0	52	**0.81**	0.03	**-1.04**	0.04	+++	+++++			+++	++	+++							
BIC2-PL11-PBT01	TAG	py, cpy	3630	Active	43.59	36.78	5.63	0.94	0.01	nd	61	0	160	33	126	0	9	**0.55**	0.08	**-0.51**	0.06													
BIC2-PL01-01	TAG	bulk	3639	Inactive	42.77	37.20	4.06	7.44	0.00	0.45	35	37	144	316	445	0	12	**0.66**	0.05	**-1.27**	0.06	+++	++++			++++		+++							
BIC2-PL01-01	TAG	py	3639	Inactive	44.06	43.00	2.42	0.82	0.00	nd	10	71	60	27	237	0	2	**0.92**	0.02	**-0.45**	0.06													
BIC2-PL08-01	TAG	bulk	3631	Inactive	35.06	36.78	0.93	16.62	0.00	1.88	79	1	35	757	904	0	6	**0.73**	0.16	**-1.25**	0.06	+++	++++			+++		+++							
BIC2-PL08-01	TAG	cpy	3631	Inactive	37.94	29.47	15.72	0.94	0.00	nd	7	2	245	56	108	0	5	**0.98**	0.02	**-0.19**	0.08													
BIC2-PL12-01	MIR	bulk	3488	Inactive	27.18	23.35	7.39	4.40	0.03	1.93	1040	0	58	192	296	9	10	**0.48**	0.07	**-1.17**	0.08	++++	+++			++++		+++							
BIC2-PL12-02	MIR	bulk	3449	Inactive	39.36	25.46	1.65	25.07	0.05	2.47	669	1	52	1218	539	4	10	**1.06**	0.07	**-1.80**	0.07	+	+++			++++		+++++		+					
BIC2-PL12-02	MIR	py,cpy		Inactive	41.78	33.71	9.19	0.32	0.69	nd	14	1	1277	11	72	LD	120	**nd**	nd	**nd**	nd													
BIC2-PL12-03	MIR	bulk	3448	Inactive	43.01	27.92	2.08	20.62	0.14	1.07	640	1	89	1627	1040	3	29	**1.09**	0.05	**-1.80**	0.06	++	+++			++++		++++	+						
Sulfures massifs																																		
BIC2-PL03-01	TAG	bulk	3636	Inactive	47.05	43.07	1.59	1.21	0.00	0.09	7	0	100	28	273	3	2	**0.81**	0.05	**-1.46**	0.06	++	+++++			++++		+							
BIC2-PL03-01a	TAG	py	3636	Inactive	46.08	61.62	1.13	1.21	0.00	nd	6	0	120	28	217	6	4	**0.69**	0.06	**-1.52**	0.04													
BIC2-PL03-01b	TAG	py,cpy	3636	Inactive	46.62	29.76	6.70	2.48	0.01	nd	91	2	112	159	171	3	15	**0.83**	0.02	**-1.07**	0.04													
Dépôts basse T°																																		
BIC2-PL12-PBT04	MIR	bulk	3411	Inactive	0.21	30.60	0.01	0.02	1.28	11.71	34210	0	73	1	4	2	249	**0.57**	0.07	**-0.46**	0.08													
BIC2-PL12-03	MIR	FeOx/py	3488	Inactive	9.81	35.15	0.38	2.11	0.57	nd	10453	24	220	111	4006	75	332	**0.44**	0.04	**-0.86**	0.06													
BIC2-PL12-04	MIR	bulk	3421	Inactive	1.05	2.94	0.19	0.05	0.23	39.06	663	3	15	0	110	4	37	**-0.39**	0.07	**nd**	nd									+++++	++++			
BIC2-PL12-04a	MIR	Feox	3488	Inactive	0.00	22.05	1.07	0.04	0.24	nd	377	2	116	0	299	1	114	**-0.45**	0.05	**-0.26**	0.14													
BIC2-PL12-04b	MIR	Fe-Si	3488	Inactive	0.53	2.01	0.13	0.01	0.15	nd	57	1	4	0	27	0	72	**0.89**	0.03	**-0.59**	0.11													
BIC2-PL12-04c	MIR	Fe-Si	3488	Inactive	0.34	1.19	0.45	0.01	0.04	nd	386	5	37	0	61	2	33	**-0.22**	0.02	**-0.82**	0.04													
Substrat basaltique																																		
BIC2-PL04-01	TAG	bulk	3692		0.12	6.82	0.01	0.01	8.62	nd	1448	50	1	0	1	178	124	**0.12**	0.07	**nd**	nd											++++	++++	+++
BIC2-PL12-05	MIR	bulk	3062		0.09	6.14	0.01	0.01	6.76	22.94	1884	49	3	0	2	165	133	**0.05**	0.07	**0.12**	0.07											++++	++++	++++
BIC2-PL12-05	MIR	MnOx crust	3488		0.16	12.85	0.05	0.05	5.17	nd	35569	801	240	3	284	1002	2448	**0.39**	0.08	**-0.71**	0.04													

Tableau 3.7 : Analyses chimiques d'échantillons de sulfures ou de minéraux sélectionnés du champ hydrothermal de Snake Pit. + (<5%); ++(5-10%); +++(10-25%); ++++(25-50%); +++++(>50%) ; cpy=chalcopyrite; py= pyrite; po=pyrrhotite; iso= isocubanite; ma=marcassite; an=anhydrite; sph=sphalérite; wur=wurtzite; tlc=talc; lep=lepidocrocite; gth=goethite ; Zc=zincite; hal=halite; plg=plagioclase; cpx=clinopyroxène;ol= olivine

Nom	Site	Minéral	Prof	Type*	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Si	Mn	Co	Mo	Cd	Pb	Ni	Sr	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	XRD										
		Type	(m)		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	‰	‰	‰	‰	cpy	py	po	iso	ma	an	sph	wur	cpy/iso	tlc	lep	gth
BIC2-PL15-PBT04	Ruches	bulk	3479	Active	34.13	41.83	3.01	0.72	3.57	nd	42	112	21	30	162	0.00	838	**0.98**	0.07	**-0.45**	0.10		++	++++	+++		++++	+					
BIC2-PL15-PBT04	Ruches	iso	3479	Active	14.33	21.94	11.08	0.14	2.15	nd	24	260	2	8	8	0.00	593	**1.08**	0.12	-	-												
BIC2-PL17-PBT02	Ruches	anh,cpy,po	3517	Active	25.94	13.91	1.93	0.20	18.63	nd	17	210	7	9	29	0.48	2451	**0.55**	0.07	-	-	++	+	+++			+++++	+					
BIC2-PL17-PBT02	Ruches	bulk	3517	Active	24.16	10.96	1.82	0.19	18.70	0.11	17	216	5	9	29	0.33	2358	**0.50**	0.07	**-0.63**	0.07	++	+	+++			+++++	+					
BIC2-PL17-PBT02	Ruches	cpy	3517	Active	36.64	43.95	5.07	4.13	1.55	nd	48	252	30	160	314	lod	1858	**0.55**	0.07	**-0.39**	0.06												
BIC2-PL17-PBT04	Ruches	bulk	3465	Active	35.69	45.66	2.07	0.39	2.99	0.05	27	229	43	16	101	0.00	742	**0.81**	0.05	**-0.48**	0.07		+	+++++	++		+++	+					
BIC2-PL17-PBT04	Ruches	iso	3465	Active	38.40	42.75	13.12	0.18	0.01	nd	36	395	2	10	3	0.00	11	**0.80**	0.02	**-0.21**	0.04												
BIC2-PL17-PBT04	Ruches	Anh	3465	Active	18.97	1.84	0.33	0.01	19.84	nd	13	10	0.30	0.35	2	0.00	3225	**0.96**	0.11	**-0.25**	0.04												
BIC2-PL14-01	Elan	bulk	3517	Inactive	26.22	23.09	2.61	19.60	0.08	11.99	68	496	21	596	1424	2.48	9.0	**0.97**	0.07	**-0.74**	0.07	+++	++	++++	+	+		++++					
BIC2-PL18-01	Elan	bulk	3511	Inactive	33.55	37.40	2.34	14.41	0.02	3.67	105	21	30	504	1996	1.96	2.5	**0.70**	0.07	**-0.75**	0.07	+++	+++	++++		+		++++	+				
BIC2-PL18-02	Elan	bulk	3521	Inactive	34.74	22.36	0.36	29.85	0.04	6.67	327	42	47	872	2911	2.85	2.8	**0.68**	0.07	-	-		+	++		+++++		+++	++				
BIC2-PL20-01	Elan	bulk	3501	Inactive	33.56	30.89	27.43	2.56	0.02	5.47	135	560	20	22	145	2.29	3.0	**0.27**	0.07	**-0.26**	0.07		++			++		++		+++++			
BIC2-PL13-01	Elan	bulk	3518	Inactive	25.48	38.55	2.50	0.16	0.06	nd	59	332	24	6	45	16.44	11.2	**0.66**	0.07	**-0.39**	0.07		+	+++	+++		+	+			++++	++++	
BIC2-PL20-PBT04	Falaise	bulk	3454	**Active**	41.39	36.23	2.20	6.89	0.00	0.57	48	1	88	244	669	1.23	21	**0.52**	0.02	**-0.55**	0.06		++	++++	+			++++				++	
BIC2-PL20-PBT04	Falaise	po, sph, iso	3454	**Active**	27.13	37.64	0.78	4.13	0.02	nd	50	0	26	169	278	0.79	2	**0.57**	0.02	-	-												
BIC2-PL20-02	Falaise	cpy/py	3480		39.64	37.66	27.58	0.27	0.02	0.24	4	990	62	8	80	1.18	1	**0.04**	0.07	**-0.27**	0.07												
BIC2-PL20-04	Falaise	bulk	3445	Inactive	24.50	14.09	0.26	25.86	0.03	16.37	97	5	44	758	3793	3.41	4	**0.75**	0.07	**-1.06**	0.07		+++					+++++					
BIC2-PL20-03	Falaise	bulk	3451		0.47	48.54	0.98	0.22	0.43	1.50	5300	72	1132	2	1248	12	142	**0.41**	0.07	**0.27**	0.07										++++	+++++
BIC2-PL20-03	Falaise	FeOx, MnOx	3451		0.35	38.95	1.05	0.12	0.48	Nd	9374	113	196	1	1570	32.80	419	**0.75**	0.06	-	-												
BIC2-PL20-01	Elan	FeOx, MnOx	3501	Inactive	0.40	35.27	1.16	0.11	0.30	Nd	3426	18	178	1	1942	6.63	233	**0.99**	0.07	**-1.22**	0.07												
BIC2-PL20-02	Falaise	Atc	3480		0.00	0.02	1.43	0.00	0.00	nd	0	0	1	0	5	0.06	0	**2.60**	0.19	-	-												
BIC2-PL20-02	Falaise	Atc	3480		0.99	16.46	14.95	0.24	0.02	nd	9	4	61	35	788	0.00	21	**2.10**	0.01	-	-												

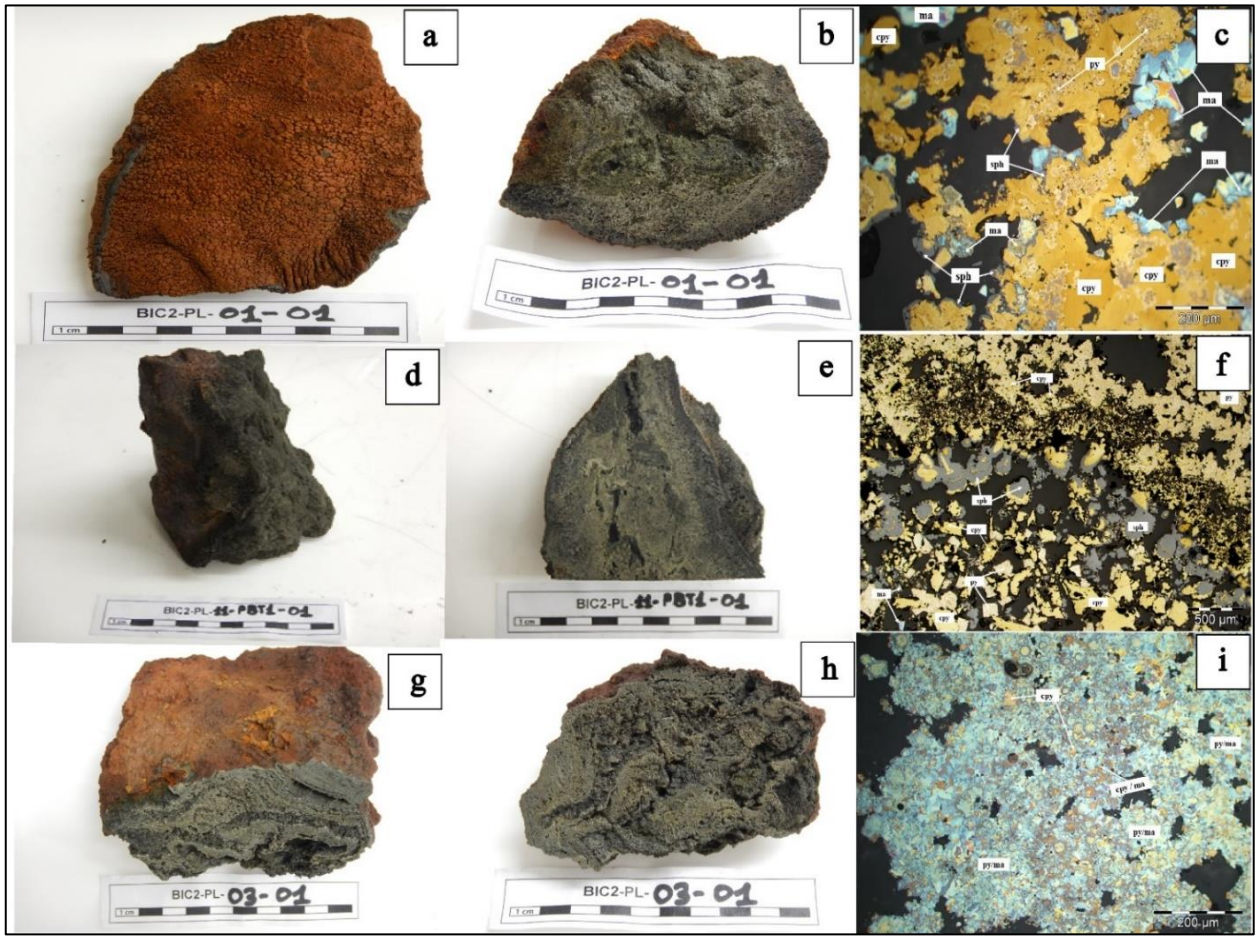


Figure 3.12 : Images et microphotographies d'échantillons représentatifs des sulfures de surface et de subsurface (actifs et inactifs) provenant du champ hydrothermal de TAG. **a)** Fragment sommital de cheminée inactive recouvert de FeOOH brun-rouge avec une structure de croissances de type beehive ; **b)** vue de la structure interne composée de sphalérite, marcassite avec au centre du conduit la chalcopyrite et la pyrite **c)** chalcopyrite surmontée par la sphalérite et la marcassite avec une phase tardive de pyrite (BIC2-PL-01-01, TAG Active Mound) ; **d)** cheminée de type diffuseur comportant des patchs d'oxydation ; **e)** intérieur de la cheminée composé de sulfures de fer et de sphalérite, avec de la chalcopyrite à proximité des petits conduits ; **f)** chalcopyrite enrichit dans les petits conduits (BIC2-PL-11-PBT-01, TAG Active Mound) ; **g)** bloc de sulfure semi-massif avec une croûte d'oxydation à la surface et de l'atacamite ; **h)** assemblage minéralogique en forme concentrique alternant pyrite-marcassite et chalcopyrite-marcassite ; **i)** agrégat de marcassite et pyrite (BIC2-PL-03-01, TAG Active Mound).

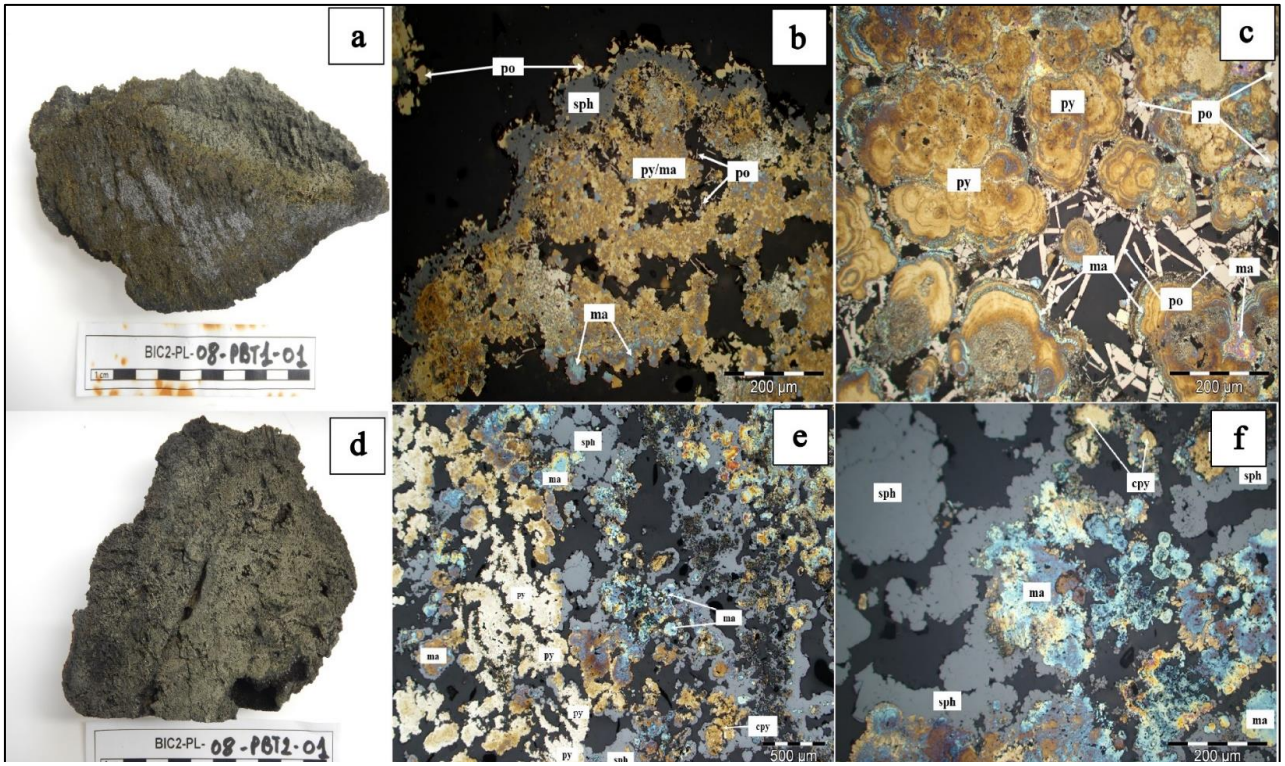


Figure 3.13 : Images et microphotographies d'échantillons de sulfures riches en Zn provenant du champ hydrothermal de TAG. **a)** Fragment sommital de jeune cheminée active de type diffuseur affichant une structure interne poreuse composé de marcassite/pyrite d'aspect dendritique en bordure, puis d'une bande de sphalérite/pyrite avec de la chalcopyrite au centre du conduit.; **b)** sphalérite entouré de bandes de chalcopyrite et de pyrite/marcassite; **c)** pyrite collomorphe et marcasite bordées de lamelles de pyrrhotite (BIC2-PL-08-PBT01, TAG Active Mound) ; **d)** échantillon de cheminée active avec une structure interne composé de couches de sphalérite/marcassite/pyrite avec de la chalcopyrite disséminée ; **e)** pyrite et marcassite entourés par la sphalérite ; **f)** chalcopyrite et marcassite bordés par la sphalérite(BIC2-PL-08-PBT2-01, TAG Active Mound)

3.4.2.2. Zone de Mir Mounds

Cinq échantillons ont été collectés au niveau du site MIR. Il s'agit de trois échantillons de sulfures et deux échantillons de minéralisations basse température.

Les échantillons de sulfures prélevés à l'ouest du Mont MIR représentent des fragments de cheminées inactives, de type fumeurs noirs et diffuseurs (fig.3.14a). Le sulfure plus riche en Cu ([Cu]=7,39 wt% ; BIC2-PL-12-01) présente des conduits internes tapissés par la chalcopyrite et l'anhydrite, et possède des phases minérales majeures telles que la chalcopyrite et pyrite /marcassite (figs. 3.14b, c). L'abondance d'anhydrite suggère que ces cheminées sont inactives depuis relativement peu de temps.

Dans les sulfures riches en Zn ([Zn]= 20 - 25 wt% ; BIC2-PL-12-(02 et 03)), la minéralogie est principalement dominée par l'assemblage sphalérite-pyrite (figs. 3.14d, e, f). Toutefois, la chalcopyrite essentiellement disséminée de façon hétérogène dans l'échantillon autour des structures de croissance, peut se retrouver également sous la croûte d'oxydation en périphérie des échantillons d'où les concentrations non négligeables de Cu enregistrées (jusqu'à 2 wt%).

Dans la partie Sud-Est du sommet du Mont, les vidéos de plongées ont permis de relever de l'activité hydrothermale basse température caractérisée par les minéralisations Fe-Mn-Si et de tapis bactériens. Les échantillons (figs 3.14g, h) se composent essentiellement de fragments d'oxyhydroxydes de fer, recouverts par endroit par une fine croûte de manganèse (du mm au cm). Ce type de faciès très surfacique peut être observé au sommet des monts anciens avec de l'activité hydrothermale basse température. Les données élémentaires (Tab.3.6) corroborent ces observations, avec des teneurs élevées en Fe, Mn et Si (Fe =2,9 wt% ; Mn =0,07 wt% ; SiO_2 = 84,9 wt%), et des concentrations relativement faibles en Cu, Zn et S (Cu = 0,19 wt% ; Zn = 0,05 wt% ; S =1,05 wt%).

L'échantillon BIC2-PL12-05 (fig. 3.14i) prélevé à la surface dans la partie orientale de MIR est une brèche volcanique avec des clastes de basaltes phyriques à feldspaths plus ou moins altérés (mm-cm). On observe au sein de la matrice des veines remplies de quartz avec par endroit des fantômes de plagioclases. Les données minéralogiques et chimiques (SiO_2 = 50

wt%, Fe = 6,14 wt%, Ca=6,8 wt%) confirment que cette roche est essentiellement composée de silicates (plagioclase, pyroxène, olivine).

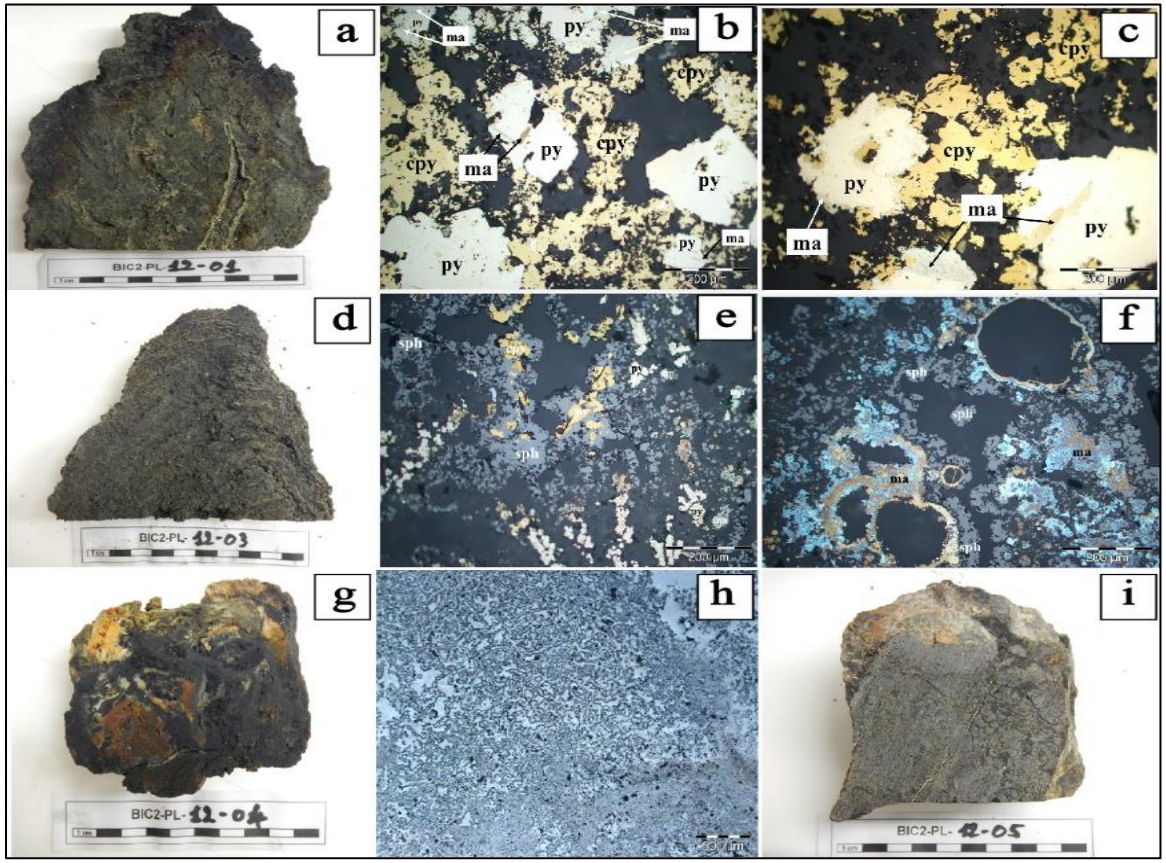


Figure 3.14: Images et microphotographies d'échantillons représentatifs des dépôts inactifs de la zone de MIR**. a)** Fragment sommital d'une cheminée inactive présentant une auréole d'altération dans la partie apicale et un conduit interne bien visible bordée de chalcopyrite ; **b)** pyrite et marcassite automorphes entourés par la chalcopyrite; **c)** chalcopyrite recouvert de pyrite (BIC2-PL-12-01, Mir Mound) ; **d**) échantillon de jeune cheminée inactive possédant une structure de croissance type beehive avec de la chalcopyrite présente le long de certaines de ces structures ; **e)** la chalcopyrite et la pyrite/marcassite sont entourés par la sphalérite (BIC2-PL-12-03, Mir Mound) ; **f)** fantômes de pyrites entourés par la sphalérite (BIC2-PL-12-02, Mir Mound) ; **g)** Minéralisation de basse température comportant des traces de filaments bactériens et composée de silice, de pyrite et d'oxyhydroxydes de manganèse ; **h)** échantillon essentiellement composé d'opale affichant une texture collomorphe et en mamelons avec des aspects filamentaires (BIC2-PL-12-04, Sud-est Mir Mound) ; **i)** Brèche volcanique altéré (BIC2-PL-12-05).

3.4.2.3. Champ hydrothermal de Snake Pit

En fonction de leur abondance minéralogique, les échantillons prélevés aux abords du site hydrothermal actif de Snake Pit peuvent être classés en cinq groupes : (i) les cheminées de sulfures riches en Cu, (ii) les cheminées de sulfures riches en Zn, (iii) les cheminées de sulfures riches en zinc et fer, (iv) les sulfures massifs (pouvant présenter des enrichissements en Cu) et (v) les minéralisations Fe-Mn-Si de basse température. Ces échantillons sont repartis sur les différents sites explorés au Snake Pit.

- ELAN

Les échantillons de sulfures récoltés sur ELAN sont tous des fragments de cheminées inactives (type i, ii et iii).

Les sulfures riches en Cu (BIC2-PL-13-01 et BIC2-PL-20-01) sont des échantillons de cheminée de type diffuseur, éboulés et récupérés dans des sédiments. Ces fragments de cheminés possèdent des surfaces extérieures oxydées. L'échantillon BIC2-PL-13-01 affiche des structures de croissance de type « beehive » espacées de 2 à 5 mm (fig.3.15b) avec des phases minérales dominées par l'isocubanite, lépidocrocite et pyrrhotite comme le montre les concentrations de Cu (2,50 wt%), Fe (38,55 wt%) et S (25,48 wt%). L'échantillon BIC2-PL-20-01 révèle plutôt une structure interne relativement homogène, présente sous une croûte d'oxydation comprenant un assemblage d'une bande de sphalérite-pyrite avec des passages silicifiés (fig.3.15c). Les conduits visibles sont toujours tapissés par des minéraux cuprifères (chalcopyrite/isocubanite) formant parfois des cristaux (jaune bronze) arrondis et microgrenus en forme de pointes plus ou moins aplaties (fig.3.15c). L'analyse élémentaire révèle des teneurs significatives en éléments majeurs (Cu = 27,43wt% ; Fe= 30,89 wt%, Zn = 2,56 wt%, SiO_2 = 11,90 wt%).

Le seul fragment de cheminée riche en Zn (Zn =19,78 wt%) étudié pour ce site (BIC2-PL-14-01 ; figs.3.16a, e) se compose d'une surface extérieure oxydée en dessous de laquelle se retrouve majoritairement de la sphalérite-pyrrhotite et chalcopyrite. La coupe met en évidence des structures de croissance de type « beehive », avec par endroit des patchs de pyrite.

L'échantillon riche en Zn-Fe (BIC2-PL-18-02) a été récupéré au niveau d'une moulière, et possède une surface extérieure oxydée de couleur brun-orangée, avec de nombreux byssus de moules (fig.3.16b). Il présente une forte concentration en Zn (~29,85 wt%), Fe (~22,36 wt%) et une concentration en Cu proche de 0,4 wt%. Ces données sont conformes à la minéralogie car la coupe montre une structure interne poreuse, affichant distinctement des bandes de pyrite/marcassite et un assemblage de sphalérite (ou wurtzite)-pyrrothite, tous de textures lamellaires (jusqu'à 6mm), très souvent silicifié (figs. 3.16b, f).

❖ Les Ruches

Les échantillons riches en Cu (jusqu'à ~3 wt%) sont des fragments de cheminées actives avec des structures de type ruche, et des conduits internes très poreux enrichis en chalcopyrite ou isocubanite. L'assemblage minéralogique majeur est souvent la chalcopyrite-pyrrhotite-sphalérite-anhydrite, ou plutôt sphalérite-pyrite-pyrrhotite- (avec de la chalcopyrite disséminée) lorsque l'échantillon est oxydé (figs.3.15e, f, g). La concentration en Ca est élevée (~18,6 wt%) lorsque l'anhydrite est présent. Les conduits horizontaux de fluides, moins oxydés, alternent tous les 5-8mm dans certains cas (fig.3.15a).

❖ Sites de Falaise et Le Clou

L'échantillon de sulfure massif analysé à Falaise (BIC2-PL-20-02 ; type iv) possède une surface extérieure oxydée de couleur brun-bordeaux sur laquelle apparait des patchs et géodes d'atacamite de couleur verte et de la chalcopyrite/isocubanite oxydée (figs. 3.14d, h). Cette observation est concordante avec la teneur en Cu estimée à environ 27,58 wt%. On voit apparaitre en coupe une structure interne brèchique avec des clastes non jointives (> 1mm) de chalcopyrite massive et de sphalérite-pyrite (fig.3.14d). Une bordure fine (< 1mm) de pyrite à texture lamellaire est également présente sous la surface extérieure oxydée.

L'échantillon de minéralisation basse température collecté au pied du site Falaise (BIC2-PL-20-03, type v) est caractérisé par une succession de lamines d'oxyhydroxydes de Mn et de Fe partiellement silicifiées, avec les reliquats de sulfures (sphalérite et pyrite) encore visibles à la surface (figs. 3.16c, g). On note aussi la présence de tubes de vers polychètes. Les

observations minéralogiques sont confirmées par les concentrations mesurées en Fe (48,54 wt%), Mn (0,53 wt%) et SiO_2 (11,90 wt%).

Les échantillons riches en Zn (figs. 3.16d, h) représentent soient des cheminées actives (BIC2-PL-20-PBT4-01) ou inactives (BIC2- PL-20-04). L'abondance minéralogique au sein de la cheminée active est marquée par la sphalérite-pyrite-pyrrhotite (avec de l'isocubanite plus ou moins disséminé). La coupe montre des structures de croissance et une abondance d'isocubanite au niveau des passages du fluide. Le fragment de cheminée inactive de type diffuseur (BIC2- PL-20-04, fig.3.15d) se présente sous forme fraiche (gris sombre) sur une face, oxydée (brune-orangée) sur l'autre. Il possède une structure interne semi-massive avec une bande silicifiée sous la surface extérieure, composée de sphalérite et pyrite oxydée. Les analyses chimiques concordent parfaitement avec les observations minéralogiques (Zn = 6,9-25,9 wt% ; Fe= 14,1-36,2 wt% ; Cu=0,3-2,2 wt% ; SiO_2 = 1,2-35,6 wt%).

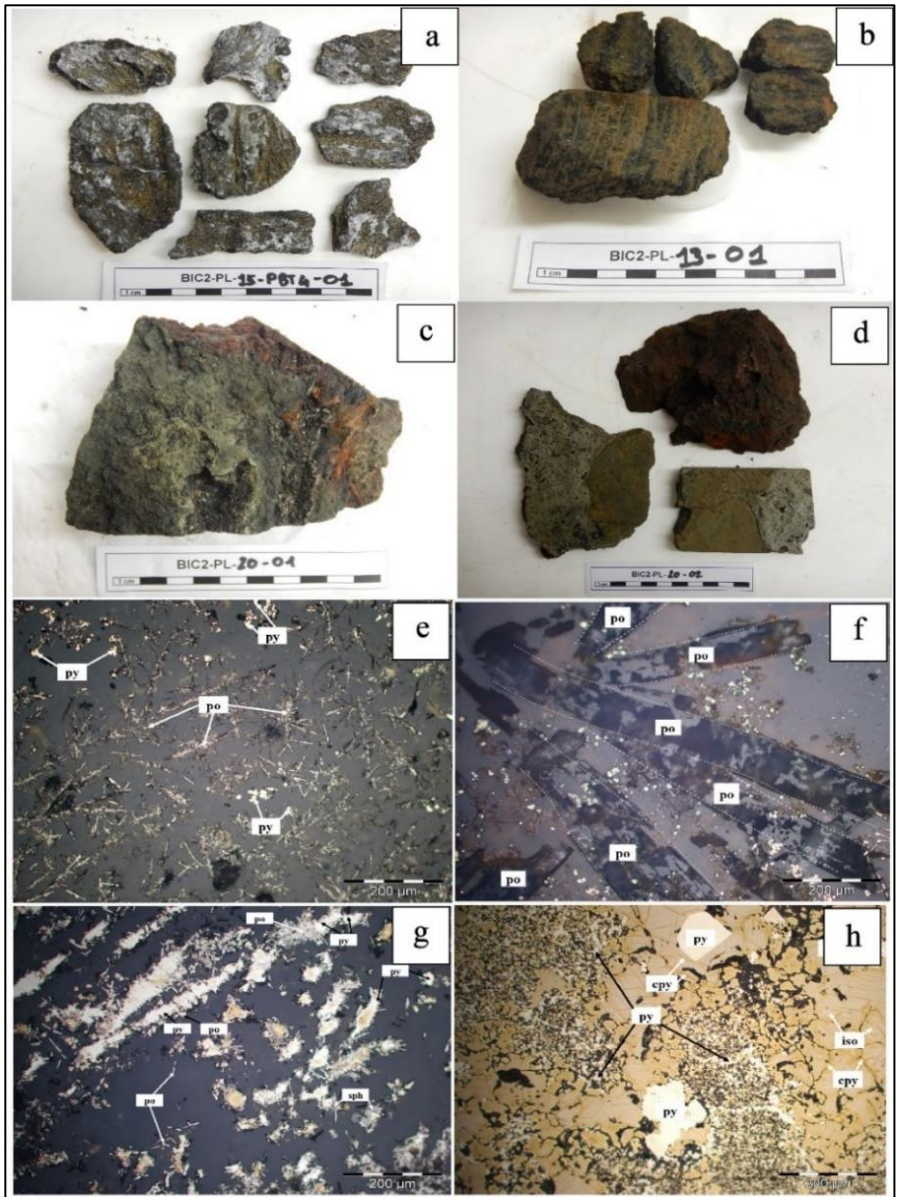


Figure 3.15: Images et microphotographies d'échantillons de sulfures riches en Cu provenant du champ hydrothermal de Snake Pit. **a)** échantillon de jeune cheminée active constitué principalement d'isocubanite, de pyrrhotite et anhydrite (BIC2-PL-15-PBT4-01, Les Ruches) ; **b)** fragment de cheminée inactive de type diffuseur avec des structures de croissance type beehive (BIC2-PL-13-01, L'Elan) ; **c)** Extrémité de cheminée inactive éboulée avec des conduits bien visibles tapissés/remplis par la chalcopyrite et l'isocubanite ((BIC2-PL-20-01, L'Elan) ; **d)** sulfure massif possédant une surface extérieure oxydée (brun-bordeaux) et des patchs d'atacamite (vert). La structure interne de l'échantillon met en évidence des clastes de pyrite/marcassite (BIC2-PL-20-02-CPY, Falaise) ; **e)** pyrrhotite en lamelles fines enchevêtrées (BIC2-PL-15-PBT4-01) ; **f)** pyrrhotite en lamelles épaisses remplacée par des oxydes de fer (BIC2-PL-17-PBT4-01) ; **g)** pyrrhotite sous forme lamellaire partiellement ou totalement remplacée par la pyrite (BIC2-PL-15-PBT4-01) ; **h)** exsolution de chalcopyrite (lamelles) dans une matrice d'isocubanite et remplissage des cavités par la pyrite automorphe (BIC2-PL-20-02-CPY, Falaise) .

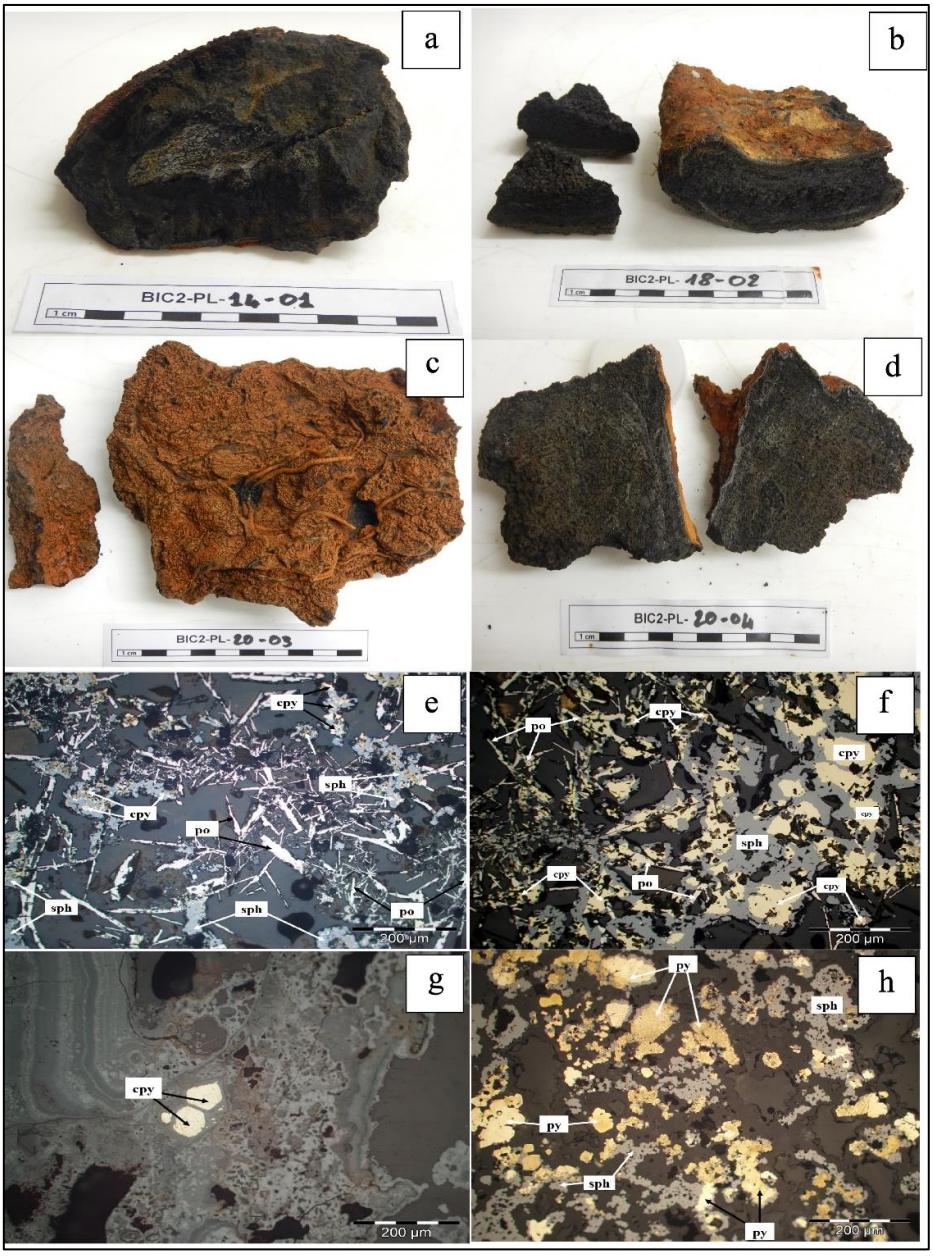


Figure 3.16 : Images et microphotographies de sulfures riches en Zn et de minéralisation Fe-Mn-Si provenant du champ hydrothermal de Snake Pit. **a)** fragment d'une extrémité de cheminée inactive avec un assemblage majeur constitué de sphalérite, pyrrhotite et chalcopyrite (BIC2-PL-14-01) ; **b)** fragment sommital de cheminée inactive prélevé sur ELAN au niveau d'une moulière, avec une minéralogie dominée par la marcassite, sphalérite/wurtzite et de la silice (BIC2-PL-18-02) ; **c)** croûte de Fe-Mn-Si avec des tubes de vers polychètes et des lamines de d'oxydes de Fe et Mn silicifiées (BIC2-PL-20-03) ; **d)** extrémité de cheminée inactive de type diffuseur (type beehive) comprenant de la sphalérite et pyrite oxydés en cours de silicification (BIC2-PL-20-04); **e)** lamelles de pyrrhotite dans une matrice d'opale comblant l'espace autour des dendrites de sphalérite qui eux-mêmes entourent la chalcopyrite (BIC2-PL-14-01); **f)** la sphalérite présente des inclusions de chalcopyrite, phénomène "desease"(Barton et Bethke, 1987) (BIC2-PL-18-01) ; **g)** chalcopyrite dans une matrice d'oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite) (BIC2-PL-20-03) ; **h)** sphalérite et pyrite oxydées dans une matrice de silice amorphe (BIC2-PL-20-04) .

3.4.3. Compositions isotopiques du Cu des minéralisations

Pour tester le degré d'hétérogénéité des valeurs isotopiques du cuivre dans un seul échantillon, des analyses de différents minéraux (prélevés à la main) plus ou moins enrichis en cuivre ont été réalisées sur un même échantillon (Tab. 3.6 et 3.7). Les valeurs de δ^{65}Cu (0,05 - 0,12 ‰, Tab. 3.6) obtenues dans cette étude pour les basaltes sont conformes aux travaux antérieurs portant sur la systématique des isotopes du cuivre des basaltes et des météorites (Luck et al. 2003 ; Othman et al, 2006 ; Dekov et al., 2013 ; Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015), suggérant que le réservoir terrestre est proche de 0 ‰.

3.4.3.1. Champ hydrothermal de TAG

La chalcopyrite représente la phase principale de sulfure de cuivre étudiée à TAG. Les compositions isotopiques en Cu des dépôts actifs et inactifs de sulfures « bulks » et ceux choisis à la main varient de -0,45 à 1,06 ‰ (Tab. 3.6). Dans les cheminées riches en Cu (pyrite-chalcopyrite), le δ^{65}Cu possède une plage de +0,27 ‰ à +1,04 ‰. On enregistre des variations relativement faibles pour la composition isotopique du Cu (δ^{65}Cu de +0,79 ‰ à +1,06 ‰) dans les cheminées riches en Zn (sphalérite-pyrite/marcasite ± pyrrhotite). La valeur δ^{65}Cu (δ^{65}Cu = 0,69 ‰ ± 0,06‰) du bloc de sulfure massif collecté à TAG est comprise dans la plage de variation des sulfures riches en Cu et en Zn. La minéralisation Fe-Si-Mn (BIC2-PL12-04, Mir mound) basse température est caractérisée par une composition isotopique (δ^{65}Cu = -0,39 ± 0,05‰) plus basse que pour les échantillons de sulfures « bulk » analysés dans le champ hydrothermal TAG. Cette valeur reste cependant dans la plage des valeurs des cheminées et sulfures massifs de la dorsale médio-océanique (fig.3.17) (Zhu et al., 2000 ; Rouxel et al., 2004b, Fan et al., 2021).

3.4.3.2. Champ hydrothermal de Snake Pit

Au Snake Pit, les dépôts actifs et inactifs de sulfures « bulks », y compris les sulfures massifs possèdent des signatures isotopiques en Cu qui varient de 0,04 ‰ à 2,60 ‰ (Tab. 3.7).

Les valeurs de δ^{65}Cu des minéraux primaires de Cu (chalcopyrite, isocubanite) et des assemblages de sulfures (actifs et inactifs) riches en Cu varient entre 0,27 ‰ et 1,08 ‰. Les cheminées riches en Zn (sphalérite /wurtzite) ont des δ^{65}Cu compris entre 0,52 ‰ et 0,97 ‰. L'échantillon BIC2-PL20-03 (site Falaise) constitué essentiellement d'oxyhydroxydes de fer (goethite, lépidocrocite) possède une signature isotopique (δ^{65}Cu =0,41‰) plus lourde que celle de l'échantillon de la minéralisation Fe-Mn-Si de TAG (BIC2-PL-12-04), qui reste cependant comprise dans la plage des valeurs des sulfures riches en Cu et en Zn. On enregistre un important fractionnement isotopique de l'atacamite (δ^{65}Cu = 2,60 ‰) par rapport à l'assemblage de chalcopyrite-isocubanite (δ^{65}Cu = 0,04 ‰) du sulfure massif (BIC2-PL20-02, Falaise) d'où il a été prélevé.

Des études ont montré que le cobalt se substitue au fer dans les pyrites automorphes, les sulfures de cuivre et les pyrrhotites (Fouquet et al., 1998 ; Henry 1998 ; Rouxel et al., 2004b). L'isocubanite est l'une des phases les plus abondantes dans les dépôts du champ hydrothermal de Snake Pit. Les teneurs les plus élevées en Co sont enregistrées dans les assemblages dominés par l'isocubanite ou un mélange chalcopyrite-pyrrhotite comme le montre l'examen des rapports molaires Co/Fe et Cu/Fe (fig. 3.18).

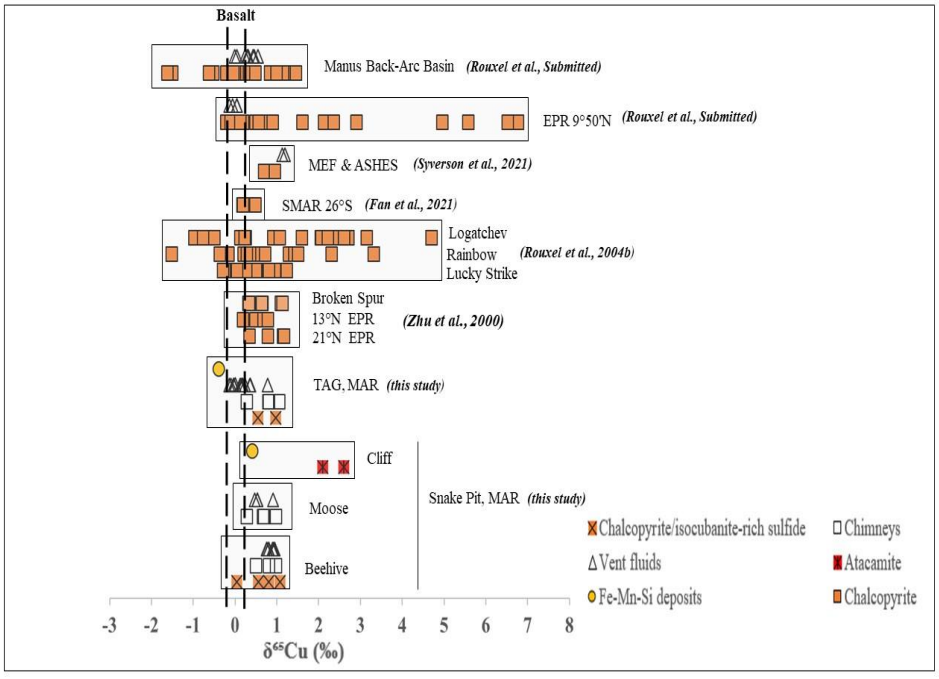


Figure 3.17 : Diagramme montrant la distribution des valeurs de δ^{65}Cu au niveau des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit, et d'autres environnements géologiques.

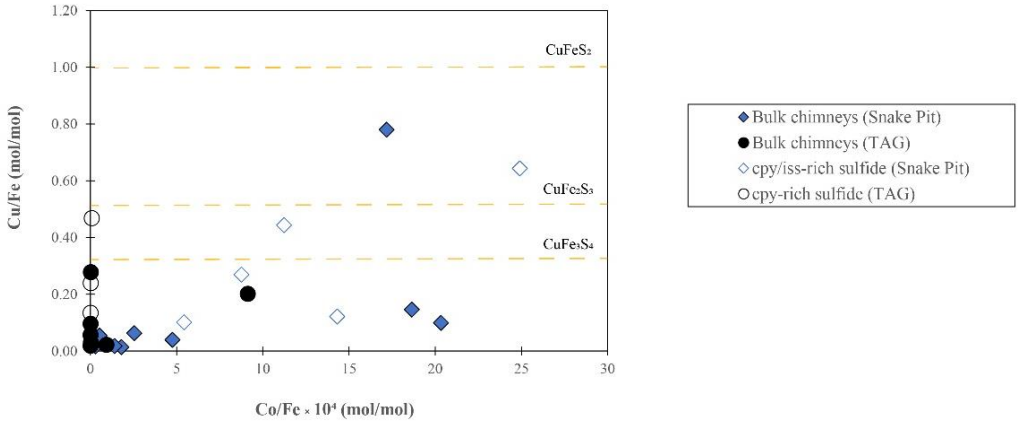


Figure 3.18: Co/Fe en fonction de Cu/Fe dans les cheminées et assemblages de sulfures riches en chalcopyrite (cpy), isocubanite (iss) des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit. Seul Snake Pit est caractérisé par un enrichissement en isocubanite et pyrrhotite dans les édifices hydrothermaux.

3.5. Discussion

Les compositions isotopiques mesurées dans les fluides hydrothermaux de haute température de TAG (δ^{65}Cu= 0,18 - 0,24‰) les plus représentatives du fluide pur ([Mg] minimum et concentrations en Cu peu ou pas impactées par l'entrainement de fragments de sulfures de cheminées lors de l'échantillonnage) sont globalement proches dans l'incertitude à celles du substrat basaltique (0,07 ± 0,10 ‰, 2sd) (Huang et al., 2016a ; Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015a, Moynier et al., 2017). Les valeurs de δ^{65}Cu des fluides les plus purs à Snake Pit (δ^{65}Cu = 0,77-0,92‰) révèlent au contraire un fractionnement isotopique positif par rapport au MORB. Il en est de même pour les assemblages riches en chalcopyrite (ou isocubanite) récupérées à l'intérieur des cheminées hydrothermales actives de TAG (δ^{65}Cu =0,98 ± 0,02 ‰) et de Snake Pit (δ^{65}Cu =0,55 -1,08‰).

Plusieurs processus peuvent être considérés pour expliquer les variations isotopiques du Cu dans les fluides hydrothermaux océaniques et minéraux associés : (i) l'altération à haute température du substrat basaltique dans la zone de réaction ; (ii) séparation de phases ; (iii) la précipitation en subsurface de minéraux à partir du fluide ; (iv) les processus de recristallisation et/ou dissolution des sulfures de cuivre en subsurface; (v) l'oxydation des sulfures primaires et/ou leur recristallisation dans les zones externes des cheminées. Sur tous les sites étudiés, la

phase particulaire (>90% du Cu total) des fluides purs et dilués domine largement la spéciation physique du Cu, indiquant une précipitation quantitative à proximité des édifices hydrothermaux dès les plus faibles dilutions du fluide par l'eau de mer. Cette précipitation quantitative ne permet donc pas de discuter directement du facteur de fractionnement isotopique entre la phase dissoute et particulaire en contexte hydrothermal comme montré expérimentalement récemment (Syverson et al., 2021). En revanche une comparaison entre le fluide pur et les phases de Cu précipitant à l'intérieur des cheminées est possible, comme discuté récemment par Rouxel et al (soumis). Tous ces différents processus sont discutés en détail dans les sections ci-dessous.

3.5.1. Processus contrôlant le fractionnement isotopique du Cu dans les fluides hydrothermaux de TAG et Snake Pit.

3.5.1.1. Altération à haute température dans la zone de réaction

Les connaissances actuelles ne permettent pas d'établir clairement la direction et l'amplitude du fractionnement isotopique du Cu associée à une altération hydrothermale à haute température des sulfures de cuivre magmatiques ou minéraux ignés de la croûte océanique. Des études récentes (Rouxel et al., soumis) ont montré que les fluides hydrothermaux de haute température à EPR 9°50' N possèdent des valeurs de δ^{65}Cu très proches des roches basaltiques, suggérant ainsi que l'altération à haute température du basalte ne produit pas de fractionnement significatif des isotopes du Cu. Les valeurs de δ^{65}Cu obtenues pour les fluides hydrothermaux les plus purs de TAG semblent corroborer cette hypothèse, avec une valeur de δ^{65}Cu end-member estimée à 0,19 ± 0,05 ‰. D'autres résultats obtenus dans d'autres contextes géologiques (Basin de Manus : Rouxel et al. soumis ; Juan de Fuca Ridge :Syverson et al., 2021) montrent en revanche une tendance claire à un enrichissement en isotope lourd des fluides hydrothermaux entre 0,1 et 1,2 ‰. Les résultats obtenus à Snake Pit confirment cette tendance. De plus, les signatures isotopiques en Cu pour le site Ruche semblent très stables dans le temps, avec des valeurs de δ^{65}Cu autour de 0,9 ‰ entre 2014 (δ^{65}Cu 0,87 ± 0,04‰, 2sd) et 2018 (δ^{65}Cu 0,80 ± 0,03‰, 2sd).

Une étude réalisée au niveau de la croûte océanique altérée dans l'Est du Pacifique équatorial montre un fractionnement significatif des isotopes de Cu des roches du dyke et du complexe plutonique variant entre -0,5 et 1‰ par rapport au MORB (Huang et al., 2016a). Il a été rapporté qu'une fugacité d'oxygène (fO_2) élevée dans le complexe plutonique et à la base des dykes pouvait favoriser la formation et la mobilisation du Cu^{2+} dans les fluides hydrothermaux à partir de l'oxydation de Cu^{+} dans les roches altérées, enrichissant ainsi le Cu résiduel en isotopes légers (Huang et al., 2016a). Ce mécanisme pourrait expliquer les valeurs légères (jusqu'à - 0,5 ‰) obtenues à la base du complexe de dykes, et par bilan de masse isotopique, les valeurs plus lourdes des fluides hydrothermaux remontant à la surface. Cependant, des valeurs élevées de $\delta^{65}Cu$ ont été également observées à la base du dyke par Huang et al. (2016), l'impact final des interactions fluides/roches en profondeur sur les signatures isotopiques en Cu du fluide hydrothermal en profondeur reste peu contraint.

Plus récemment, Zeng et al. (2021) ont proposé que le ^{63}Cu pouvait être préférentiellement retiré du fluide hydrothermal et incorporé dans la chalcopyrite lors de sa formation, et que l'isotope Cu plus lourd était donc plus susceptible de rester dans les fluides à haute température à partir desquels la chalcopyrite a précipité. Ces observations peuvent, en théorie, justifier les signatures isotopiques de Cu plus lourdes des fluides hydrothermaux du site de Snake Pit, mais ne semblent pas avoir un effet significatif à TAG, malgré l'existence de minéralisation riches en cuivre en profondeur, à la base du mont hydrothermal (Humphris et al., 1995).

De plus, l'analyse des compositions isotopiques du Cu dans les fluides hydrothermaux et les sulfures riches en Cu (c'est-à-dire la chalcopyrite) le long de la paroi du même évent ne montre pas de fractionnement significatif des isotopes du Cu (Rouxel et al soumis ; cette étude), indiquant que d'autres processus peuvent affecter la systématique des isotopes de Cu dans la zone d'ascendance du fluide hydrothermal.

Grâce à leurs expériences effectuées sur la dissolution initiale de la chalcopyrite à 350°C, Syverson et al. (2021) ont pu fournir un aperçu du processus de fractionnement isotopique du Cu à haute température. Les prélèvements réalisés au cours de l'expérience de dissolution, ont révélé un fractionnement isotopique du Cu à l'équilibre de $\Delta^{65}Cu_{cpy\text{-}Cuaq}$ = - 0.22 ± 0.16‰ (1sd). Ces résultats suggèrent qu'en conditions hydrothermales réductrices,

l'isotope lourd du Cu des sulfures de Cu primaires peut être préférentiellement mobilisé dans le fluide hydrothermal, avec des enrichissements pouvant aller jusqu'à 1,2 ‰ en conditions hors équilibre. Ces résultats contrastent avec les expériences précédentes de dissolution de la chalcopyrite à 250 et 300°C (Maher et al., 2011), en condition acide montrant des fractionnements $\Delta^{65}Cu_{\text{cpy-Cuaq}}$ opposés de +1‰. L'importance des conditions expérimentales (pH, fO_2, salinité) et les effets cinétiques vs. équilibre semblent ainsi avoir un effet important sur le fractionnement du Cu.

Ainsi, la réaction en profondeur ou subsurface, entre le fluide hydrothermal de haute température et les sulfures hydrothermaux précipités sous le plancher océanique (ex sulfures massifs, stockwerk) pourrait être compatible avec les valeurs lourdes de $\delta^{65}Cu$ des fluides d'évent de Snake Pit, même s'il existe encore très peu de contraintes du fait des limites expérimentales et de prélèvements.

3.5.1.2. Séparation de phases en profondeur

La plupart des métaux, dont le cuivre, sont transportés sous forme de complexes chlorurés. L'enrichissement (ou l'appauvrissement) du chlore (Cl) par rapport à l'eau de mer au sein des fluides hydrothermaux est communément associé aux processus de séparation de phase (Butterfield et al., 1994 ; Von Damm et al., 1997 ; Seewald et al., 2003 ; Seyfried et al., 2003). Ils existent cependant d'autres hypothèses, telles que la dissolution d'une phase minérale (Campbell et Edmond, 1989) ou de fluides magmatiques, et le mélange avec des saumures profondes (Von damn, 1987, Bischoff, 1989, Lowell,1997).

Des études expérimentales (Maher et al., 2011 ; Rempel et al., 2012) ont permis de montrer qu'en système ouvert, les effets du fractionnement des isotopes du Cu sont susceptibles d'être enregistrés lors de la séparation de phase des fluides NaCl-S-H_2O en subsurface, conduisant à un enrichissement en ^{63}Cu dans la phase vapeur mobile par rapport au liquide résiduel, avec des valeurs de $\delta^{65}Cu$ jusqu'à -0,9‰ dans cette même phase vapeur. En revanche, les prédictions théoriques du fractionnement isotopique du Cu entre le CuCl aqueux et les espèces vapeur-CuCl(H_2O) et -CuHS sont de signe opposé par rapport aux observations

expérimentales de Rempel et al. (2012), environ +0,20‰ à 400°C (Fujii et al., 2013 ; Seo et al., 2007 ; Sherman, 2013).

Les données de chlorinité des fluides de Snake Pit ont montré qu'il n'y a pas de phénomène de séparation de phase en subsurface (par exemple Bischoff et Pitzer, 1989). Par conséquent, les compositions isotopiques δ^{65}Cu des fluides hydrothermaux au Snake Pit ne peuvent être attribuées à des processus de séparation de phase.

Les fluides hydrothermaux échantillonnés à TAG ont historiquement été expliqué par un mélange à 3 composantes incluant une phase de saumure, une phase vapeur associée et une phase d'eau de mer ayant partiellement réagi (Edmond et al., 1995). Plusieurs études récentes semblent contredire cette observation (Konn et al., 2021). Les analyses réalisées sur les inclusions fluides ont révélé une température >337°C dans la partie peu profonde du mont et ~ 390°C dans le stockwerk, de sorte que les réactions à basse température sont peu probables (Humphris et al., 2015). En effet, pour que la séparation de phase ait lieu à 390°C, une pression d'environ 270 bar est nécessaire. De même, pour qu'une séparation de phase se produise à 370 bars, il faudrait une température d'environ 430°C, indiquant que la teneur en Cl du fluide plus élevée que l'eau de mer doit être attribuée à d'autres processus (Bischoff et Pitzer, 1989). Les données géophysiques apportent également une contradiction supplémentaire par rapport à cette hypothèse de séparation de phase en profondeur sur le site de TAG car elles n'ont pas révélé la présence de corps magmatiques de la croûte moyenne sous le champ hydrothermal (Canales et al., 2007). Les auteurs déduisent que les fluides hydrothermaux doivent pénétrer à de grandes profondeurs (> 7 km) pour extraire la chaleur d'une intrusion gabbroïque à la racine de la faille de détachement et remonter le long de la faille de détachement jusqu'à ce qu'ils montent directement à travers le mur suspendu très fissuré (deMartin et al., 2007 ; Zhao et al., 2012 ; Humphris et al., 2015). Toutes ces hypothèses font encore l'objet de débat aujourd'hui au niveau du site hydrothermal de TAG. Néanmoins, si la séparation de phases en subsurface à TAG était avérée, son rôle sur le fractionnement isotopique du cuivre dans les fluides hydrothermaux semble plutôt mineur, d'autres processus étant alors nécessaires pour contrer l'enrichissement potentiel de la phase saumure en isotopes lourds du cuivre.

3.5.1.3. Processus de précipitation en subsurface de la chalcopyrite

Afin de mieux comprendre les effets des précipitations en subsurface de la chalcopyrite pouvant conduire à des valeurs élevées de $\delta^{65}Cu$ par rapport au MORB (0,07 ± 0,06 ‰), Syverson et al. (2021) ont utilisé un fractionnement à l'équilibre ($\Delta^{65}Cu_{[cpy\text{-}aq]}$ = - 0,22‰) déterminé expérimentalement afin de modéliser l'évolution du fluide hydrothermal suivant un modèle de distillation de Rayleigh (Fig.3.19b). Selon ce modèle, l'élimination de 75 à 90% du Cu du fluide hydrothermal par la précipitation de chalcopyrite en subsurface entraînerait des valeurs instantanées ($\delta^{65}Cu$) de chalcopyrite comprise entre 0,16 et 0,36 ‰ (zone bleue sur les figures 3.19a et 3.19b). Ceci générerait des valeurs de $\delta^{65}Cu$ des fluides hydrothermaux (se dégageant du plancher océanique) comprise entre 0,38 et 0,58 ‰ et une signature isotopique en $\delta^{65}Cu$ de la majeure partie de la chalcopyrite précipitée en subsurface proche de 0 ‰ (Fig. 3.19b). Un fractionnement de type Rayleigh est donc peu pertinent pour justifier les valeurs plus lourdes de $\delta^{65}Cu$ des fluides de Snake Pit (Fig. 3.19a), car cela nécessiterait plus de 95% de précipitation, du Cu total dissous dans le fluide hydrothermal (Fig. 3.19b), ce qui n'est pas cohérent avec les concentrations en Cu qui ne montrent pas des relations particulières avec le $\delta^{65}Cu$.

Afin de mieux appréhender cette question, le rapport Cu/Fe peut être utiliser comme traceur plus spécifique de la précipitation du Cu en subsurface. Ceci repose sur l'hypothèse que la chalcopyrite est un minéral qui précipite à plus haute température que les sulfures de Fe (pyrrhotite, pyrite) (Haymond et al. ,1983 ; Hannington, 1995). En revanche, le rapport Cu/Fe est moins sensible aux effets de séparation de phase ou de la température de la zone de réaction. Les valeurs de $\delta^{65}Cu$ dans les fluides de haute température de TAG et Snake Pit ne présentent pas de variations systématiques des rapports Cu/Fe (Tabs. 3.1 et 3.2) indiquant ainsi que la précipitation de sulfures riches en Cu, comme la chalcopyrite, en subsurface n'affectent pas (ou peu) les valeurs de $\delta^{65}Cu$ des fluides hydrothermaux et de la chalcopyrite collectés aux différents sites étudiés.

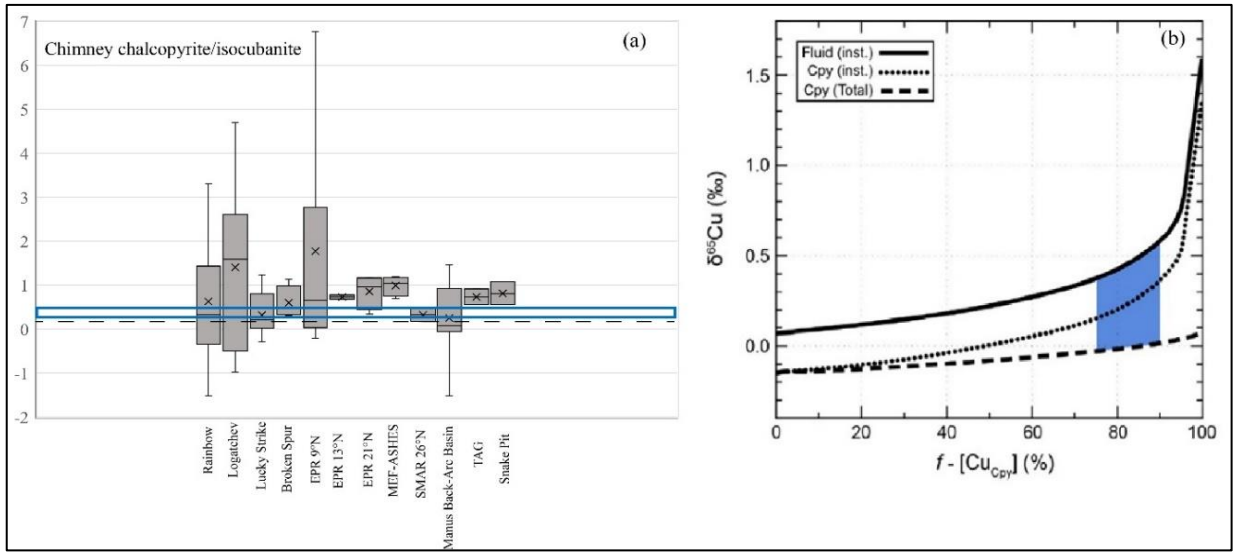


Figure 3.19 : **a)** Boîte à moustaches montrant la gamme des valeurs de δ^{65}Cu de la chalcopyrite et du fluide échantillonné à partir d'un ensemble de systèmes hydrothermaux actifs de dorsales médio-océaniques. La croix noire dans chaque case représente la valeur moyenne de δ^{65}Cu de la chalcopyrite échantillonnée ± fluide à haute température de chaque système hydrothermal. La ligne horizontale pointillée représente la valeur de δ^{65}Cu de la croûte océanique, 0,07 ‰ (Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015). Toute la chalcopyrite montrée dans cette parcelle a été échantillonnée à partir de fragments de cheminées récemment actives (Zhu et al., 2000 ; Rouxel et al., 2004b ; Fan et al., 2021, cette étude). **b)** Modèle de fractionnement de Rayleigh (Syverson et al., 2021) démontrant l'effet de la précipitation en subsurface de chalcopyrite sur les valeurs de δ^{65}Cu du Cu dissous et du précipité de chalcopyrite en fonction de la quantité relative de Cu dissous retirée du fluide hydrothermal sous forme de chalcopyrite, f – [Cu_{Cpy}]. La zone bleue de la figure 3.19a représente la plage des valeurs de δ^{65}Cu de la chalcopyrite formée instantanément à partir d'un fluide hydrothermal en évolution en raison de l'augmentation des précipitations de la chalcopyrite, entre 75 et 90 %. La zone bleue de la figure 3.19b montre explicitement les valeurs de δ^{65}Cu de la chalcopyrite instantanée (ligne en pointillée) et des fluides (ligne pleine), et la valeur totale de δ^{65}Cu de la chalcopyrite formée est représentée par la ligne pointillée.

3.5.1.4. Remobilisation chimique des minéraux secondaires de sulfures de Cu

Il est possible que les valeurs de $\delta^{65}Cu$ élevées des fluides de haute température soient le reflet de la présence de sulfures enrichis en isotopes lourds en subsurface. En effet, comme proposé par de précédentes études (Rouxel et al., 2004b ; Mathur et al., 2010 ; Pezkala et al., 2011 ; Wall et al., 2011), des valeurs élevées de $\delta^{65}Cu$ peuvent résulter des processus d'altération de minéraux sulfurés en condition oxydante à basse température et la formation de minéraux de Cu(II) secondaires. Il est bien connu que les minéraux secondaires de sulfures de cuivre (ex. bornite Cu_5FeS_4) et les minéraux d'hydroxychlorure de cuivre (ex. atacamite $Cu_2Cl(OH)_3$) affichent des enrichissements en ^{65}Cu par rapport à la chalcopyrite jusqu'à 5‰ (Rouxel et al.,2004b), ce qui est consistant avec les études expérimentales déterminant le facteur de fractionnement isotopique entre le Cu(II) et Cu(I). Ainsi, un mécanisme de remobilisation à haute température lors de l'interaction entre le fluide hydrothermal ascendant, et les minéralisations en subsurface/profondeur riches en Cu peut expliquer les valeurs enrichies en isotopes lourds observées dans les fluides de Snake Pit. Ces minéralisations en profondeur peuvent avoir été formées lors d'un stade précédant de quiescence hydrothermale, permettant l'altération à basse température par circulation de l'eau de mer oxydante. La réactivation du système hydrothermal favorisera une dissolution des minéraux secondaires contenant du Cu et la libération du ^{65}Cu dans le fluide hydrothermal de haute température lors de son ascension dans la zone de décharge.

Dans leurs études au niveau de la dorsale médio-océanique, Rouxel et al. (2004b) avaient déjà avancé ce processus de transfert préférentielle du ^{65}Cu des minéraux secondaires de Cu aux fluides hydrothermaux de haute température afin de justifier les compositions isotopiques lourdes en Cu de la chalcopyrite tapissant l'intérieur des cheminées actives. Plus récemment, Syverson et al. (2021) ont proposé des mécanismes identiques pour justifier les valeurs élevées de $\delta^{65}Cu$ des fluides de la ride Juan de Fuca.

Nous favorisons donc cette même interprétation afin d'expliquer les valeurs de $\delta^{65}Cu$ élevées (jusqu'à 0,9‰) des fluides hydrothermaux (ex. Snake Pit). Cette hypothèse a des conséquences importantes sur la compréhension du site hydrothermal de Snake Pit puisqu'il indique une histoire complexe de l'activité hydrothermale, et la précipitation en profondeur de

minéralisations riches en Cu. Des indications de terrain semblent concordants avec cette hypothèse, notamment la présence de minéralisations anciennes riches en Cu situées à l'ouest et mis à l'affleurement le long d'une faille associée à un graben (Site de Falaise).

Dans la section 3.5.1.1, nous avons également identifié que des effets isotopiques hors équilibre peuvent produire un enrichissement en isotope lourd du fluide hydrothermal lors de la dissolution de chalcopyrite en profondeur. Dans les deux cas, il est important donc de considérer un processus multiphasé, avec une première phase de précipitation de chalcopyrite, suivi éventuellement d'une phase d'altération, et ensuite une phase de remobilisation du Cu par un fluide hydrothermal. Ces mécanismes peuvent se produire simultanément le long du trajet complexe du fluide hydrothermal en subsurface (et donc expliquer une variation spatiale de δ^{65}Cu entre évents), ou durant l'évolution du site (et donc expliquer une variation temporelle de δ^{65}Cu au sein du même évent).

3.5.2. Processus contrôlant le fractionnement isotopique du Cu dans les cheminées hydrothermales de TAG et Snake Pit.

En plus des processus de subsurface précédemment détaillés (section 3.5.1) et pouvant générer un fractionnement des isotopes du Cu dans les fluides hydrothermaux, certains processus peuvent aussi impacter la signature isotopique au sein des édifices hydrothermaux eux-mêmes. Une question majeure doit donc être abordée concernant l'origine des variations isotopiques du Cu dans les cheminées actives et dépôts inactifs : sont-elles issues d'une variation temporelle (ou spatiale) des signatures en δ^{65}Cu du fluide hydrothermal (c.a.d. les cheminées enregistrent différents stades hydrothermaux)? ; ou sont-elles le résultat de processus de précipitation/recristallisation/altération au sein des édifices (c.a.d. les cheminées enregistrent différentes conditions de précipitation) ?

3.5.2.1. Dissolution - oxydation des sulfures

Il s'agit ici du cas le plus simple à discuter. Les minéraux de cuivre analysés à TAG et Snake Pit, tels que l'atacamite ($Cu_2Cl(OH)_3$) enregistrent des signatures isotopiques lourdes (jusqu’à 2,6‰) par rapport à la chalcopyrite des cheminées hydrothermales. Il s'agit ici de

minéraux secondaires directement issus de l'altération des sulfures primaires. Ces signatures isotopiques sont cohérentes avec les travaux de Rouxel et al. (2004b) ainsi que les études expérimentales qui ont démontré que l'oxydation des sulfures de Cu, y compris la chalcopyrite, la chalcocite, la bornite et l'énargite (Mathur et al., 2005 ; Fernandez et Borrok, 2009 ; Kimball et al., 2009 ; Wall et al., 2011) génère des espèces du Cu (II) en solution avec des valeurs de δ^{65}Cu qui varient de + 1 ‰ à + 3 ‰ par rapport au minéral initial. Ainsi, les sulfures secondaires formés à partir de ce fluide seront enrichis en isotopes lourds. De tels processus peuvent expliquer les valeurs élevées de δ^{65}Cu observées pour les échantillons BIC2-PL20-02-Atc et BIC2-PL20-02-CuOx.

La chalcopyrite des sulfures massifs et cheminées inactives (BIC2-PL20-01, BIC2-PL20-02, BIC2-PL20-03) est appauvrie en ^{65}Cu (δ^{65}Cu =0,04 - 0,69‰) par rapport celle des évents actifs (δ^{65}Cu =0,53-1,08‰). Des études antérieures (Zhu et al. 2000 ; Rouxel et al., 2004b), et plus récemment Zeng et al. (2021) ont déjà relevé des observations similaires sur d'autres champs hydrothermaux, dans lesquels les anciens dépôts inactifs (chalcopyrite de sulfures massives) sont appauvris en ^{65}Cu par rapport aux évents hydrothermaux actifs à haute température. Dans les porphyres cuprifères, la formation de minéraux de Cu enrichis en isotopes lourds s'accompagne d'un enrichissement relatif en isotopes légers dans les phases résiduelles (Mathur et al., 2009). Durant la formation des chapeaux de fer appauvris en Cu, le Cu isotopiquement lourd est également remobilisé dans le fluide et est transporté dans les zones enrichies supergènes (Mathur et al., 2010, 2012). Ce processus est susceptible de favoriser l'appauvrissement en isotopes lourds dans les sulfures massifs (Rouxel et al., 2004b), ou dans les minéralisations Fe-Si-Mn (par exemple, BIC2-PL-12-04) observées à MIR qui représentent une partie très surfacique des monts hydrothermaux anciens avec une activité de basse température.

3.5.2.2. Fractionnement isotopique du Cu au cours de la maturation de cheminée hydrothermale

De récentes études menées sur différents champs hydrothermaux le long du bassin d'arrière-arc de Manus et de la Ride Est Pacifique (9°50'N) ont mis en évidence des variations extrêmes de δ^{65}Cu allant jusqu'à 7‰ (de -0,21 à 6,76 ‰) pour la chalcopyrite située à l'intérieur

des parois d'une cheminée de type « black smoker » (Rouxel et al., soumis). Grâce à la méthode d'ablation laser couplée au MC-ICPMS et l'échantillonnage par micro-forage précis, ces auteurs ont proposé un processus de fractionnement par distillation lors du recyclage progressif du Cu dans la paroi poreuse de la cheminée afin d'expliquer les variations de δ^{65}Cu à petite échelle (100 μm à mm) observées à travers la paroi de la cheminée. La couche de lixiviation externe de la cheminée libère le Cu (II), dont une partie est retenue vers l'intérieur de la cheminée lors de la précipitation de chalcopyrite secondaire (isotopiquement lourde). Parallèlement, le fluide hydrothermal diffuse du Cu à travers la paroi et précipite la chalcopyrite primaire vers l'intérieur, conservant sa valeur initiale de δ^{65}Cu. Il est également possible que le leaching de chalcopyrite en condition hydrothermale (c.a.d. sans changement redox) favorise la dissolution d'isotope lourd (Syverson et al., 2021) comme discuté précédemment pour expliquer les valeurs en δ^{65}Cu plus positives de certains fluides hydrothermaux. La somme de ces processus favorise une augmentation progressive du ^{65}Cu vers l'extérieur.

Par bilan de masse, il est aussi nécessaire de former une quantité significative de sulfures avec une faible valeur de δ^{65}Cu. Ces minéraux résiduels, ont été identifiés dans certains cas en périphérie de cheminée (Rouxel et al soumis) ou peuvent également se retrouver dans d'autres sections (e.g. petits conduits annexes, base de cheminées) qui peuvent être largement sous-échantillonnées. Ainsi, le front de fluide isotopiquement lourd en Cu est susceptible d'être entrainé à la fois latéralement à travers la paroi de cheminée et verticalement le long des nombreux conduits diffus présents au sein des cheminées de type ruches. Un tel modèle peut potentiellement expliquer les valeurs positives et assez variables (δ^{65}Cu > 0,5‰) enregistrées dans les cheminées actives de TAG et Snake Pit, alors que le fluide hydrothermal semble avoir une signature plutôt stable. Une analyse plus fine combinant l'enrichissement (ou appauvrissement) des sulfures de Cu en éléments traces (ex Se, Co, Mo) et leurs signatures isotopiques en Cu (ainsi que Fe et S) à petite échelle serait nécessaire pour identifier les conditions de précipitations des différents sulfures au sein des cheminées comme proposées dans certaines études (ex : Evans et al., 2020 ; Rouxel et al soumis).

3.5.3. Processus affectant la distribution des métaux et les fractionnements isotopiques en Cu et Fe dans les habitats et le long du gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer

3.5.3.1. Impact de la méthode de filtration sur la spéciation physique des métaux

L'étude des fluides diffus et dilués autour des habitats (crevettes, moules) à Snake Pit montre que le Cu particulaire domine la spéciation physique du Cu à la fois dans les échantillons filtrés in-situ et ex-situ. En revanche, des différences existent entre les filtrations réalisées à bord et celles réalisées in-situ pour la distribution entre le Fe et Zn dissous. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Cotte et al., (2015) sur le champ hydrothermal de Lucky Strike. L'ensemble de ces résultats montrent que la filtration in-situ doit être privilégiée pour une quantification plus précise des fractions dissoutes et phases particulaires de ces éléments. En effet, la co-précipitation de Fe(II) dans les phases de sulfures polymétalliques juste après la décharge du fluide de haute température, ainsi que la formation de particules d'oxydes de Fe un peu plus tard dans des conditions plus oxydantes (Mottl & McConachy, 1990 ; Rudnicki & Elderfield, 1993), sont deux processus susceptibles d'affecter les concentrations de Fe dissous, et des autres métaux associés aux sulfures. Ces processus de précipitation représentent respectivement 80 à 90 % et 10 à 20 % de l'élimination du fer dissous (German et al., 2002). Il est donc possible qu'une quantité significative du Fe particulaire récupéré dans les poches filtrées ex-situ peut être attribuée à la formation de sulfures et d'oxyhydroxydes de Fe après échantillonnage. Donc, en plus des particules de sulfures préexistants qui se sont formées in situ, nos échantillons contiendraient aussi des sulfures et oxydes de Fe nouvellement formés qui peuvent avoir précipité après l'échantillonnage. L'importance relative de ces processus est discutée ci-dessous.

3.5.3.2. Précipitation des sulfures

La solubilité du Cu est étroitement liée à la température, et sa précipitation quantitative est engendrée par la chute de la solubilité de la chalcopyrite entre 400 et 300°C (Seyfried et Ding,

1995). Des travaux ont également indiqué que le Mo peut précipiter avec des sulfures de Cu à haute température (Fouquet et al., 1988 ; Hannington et al., 1991 ; Tivey et al., 1995). Il en est de même pour le Co qui affiche une affinité pour la chalcopyrite (Hannington et al. 1991 ; Metz et Trefry, 2000 ; Schmidt et al., 2007). Les proportions du cuivre particulaire (84-99% du Cu total) dans nos échantillons collectés dans les zones de mélange et habitats attestent que le cuivre précipite efficacement près des fumeurs pour des faibles taux de dilution, avec des ratios élémentaires (Cu/Fe, Mo/Cu et Co/Cu) situés dans la plage des valeurs des particules (dregs/bottle filter) et des cheminées actives et inactives.

Au Snake Pit (Les Ruches), les signatures isotopiques du Cu particulaire dans les habitats et le gradient de mélange (δ^{65}Cu de 0,62 à 0,90‰) sont identiques ou inférieures à celles des fluides purs (δ^{65}Cu = 0,87 ± 0,07‰, 2sd), suggérant que les processus de précipitation quantitative du Cu à proximité des sources hydrothermales n'engendrent pas de fractionnement significatif des isotopes du Cu. Le Cu des fluides de haute température est donc exporté dans les environnements de plus basse température sans fractionnement isotopique apparent.

Au niveau du site actif de TAG, les signatures isotopiques du Cu particulaire des habitats et fluides diffus (δ^{65}Cu = 0,16 - 0,47‰) peuvent être plus lourdes que celles des fluides purs ($\delta^{65}Cu_{moy}$ = 0,19 ± 0,05 ; n=3). Elles demeurent cependant dans la gamme de variations des valeurs de δ^{65}Cu des fractions « dregs /bottle filter » (δ^{65}Cu de -0,05 à 0,69‰) et celles des cheminées actives (δ^{65}Cu =0,27 - 1,06‰). Il est donc également possible qu'une partie du Cu particulaire des habitats proviennent aussi de la mise en suspension de minéraux directement issus des cheminées hydrothermale qui possèdent une plus grande gamme de variation de δ^{65}Cu et rapports élémentaires (Cu/Fe, Mo/Cu et Co/Cu). Le fait que le Cu particulaire à quelques centimètres autour des édifices hydrothermaux est très peu fractionné par rapport aux sources, résulte à la fois du faible fractionnement isotopique lors de la précipitation de sulfures et de la précipitation quantitative (Cu particulaire représente >99% du Cu total).

Ces résultats n'interdisent pas la présence d'un certain nombre de processus biogéochimiques impliquant l'activité biologique (ex : complexation organique du Cu), ou des processus redox (ex : oxydation des sulfures), mais ceux-ci devraient alors s'exprimer dans la phase dissoute, qui représente une infime proportion du Cu total du système. Des mesures de δ^{65}Cu du Cu dissous, à la fois dans les zones de mélange et dans l'eau de mer environnante

devraient donc faire l'objet d'une étude ultérieure. La disponibilité d'un protocole analytique adapté (Baconnais et al., 2019) et l'archive d'une quantité suffisante de fluides (ex: poches PLUME) au laboratoire permettraient de considérer cette étude sans difficultés majeures.

L'analyse isotopique du Fe le long du gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer à Snake Pit met en évidence des valeurs de δ^{56}Fe légèrement plus basses dans la fraction particulaire (de -0,39 à -0,29‰) par rapport aux valeurs (-0,27 ±0,10‰) du fluide pur (end-member). Cela s'explique par une précipitation partielle du fer dissous dans les phases de sulfures engendrant un enrichissement en isotopes léger dans les sulfures de Fe. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Bennett et al. (2009) qui ont déterminé des valeurs de δ^{56}Fe plus négatives au sein des particules de panache flottant collectées à 5°S (dorsale médio-atlantique) par rapport au fluide d'origine (différence de -0,29 ±0,05‰). Cette même interprétation peut être utilisée pour justifier les compositions isotopiques en δ^{56}Fe légères observées dans les particules des habitats et fluides diffus (entre 4 et 9% de contribution hydrothermale dans le mélange) du site actif de TAG (Tab.3.3 ; Fig.3.9c).

3.5.3.3. Mécanismes de fractionnement isotopique du Fe et du Cu durant l'oxydation respective du Fe (II) et du Cu (I)

La baisse des rapports pCu/pFe observée à TAG pour les plus forts facteurs de dilution (Figure 3.8c) peut être attribuée soit à l'évolution minéralogique des particules au cours du mélange (augmentation de la proportion de sulfures de Fe vs. sulfures de Cu) ou à l'oxydation progressive du Fe(II) en Fe(III). La précipitation d'oxyhydroxydes de Fe au sein d'un panache hydrothermal a été abondamment observé (Mottl et McConachy, 1990 ; Rudnicki et Elderfield, 1993 ; Field et Sherrell, 2000) mais ce processus est contrôlé cinétiquement (Statham et al., 2005). Les processus microbiens, notamment l'activité des bactéries oxydantes du Fe(II) en conditions microaérophiliques peuvent également engendrer la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe sur le plancher océanique (Emerson et al., 1997). Les processus RedOx impliquant le Fe(II) et le Fe(III) sont reconnus comme étant un mécanisme essentiel du fractionnement isotopique du Fe (Johnson et al., 2002 ; Dauphas et al., 2017). En effet, durant le mélange fluide hydrothermal – eau de mer, l'oxydation abiotique ou biotique du Fe(II) en Fe(III) a pour conséquence d'enrichir la fraction dissoute en isotope léger par la précipitation d'oxhydroxydes

de Fe enrichis en isotopes lourds (Severmann et al. 2004a ; Rouxel et a. 2018). Les fractions particulaires des échantillons récoltés autour des habitats et fluides diffus de TAG mettent en évidence des compositions isotopiques δ^{56}Fe (de -0,52 à 1,29‰) qui ont tendance à être plus positives de 0,5 à 1,5‰ par rapport au fluide d'évent d'origine, pour les fluides les plus dilués avec l'eau de mer (Fig.3.9c). Ces résultats indiquent que la formation d'oxyhydroxydes de Fe enrichis en isotope lourds en raison de l'oxydation partielle de Fe (II)aq en Fe (III)aq. La proportion du Fe particulaire augmentant de 12,9% à 72,8% du Fe total pour des contributions plus importantes de l'eau de mer dans le mélange, les signatures isotopiques du Fe suggèrent une évolution de la nature des phases minérales précipitées au cours du mélange, avec une dominance de sulfures de Fe pour les fluides à plus forte influence hydrothermale, et des oxydes de Fe aux plus fortes dilutions.

L'ensemble des fluides récoltés autour des tapis microbiens du site de MIR montre que la spéciation physique du Fe est dominée par la fraction particulaire (entre 71 et 98% du Fe total) avec des contributions hydrothermales inférieures à 1% dans le mélange. Ces échantillons affichent une plage relativement étroite de δ^{56}Fe entre -0,98 et -0,87 ‰, qui sont plus faibles que les valeurs des fluides purs (end-members) à TAG ($\delta^{56}Fe_{moy}$ ~ - 0,22‰) (Fig.3.9c). Les valeurs δ^{56}Fe plus négatives et l'importante proportion du fer particulaire peuvent s'expliquer par l'oxydation presque complète d'une source de Fe (II) isotopiquement légère, ayant été affecté par une précipitation en subsurface d'oxydes de Fe isotopiquement lourds. Rouxel et al. (2018) ont précédemment proposé un même mécanisme pour expliquer les valeurs négatives obtenues au sein des tapis « froids » de Loihi caractérisés par des fluides diffus (δ^{56}Fe de -1,5 et -0,3‰). Ces observations, ainsi que l'enrichissement significatif en oxydes de Mn des dépôts hydrothermaux à MIR sont compatibles avec des conditions plus oxydantes et impliquent probablement une oxydation microbienne significative du Fe(II) sous le plancher océanique.

Les valeurs de δ^{65}Cu des fractions particulaires des fluides diffus (<10°C) collectés à proximité des tapis microbiens au sommet de MIR sont homogènes ($\delta^{65}Cu_{moy}$ = 0,38 ± 0,08 ‰ 2sd, n=4) et légèrement plus lourdes que les valeurs de δ^{65}Cu respectivement obtenues dans le basalte ($\delta^{65}Cu_{moy}$= 0,05 ± 0,07 ‰ 2sd) du même site, et les fluides purs (Tmax ~362°C), du site actif de TAG ($\delta^{65}Cu_{moy}$ =0,19±0,05 ; n=3). Il est établi que l'altération oxydative des sulfures de Cu peut provoquer un enrichissement en isotopes lourds du Cu qui migrent

préférentiellement dans la phase fluide (Mathur et al., 2005 ; Fernandez and Borrok, 2009 ; Kimball et al., 2009 ; Wall et al., 2011). En revanche les valeurs de δ^{65}Cu enregistrées dans la phase particulaire (> 93% du Cu total) des fluides diffus à MIR ne sont que très modestement positives, et suggèrent que les processus de remobilisation du Cu en subsurface par infiltration d'eau de mer au sein du mont sont peu actifs. Ces résultats sont importants pour comprendre l'évolution des monts hydrothermaux où les sulfures de Cu (altérés ou non) ne sont que très modérément remobilisés par les fluides hydrothermaux tardifs (c.a.d. de plus basse température et mélangés à l'eau de mer). Ainsi, seuls les fluides de plus haute température ont le potentiel de remobiliser du Cu précipité en subsurface, et ainsi produire des signatures de δ^{65}Cu enrichies en isotopes lourds.

Les dépôts d'oxyhydroxydes Fe et Mn collectés au sommet des monts avec des tapis microbiens possèdent des valeurs de δ^{65}Cu (δ^{65}Cu =0,57±0,07‰) proches dans l'incertitude à celles des fluides collectés à proximité des tapis microbiens, et se situent dans la plage de valeurs de δ^{65}Cu des fluides les plus chauds (T_{max} ~362°C) et diffus (<150°C) du site actif de TAG. Bien que l'activité biologique puisse avoir un rôle clé dans un environnement à basse température, par exemple l'oxydation microbienne du H_2S et du Fe (II), celle-ci ne semble pas avoir d'effet significatif sur la composition en δ^{65}Cu.

3.5.4. Illustration conceptuelle de l'évolution des compositions isotopiques en Cu dans les champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit

Le site de TAG est constitué d'un seul mont de 250 m de diamètre et de 50 m de haut (Rona et al., 1986), surmonté par des cheminées actives et inactives, avec une activité hydrothermale du complexe sommital réduite à une zone de décharge focalisée limitant ainsi les interactions avec l'eau de mer pendant la formation des cheminées. Le champ hydrothermal de Snake Pit est constitué de trois monts indépendants de 60 à 100 m de diamètre et de 25 à 60 m de haut chacun. Le site les Ruches représente l'activité hydrothermale principale actuelle du Snake Pit, avec des diffuseurs et cheminées larges (jusqu'à 20m de hauteur et 2 m diamètre) libérant des fluides de températures voisines des 350°C. La difficulté opérationnelle du Nautile à se positionner d'une manière stable sur les grands édifices à TAG n'a pas permis un

échantillonnage de qualité du fluide pur, et a orienté les prélèvements vers les petites cheminées accessibles sur le fond. Néanmoins, nous avons déterminé des valeurs δ^{65}Cu (δ^{65}Cu= 0,18-0,24‰) de fluides chauds (>350°C, [Mg] =11-22mM) proches de celles du substrat basaltique (Huang et al., 2016a ; Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015a, Moynier et al., 2017, cette étude), tandis que le site hydrothermal de Snake Pit possèdent des fluides purs (345-352°C ; Mg <8 mM), avec les valeurs de δ^{65}Cu (0,77-0,92‰) plus lourdes que les valeurs crustales. Il convient de garder à l'esprit que la variabilité des valeurs δ^{65}Cu dans certains fluides hydrothermaux analysés, est affectée par l'entrainement de particules issues des édifices hydrothermaux lors de l'échantillonnage. Les assemblages riches en sulfures de Cu (chalcopyrite/isocubanite) récoltés à l'intérieur des cheminées hydrothermales actives affichent des valeurs de δ^{65}Cu variables, mais pouvant être supérieures (jusqu'à 1‰) aux valeurs des fluides purs .

Les variations isotopiques en δ^{65}Cu des fluides chauds et dilués, ainsi que des sulfures en contexte hydrothermal sont illustrées dans la figure 3.20 et interprétées comme suit :

(1) le mélange entre fluide hydrothermal de haute température et l'eau de mer engendre la formation de cheminées hydrothermales minéralogiquement zonées sur le plancher océanique avec des valeurs δ^{65}Cu fractionnées (par rapport au MORB), jusqu'à 1‰, au sein des minéraux primaires de Cu (chalcopyrite, isocubanite) et des assemblages de sulfures (actifs et inactifs). Les précipitations de sulfures riches en Cu, comme la chalcopyrite, en subsurface ont très peu d'effets sur les valeurs de δ^{65}Cu, car les modèles de précipitation de la chalcopyrite en subsurface (fractionnement de type Rayleigh) nécessiteraient un appauvrissement en Cu trop important par rapport aux valeurs mesurées;

(2) les valeurs plus lourdes de δ^{65}Cu enregistrées dans les fluides de Snake Pit par rapport à TAG peuvent résulter de processus de subsurface intégrant à la fois la dissolution en condition hydrothermale des minéraux primaires (processus cinétiques) et secondaires enrichis en isotopes lourds, permettant la libération du ^{65}Cu dans le fluide hydrothermal de haute température ;

(3) les variations isotopiques en Cu au sein de édifices hydrothermaux et le long des parois de cheminées s'expliquent par la reprécipitation de la chalcopyrite primaire, ou encore par une série d'étapes d'oxydation et de réduction du Cu à petite échelle; ce mécanisme est donc similaire à celui envisagé en profondeur/subsurface permettant d'expliquer les valeurs plus

lourdes des fluides hydrothermaux. L'existence d'un réservoir de Cu appauvri en isotope lourd est donc nécessaire afin de respecter le bilan de masse isotopique. Ce réservoir peut se retrouver au niveau des sulfures de Cu situés plus en profondeur (ex : sulfures massifs et stockwerk ayant des valeurs plus légères, Rouxel et al., 2004b, Zeng et al., 2021) ou à la base des cheminées ;

(4) le fractionnement isotopique de Cu autour des fluides des habitats et fluides diffus (<130°C) par rapport au fluide hydrothermal d'origine varie entre 0 et +0,3‰, et reflète principalement la précipitation quantitative du Cu, conservant la signature géochimique et isotopique du fluide hydrothermal d'origine ainsi que l'entrainement de particules issus des dépôts hydrothermaux eux-mêmes ;

(5) les fluides collectés au sein des environnements de plus basse température (<10°C, tapis microbiens de la zone de MIR) semblent avoir des signatures légèrement plus lourdes (Δ^{65}Cu ~ 0,2‰) par rapport aux fluides d'évents, mettant en évidence une altération oxydative très modérée des sulfures de Cu du mont hydrothermal lors de l'infiltration d'eau de mer (c.a.d. le Cu reste relativement immobile). Même si l'activité biologique enregistrée au sein des environnements à basse température peut potentiellement affecter la géochimie du Fe et du S (par exemple, l'oxydation microbienne), nos résultats montrent qu'elle impacte très peu la composition isotopique du Cu au niveau du Cu particulaire;

(6) les processus d'altération à basse température des sulfures massifs ou les dépôts de basse température (lessivage des isotopes lourds par l'eau de mer) que l'on retrouve à la surface des monts peuvent engendrer un enrichissement relatif en isotopes légers dans les phases résiduelles au cœur des monts inactifs.

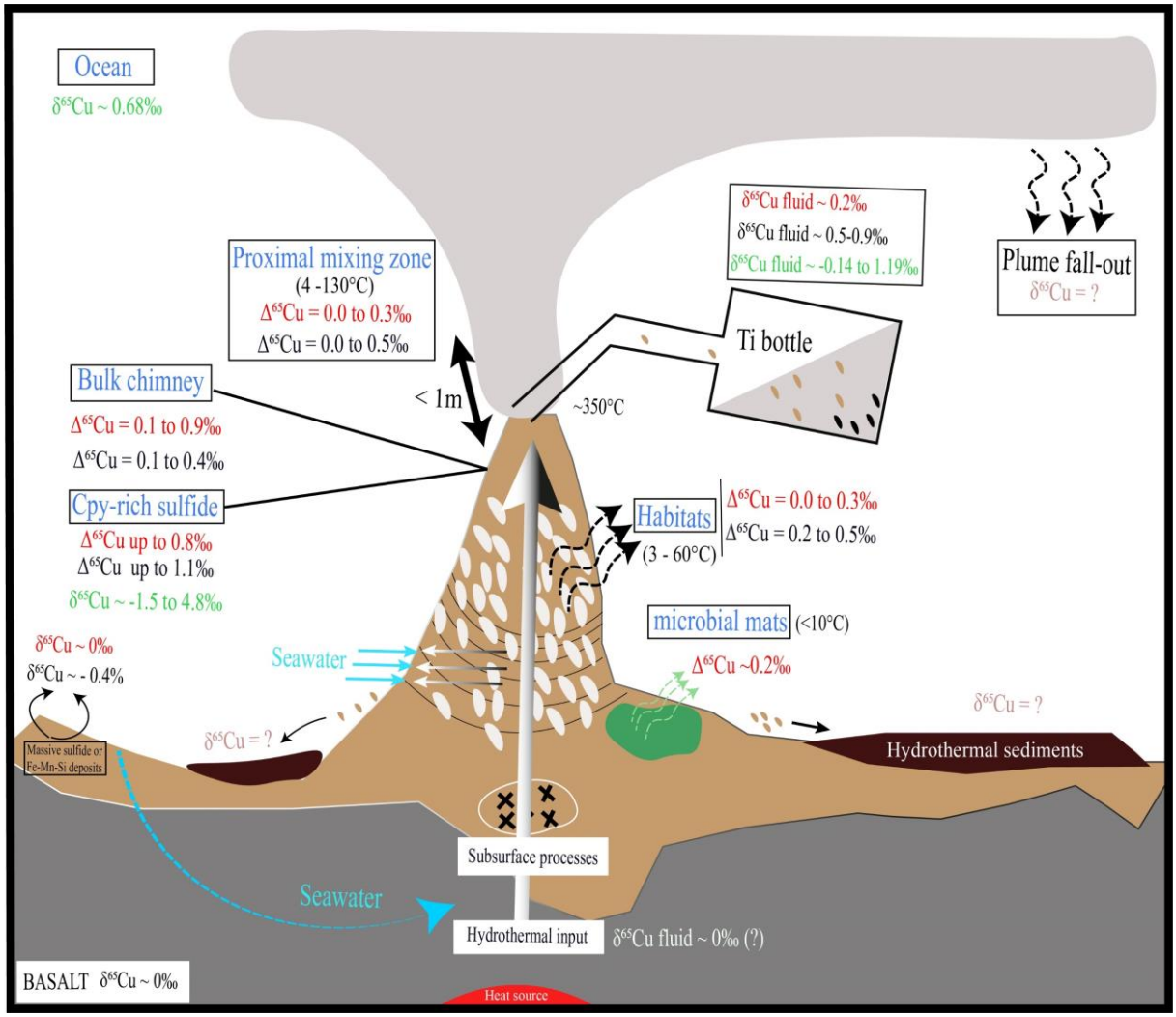


Figure 3.20: Illustration schématique idéalisée montrant l'évolution des compositions isotopiques en Cu à partir de l'étude des champs hydrothermaux de TAG et Snake Pit. La notation $\Delta^{65}Cu$ correspond au fractionnement isotopique entre les objets étudiés et l'end-member considéré pour chaque site. Les fractionnements isotopiques rapportés en rouge, noir et vert correspondent respectivement à ceux des sites de TAG, de Snake Pit et d'autres sites déjà rapportés dans la littérature. Océan (Little et al., 2014b), sulfures hydrothermaux océaniques (Zhu et al., 2000 ; Rouxel et al.,2004b ; Fan et al.,2021), fluides hydrothermaux de haute température (Rouxel et al., soumis, Syverson et al.,2021).

3.6. Conclusion

Dans cette étude, nous avons examiné les sulfures et les fluides hydrothermaux à la fois de haute température et diffus de plus basse température collectés au niveau des sites de TAG et Snake Pit dans le but de mieux comprendre les processus affectant les variations isotopiques du Cu dans les environnements hydrothermaux océaniques. Bien que le fractionnement δ^{65}Cu à l'équilibre déterminé expérimentalement entre la chalcopyrite et les espèces de Cu dissoutes à 350 °C soit proche de 0 ± 0.2 ‰ (Seo et al., 2007 ; Sherman, 2013 ; Fujii et al., 2014 ; Gregory et Mathur, 2017 ; Syverson et al., 2021), les fluides hydrothermaux les plus purs (minimum de Mg) et les chalcopyrites des cheminées échantillonnées peuvent être dans certains cas enrichis en isotopes lourds de Cu par rapport au substrat basaltique (0,07 ± 0,06 ‰). Un certain nombre de processus ont été discutés afin d'expliquer les variations isotopiques du Cu dans les systèmes hydrothermaux : (i) l'altération à haute température du substrat basaltique dans la zone de réaction ; (ii) séparation de phases ; (iii) la précipitation en subsurface de minéraux à partir du fluide ; (iv) les processus de recristallisation et/ou dissolution des sulfures de cuivre en subsurface pendant la croissance de l'édifice hydrothermal ; (v) l'oxydation des sulfures primaires à basse température par l'eau de mer et à moyenne température dans les zones externes des cheminées. Nos résultats nous permettent de suggérer que la variabilité de la composition isotopique δ^{65}Cu dans les fluides hydrothermaux entre les sites de TAG et Snake Pit est héritée de réactions en subsurface intégrant à la fois la dissolution des minéraux secondaires riches en Cu et la libération du ^{65}Cu dans le fluide hydrothermal de haute température.

Les variations isotopiques en Cu au sein de édifices hydrothermaux et le long des parois de cheminées résultent d'un ensemble de processus qu'il est difficile de bien contraindre dans cette étude sans une étude plus approfondie des variations à petite échelle spatiale et la combinaison avec d'autres traceurs géochimiques et minéralogiques. En particulier, la recristallisation de chalcopyrite, à la fois associée à la dissolution de chalcopyrite primaire en condition hydrothermale (Syverson et al., 2021) et/ou lors de la succession d'étapes d'oxydation et de réduction du Cu à petite échelle (Rouxel et al soumis) devraient

s'accompagner de signatures géochimiques de la chalcopyrite (e.g. teneurs en Se, Mo, Co), spectroscopiques (présence de Cu(II) et Cu(I)) et texturales/minéralogiques spécifiques.

La signature isotopique du Cu des fluides hydrothermaux de basse température et diffus associés aux habitats permet de distinguer i) le Cu issu directement du fluide hydrothermal de haute température, qui conserve sa composition isotopique lors de sa précipitation quantitative, et ii) le Cu issu de l'altération de sulfures en subsurface. L'analyse de fluides provenant de monts hydrothermaux à différents stades de maturation (ex étude des monts Alvin et Shimmering au nord du district de TAG; Murton et al., 2019) permettrait de confirmer l'utilité du Cu comme traceur des mécanismes d'altération en profondeur, et la présence de minéralisations « cachées » de Cu, avec ainsi une importance dans la caractérisation de la ressource minérale.

Notre étude montre qu'une fraction infime (<1%) du cuivre reste sous forme dissoute et peut être stable, et donc susceptible d'être incorporée dans l'eau de mer. Celle-ci n'a néanmoins pas pu être analysée dans cette étude, mais devrait faire l'objet d'étude complémentaire. Certains travaux ont démontré qu'en milieu hydrothermal, il existe certains complexes organiques du cuivre ayant de très fortes constantes de stabilité (Sander et al., 2007 ; Sarradin et al., 2009, Sander et al., 2011, Wu et al., 2011). Ainsi, la formation de ces complexes peut stabiliser le Cu dans l'eau de mer, et potentiellement améliorer le transport du Cu dissous issu des sources hydrothermales (Sander et Koschinsky, 2011 ; Sands et al., 2012). Les compositions isotopiques lourdes dans la phase aqueuse des rivières et de l'eau de mer ont été attribuées à une complexation organique préférentielle de l'isotope lourd dans la phase dissoute et une adsorption du Cu isotopiquement léger sur les particules (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014a, 2017 ; Takano et al., 2014 ; Ryan et al., 2014 ; Thompson et Ellwood, 2014). Le bilan de masse entre le cuivre particulaire et dissous au niveau du site « Les Ruches », indiquent que la fraction de Cu dissous stabilisée qui est exportée vers l'océan profond via des panaches hydrothermaux montants devrait être identique ou plus lourde que la valeur isotopique du Cu hydrothermal définie autour de 0,8 ‰. Ceci aura donc peu d'incidence sur la composition isotopique de Cu de l'eau de mer qui est également enrichie en isotope lourd (δ^{65}Cu = + 0,6 à + 1,5 ‰) (Vance et al., 2008, Thompson et Ellwood 2014 ; Takano et al., 2014 ; Little et al., 2018 ; Baconnais et al., 2019). Il convient donc de confirmer cette hypothèse par une analyse directe de la fraction dissoute.

Les résultats à la fois des fluides de haute température exportés dans le panache et des fluides diffus pourront être mis à profit pour avoir une meilleure résolution du bilan isotopique du Cu, même s'il existe encore très peu de contraintes sur la composition isotopique en Cu du fluide hydrothermal dans d'autres contextes géologiques, comme par exemple en contexte de roches ultramafiques ou roches felsiques. Les prochains chapitres se focaliseront sur une étude de la systématique des isotopes du Cu au sein du panache ascendant, des retombés du panache hydrothermal, ainsi que des sédiments hydrothermaux afin de mieux comprendre le devenir du Cu libéré par voie hydrothermale à haute température et son impact « local » ou « global » sur l'océan profond.

3.7. Références bibliographiques

Apremont V, Cambon-Bonavita M-A, Cueff- Gauchard V, François D, Pradillon F, Corbari L, Zbinden M, Kuo C-H. (2018) Gill chamber and gut microbial communities of the hydrothermal shrimp Rimicaris chacei Williams and Rona (1986): a possible symbiosis. PLoS ONE 13, e0206084.

Aumond, V. (2013). Spéciation du cuivre en milieu hydrothermal profond et dans les zones de suintements froids. PhD thesis, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France.

Asael D.; Matthews A.; Bar-Matthews M.; Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). Chemical Geology, 243, 238-254.

Baconnais Isabelle, Rouxel Olivier, Dulaquais Gabriel, Boye Marie, (2019) Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea, Chemical Geology, Volume 511, Pages 465-480.

Barton, P. B., Jr., and Bethke, P.M., (1987), Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidomiology: Am. Mineralogist, v. 72, p. 451-467.

Beard, B.L., Johnson, C.M., VonDamm, K.L., Poulson, R.L., (2003b). Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. Geology 31, 629–632.

Bennett, S.A., Achterberg, E.P., Connelly, D.P., Statham, P.J., Fones, G.R., German, C.R., (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. Earth Planet. Sci. Lett. 270, 157–167.

Bennett, S.A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P.J., German, C.R., (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta 73 (19), 5619–5634.

Ben Othman D, Luck JM, Bodinier JL, Arndt NT, Albarède F (2006) Cu–Zn isotopic variations in the Earth's mantle. Geochim Cosmochim Acta 70 :46.

Berkenbosch, H.A., de Ronde, C.E.J., Paul, B.T. and Gemmell, J.B. (2015) Characteristics of Cu isotopes from chalcopyrite-rich black smoker chimneys at Brothers volcano, Kermadec arc, and Niuatahi volcano, Lau basin. Mineralium Deposita 50, 811-824.

Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J.: (1989) Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection. J. Geol. 97(5), 613–623.

Breier, J.A., Toner, B.M., Fakra, S.C., Marcus, M.A., White, S.N., Thurnherr, A.M., German, C.R., (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9°50' N East Pacific Rise. Geochem. Cosmochim. Acta 88, 216–236.

Butterfield D. A., McDuff R. E., Mottl M. J., Lilley M. D., Lupton J. E. and Massoth G. J. (1994) Gradients in the composition of hydrothermal fluids from the Endeavour segment vent field: phase separation and brine loss. J. Geophys. Res. 99, 22.

Callac N. (2013) Cycles biogéochimiques du Fer et du Soufre dans les systèmes hydrothermaux en contexte sédimentaire du Bassin de Guaymas : traçages isotopiques et interactions micro-organismes/minéraux. Sciences de la Terre. PhD Thesis, Université de Bretagne occidentale – Brest, 517p.

Cambon, M.-A., (2014). BICOSE cruise, Pourquoi pas ? R/V. https://doi.org/10.17600/14000100.

Cambon, M.-A., (2018). BICOSE 2 cruise, RV Pourquoi pas ? https://doi.org/10.17600/18000004.

Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., and Karson, J.A., (1988). Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. Nature 335: 514-519.

Campbell, A., Edmond, J. (1989) Halide systematics of submarine hydrothermal vents. Nature 342, 168–170.

Canales, J.P., Sohn, R.A., deMartin, B.J., (2007). Crustal structure of the Trans-Atlantic Geotraverse (TAG) segment (Mid-Atlantic Ridge, 26◦10′ N): implications for the nature of hydrothermal circulation and detachment faulting at slow spreading ridges. G-cubed 8 (8).

Charlou, J. L., Donval, J. P., Jean-Baptiste, P., Dapoigny, A. & Rona, P. A. (1996) Gases and helium isotopes in high temperature solutions sampled before and after ODP Leg 158 drilling at TAG Hydrothermal Field (26°N, MAR). Geophys. Res. Lett. 23, 3491–3494

Charlou, J. L., Donval, J. P., Konn, C., Ondr, eacute, as, H., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Fourr, and E., (2010) High production and fluxes of H₂ and CH<s b>4</sub> and evidence of abiotic hydrocarbon synthesis by serpentinization in ultramafic-hosted hydrothermal systems on the Mid-Atlantic Ridge, Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges, Volume 188: Washington, DC, AGU, p. 265-296.

Cotte, L., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., Sarradin, P.M., Cathalot, C., Riso, R.D., (2015). A comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. Deep Sea Res. I 105, 186–194.

Cotte L., Chavagnac V., Pelleter E., Laës-Huon A., Cathalot C., Dulaquais G., Riso R.D., Sarradin P.-M., Waeles M., (2020) Metal partitioning after in situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (EMSO-Azores, Mid-Atlantic Ridge, 37°N), Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 157.

Craddock, P. R. (2009) Geochemical tracers of processes affecting the formation of seafloor hydrothermal fluids and deposits in the Manus back-arc basin. MASSACHUSETTS INST OF TECH CAMBRIDGE.

Creasey, S., Rogers, A.D. & Tyler, P.A. (1996) Genetic comparison of two populations of the deepsea vent shrimp Rimicaris exoculata (Decapoda: Bresiliidae) from the Mid-Atlantic Ridge. Marine Biology, 125, 473-482.

Dauphas, N., John, S., Rouxel, O., (2017). Iron Isotope Systematics. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 415 - 510.

Dekov, V.M., Rouxel, O., Asael, D., Halenius, U. and Munnik, F. (2013) Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin. Chem. Geol. 359, 136-149.

Dekov, V.M., Rouxel, O., Kouzmanov, K., Bindi, L., Asael, D., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Burgaud, G. and Wälle, M. (2016) Enargite-luzonite hydrothermal vents in Manus Back-Arc Basin: submarine analogues of high-sulfidation epithermal mineralization. Chem. Geol. 438, 36-57.

DeMartin, B., Reves-Sohn, R., Canales, J.P., Humphris, S.E., (2007). Kinematics and geometry of detachment faulting beneath the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Geology 35, 711–714.

Douville E., Charlou J. L., Oelkers E. H., Bienvenu P., Colon C. F. J., Donval J. P., Fouquet Y., Prieur D. and Appriou P. (2002) The Rainbow vent fluids (36 degrees 140N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. Chem. Geol. 184,37–48.

Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P. German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., (1995). Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (Eds.), Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication, London 87: 77-86.

Edmonds, H.N., German, C.R., Green, D.R.H., Huh, Y., Gamo, T., and Edmond, J.M., (1996). Continuation of hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and effects of ODP drilling. Geophysical Research Letters 23: 3487-3489.

Edmonds, H. N., & German, C. R. (2004). Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 68(4): 759-772.

Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A. and Matthews, A. (2004) Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS. Chem. Geol. 209, 259– 269.

Emerson, D., Moyer, C., (1997). Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that

grow at circumneutral pH. Appl. Environ. Microbiol., 61 : 2681-2687.
Evans, R.L., (1996). A seafloor gravity profile across the TAG hydrothermal mound. Geophys. Res. Lett.23, 3447–3450.
Evans GN, Tivey MK, Monteleone B, Shimizu N, Seewald JS, Rouxel OJ (2020) Trace element proxies of seafloor hydrothermal fluids based on secondary ion mass spectrometry (SIMS) of black smoker chimney linings. Geochim Cosmochim Acta 269:346–375.
Fan Lei, Wang Guozhi, Holzheid Astrid, Zoheir Basem, Shi Xuefa, (2021) Sulfur and copper isotopic composition of seafloor massive sulfides and fluid evolution in the 26°S hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge, Marine Geology, Volume 435.
Feely, R.A., Lewison, M., Massoth, G.J., Robert-Baldo, G., Lavelle, J.W., Byrne, R.H., Von Damm, K.L., Curl, H.C., (1987). Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.: Solid Earth 92 (B11), 11347–11363.
Feely, R.A., Geiselman, T.L., Baker, E.T., Massoth, G.J., Hammond, S.R., (1990a). Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.: Solid Earth 95 (B8), 12855–12873.
Feely, R.A., Massoth, G.J., Baker, E.T., Lebon, G.T., & Geiselman, T.L. (1992). Tracking the dispersal of hydrothermal plumes from the Juan de Fuca Ridge using suspended matter compositions. Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012) 97(B3): 3457-3468.
Feely R.A., Gendron J.F., Baker E.T., & Lebon G.T. (1994). Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40’ to 11°50’N: particle distribution and composition. Earth and Planetary Science Letters 128(1):19-36.
Feely, R. A., Baker, E. T., Lebon, G. T., Gendron, J. F., Massoth, G. J., & Mordy, C. W. (1998). Chemical variations of hydrothermal particles in the 1996 Gorda Ridge Event and chronic plumes. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 45(12): 2637-2664.
Fernandez, A. and Borrok, D.M. (2009) Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. Chem. Geol. 264, 1-12.
Field, M.P., Sherrell, R.M., (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45’ N, East Pacific Rise: slow Fe (II) oxidation kinetics in Pacific plumes. Geochem. Cosmochim. Acta 64 (4), 619–628.
Findlay, A.J., Gartman, A., Shaw, T.J., Luther, G.W., (2015). Trace metal concentration and partitioning in the first 1.5 m of hydrothermal vent plumes along the Mid- Atlantic Ridge: TAG, Snakepit, and Rainbow. Chem. Geol. 412, 117–131.
Fouquet, Y., G. Auclair, P. Cambon, and J. Etoubleau (1988), Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13°N the East Pacific Rise, Mar. Geol., 84(3–4), 145–178.
Fouquet, Y., Wafik, A., Cambon, P., Mevel, C., Meyer, G., and Gente, P., (1993b) Tectonic setting and mineralogical and geochemical zonation in the Snake Pit sulfide deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N): Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 88, no. 8, p. 2018-2036.
Fouquet Y., et al., (1997) Discovery and first submersible investigations on the Rainbow Hydrothermal Field on the MAR (36°14'N): American Geophysical Union Fall Meeting (Eos Transactions), San Francisco, p. 832.
Fouquet, Y., Henry, K., Knott, R., Cambon, P., Herzig, P. M., Humphris, S. E., Miller, D. J., Alt, J. C., Becker, K., Brown, D., Bruegmann, G. E., Chiba, H., Gemmell, J. B., Guerin, G., Hannington, M. D., Holm, N. G., Honnorez, J. J., Iturrino, G. J., Ludwig, R. J., Nakamura, K.-i., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P. A., Smith, S. E., Sturz, A. A., Tivey, M. K., and Zhao, X., (1998b) Geochemical section of the TAG hydrothermal mound: Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, v. 158, p. 363-387.
Fouquet, Y., Cambon, P., Etoubleau, J., Charlou, J. L., Ondreas, H., Barriga, F. J. A. S., Cherkashov,

G., Semkova, T., Poroshina, I., Bohn, M., Donval, J. P., Henry, K., Murphy, P., and Rouxel, O., (2010) Geodiversity of hydrothermal processes along the Mid-Atlantic Ridge and ultramafic-hosted mineralization: A new type of oceanic Cu-Zn-Co-Au volcanogenic massive sulfide deposit, Diversity of Hydrothermal Systems on Slow Spreading Ocean Ridges, Volume 188: Washington, DC, AGU, p. 321-367.

Fujii T., Moynier F., Abe M., Nemoto K. and Albarede F. (2013) Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 29–44.

Fujii T., Moynier F., Blichert-Toft J. and Albarede F. (2014) Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. Geochim. Cosmochim. Acta 140, 553– 576.

Gamo, T., Chiba, H., Masuda, H., Edmonds, H.N., Fujioka, K., Kodama, Y., Nanba, H., and Sano, Y., (1996). Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the TAG mound of the Mid-Atlantic Ridge in August 1994: implications for spatial and temporal variability of hydrothermal activity. Geophysical Research Letters 23: 3483-3486.

Gente P., Mével c., Auzende J.M., Karson J.A. and Fouquet Y., (1991). An example of recent accretion on the Mid-Atlantic Ridge: The Snake Pit neovolcanic ridge (MARK area, 23°22'N)., Tectonophysics, 190., 1-29.

German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: modification of trace element dissolved fluxes. Earth and Planetary Science Letters 107(1): 101-114.

German C. R., Colley S., Palmer M. R., Khripounoff A., and Klinkhammer G. P. (2002) Hydrothermal Sediment trap fluxes: 138N, East Pacific Rise. Deep Sea Res. I 49, 1921-1940.

German, C. and K. Von Damm (2006). Hydrothermal processes. The oceans & marine geochemistry (Treatise on geochemistry series, Vol.6), Elsevier: 181-222.

Graham, S., Pearson, N.J., Jackson, S., Griffin, W. and O'Reilly, S.Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu–Au deposit. Chem. Geol. 207, 147-169.

Grant Hannah L.J., Hannington Mark D., Petersen Sven, Frische Matthias, Fuchs Sebastian H. (2018). Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite, Chemical Geology, Volume 498, Pages 45-71.

Gregory M. J. and Mathur R. (2017) Understanding copper isotope behavior in the high temperatuer magmatic-hydrothermal porphyry environment. Geochem. Geophys. Geosyst. 18, 4000–4015.

Hannington, M.D., Hall, G.E.M., and Vaive, J., (1990). Acid pore fluids from an oxidizing sulfide deposit on the Mid- Atlantic Ridge: Implications for supergene enrichment of gold on the seafloor. Geological Society of America, Program with Abstracts 22: A42.

Hannington, M., P. Herzig, S. Scott, G. Thompson, and P. Rona (1991), Comparative mineralogy and geochemistry of goldbearing sulfide deposits on the midocean ridges, Mar. Geol., 101(1–4), 217–248,

Hannington, M.D., (1993). Formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. Can. Mineral. 31, 945–956.

Hannington, M.D., Jonasson, I.R., Herzig, P.M., and Petersen, S., (1995b). Physical, chemical processes of seafloor mineralization at mid-ocean ridges. In Humphris, S.E., et al., (Eds), Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions, Am. Geophys. Union Monogr.91: 115-157.

Hannington, M., Galley, A.G., Herzig, P.M., and Petersen, S., (1998). Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits. In Herzig, P.M., Humphris, S.E., Miller, J., and Zierenberg, R.A., (eds) Proc. ODP, Sci. Results, College Station, TX 158: 389-415.

Haymon R., (1983). Growth History of hydrothermal black smoker chimneys., Nature., 301 n05902.,

695-698.
Henry, K., (1998), Géochimie comparée des chalcophiles dans les sulfures polymétalliques hydrothermaux océaniques. Apport des méthodes physico-chimiques pour l'analyse ponctuelles des éléments en trace dans les minéraux : Unpub. Thèse de Doctorat, spécialité « chimie Marine » thesis, université de Bretagne Occidentale, 471p.
Honnorez J., Mével C. and Honnorez-Guestrein B.M., (1990). Mineralogy and chemistry of sulfide from Snake Pit hydrothermal field, 23°22'N MAR., Proceeding. ODP. Scientific Results. vol 106-109, p145-162.
Huang, J., Liu, S.A., Gao, Y.J., Xiao, Y.L. and Chen, S. (2016a) Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific. J. Geophys. Res.-Solid Earth 121, 7086-7100.
Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., and the Deep TAG Team, (1994). Detailed morphology and the distribution of venting at the active TAG hydrothermal mound, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Eos 75: 660. (Abstract)
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., et al., (1995a). Proc. ODP, Init. Repts., 158: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., Alt, J.C., Becker, K., Brown, D., Brügmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J.B., Guerin, G., Hannington, .D., Holm, N.G., Honnorez, J.J., Itturino, G.J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P.A., Smith, S., Sturz, A.A., Tivey, M.K., and Zhao, X., (1995b). The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. Nature 377: 713-716. Hunt, J.M., Hayes, E.E., Degens,
Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., (1996). Detailed morphology of the TAG active hydrothermal mound: Insights into its formation and growth. Geophys. Res. Lett. 23,3443–3446.
Humphris, S.E., Tivey, M.K., Tivey, M.A., (2015). The Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field: A hydrothermal system on an active detachment fault. Deep Sea Res. Part II 121, 8–16.
James RH & Elderfield H. (1996). Dissolved and particulate trace metals in hydrothermal plumes at the Mid-Atlantic Ridge. Geophysical Research Letters 23 :3499-502.
Johnson C. M., Skulan J. L., Beard B. L., Sun H., Nealson K. H. and Braterman P. S. (2002) Isotopic fractionation between Fe (III) and Fe (II) in aqueous solutions. Earth Planet. Sci. Lett.195, 141–153.
Karson J.A. and Brown J.R, (1988). Geologie setting of the Snake Pit hydrothenna site: an active vent field on the Mid-Atlantic Ridge. Mar. Geophys. Res., 10.,91-107.
Karson, J.A., Rona, P.A., (1990). Block-tilting, transfer faults, and structural control of magmatic and hydrothermal processes in the TAG area, Mid-Atlantic Ridge 26°N. Bulletin of the Geological Society of America 102, 1635–1645.
Kase, K., et al., in Proceedings of the ODP, Scientific Results, R. Detrick, J. Honnorez, W. B. Bryan, T. Juteau, Eds. (1990), vol. 106/109, pp. 163–173.
Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L. and Brantley, S.L. (2009) Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 1247-1263.
Kleinrock, M.C., and Humphris, S.E., (1996a). Structural asymmetry of the TAG rift valley: evidence from a near-bottom survey for episodic spreading. Geophysical Research Letters 23: 3439-3442.
Kleinrock, M.C., and Humphris, S.E., (1996b). Structural controls on the localization of seafloor hydrothermal activity at the TAG active mound, Mid-Atlantic Ridge. Nature 382: 149-153.
Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid-seawater mixing along the MidAtlantic Ridge. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 12(10).
Konn C., Donval J.P., Guyader V., Germain Y., Alix A.-S., Roussel E., Rouxel O., (2021) Extending the dataset of fluid geochemistry of the Menez Gwen, Lucky Strike, Rainbow, TAG and Snake Pit hydrothermal vent fields: Investigation of temporal stability and organic contribution, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 179.

Koski, R.A., Jonasson, I.R., Kadko, D.C., Smith, V.K.,Wong, F.L., (1994). Compositions, growth mechanisms, and temporal relations of hydrothermal sulfide-sulfate-silica chimneys at the northern Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res. 99, 4813–4832.

Krasnov, S.G., Cherkashev, G.A., Stepanova, T.V., Batuyev, B.N., Krotov, A.G., Malin, B.V., Maslov, M.N., Markov, V.F., Poroshina, I.M., Samovarov, M.S., Ashadze, A.M., Lazareva, L.I., and Ermolayev, I.K., (1995). Detailed geological studies of hydrothermal fields in the North Atlantic. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (eds). Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication 87: 43-64.

Lalou, C., Thompson, G., Arnold, M., Brichet, E., Druffel, E., Rona, P.A., (1990). Geochronology of TAG and Snake Pit hydrothermal fields, Mid-Atlantic Ridge: witness to a long and complex hydrothermal history. Earth Planet. Sci. Lett. 97, 113–128.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., and Rona, P.A., (1993a). New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites: TAG and Snakepit chronology revisited. Journal of Geophysical Research 98: 9705-9713.

Lalou, C., Brichet, E., and Reyss, J.-L., (1993b). Chronology of recently discovered relict hydrothermal mounds in the TAG area. EOS, American Geophysical Union Transactions 74: 100.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Rona, P.A., and Thompson, G., (1995). Hydrothermal activity on a 105-year scale at a slow-spreading ridge, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26°N. Journal of Geophysical Research 100: 17,855-17,862.

Lalou, C., Reyss, J.L., and Brichet, E., (1998). Age of subbottom sulfide samples at the TAG active mound. In Herzig, P.M., Humphris, S.E., Miller, J., and Zierenberg, R.A., (eds) Proc. ODP, Sci. Results, College Station, TX 158: 111-117.

Larson, P.B., Maher, K., Ramos, F.C., Chang, Z., Gaspar, M. and Meinert, L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. Chem. Geol., 337– 350.

Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Zonenshain LP, Kuz'min MI, Sagalevich AM (1989) Hydrothermal Manifestations of the Mid-Atlantic Ridge at 26°N (TAG hydrothermal field). Izvestiya Akademii Nauk SSSR (News USSR Acad Sci), Geology Series 12:3-20.

Little, S. H., D. M. Sherman, D. Vance, and J. R. Hein (2014a), Molecular controls on Cu and Zn Isotopic fractionation in Fe–Mn crusts, Earth Planet. Sci. Lett., 396, 213–222.

Little S. H., Vance D., McManus J., Severmann S., Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope signatures in Modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 212, Pages 253-273.

Little S. H., Archer C., Milne A., Schlosser C., Eric P. A., Maeve C. L., Vance D., (2018). Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic, Chemical Geology, Volume 502, Pages 29-43.

Liu, S.-A., J. Huang, J. Liu, G. Wörner, W. Yang, Y.-J. Tang, Y. Chen, L.-M. Tang, J.-P. Zheng, and S.-G. Li (2015), Copper isotopic composition of the silicate Earth, Earth Planet. Sci. Lett., 427, 95–103.

Lowell, R. P., and Germanovich, L. N. (1997) Evolution of a brine-saturated layer at the base of a ridge-crest hydrothermal system, J. Geophys. Res., 102(B5), 10245– 10255.

Luck, J. M., Ben Othman, D., Barrat, J. A., and Albarède, F., 2003, Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites : Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 67, p. 143-151.

Lupton JE, Baker ET, Mottl MJ, Sansone FJ, Wheat CG, Resing JA, et al. (1993) Chemical and physical diversity of hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°45'N to 11°50'N. Geophysical Research Letters; 20:2913-6.

Lupton, J.E., (1995). Hydrothermal plumes: Near and Far field. American Geophysical Union, 91: 317-346.

Luther III, G.W., (2010). The role of one- and two-electron transfer reactions in forming thermodynamically unstable intermediates as barriers in multi-electron redox reactions. Aquat. Geochem. 16, 395–420.

Maher, K.C. and Larson, P.B. (2007) Variation in Copper Isotope Ratios and Controls on Fractionation in Hypogene Skarn Mineralization at Coroccohuayco and Tintaya, Perú. Economic Geology 102, 225-237.

Maher, K.C., Jackson, S. and Mountain, B. (2011) Experimental evaluation of the fluid-mineral fractionation of Cu isotopes at 250 degrees C and 300 degrees C. Chem. Geol. 286, 229-239.

Maréchal, C., Télouk, P. and Albarède, F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem. Geol. 156, 251-273.

Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Chapman, J.B., Wilkinson, J.J., Tessalina, S.G., Spiro, B., Horstwood, M.S.A., Spratt, J. and Coles, B.J. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. Chem. Geol. 221, 170-187.

Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H. and Brantley, S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 5233-5246.

Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Maksaev, V., Vervoort, J. and Hart, G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. Journal of Geochemical Exploration 102, 1-6.

Mathur, R., and Schlitt, W. J., (2010) Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Cañariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments: Hydrometallurgy, v. 101, no. 1–2, p. 15-19.

Mathur, R.; Jin, L.; Prush, V.; Paul, J.; Ebersole, C.; Fornadel, A.; Williams, J.Z.; Brantley, S. (2012) Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the marcellus formation, Huntingdoncounty,Pennsylvania (USA). Chem. Geol., 304–305, 175–184.

McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardie P., (1999) Rietveld refinement guidelines, Journal of Applied Crystallography, 32, 36-50.

McDuff, R. E., & Edmond, J. M. (1982). On the fate of sulfate during hydrothermal circulation at mid-ocean ridges. Earth and Planetary Science Letters, 57(1), 117–132.

McGregor, B.A., Harrison, C.G.A., Lavelle, J.W., and Rona, P.A., (1977). Magnetic anomaly patterns on Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Journal of Geophysical Research 82: 231-238.

Methou Pierre, Michel Loïc N., Segonzac Michel, Cambon-Bonavita Marie-Anne and Pradillon Florence (2020) Integrative taxonomy revisits the ontogeny and trophic niches of Rimicaris vent shrimpsR. Soc.

Methou P., Hernandez A. I., Cambon M.A., Pradillon F. (2021). Demographic data of hydrothermal vent Rimicaris shrimp populations collected on the Mid Atlantic Ridge during the BICOSE 2 cruise (2018).

Metz, S. & Trefry, J. H. (1993). Field and laboratory studies of metal uptake and release by hydrothermal precipitates. Journal of geophysical research 98(B6): 9661-9666.

Metz, S. & Trefry, J. H. (2000). Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(13): 2267-2279.

Mével C., Auzende J.M., Cannat M., Donval J.P., Dubois J. Fouquet Y., Gente P., Grimaud.D., Karson J.A., Segonzac M. and Stivenard M., (1989). La ride du Snake Pit (dorsale médi-Atlantique, 23°22'N): Résultats préliminaires de la campagne Hydrosnake., C. R Acad. Sci., Paris, 308 ser. II., 545-552.

Mills, R., Elderfield, H., and Thompson, J., (1993). A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. Journal of Geophysical Research 98: 9671- 9681.

Monecke T., Köhler S., Kleeberg R., Herzig P., and Gemmell J.B., (2001) Quantitative Phase-analysis by the Rietveld Method using X-Ray Powder-Diffraction Data: Application to the Study of Alteration Halos Associated with Volcanic-Rock-Hosted Massive Sulfide Deposits. Canad. Min., 39, 1617-1633.

Morgan, J.J., (2005). Kinetics of reaction between O_2 and Mn (II) species in aqueous solutions. Geochim.Cosmochim. Acta 69, 35–48.
Mottl, M.J., McConachy, T.F., (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. Geochem. Cosmochim. Acta 54 (7), 1911–1927.
Moynier, F., Vance, D., Fujii, T. and Savage, P. (2017) The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 82.
Murton B. J., Lehrmann B., Dutrieux A. M., Martins S., Gil de la Iglesia A., Stobbs I. J., Barriga F. J. A. S., Bialas J., Dannowski A., Vardy M. E., North L. J., Yeo I. A. L. M., Lusty P. A. J. and Petersen S. (2019) Geological fate of seafloor massive sulphides at the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). Ore Geol. Rev. 107, 903–925.
Palacios, C., Rouxel, O., Reich, M., Cameron, E.M. and Leybourne, M.I. (2011) Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. Mineralium Deposita 46, 1-7.
Petersen, S., Herzig, P.M., Hannington, M.D., (2000). Third dimension of a presently forming VMS deposit: TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Miner. Deposita 35, 233–259.
Pezkala M., Asael D., Butler I. B., Matthews A. and Rickard D. (2011) Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous Cu (II) with Fe(II) sulphides at temperatures between 40 and 200C. Chem. Geol. 7, 31–38.
Pontbriand, C.W., Sohn, R.A., (2014). Microearthquake evidence for reaction-driven cracking within the Trans-Atlantic Geotraverse active hydrothermal deposit. J. Geophys. Res. Solid Earth 119, 822–839.
Purdy, G.M., Sempere, J.-C., Schouten, H., Dubois, D.L., and Goldsmith, R., (1990). Bathymetry of the Mid-Atlantic Ridge, 24°-31°N: A map series. Marine Geopysical Research 12: 247-252.
Rempel, K.U., Liebscher, A., Meixner, A., Romer, R.L. and Heinrich, W. (2012) An experimental study of the elemental and isotopic fractionation of copper between aqueous vapour and liquid to 450°C and 400bar in the CuCl–NaCl–H_2O and CuCl–NaHS–NaCl–H_2O systems. Geochim. Cosmochim. Acta 94, 199-216.
Reves-Sohn, R., Humphris, S., Canales, J.P., (2004). Cruise Report: Seismicity and Fluid Flow of the TAG Hydrothermal Mound-4. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts.
Roman, C., Singh, H., (2007). A self-consistent bathymetric mapping algorithm. Journal of Field
Robotics 2, 26-51.
Rona, P.A., (1973). Marine geology. In McGraw-Hill Year Book of Science and Technology, McGraw-Hill, New York: 252-256.
Rona, P.A., McGregor, B.A., Betzer, P.R., Bolger, G.W., Krause, D.C., (1975). Anomalous water temperatures over Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Deep Sea Res. 22, 611–618.
Rona, P.A., Thompson, G., Mottl, M.J., Karson, J.A., Jenkins, W.J., Graham, D., Mallette, M., Von Damm, K., and Edmond, J.M., (1984). Hydrothermal activity at the Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Journal of Geophysical Research 89: 11,365-11,377.
Rona, P.A., Klinkhammer, G., Nelsen, T.A., Trefry, J.H., Elderfield, H., (1986). Black smokers, massive sulphides, and vent biota on the Mid-Atlantic Ridge. Nature 321,33–37
Rona, P.A., Bogdanov, Y.A., Gurvich, E.G., Rimski-Korsakov, N.A., Sagalevitch, A.M., Hannington, M.D., Thompson, G., (1993a). Relict hydrothermal zones in the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26° N, 45° W. J. Geophys. Res. 98, 9715–9730.
Rona, P.A., Hannington, M.D., Raman, C.V., Thompson, G., Tivey, M.K., Humphris, S.E., Lalou, C., Petersen, S., (1993b). Active and relict sea-floor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Econ. Geol. 88, 1989–2017.
Rona, P.A., Fujioka, K., Ishihara, T., Chiba, H., Masuda-Nakaya, H., Oomori, T., Kleinrock, M.C.,

Tivey, M.A., Watanabe, M., Lalou, C., (1998). An active, low temperature hydrothermal mound and a large inactive sulfide mound found in the TAG hydrothermal field,Mid- AtlanticRidge 26N,45W.EOS.Trans.Am.Geophys.Union79,F920.

Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N., (2004b) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 99, no. 3, p. 585-600.

Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., (2008a). Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10°N. Chem. Geol. 252 (3–4), 214–227

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J. and German, C.R. (2016) Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol. 441, 212-234.

Rouxel, O., Toner, B.M., Germain Y., Glazer B., (2018). Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 220, Pages 449-482.

Rudnicki, M.D., Elderfield, H., (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Geochem. Cosmochim. Acta 57 (13), 2939–2957.

Ryan BM, Kirby JK, Degryse F, Scheiderich K, McLaughlin MJ (2014) Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. Environ Sci Tech 48:862–866.

Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. Environmental Chemistry 4(2): 81-89.

Sander, S. G. and Koschinsky, A. (2011). "Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation." Nature Geoscience 4(3): 145-150.

Sands, C.M., Connelly, D.P., Statham, P.J., German, C.R., (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 319–320, 15–22.

Sarradin, P.-M.; Sarrazin, J.; Allais, A.; Almeida, D.; Brandou, V.; Boetius, A.; Buffier, E.; Coiras, E.; Colaço, A.; Cormack, A. (2007) Extreme Ecosystem Studies in the Deep OCEan: Technological Developments. In; IEEE; pp. 1–5.

Sarradin, P.M., Waeles, M., Bernagout, S., Le Gall, C., Sarrazin, J., & Riso, R. (2009). Speciation of Dissolved copper within an active hydrothermal edifice on the Lucky Strike vent field (MAR, 37 N). Science of the Total Environment 407(2): 869-878.

Savage, P. S., F. Moynier, H. Chen, G. Shofner, J. Siebert, J. Badro, and I. S. Puchtel (2015) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation, Geochem. Persp. Lett., 1, 53–64.

Schmidt, K., A. Koschinsky, D. Garbe-Schönberg, L. M. de Carvalho, and R. Seifert (2007). Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev I hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, Chem. Geol., 242(12), 1–21.

Scott, R.B., Rona, P.A., Mcgregor, B.A., Scott, M.R., (1974). The TAG hydrothermal field. Nature 251, 301–302.

Scott, S.D., (1983). Chemical behaviour of sphalerite and arsenopyrite in hydrothermal and metamorphic environments. Mineralogy 47, 427–435.

Seewald J., Cruse A. and Saccocia P. (2003) Aqueous volatiles in hydrothermal fluids from the Main Endeavour Field, northern Juan de Fuca Ridge: temporal variability following earthquake activity. Earth Planet. Sci. Lett. 216(4), 575–590.

Sempéré, J.-C., Purdy, G.M., and Schouten, H., (1990). Segmentation of the Mid-Atlantic Ridge between 24°N and 30°40'N. Nature 344: 427-431.

Sempéré, J.-C., Lin, J., Brown, H.S., Schouten, H., and Purdy, G.M., (1993). Segmentation and

morphotectonic variations along a slow-spreading center: The Mid- Atlantic Ridge (24°00'N-30°40'N). Marine Geophysical Research 15: 153-200.

Seo, J.H., Lee, S.K. and Lee, I. (2007) Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. Chem. Geol. 243, 225-237.

Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., (2004a). The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14′N. Earth Planet. Sci. Lett. 225 (1–2), 63–76.

Seyfried W. E. and Ding K. (1993) The effect of redox on the relative solubilities of copper and iron in Cl-bearing aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: An experimental study with application to subseafloor hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 1905–1917

Seyfried, J. W., and K. Ding (1995), Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems. A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges, in Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biologic and Geological Interactions, Geophys. Monogr. Ser., vol. 91, edited by S. E. Humphris et al., pp. 248–273, AGU, Washington, D. C.

Seyfried W. E., Seewald J. S., Berndt M. E., Ding K. and Foustoukos D. (2003) Chemistry of hydrothermal vent fluids from the main Endeavour Field, northern Juan de Fuca Ridge: geochemical controls in the aftermath of the June 1999 seismic events. J. Geophys. Res. 108, 2429–2452.

Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A.D., (2001). Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. Earth and Planetary Sciences Letters 194, 39–51.

Sherman, D.M. (2013) Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 85-97.

Shields WR, Murphy TJ, Garner EL (1964) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of a reference sample of copper. J Res NBS 68A :589–592.

Statham, P.J., German, C.R., Connelly, D.P., (2005). Iron (II) distribution and oxidation kinetics in hydrothermal plumes at the Kairei and Edmond vent sites, Indian Ocean. Earth. Planet. Sci. Lett., 236(3-4): 588-596.

Syverson Drew D., Borrok David M., Niebuhr Spencer, Seyfried William E., (2021) Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 °C and 50 MPa, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 298, Pages 191-206.

Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. and Sohrin, Y. (2014) Isotopic constraints onbiogeochemical cycling of copper in the ocean. Nature Communications 5.

Teng, F.-Z., Watkins, J. and Dauphas, N. (2017) Non-Traditional Stable Isotopes. Mineralogical Society of America.

Thompson, G., Mottl, M.J., and Rona, P.A., (1985). Morphology, mineralogy, and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26°N Mid- Atlantic Ridge. Chemical Geology 49: 243-257.

Thompson, G., Humphris, S.E., Schroeder, B., Sulanowska, M., and Rona, P.A., (1988). Active vents and massive sulfides at 26°N (TAG) and 23°N (Snakepit) on the Mid-Atlantic Ridge. Canadian Mineralogist 26: 697-711.

Thompson, C.M., Ellwood, M.J., (2014). Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean. Mar. Chem. 165, 1–9.

Tivey, M.K., Humphris, S.E., Thompson, G., Hannington, M.D., and Rona, P.A., (1995). Deducing patterns of fluid flow and mixing within the active TAG mound using mineralogical and chemical data. Journal of Geophysical Research 100: 2527-2556.

Tivey, M.A., Rona, P.A., Kleinrock, M.C., (1996). Reduced crustal magnetization beneath relict

hydrothermal mounds of the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Geophys. Res. Lett. 23, 3511–3514.
Tivey, M.A., Schouten, K., Kleinrock, M.C., (2003). A near-bottom magnetic survey of the Mid-Atlantic Ridge axis at 26°N: implications for the tectonic evolution of the TAG segment. J. Geophys. Res. 108, 2277.
Trefry, J.H., Trocine, R.P., Klinkhammer, G.P., & Rona, P.A. (1985). Iron and copper enrichment of suspended particles in dispersed hydrothermal plumes along the mid-Atlantic-Ridge. Geophysical Research Letters 12(8): 506-509.
Trefry J. H., Butterfield D. A., Metz S., Massoth G. J., Trocine R. P., and Feely R. A. (1994) Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft segment on the southern Juan de Fuca Ridge. Journal of Geophysical Research 99, 4925-4935.
Trocine R.P. & Trefy J.H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Earth and Planetary Science Letters 88: 1-15.
Vance D, Archer C, Bermin J, Perkins J, Statham PJ, Lohan MC, Ellwood MJ, Mills RA (2008) The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth Planet Sci Lett 274:204–213.
Von Damm K. L., Edmond J. M., Grant B., Measures C. I., Walden B., and Weiss R. F. (1985) Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21 oN, East Pacific Rise. Geochimica et Cosmochimica Acta 49(11), 2197-2220.
Von Damm, K. L., and Bischoff, J. L. (1987), Chemistry of hydrothermal solutions from the southern Juan de Fuca Ridge, J. Geophys. Res., 92(B11), 11334– 11346.
Von Damm K.L., Buttermore L.G., Oosting S.E., Bray A.M., Fornari D.J., Lilley M.D., Shanks W.C. (1997) Direct observation of the evolution of a seafloor 'black smoker' from vapor to brine, Earth and Planetary Science Letters, Volume 149, Issues 1–4, (1997), Pages 101-111,
Von Damm K. L., Bray A. M., Buttermore L. G. and Oosting S. E. (1998) The geochemical controls on vent fluids for the Lucky Strike vent field, Mid-Atlantic Ridge. Earth Planet. Sci. Lett. 160, 521–536.
Wafik, A., (1992) Processus de metallogenèse sur les dorsales lentes (PhD : Université de Bretagne Occidentale), 305 p.
Wall, A. J., Mathur, R., Post, J. E., and Heaney, P. J., (2011) Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in-situ X-ray diffraction analysis: Ore Geology Reviews, v. 42, no. 1, p. 62-70.
Wang, P., Dong, G.C., Santosh, M., Liu, K.R. and Li, X.F. (2017) Copper isotopes trace the evolution of skarn ores: A case study from the Hongshan-Hongniu Cu deposit, southwest China. Ore Geology Reviews 88, 822-831.
Williams AB, Rona PA. (1986) Two new caridean shrimps (Bresiliidae) from a hydrothermal field on the Mid-Atlantic Ridge. J. Crustac. Biol. 6,446–462.
Williams, A.B. (1988). New marine decapod crustaceans from waters influenced by hydrothermal discharge, brine, and hydrocarbon seepage. Fishery Bulletin. 86: 263-287
White, S.N., Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., (1998). New observations on the distribution of past and present hydrothermal activity in the TAG area of the Mid-Atlantic Ridge (26°08'N). Mar. Geophys. Res. 20, 41–56.
Wu J, Wells ML, Rember R. Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific. (2011) Evidence for Long-range transport of hydrothermal iron. Geochimica Et Cosmochimica Acta; 75 :460-8.
Yao, J.M., Mathur, R., Sun, W.D., Song, W.L., Chen, H.Y., Mutti, L., Xiang, X.K. and Luo, X.H. (2016) Fractionation of Cu and Mo isotopes caused by vapor-liquid partitioning, evidence from the Dahutang W-Cu-Mo ore field. Geochem Geophy Geosy 17, 1725-1739.
Zbinden M, Cambon-Bonavita Marie-Anne (2020). Rimicaris exoculata: biology and ecology of a

shrimp from deep-sea hydrothermal vents associated with ectosymbiotic bacteria. Marine Ecology Progress Series, 652, 187-222. Publisher's official version: https://doi.org/10.3354/meps13467, Open Access version

Zeng, Z.G.H., Li, X., Chen, S., de Jong, J., Mattielli, N., Qi, H.Y., Pearce, C., Murton, B.J., (2021). Iron, copper, and zinc isotopic fractionation in seafloor basalts and hydrothermal sulfides. Mar. Geol., 436.

Zhao, M., Canales, J.P., Sohn, R.A., (2012). Three-dimensional seismic structure of a Mid- Atlantic Ridge characterised by active detachment faulting (Trans-Atlantic Geotraverse, 25°55′N–26°20′N). Geochem. Geophys. Geosyst. 13, 1–22.

Zhu, X.K., O'Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S. and Rickard, D. (2000) Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. Chem. Geol. 163, 139-149.

Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., deWaal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K. and Salvato, B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47-62.

Zonenshain LP, Kuz'min MA, Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Baranov BV (1989) Tectonics of the Mid-Atlantic rift valley between the TAG and MARK areas (24-26°N): evidence for vertical tectonism. Tectonophysics 159(1-2):1-23.

Chapitre 4 – Géochimie isotopique du cuivre dans le panache de TAG

4.1. Introduction

Les sources hydrothermales sont omniprésentes le long des dorsales médio-océaniques, des bassins arrière-arc et des systèmes d'arc volcanique sous-marins (Baker et German, 2004 ; Baker et al., 2006 ; Hannington et al., 2010, 2011 ; Beaulieu et al., 2013. German et al.,2016). Les fluides hydrothermaux émis au niveau de ces sources sont chimiquement différents de l'eau de mer environnante, et peuvent être à l'origine des flux importants d'éléments chimiques (Edmond et al., 1979) dont certains pourraient avoir un impact significatif sur les bilans biogéochimiques océaniques (Kadko, 1993 ; Elderfield et Schultz, 1996 ; German et Von Damm, 2003 ; German et Seyfried, 2014). Le mélange des fluides hydrothermaux avec l'eau de mer environnante, engendre une série de réactions telle que la précipitation des sulfures polymétalliques et des phases d'oxyhydroxydes de fer à partir du panache hydrothermal ascendant. Le mélange et l'entraînement de la colonne d'eau environnante se poursuivent progressivement, au fur et à mesure que le panache hydrothermal s'élève jusqu'à atteindre un niveau de flottabilité neutre (~100 à 500 m au-dessus du fond marin en fonction des caractéristiques physico-chimiques des fluides émis et des conditions de stratification locales), le plus souvent sur des échelles de temps d'environ une heure (Lupton, 1995, 1998). Historiquement, il était considéré que la plupart des métaux libérés précipitaient dans les sulfures ou les oxyhydroxydes de Fe, et que le flux net des métaux d'origine hydrothermale vers l'océan ouvert, en particulier le Fe, était négligeable (Trocine et Trefry, 1988 ; Rudnicki & Elderfield, 1993 ; German et al., 1991a, 2002 ; Cave et al., 2002 ; Klevenz et al., 2011 ; Hannington 2013). Par ailleurs, les panaches hydrothermaux étaient également considérés comme des pièges importants d'oxyanions de l'eau de mer, en particulier le P, V, Cr, As, U et les terres rares (Feely et al., 1990a ; German et al., 1990, 1991b ; Feely et al., 1994, 1998 ; Breier et al., 2012).

Des travaux plus récents portant sur les panaches hydrothermaux ont néanmoins permis d'identifier plusieurs mécanismes susceptibles d'augmenter la contribution des flux de métaux d'origine hydrothermale au bilan océanique, à savoir : (i) la complexation organique (Boye et al, 2001; Toner et al., 2009; Bennett et al.,2011b; Sander et Koschinsky, 2007, 2011;Wu et al., 2011; Hawkes et al., 2013a; Kleint et al., 2015, 2016); (ii) la précipitation de nanoparticules minérales, et particulièrement la pyrite (Hsu-Kim et al., 2008 ; Yucel et al., 2011; Gartman et

al., 2014) ; (iii) les oxyhydroxydes de Fe(III) sous forme colloïdale (Sands et al., 2012) ; (iv) la reminéralisation et fixation du Fe dans la colonne d'eau par des microorganismes (Li et al., 2014). Ces processus offrent une dimension nouvelle au concept d'export des métaux hydrothermaux et élargissent les échelles spatiales identifiées initialement. Grâce à des simulations géochimiques basées sur les données de deux sites d'évents hydrothermaux (Turtle Pits et Rainbow), il a été suggéré que les composés organiques peuvent se lier au Cu dans les fluides hydrothermaux et le stabiliser, augmentant ainsi le flux de ce dernier vers l'océan (Sander et Koschinsky, 2011). Selon ces mêmes travaux, les fluides hydrothermaux pourraient ainsi représenter environ 14% du budget de Cu dissous dans les océans profonds. Malgré ces études, la contribution du Cu issu des sources hydrothermales au bilan océanique du Cu reste très mal connue (Little et al., 2014b ; 2017, 2018).

Le Cu possède une forte réactivité vis-à-vis des particules (ex. phases organiques et d'oxydes de Fe-Mn), et sa solubilité, sa spéciation et sa composition isotopique sont sensibles aux changements des conditions redox. Parmi les processus susceptibles de fractionner les isotopes du Cu, les études précédentes ont mis en évidence : (i) l'oxydo-réduction (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al.,2005 ; Sherman, 2013 ; Fuji et al., 2013) ; (ii) la complexation organique (Bigalke et al., 2010a ; Ryan et al., 2014) ; (iii) la sorption sur des minéraux argileux ou des oxyhydroxydes de Fe-Mn (Balistrieri et al., 2008 ; Pokrovsky et al., 2008 ; Little et al., 2014a). Bien que les compositions isotopiques du Cu puissent permettre de mieux contraindre le bilan de masse océanique (Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014b ; 2017; Baconnais et al. 2019), notre capacité actuelle à quantifier l'impact des sources hydrothermales sur le réservoir de Cu des océans profonds est loin d'être satisfaisante. Les données isotopiques du Cu des fluides hydrothermaux n'ont été rapportées que par très peu d'études (Syverson et al., 2021 ; Rouxel et al., soumis ; Cf Chap.3). Les travaux portant sur la composition isotopique du Cu des particules marines sont également limités. Des échantillons de pièges à sédiments à une profondeur de 2500 m dans le nord-ouest de l'Atlantique ont été analysés pour les valeurs de δ^{65}Cu par Maréchal et al. (1999) et présentent des valeurs entre 0,10 et 0,35 ‰. Thompson et Ellwood (2014) ont rencontré des difficultés analytiques pour produire un petit ensemble de données de valeurs de δ^{65}Cu particulaires (labiles et réfractaires) d'un site dans la mer de Tasman (Pacifique Sud). Plus récemment, les études de Little et al. (2018) menées le long de la

section sud-Atlantique UK-GEOTRACES GA10, ont permis d'identifier deux réservoirs de Cu dans la phase particulaire : une phase réfractaire lithogénique (δ^{65}Cu ~ 0‰) et une phase labile obtenue via une lixiviation par acide faible (δ^{65}Cu ~ 0,4‰).

Ce chapitre s'attache à étudier le devenir du Cu particulaire issu des sources hydrothermales de haute température du site hydrothermal TAG (26°N) et son impact potentiel sur les bilans géochimiques élémentaires et isotopiques du Cu des océans profonds, à l'échelle locale voire régionale. TAG est sans doute l'un des sites hydrothermaux océaniques les plus étudiés au monde, où de nombreuses études ont porté sur la géologie, la minéralogie, la géochimie, et la microbiologie, à l'issu des nombreuses expéditions de surface, de plongées et des forages ODP (Ocean Drilling Program) dont il a fait l'objet (e.g. Rona et al., 1975, 1984, 1986 ;1993a, b ; Thompson et al., 1985 ; Lisitsin et al., 1989 ; Zonenshain et al., 1989 ; Purdy et al., 1990 ; Humphris et al., 1995a,b ; Edmond et al., 1995 ; Krasnov et al., 1995 ; Tivey et al., 1995, 1996 ; Edmonds et al., 1996; Gamo et al. , 1996 ; Humphris and Kleinrock, 1996 ; Evans, 1996 ; Petersen et al., 2000 ; Reves-Sohn et al., 2004 ; Roman et Singh, 2007 ; DeMartin et al., 2007 ; Zhao et al., 2012 ; Pontbriand et Sohn, 2014 ; Humphris et al.,2015 ; Grant et al., 2018 ; Murton et al., 2019, Methou et al., 2020 , Konn et al., 2021 , Cathalot et al., 2021). En outre, les récentes campagnes océanographiques réalisées sur ce site ont permis d'examiner la systématique du Cu au sein des fluides de haute température et édifices hydrothermaux associés, ainsi que des particules précipitées dans les zones de mélange ultra-proximale (< 1 m des évents) entre les fluides hydrothermaux et l'eau de mer (Cf. Chapitre 3). Par conséquent, le site de TAG fournit un système idéal pour étudier le comportement du Cu expulsé par les sources chaudes, puis exporté dans le panache jusqu'à sa chute dans la colonne d'eau sous forme de pluie de particules.

Quatre questions fondamentales sont adressées : (1) la précipitation de sulfures de Cu dans le panache proximal affecte-t-elle la composition isotopique du cuivre d'origine hydrothermal ? (2) Existe-t-il des variations isotopiques du Cu au sein des particules issues des retombées du panache hydrothermal ? (3) Quelle est la phase (dissoute ou particulaire) qui domine la spéciation physique du Cu dans les panaches flottants situés à plus de 100 m de la zone active de TAG et (4) Quelle est sa signature isotopique ? Afin de répondre à ces questions, nous proposons une étude des particules issues du panache couplant isotopie (Fe et Cu) et

détermination des différentes composantes du panache hydrothermal (oxyhydroxydes de Fe, sulfures, composantes biogéniques et lithogéniques).

4.2. Matériel et méthodes

4.2.1. Panache ascendant

Au cours de la campagne Bicose 2 (2018), deux plongées Nautile (6 et 8) se sont focalisées sur la caractérisation biogéochimique du gradient de mélange dans le panache proximal ascendant (fig.4.1a-d). La plongée 6 avait pour but de prélever via les dispositifs PEPITO et PLUME, des fluides issus d'une même cheminée en visant des cibles de températures, à savoir 150°C, 120°C, 80-100°C, 60- 40°C, 20°C, 3-4°C (eau de mer du fond, Figs.4.1a-c). La température de sortie des fluides a été déterminée à l'aide de la sonde Nautile.

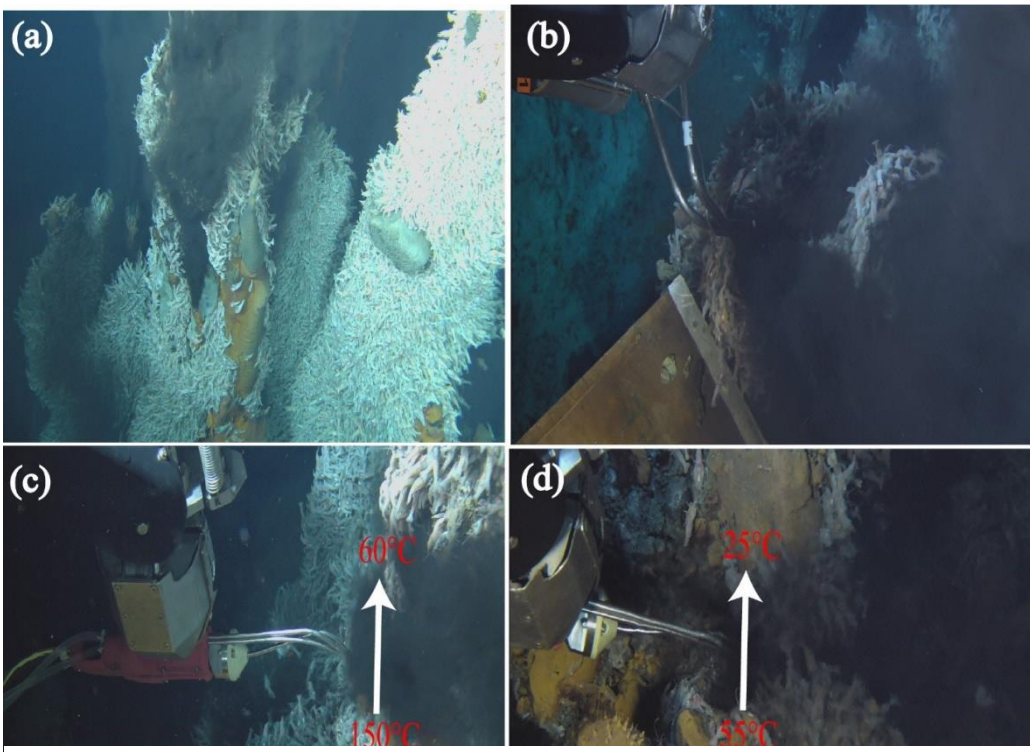


Figure 4. 1 : a) Vue d'ensemble d'un agrégat dense de Rimicaris exoculata autour des cheminées dans la zone active de TAG (plongée 6). **b)** Prélèvement de fluide hydrothermal à l'aide de l'échantillonneur Ti ; **c)** Collecte des échantillons suivant un gradient de température à l'aide des systèmes PEPITO et PLUME dans le panache ascendant (plongée 6) ; **d)** Prélèvement d'échantillons au cours de la plongée 8 en complément du gradient de température précédemment établi (image Nautile, campagne Bicose 2, plongées 6 et 8).

Afin d'étudier l'évolution du panache ascendant proximal dans la colonne d'eau, des prélèvements supplémentaires ont également été réalisés en visant différentes profondeurs au-dessus du black smoker. En partant d'une profondeur d'immersion du Nautile estimée à 3616 m, les prélèvements ont été effectués à des profondeurs d'immersion (3594, 3488 et 3405 m) qui correspondent en réalité à des points situés à 22, 128 et 211 m au-dessus du sommet de la cheminée.

La plongée 8 (Fig.4.1d) réalisée 48 heures après dans la même zone, à 3637 m de profondeur, a permis de compléter les données (ex : échantillons T_{max}= 30, 50 et 70°C) précédemment obtenues dans la zone de mélange proximal au cours de la plongée 6. Le détail du protocole analytique du traitement des échantillons, ainsi que des analyses élémentaires (HR-ICPMS) et isotopiques (MC-ICPMS) est mentionné dans le chapitre 2.

4.2.2. Prélèvement et traitement des pièges à particules

Deux lignes de mouillage intégrant des pièges à particules équipés de 24 godets (V=250mL) et des courantomètres ont été déployées à TAG durant la mission Hermine (2017). Ces pièges sont des cônes qui récupèrent les retombées de particules sur une surface spécifique, et les acheminent au fond du cône à l'intérieur des godets tournant tous les 14 jours. La mise en place de ces lignes de mouillage a été effectuée après un maillage réalisé via les CTD-Rosette. Leur positionnement par rapport à TAG active mound en lien avec les courants profonds locaux a été affiné grâce aux données L-ADCP (Lowered Acoustic Doppler Current Profiler) obtenues traitées à bord. La campagne d'échantillonnage de particules a débuté le 22 avril 2017 et s'est achevée le 24 mars 2018. La première ligne de mouillage a été déployée à 100 m au SSW du panache de TAG (3630 m), avec des pièges à particules (PPS3/4, diamètre de collecte = 0,05 m^2) positionnés à environ 50 m du fond dans le but de récolter un maximum des larves dispersées et des particules exportées du panache (fig.4.2). Cette ligne intègre plusieurs ADCP (Acoustic Doppler Current Profiler) possédant une fréquence d'échantillonnage identique (au minimum de 1,1 10^{-3} Hz). On enregistre d'une part un ADCP 300 kHz (Teledyne RDI) situé à 30 m au-dessus du piège à sédiment (~ 80 m du fond) qui favorise la caractérisation fine des courants proches du fond, facteurs majeurs de la dispersion

larvaire en milieu hydrothermal (Kim & Mullineaux, 1998 ; Marsh et al., 2001), et d'autre part 2 ADCP 300 kHz positionnés tête bêche au milieu du panache (~ 400 m du fond) afin d'effectuer la mesure haute résolution des conditions hydrodynamiques dans le panache et de contraindre efficacement sa dispersion ainsi que les flux d'export correspondants. La seconde ligne (Fig. 4.2) plutôt focalisée sur l'export particulaire minéral du panache, était située à 500 m au SSW de la zone active de TAG (3680 m) avec des pièges à sédiments (PPS5, diamètre de collecte=1 m^2) maintenus à environ 100 m du fond afin de s'affranchir des phénomènes de resuspension et remobilisation de fond. Cette ligne comprenait également un Aquadopp (Nortek®) et un inclinomètre situé sous le piège à sédiment (~ 90 m du fond) afin de réaliser la caractérisation en 3D des courants locaux ainsi que les paramètres de prélèvement du piège (angle d'ouverture) indispensable à la détermination des flux d'export particulaire. A chaque prélèvement, un godet sur deux a été conditionné pour l'analyse des métaux traces, puis rempli avec une solution hypersaline avec ajout de fixateur (Formaldéhyde 0,11%). Les autres échantillons récupérés sur la première ligne de mouillage sont conditionnés dans une solution de formol (~10%) pour l'analyse de la matière organique et des organismes biologiques après récupération du piège. Les échantillons de pièges à sédiment ont été traités dans une salle blanche de classe 1000 (ISO 6), du centre Ifremer de Brest suivant le protocole analytique du Laboratoire établi par Rouxel et Leroy (méthode adaptée de Rouxel et al. 2016 pour l'étude des métaux traces). Les particules récupérées sur des filtres (porosité 0,2 μm) ont été pesées dans une boite de pétri. A l'aide d'un ciseau en céramique, le filtre est partagé en deux parts égales, dont une moitié est mise dans une boite de pétri et conservée au congélateur, et l'autre est pesée dans un bécher en téflon (Savillex ®). On rajoute à cette fraction, 20mL de HNO_3 8N distillé, puis le bécher est placé sur plaque chauffante (80° C) pendant 24h. Le filtre est par la suite retiré avec des cônes de pipette ou des pincettes en plastique, en le rinçant avec quelques mL d'eau milli-Q (18,2 $M\Omega.cm^{-1}$). La solution restante dans le bécher est évaporée à sec à une température de 80°C, puis le résidu repris encore avec 5 mL de HNO_3 concentré, et évaporé de nouveau à 80°C. Le résidu est dissout dans 10 mL de HNO_3 0,28M, et finalement conditionné dans une bouteille Nalgène HDPE de 15mL pour les analyses élémentaires (HR-ICPMS, Cf Chap. 2) et isotopiques (MC-ICPMS, Cf Chap. 2).

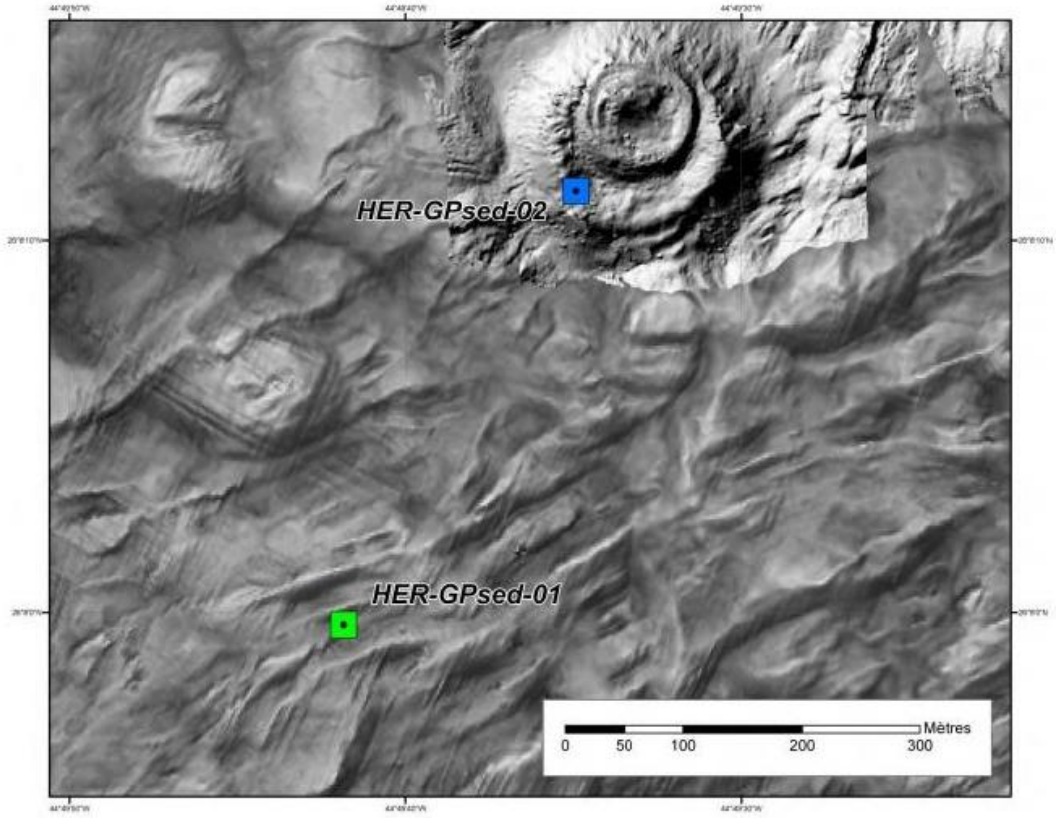


Figure 4.2 : Carte de localisation des deux lignes de mouillages. HER-GPsed-01 : Mouillage « export particulaire » de l'INSU situé à 500m au SSW de la zone active ; HER-GPsed-02 : Mouillage « ADCP » situé à 100m au SSW de la zone active (®Ifremer GEO-OCEAN/ CYBER)

4.3. Résultats

4.3.1. Panache ascendant

L'expulsion du fluide hydrothermal dans l'eau de mer libère d'importantes quantités de manganèse dissous, qui sont transportées dans le panache (Klinkhammer 1980 ; Baker et al. 1985 ; German and Von Damm 2006). Aux échelles de temps et d'espace mises en jeu dans les panaches ascendants, le comportement du Mn peut être considéré comme quasi-conservatif, c'est pourquoi il est généralement utilisé comme un outil fondamental pour l'évaluation de la dispersion des panaches hydrothermaux et l'étude des processus de mélange dans les environnements diffus (Mottl and McConachy 1990 ; Rudnicki and Elderfield 1993 ; Feely et al., 1994 ; Gurvich 1998 ; Field and Sherrell 2000). Compte tenu de son enrichissement dans

le fluide hydrothermal et de sa lente réactivité lors du mélange entre le fluide hydrothermal et l'eau de mer, le Mn a été utilisé comme un traceur du mélange fluide hydrothermal-eau de mer. Nous avons donc calculé au sein des poches collectées, la proportion de fluide hydrothermal dans le mélange (« pourcentage de mélange »), en utilisant l'end-member du Mn déterminé pour le site de TAG (équation 2, Chapitre 3).

Les mesures réalisées dans un gradient (T=3-150°C ; pH= 5,2 -7,6) au-dessus des fumeurs noirs situés au sommet de TAG mettent en évidence des concentrations en Mn (0,02-200µM), Fe (4-1709 µM), Cu (0,1- 38µM) et Zn (0,1- 23 µM), dont les valeurs maximales sont environ 2 à 3 fois plus faibles que celles des fluides purs déterminées pour le site actif de TAG (Tab.4.1). Ces résultats sont cohérents par rapport aux travaux antérieurs réalisés au niveau de panaches proximaux de la dorsale médio-atlantique, à proximité de la source hydrothermale (Trefy et al., 1985 ; Klevenz et al., 2011).

Le pourcentage de mélange déterminé indique que nos échantillons possèderaient entre 0,01% et 30,1% de fluide hydrothermal. La poche BIC2-PL06-PEP-C1, prélevée (~22m au-dessus du panache) à la plus basse température (~3°C), semble constituée à plus de 99% d'eau de mer alors que la poche BIC2-PL06-PEP-A1 échantillonnée à proximité de l'orifice de la cheminée à 150°C, contient 30,1% de fluide hydrothermal (Tab.4.1). La figure 4.3a présente les valeurs de pH en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange. Le pH affiche un comportement proche de la conservativité dans le gradient de dilution du fluide hydrothermal avec l'eau de mer (fig. 4.3a). Les concentrations d'H_2S les plus élevées se retrouvent dans la partie du mélange la plus enrichie en fluide hydrothermal. Au-delà de 18% de contribution hydrothermal, les teneurs en H_2S ne suivent plus cette tendance (fig. 4.3b, Tab. 4.1).

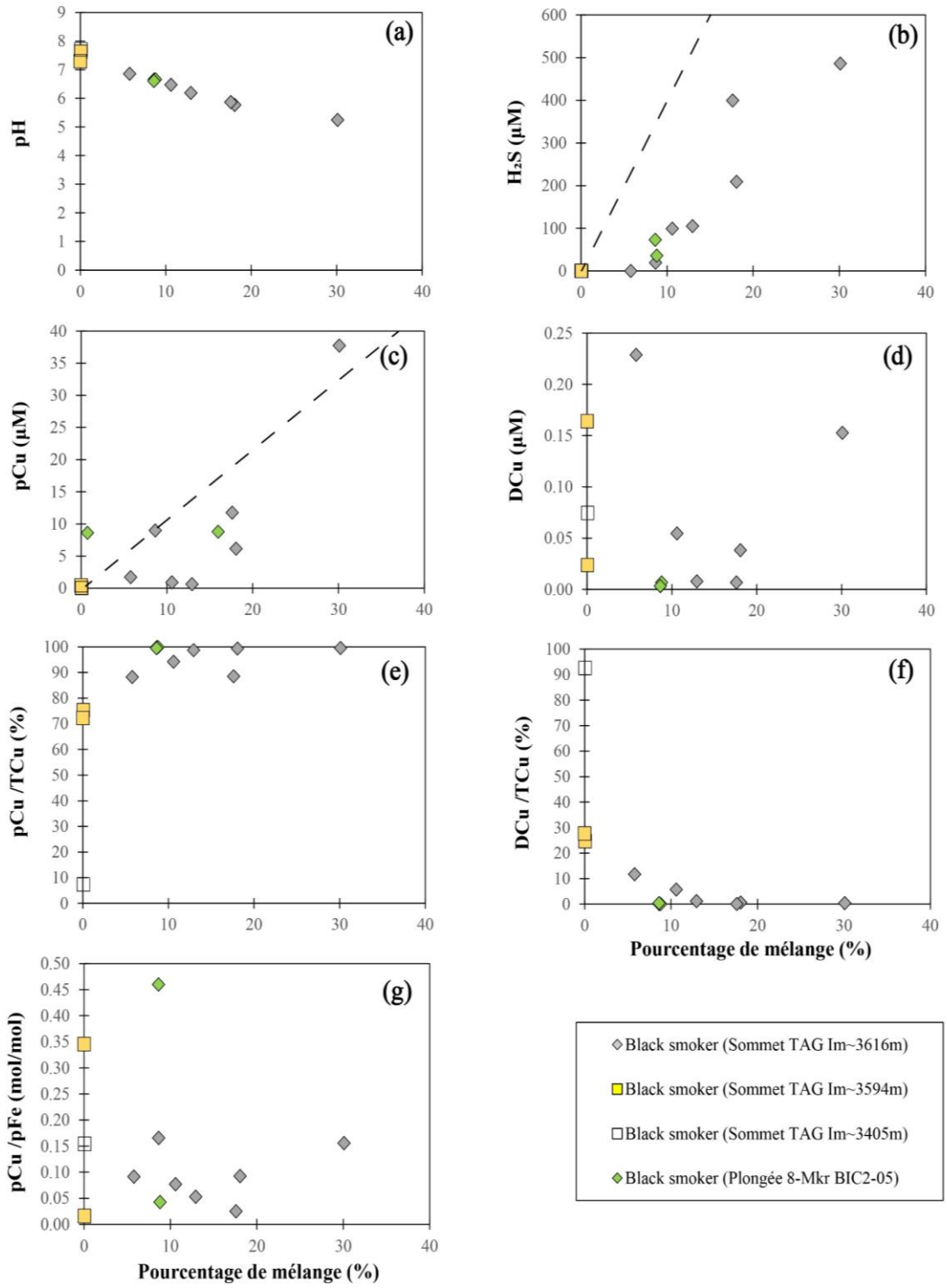


Figure 4. 3 : a) pH ; b) H_2S ; c) pCu (cuivre particulaire) ; d) DCu (cuivre dissous) ; e) pCu/TCu (ratio du cuivre particulaire sur le Cu total) ; f) DCu/TCu (ratio du cuivre dissous sur le Cu total ; et g) pCu/pFe (ratio du cuivre particulaire sur le Fe particulaire) en fonction du pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange, sur le site hydrothermal de TAG. La droite en pointillé représente un mélange conservatif théorique entre le fluide end-member et l'eau de mer..

Tableau 4.1 : Compositions géochimiques et isotopiques dans le gradient de mélange au niveau du champ hydrothermal TAG

Nom	Filtration	Fraction	Prof	T avg	T std	pH	H_2S	Mg	Na	Ca	Sr	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	K	Li	Rb	Al	Ba	S	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd	Pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)		µM	mM	mM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	µM	nM	mM	‰	‰	‰	‰	%
		F						32.41	526.5	15.5	94.0	237.2	22.2	0.15	1466.8	199.3	0.44	1.2	1.0	13.8	172.9	4173.7	1.3	2219.1	16.0	0.29	0.32	-0.22	0.09	
		PART						0.02	0.1	0.0	0.1	825.1	129.0	37.72	242.4	0.2	22.61	51.7	32.8	0.0	0.0	6.7	0.2	23.1	0.5	0.15	0.05	-0.32	0.05	
BIC2-PL06-PEP-A1	in-situ	**Total**	**3631**	**155**	**48.5**	**5.2**	**486.0**	**32.43**	**526.6**	**15.5**	**94.1**	**1062.3**	**151.2**	**37.88**	**1709.1**	**199.5**	**23.04**	**52.9**	**33.8**	**13.8**	**172.9**	**4180.5**	**1.5**	**2242.2**	**16.54**	**0.15**	0.05	**-0.23**	0.08	**30.09**
		F						40.46	515.7	13.2	91.6	141.1	47.4	0.04	708.1	119.7	0.15	1.3	1.0	12.5	107.6	2905.0	1.0	2323.0	20.7	nd	nd	-0.17	0.09	
		PART						0.01	0.1	0.00	0.03	129.8	9.9	6.15	66.7	0.1	3.63	6.9	4.5	0.0	0.0	1.5	0.0	1.4	0.1	0.34	0.07	-0.46	0.05	
BIC2-PL06-PEP-A2	in-situ	**Total**	**3630**	**83.3**	**14.9**	**5.8**	**209.3**	**40.47**	**515.8**	**13.2**	**91.7**	**270.9**	**57.3**	**6.19**	**774.7**	**119.7**	**3.78**	**8.2**	**5.5**	**12.5**	**107.6**	**2906.5**	**1.0**	**2324.4**	**20.77**	**0.34**	0.07	**-0.20**	0.08	**18.06**
		F						44.28	517.4	11.9	92.3	106.3	58.8	0.01	492.0	85.8	0.10	1.4	1.0	12.1	78.3	2362.3	0.6	1540.4	23.0	nd	nd	-0.2	0.087	
		PART						0.00	0.0	0.0	0.0	18.8	0.4	0.64	12.1	0.0	0.73	1.4	0.9	0.0	0.0	0.3	0.0	0.5	0.0	0.29	0.05	-0.45	0.06	
BIC2_PL06_PEP-A3	in-situ	**Total**	**3630**	**54.8**	**11.3**	**6.2**	**105.2**	**48.73**	**494.1**	**11.9**	**92.3**	**125.1**	**59.3**	**0.65**	**504.0**	**85.8**	**0.83**	**2.8**	**1.9**	**12.1**	**78.3**	**2362.6**	**0.6**	**1540.9**	**22.97**	**0.29**	0.05	**-0.20**	0.09	**12.94**
		NF						46.92	505.5	11.0	88.8	183.3	91.5	2.09	421.0	56.7	4.38	14.0	9.8	10.6	57.0	2004.6	0.6	1015.5	23.3	0.46	0.07	nd	nd	
		F						52.41	429.2	11.8	93.5	134.2	89.0	0.00	401.8	57.3	0.73	-	-	9.5	63.0	1916.6	0.3	1315.0	25.32	nd	nd	-0.33	0.09	
		PART						0.00	0.01	0.0	0.0	156.0	13.3	8.98	54.2	0.0	5.93	19.3	12.1	0.0	0.0	0.6	0.1	2.5	0.06	0.15	0.08	0.47	0.05	
BIC2-PL06-PLUM2	ex-situ	**Total**	**3630**	**155.2**	**28.9**	**6.7**	**19.7**	**52.41**	**429.2**	**11.8**	**93.5**	**290.2**	**102.3**	**8.99**	**456.0**	**57.3**	**6.66**	**19.3**	**12.1**	**9.5**	**63.0**	**1917.2**	**0.4**	**1317.5**	**25.38**	**0.15**	0.08	**-0.23**	0.08	**8.65**
		NF						42.32	521.3	12.7	93.9	372.8	39.3	3.94	859.4	114.8	7.52	17.4	12.5	11.6	93.6	2823.1	0.7	2004.9	21.2	0.65	0.03	nd	nd	
		F						49.12	460.2	13.8	101.4	149.2	42.7	0.01	562.3	116.6	0.03	-	-	11.4	104.4	2756.0	0.7	2697.6	23.65	nd	nd	-0.19	0.09	
		PART						0.03	0.09	0.01	0.10	410.1	61.5	11.74	473.4	0.1	11.93	32.9	20.2	0.0	0.0	13.3	0.0	3.5	0.48	0.23	0.10	-0.27	0.05	
BIC2-PL06-PLUM3	ex-situ	**Total**	**3630**	**53.1**	**12.7**	**5.9**	**399.6**	**49.14**	**460.3**	**13.8**	**101.5**	**558.3**	**76.7**	**13.25**	**935.7**	**116.7**	**10.11**	**-**	**-**	**11.5**	**104.4**	**2769.3**	**0.7**	**2701.2**	**24.13**	**0.20**	0.10	**-0.25**	0.08	**17.60**
		NF						45.82	511.7	11.6	91.8	312.3	62.5	5.01	580.7	70.7	7.31	20.9	12.8	11.0	66.1	2226.2	0.6	1288.2	23.5	0.85	0.07	nd	nd	
		F						52.41	435.7	12.2	96.9	127.2	90.2	0.05	440.8	70.3	0.16	-	-	10.1	72.2	2132.8	0.4	1627.8	25.4	nd	nd	-0.24	0.09	
		PART						0.00	0.03	0.00	0.01	19.7	2.1	0.90	11.7	0.0	0.95	2.8	1.7	0.0	0.0	0.5	0.0	0.6	0.05	0.21	0.10	0.59	0.06	
BIC2-PL06-PLUM4	ex-situ	**Total**	**3630**	**34**	**6.2**	**6.5**	**99.4**	**52.41**	**435.7**	**12.2**	**97.0**	**146.9**	**92.3**	**0.95**	**452.4**	**70.3**	**1.11**	**-**	**-**	**10.1**	**72.2**	**2133.3**	**0.4**	**1628.4**	**25.41**	**0.21**	0.10	**-0.22**	0.09	**10.60**
		F						56.11	453.85	11.4	95.9	97.2	95.3	0.23	255.7	38.3	0.64	-	-	10.2	50.3	1729.5	0.1	887.1	27.03	nd	nd	-0.41	0.09	
		PART						0.01	0.09	0.00	0.03	20.8	1.2	1.73	18.9	0.0	1.45	4.4	2.8	0.0	0.0	0.4	0.1	1.5	0.10	0.24	0.07	2.05	0.06	
BIC2-PL06-PLUM5	ex-situ	**Total**	**3629**	**19.9**	**4.6**	**6.9**	**< 1.0**	**56.12**	**453.9**	**11.4**	**95.9**	**118.0**	**96.5**	**1.95**	**274.6**	**38.3**	**2.10**	**-**	**-**	**10.2**	**50.3**	**1729.9**	**0.2**	**888.6**	**27.13**	**0.24**	0.07	**-0.24**	0.09	**5.78**
		F						58.46	458.86	10.4	94.2	1.4	100.7	0.02	ld	0.4	0.03	-	-	10.2	26.6	1292.1	0.1	88.7	28.24	nd	nd	nd	nd	
		PART						0.00	0.00	0.00	0.01	0.7	0.1	0.07	4.6	0.0	0.10	0.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.00	0.02	0.02	-0.50	0.06	
BIC2-PL06-PLUM6	ex-situ	**Total**	**3631**	**3**	**0.1**	**7.6**	**< 1.0**	**58.46**	**458.9**	**10.4**	**94.2**	**2.0**	**100.7**	**0.10**	**4.6**	**0.4**	**0.13**	**0.3**	**0.5**	**10.2**	**26.6**	**1292.1**	**0.1**	**88.9**	**28.24**	**0.02**	0.02	nd	nd	**0.06**

Tableau 4.1: (suite)

Nom	Filtration	Fraction	Prof	T avg	T std	pH	H_2S	Mg	Na	Ca	Sr	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	K	Li	Rb	Al	Ba	S	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd	Pourcentage du fluide hydrothermal dans le mélange
			(m)	(°C)	(°C)		µM	mM	mM	mM	µM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	mM	µM	nM	µM	nM	mM	‰	‰	‰	‰	%
		F						49.70	497.20	10.0	90.2	0.8	89.8	0.2	0.40	0.1	0.81	0.5	1.0	10.9	34.2	1529.2	0.3	349.3	25.4	nd	nd	-0.26	0.08	
		PART						0.01	0.13	0.00	0.02	2.0	1.8	0.4	1.24	0.00	0.59	1.1	0.6	0.0	0.0	0.4	0.0	0.9	0.0	nd	nd	-0.51	0.09	
BIC2-PL06-PEP-C1	in-situ	**Total**	**3629**	**3**	**0.1**	**7.29**	**< 1.0**	**46.4**	**427.3**	**10.0**	**90.2**	**2.8**	**91.6**	**0.6**	**1.6**	**0.1**	**1.4**	**1.7**	**1.6**	**10.9**	**34.2**	**1529.6**	**0.3**	**350.1**	**25.41**	nd	nd	**-0.45**	0.09	**0.01**
		F						45.11	439.62	8.6	81.1	1.0	91.6	0.07	0.40	0.5	0.50	4.5	1.0	9.6	22.4	1193.8	0.4	106.9	23.7	nd	nd	nd	nd	
		PART						0.00	0.01	0.00	0.00	0.1	0.1	0.0	0.04	0.0	0.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	0.0	nd	nd	nd	nd	
BIC2-PL06-PEP-C3	in-situ	**Total**	**3664**	**3**	**0**	**7.7**	**< 1.0**	**45.11**	**439.6**	**8.6**	**81.1**	**1.1**	**91.7**	**0.1**	**0.4**	**0.5**	**0.5**	**4.5**	**1.0**	**9.6**	**22.4**	**1193.8**	**0.4**	**110.7**	**23.66**	nd	nd	nd	nd	**0.08**
		F						45.91	512.1	11.0	94.0	2.1	20.4	0.01	426.9	58.2	7.87	20.0	10.0	12.0	65.0	2225.0	4.0	1183.0	24.00	nd	nd	-0.38	0.09	
		PART						0.01	0.0	0.0	0.0	4.5	106.1	15.98	97.4	0.0	4.02	16.0	8.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.00	0.44	0.02	-0.40	0.05	
BIC2-PL08-PLUM-4	ex-situ	**Total**	**3641**	**43.6**	**14.3**	**6.7**	**36.0**	**45.92**	**512.1**	**11.0**	**94.0**	**6.6**	**126.4**	**15.99**	**524.3**	**58.3**	**11.89**	**36.0**	**18.0**	**12.0**	**65.0**	**2226.0**	**4.0**	**1184.0**	**24.0**	**0.44**	0.02	**-0.38**	0.08	**8.79**
		F						nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		PART						0.00	0.02	0.00	0.04	0.1	0.4	0.19	42.9	0.0	2.13	6.9	4.5	0.0	0.0	0.1	0.1	2.3	0.04	0.48	0.01	1.68	0.05	
BIC2-PL08-PLUM'5	ex-situ	**Total**	**3640**	**22.7**	**5.7**	**7.2**	**6.3**	**-**	**-**	**-**	**-**	**0.1**	**0.4**	**0.19**	**42.9**	**0.02**	**2.13**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**0.04**	**0.48**	0.01			
		F						45.41	500.1	11.0	89.0	1.0	85.1	0.00	321.5	57.1	0.10	0.0	1.0	12.0	64.0	2187.0	1.0	1156.0	23.00	nd	nd	-0.29	0.09	
		PART						0.02	0.2	0.0	0.0	0.2	3.5	0.74	51.6	0.0	5.58	14.0	12.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.00	0.53	0.03	-0.85	0.05	
BIC2-PL08-PLUM-6	ex-situ	**Total**	**3640**	**56.2**	**14.5**	**6.6**	**73.0**	**45.42**	**500.3**	**11.0**	**89.0**	**1.2**	**88.7**	**0.75**	**373.1**	**57.1**	**5.67**	**14.0**	**13.0**	**12.0**	**64.0**	**2188.0**	**1.0**	**1157.0**	**23.0**	**0.53**	0.03	**-0.37**	0.08	**8.62**
EM				**362***				**0.00**	**584.9**	**33.9**	**111.7**	**1961.0**	**191.1**	**104.0**	**6594.1**	**663.0**	**39.4**	**82.7**	**45.4**	**19.7**	**543.2**	**10.1**	**8.3**	**9487**	**-**	**0.19**	0.05	**-0.22**	0.04	

PART : fraction retenue par un filtre de diamètre de pores 0,2 µm.

F : filtrat d'une filtration à 0,2 µm. Les fluides non-filtrés in-situ ont été immédiatement filtrés après récupération à bord mais sans acidification préalable

Le Cu n'est pas conservatif au cours du mélange fluide hydrothermal-eau de mer (figs. 4.3c, d). Le Cu particulaire est majoritaire (pCu/TCu =88 - 99% du Cu total) entre 9 et 30% de fluide hydrothermal dans le mélange (fig. 4.3e), puis peut devenir minoritaire au profit de la fraction dissoute (DCu/TCu jusqu'à 93%), pour des dilutions supérieures, à plus de 200 m au-dessus de la source (fig. 4.3f). Tout comme le Cu, des éléments tels que le Co et le Mo possèdent des fortes concentrations particulaires dans la zone la moins diluée du mélange (Tab. 4.1). Les rapports molaires pCu / pFe au sein du panache ascendant évoluent de façon irrégulière au cours du mélange (fig. 4.3g).

Au sein du gradient de profondeur établit (22, 128 et 211m), seule la composition isotopique en δ^{65}Cu en Cu dissous de l'échantillon collecté à 22m au-dessus du black smoker a pu être mesurée, en raison de l'appauvrissement en Cu dans les autres échantillons.

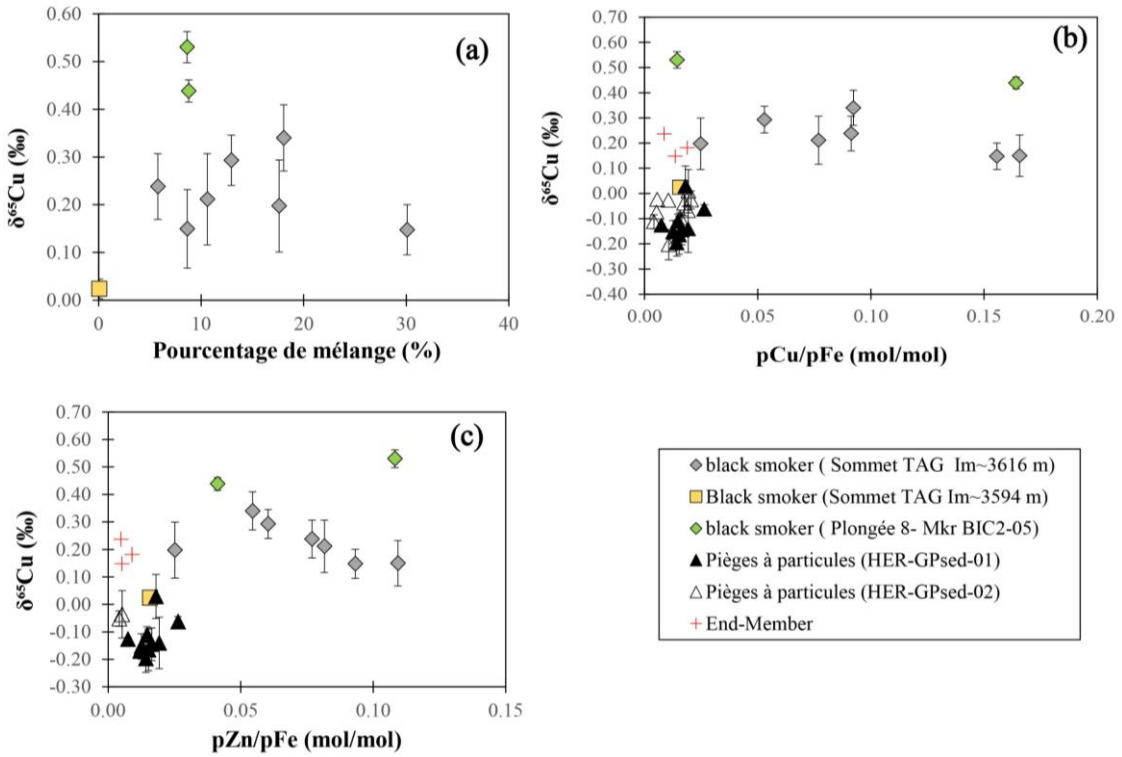


Figure 4.4 : a) Evolution des signatures isotopiques δ^{65}Cu en fonction du pourcentage de mélange du fluide hydrothermal avec l'eau de mer ; b) δ^{65}Cu en fonction des ratios élémentaires pCu/pFe ; et c) pZn/pFe des échantillons prélevés sur le site hydrothermal de TAG; HER-GPsed-01 et HER-GPsed-02 = Echantillons de pièges à particules situés respectivement à 500m et 100m au SSW de la zone active de TAG .

Les mesures effectuées au sein de l'ensemble du gradient de mélange révèlent des signatures isotopiques δ^{65}Cu en Cu particulaire allant de 0,02 à 0,53‰ sans tendance particulière (fig.4.4a). Cependant, la poche prélevée à 22m au-dessus de la source hydrothermale affiche une valeur de δ^{65}Cu (0,02 ±0,02‰) plus légère que toute la plage des valeurs de δ^{65}Cu des échantillons prélevés à quelques centimètres de l'orifice de la cheminée (δ^{65}Cu= 0,15 - 0,53‰). Les compositions en δ^{65}Cu et les rapports molaires pCu/pFe et pZn/pFe, mesurées dans les particules du panache ascendant se situent dans la plage des valeurs des particules des bouteilles Ti (dregs/bottle-filter) (δ^{65}Cu de -0,05 à 0,69‰) et des fragments «bulks » de cheminées (δ^{65}Cu= 0,27 - 1,06‰) collectées dans la zone active de TAG (Cf Chap 3).

4.3.2. Compositions géochimiques des pièges à particules

Les compositions élémentaires et isotopiques des particules du panache recueillies dans les pièges à sédiments à TAG sont rapportées dans le tableau 4.2. Les études précédentes utilisant les pièges à particules en contexte hydrothermal ont identifié un ensemble de particules d'origine et de nature diverses, tels que les silicates et matériels volcaniques/détritiques, les sulfures, les oxyhydroxydes, et le matériel biogénique (matière organique et carbonates) (ex : Toner et al. 2009 ; Rouxel et al. 2016). Le Fe qui est un élément majeur est souvent utilisé pour normaliser les concentrations élémentaires afin de distinguer les différentes formes de Fe dans les particules. De même, l'Al se retrouvant essentiellement dans les particules lithogéniques, est aussi utilisé pour normaliser les concentrations élémentaires afin de déterminer la contribution de matière d'origine hydrothermale et/ou authigénique.

L'étude des rapports Ca/Al et Sr/Al montre une forte corrélation ($r^2 > 0,90$) avec un enrichissement plus prononcé en Sr par rapport au Ca au sein des particules récupérées dans les pièges à sédiments du mouillage 1 (Sr/Ca ~ 2,41 ± 0,25 (2 sd) mmol/mol, fig.4.5a) et du mouillage 2 (Sr/Ca ~ 2,86 ± 0,34 (2sd) mmol/mol, fig.4.5b). On enregistre un rapport Ti/Al global d'environ 0,039 ± 0,004 (2 sd, g/g) et un ratio global Mg/Al estimé à 0,70 ± 0,03 (2sd, g/g), et une forte corrélation entre Al et Ti ($r^2 > 0,8$; fig. 4.5c), et entre Al et Mg ($r^2 > 0,9$; fig. 4.5d) dans les particules de panache indépendamment de leur emplacement par rapport aux sources d'évent. Nos résultats (Tab. 4.2) mettent également en évidence des rapports molaires

P/Fe (entre 0,01 et 0,13) et V/Fe (entre 0,0003 et 0,003) qui se comparent bien à ceux des évents hydrothermaux de TAG (Feely et al., 1998). L'analyse des rapports V/Fe en fonction de Al/Fe dans les particules donne un rapport global V/Al = 0,005± 0,001 (g/g) et V/Al = 0,003± 0,001 (g/g) respectivement pour les pièges du mouillage 1 et du mouillage 2 (figs. 4.5e, f).

Les concentrations en Mn sont plus élevées dans les pièges les plus éloignés (~500 m) du panache que ceux situés à une distance plus proche (~100 m) (Tab. 4.2). L'examen des relations entre Mn et Al (fig.4.5g) révèle un enrichissement en Mn et Al dans tous les pièges (mouillage 1 : Mn/Al = 0,31 ± 0,02 (2 sd, g/g) ; mouillage 2 : Mn/Al = 0,10 ± 0,01 (2 sd, g/g)) au-dessus des valeurs crustales (Mn/Al = 0,012 ± 0,003 ;2 sd, g/g) (Smith and Humphris, 1998).

De façon générale, le Ba affiche une forte corrélation ($r^2 > 0,8$) avec le Mn dans tous les pièges à particules (fig. 4.5h) avec un ratio global Ba/Mn ≈ 0,54 (g/g).

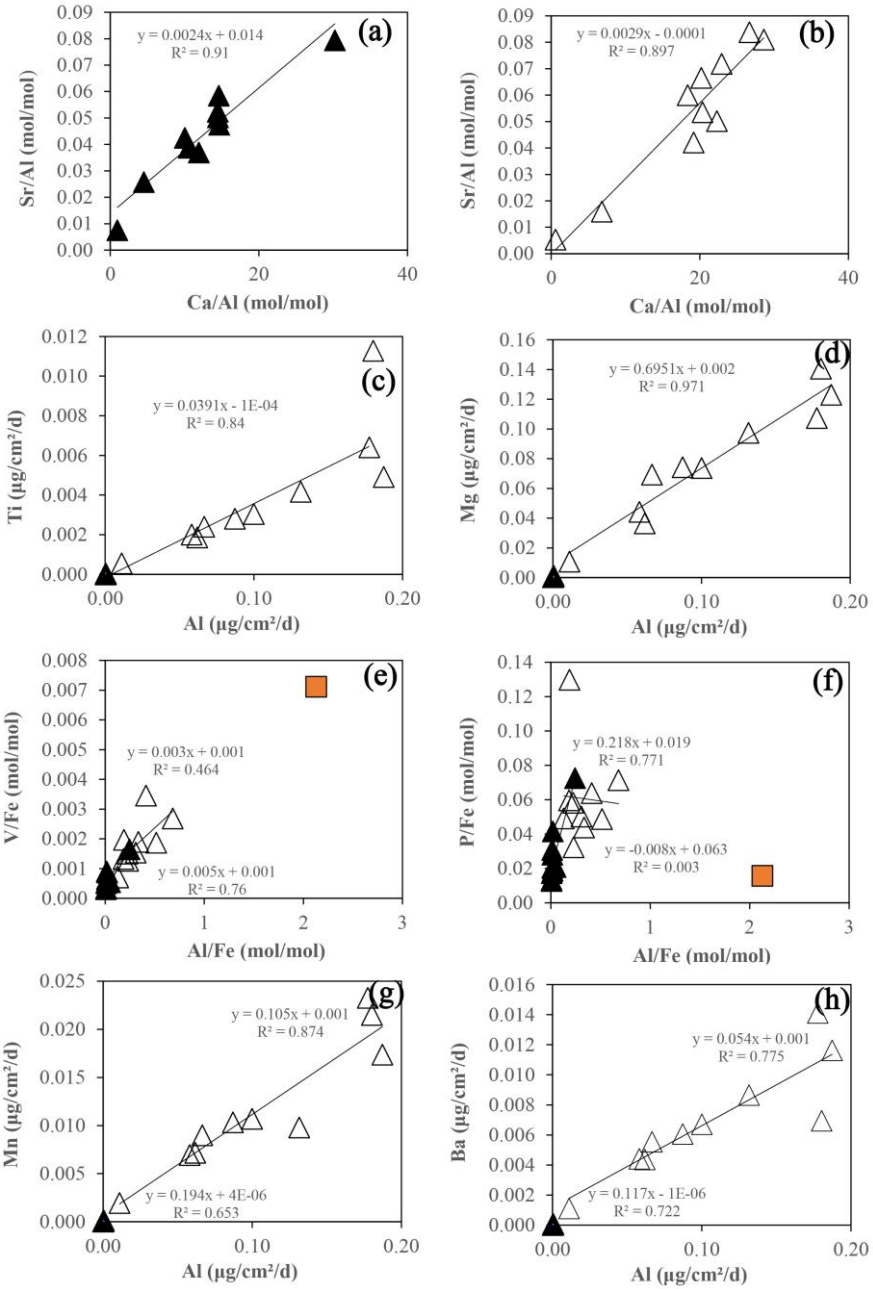


Figure 4.5: Compositions chimiques et rapports élémentaires des échantillons collectés dans les pièges à particules autour du site actif de TAG (26°N). Les échantillons issus des pièges du mouillage 1 (~500m au SSW de la zone active) et 2 (~100m au SSW de la zone active) sont respectivement représentés par les symboles en triangle de couleur noire et sans remplissage. Le symbole carré de couleur orange représente la composition moyenne des échantillons basaltes issus du forage ODP Leg 158 réalisé sur le mont hydrothermal TAG (Smith and Humphris, 1998).

L'étude des rapports Cu/Al, Co/Al et Zn/Al avec Fe/Al (Fig. 4.6a-f) met en évidence des fortes corrélations pour la plupart des échantillons collectés. Les ratios Cu/Fe et Zn/Fe déterminés dans les pièges à particules sont comparables à ceux des particules du panache ascendant, et ceux des fractions « dregs et bottle-filter » collectées sur le site actif de TAG (figs.4.4b-c, Chap.3.).

Les flux massiques rapportés comme la quantité de matière par jour ramenée à une unité de surface (µg/cm^2/j) sont rapportés dans le tableau 4.3 et comparés aux études précédentes effectuées sur d'autres sites. Les flux mesurés dans les pièges du mouillage 1 fluctuent entre 0,03 et 0,26 µg/cm^2/j, et entre 2,1 à 33,5 µg/cm^2/j pour les pièges du mouillage 2. Les flux de Cu, Fe, Zn, Mn, Al, P et V dans les pièges du mouillage 2 sont supérieurs d'au moins un ordre de grandeur (jusqu'à trois pour Cu, Zn et Fe) à ceux des pièges du mouillage 1 (figs. 4.7 et 4.8).

Les échantillons de pièges à particules affichent un rapport Cu/Al moyen (~ 4 mol/mol) supérieur à celui (Cu/Al~ 4×10^{-4} mol/mol) des échantillons de basalte du site de TAG (Smith et Humphris ,1998), avec des valeurs de δ^{65}Cu globalement homogènes indépendamment de la profondeur et de leur localisation par rapport à la source hydrothermale (Fig. 4.6g). Les valeurs de δ^{65}Cu des pièges recevant le plus grand apport de particules hydrothermales (pièges à 100m de la zone active) varient sur une plage relativement étroite de -0,11 à 0,00‰ avec une moyenne de -0,06 ± 0,02‰ (2se, n=10), tandis que celles enregistrées dans les pièges situés à 500m de la zone active, sont comprises entre -0,20 et 0,03‰ (δ^{65}Cu = -0,12 ± 0,04‰, 2se, n=10) (Tab. 4.2 ; Fig.4.6g). Ces signatures isotopiques sont sensiblement plus basses que celles du réservoir basaltique (0,07 ± 0,10 ‰, 2sd) (Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015a ; Huang et al., 2016a ; Moynier et al., 2017) et de la valeur estimée de l'end-member du site de TAG (δ^{65}Cu = 0,19 ±0.05‰, 2sd). Elles sont donc moins étendues que la plage des valeurs de δ^{65}Cu des particules du panache ascendant proximal (δ^{65}Cu = 0,15 - 0,53‰), ainsi que des cheminées actives (δ^{65}Cu = 0,27 - 1,06‰) (figs.4.4b-c).

Les compositions isotopiques de Fe mesurées au sein des retombées du panache affichent quasiment la même plage de variations dans le mouillage 1 (δ^{56}Fe de -0,63 ± 0,09‰ à -0,22 ± 0,13‰ , 2sd) et dans le mouillage 2 (δ^{56}Fe de -0,52 ± 0,06‰ à -0,34± 0,06‰, 2sd), avec des rapports Al/Fe (0,01- 0,52 mol/mol) inférieurs à ceux du substrat basaltique Al/Fe (~2,13 mol/mol, Smith et Humphris , 1998) montrant une forte dominance de Fe d'origine

hydrothermale (Fig. 4.6h). Les valeurs de $\delta^{56}Fe$ sont assez proches de celles mesurées ($\delta^{56}Fe$ de -0,91 à -0,03‰) dans le panache du site hydrothermal EPR 9°50'N (Rouxel et al., 2016), et en général plus légères et plus variables que les valeurs de $\delta^{56}Fe$ de l'end-member du fluide hydrothermal à TAG ($\delta^{56}Fe$ = -0,22 ±0,04‰ , 2sd) (Fig.4.9, Tab.4.2).

Tableau 4.2 : Composition géochimique et isotopique, et distribution du Fe des particules de panache collectées dans les pièges à sédiments au TAG.

Jours	Prof.	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd	Total	Ti	Al	Ba	Ca	Fe	Sr	Mo	Mg	Mn	P	V	Co	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	S	FeO(OH)	Fe volc	Fe sulf	FeOx res.
	(m)	‰	‰	‰	‰	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	%	%	%	%
22/04/17 - 24/03/18	(HER-GPsed-01)																												
14	3680	**0.03**	0.08	**-0.22**	0.13	25.38	8.9E-06	2.6E-04	2.6E-05	1.2E-02	0.002	6.6E-05	2.9E-07	5.9E-04	4.2E-05	8.7E-05	3.3E-06	1.2E-06	1.3E-04	4.6E-05	3.2E-06	1.1E-07	2.5E-06	7.6E-07	7.4E-04	33.1	6.2	54.8	5.9
42	3680	**-0.17**	0.08	**-0.44**	0.11	12.08	1.8E-05	3.3E-04	3.0E-05	4.6E-04	0.014	7.9E-06	2.1E-06	3.3E-04	3.8E-05	1.6E-04	6.8E-06	2.2E-05	2.8E-03	2.4E-04	1.3E-05	5.9E-07	5.5E-06	1.1E-06	1.1E-02	8.5	0.9	90.6	0.0
70	3680	**-0.14**	0.06	**-0.58**	0.07	93.48	2.1E-05	5.2E-04	5.5E-05	1.1E-02	0.119	8.5E-05	1.7E-05	1.1E-03	1.3E-04	8.9E-04	3.4E-05	1.2E-04	1.7E-02	2.3E-03	7.8E-05	4.3E-06	3.5E-06	1.1E-06	6.3E-02	6.8	0.2	79.4	13.5
98	3680	**-0.20**	0.05	**-0.56**	0.14	33.98	3.2E-06	6.5E-05	6.5E-06	4.4E-04	0.007	5.5E-06	1.1E-06	3.1E-04	1.7E-05	1.5E-04	5.3E-06	7.4E-06	1.3E-03	1.1E-04	7.9E-06	1.5E-07	1.5E-06	1.6E-07	4.5E-03	15.8	0.4	83.8	0.0
126	3680	**-0.06**	0.02	**-0.37**	0.05	13.85	1.7E-05	1.0E-04	1.1E-05	1.6E-03	0.012	1.3E-05	1.5E-06	3.3E-04	3.0E-05	1.8E-04	6.8E-06	1.0E-05	1.3E-03	3.6E-04	1.2E-05	6.3E-07	2.7E-06	7.3E-07	5.9E-03	14.2	0.4	80.3	5.0
154	3680	**-0.14**	0.09	**-0.45**	0.05	94.57	2.9E-05	2.5E-04	2.4E-05	5.4E-03	0.050	4.3E-05	7.7E-06	6.0E-04	6.1E-05	4.8E-04	2.3E-05	5.9E-05	6.6E-03	1.1E-03	3.6E-05	2.2E-06	3.0E-06	1.1E-06	2.4E-02	11.3	0.3	74.0	14.4
182	3680	**-0.13**	0.01	**-0.39**	0.10	54.58	1.4E-05	2.6E-04	2.2E-05	3.9E-03	0.061	3.6E-05	6.6E-06	6.1E-04	4.2E-05	4.3E-04	1.9E-05	6.2E-05	7.8E-03	5.3E-04	3.9E-05	9.1E-07	3.3E-06	7.8E-07	2.3E-02	7.6	0.2	54.3	37.9
210	3680	**-0.15**	0.05	**-0.55**	0.06	36.75	1.1E-05	3.2E-04	6.5E-05	7.0E-03	0.044	4.9E-05	5.8E-06	7.6E-04	4.6E-05	5.0E-04	2.2E-05	4.2E-05	6.0E-03	6.5E-04	3.2E-05	1.3E-06	3.2E-06	1.0E-06	2.2E-02	12.3	0.4	76.0	11.3
238	3680	**-0.11**	0.03	**-0.63**	0.09	48.79	2.2E-05	4.5E-04	5.2E-05	7.9E-03	0.046	5.4E-05	6.3E-06	6.5E-04	9.0E-05	4.7E-04	2.8E-05	3.9E-05	5.6E-03	7.9E-04	4.2E-05	2.1E-06	4.8E-06	1.4E-06	2.0E-02	14.9	0.5	67.1	17.4
266	3680	**-0.17**	0.01	**-0.37**	0.11	59.48	1.1E-05	1.7E-04	1.7E-05	3.6E-03	0.023	3.2E-05	3.9E-06	4.8E-04	6.9E-05	3.9E-04	1.9E-05	1.0E-05	2.9E-03	3.2E-04	2.1E-05	4.8E-07	4.4E-06	9.0E-07	6.8E-03	20.2	0.4	41.0	38.4
22/04/17 - 24/02/18	(HER-GPsed-02)																												
14	3630	**-0.11**	0.03	**-0.34**	0.06	12213.6	0.011	0.180	0.007	7.652	0.903	0.047	5.4E-05	0.140	0.021	0.032	0.0029	0.0006	0.038	0.004	0.0011	8.2E-06	4.5E-04	0.0005	0.056	84.6	10.4	7.2	0.0
42	3630	**-0.05**	0.04	**-0.17**	0.08	8445.5	0.006	0.178	0.014	5.875	0.538	0.029	5.6E-05	0.107	0.023	0.021	0.0013	0.0007	0.039	0.014	0.0013	2.8E-05	3.6E-04	0.0004	0.163	48.9	17.1	46.9	0.0
70	3630	**-0.08**	0.02	**-0.47**	0.07	9777.2	0.004	0.132	0.009	3.975	2.079	0.023	2.8E-04	0.097	0.010	0.057	0.0013	0.0031	0.314	0.046	0.0016	8.5E-05	2.8E-04	0.0002	1.423	13.6	3.3	83.1	0.0
98	3630	**-0.11**	0.05	**-0.54**	0.08	4334.5	0.002	0.058	0.004	1.652	0.648	0.008	8.5E-05	0.044	0.007	0.022	0.0008	0.0009	0.099	0.012	0.0008	2.0E-05	1.5E-04	0.0001	0.276	26.8	4.7	61.3	7.2
126	3630	**-0.07**	0.09	**-0.53**	0.13	747.4	0.001	0.011	0.001	0.009	0.120	0.000	2.0E-05	0.011	0.002	0.009	0.0002	0.0001	0.013	0.001	0.0002	1.3E-06	5.0E-05	0.0000	0.037	41.3	4.8	44.2	9.8
154	3630	**-0.04**	0.06	**-0.21**	0.03	3010.1	0.002	0.067	0.006	2.633	0.609	0.018	8.7E-05	0.069	0.009	0.020	0.0008	0.0008	0.067	0.011	0.0008	2.0E-05	1.7E-04	0.0002	0.256	30.2	5.7	64.0	0.1
182	3630	**-0.04**	0.07	**-0.46**	0.04	9022.2	0.005	0.187	0.012	5.100	0.751	0.036	8.4E-05	0.123	0.017	0.020	0.0013	0.0010	0.079	0.009	0.0012	2.3E-05	3.3E-04	0.0003	0.287	33.3	13.0	57.8	0.0
210	3630	**0.00**	0.08	**-0.40**	0.05	6042.7	0.003	0.087	0.006	2.965	0.584	0.020	7.6E-05	0.074	0.010	0.016	0.0008	0.0007	0.069	0.013	0.0008	2.3E-05	2.0E-04	0.0002	0.336	29.4	7.8	90.5	0.0
238	3630	**-0.05**	0.08	**-0.25**	0.04	6592.3	0.003	0.100	0.007	2.995	0.896	0.022	9.6E-05	0.074	0.011	0.016	0.0010	0.0010	0.085	0.011	0.0010	2.3E-05	2.1E-04	0.0002	0.329	24.6	5.8	56.0	13.6
266	3630	**-0.03**	0.10	**-0.30**	0.08	2807.8	0.002	0.062	0.004	0.625	0.381	0.003	4.0E-05	0.036	0.007	0.009	0.0007	0.0004	0.043	0.004	0.0005	8.0E-06	1.4E-04	0.0001	0.123	37.1	8.4	46.6	7.8

Tableau 4.3 : Flux massique moyen et composition géochimique des particules de panache recueillies dans des pièges à sédiments à d'autres endroits (a) East Pacific Rise 13°N (German et Von Damm, 2003) ; (b) :Endeavour ridge, 2100 m depth (Dymond and Roth, 1988); (c) : North Equatorial Pacific (Lamborg et al., 2008); (d) : Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) station (Jickells et al,, 1984); (e) : East Pacific Rise 9°50'N (Rouxel et al,, 2016)

#Pièges	Nombre de jours	Flux Cu	Flux Al	Flux Fe	Flux Zn	Flux Mn	Flux P	Flux V
		ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d	ug/cm²/d
13°N / T4 (a)		1.4E-02	5.5E-02	2.0E+00	4.6E-01	1.1E-02	3.8E-02	4.7E-04
13°N / T5 (a)		7.9E-02	1.3E-01	9.3E+00	1.6E+00	8.5E-02	1.2E-01	3.7E-03
13°N / T6 (a)		4.2E-03	8.1E-01	2.2E-01	6.0E-03	2.5E-02	2.0E-02	6.8E-04
13°N / T7 (a)		1.6E-03	1.1E-01	1.6E-02	7.0E-03	1.9E-03	9.0E-03	1.9E-04
13°N / T8 (a)		3.0E-03	2.7E-02	4.1E-02	2.3E-03	2.7E-04	1.1E-02	1.9E-04
Endeavour (b)	336	4.0E-02	8.6E-02	6.0E-01	1.2E-01	9.2E-03		9.6E-03
ALOA (c)		1.4E-04	2.5E-02	1.8E-02		4.9E-04		
BATS (d)		3.6E-04		3.3E-02	6.8E-04		2.4E-03	1.4E-04
BIO9 (e)	42	7.8E-03	1.5E-02	1.6E-01	5.6E-03	3.8E-03	2.1E-03	8.2E-05
TICA (e)	42	2.3E-03	1.6E-02	7.8E-02	3.1E-03	4.1E-03	2.1E-03	1.1E-04
R1<1mm (e)	126	2.8E-02	4.7E-02	5.9E-01	1.9E-02	3.5E-03	6.4E-03	2.5E-04
R1>1mm (e)	126	2.0E-02	4.4E-02	4.7E-01	1.6E-02	1.1E-03	1.1E-02	1.9E-04
R2<1mm (e)	36	1.7E-03	2.8E-02	6.4E-02	1.5E-03	4.1E-03	2.7E-03	1.1E-04
R2>1mm (e)	36	5.2E-04	2.1E-03	4.7E-03	1.9E-04	1.4E-04	4.6E-03	

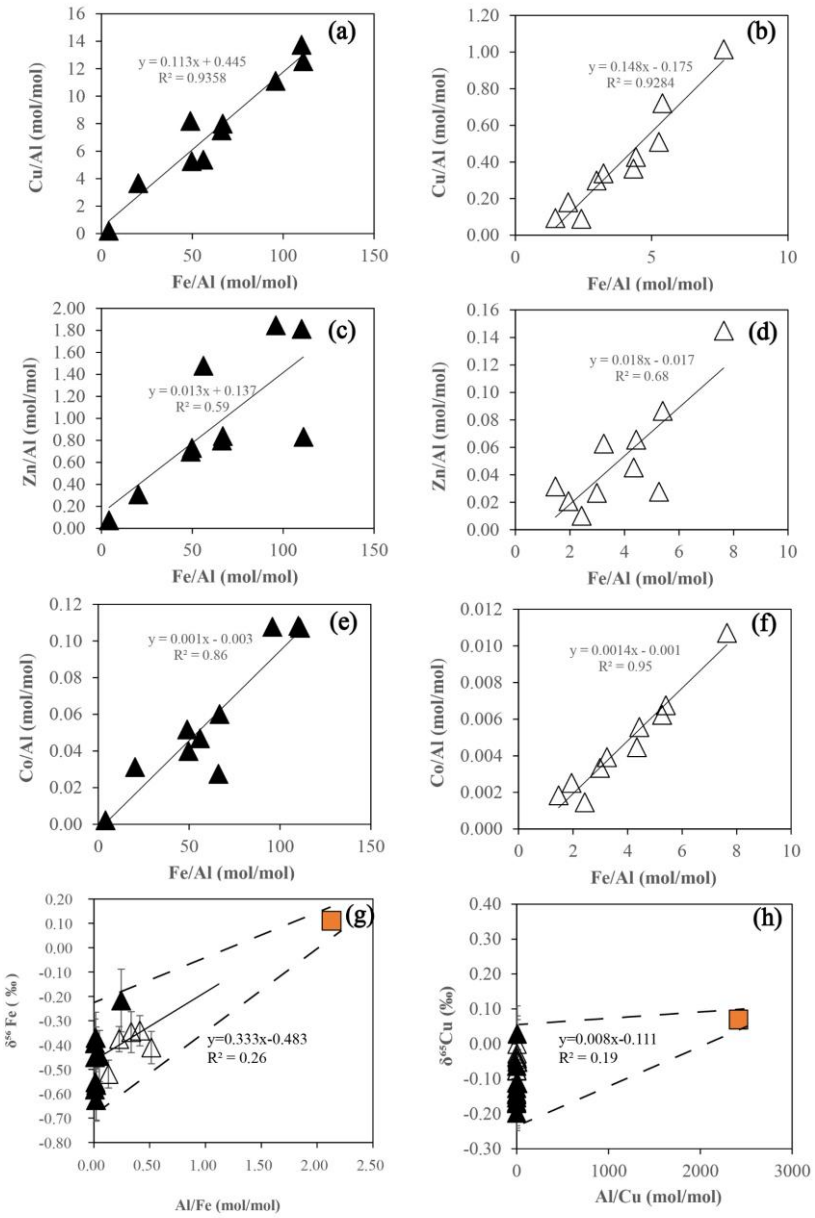


Figure 4.6 : Rapports élémentaires et compositions isotopiques (δ^{56}Fe et δ^{65}Cu) des échantillons collectés dans les pièges à particules autour du site actif de TAG (26°N). Les échantillons issus des pièges du mouillage 1 (~500m au SSW de la zone active) et 2 (~100m au SSW de la zone active) sont respectivement représentés par les symboles en triangle de couleur noire et sans remplissage. Les lignes pointillées noires (g et h) correspondent aux lignes théoriques de mélange entre le verre basaltique (carré orange) et les composants hydrothermaux purs (définis à Al/Fe=0 et Al/Cu=0). Afin d'expliquer toute la variabilité de la composition des particules de panache, deux composants hydrothermaux doivent être considérés dans chaque cas, l'un ayant des valeurs de δ^{56}Fe (jusqu'à -0,63‰) et de δ^{65}Cu (jusqu'à -0,20‰) plus légères que les valeurs du réservoir basaltique (δ^{65}Cu ~0,07‰ ; δ^{56}Fe ~ 0,11‰), compatibles avec les particules riches en sulfure, et l'autre ayant des valeurs de δ^{56}Fe (jusqu'à -0,24‰) et de δ^{65}Cu (jusqu'à 0,03‰) compatibles avec des particules riches en oxyhydroxydes de Fe.

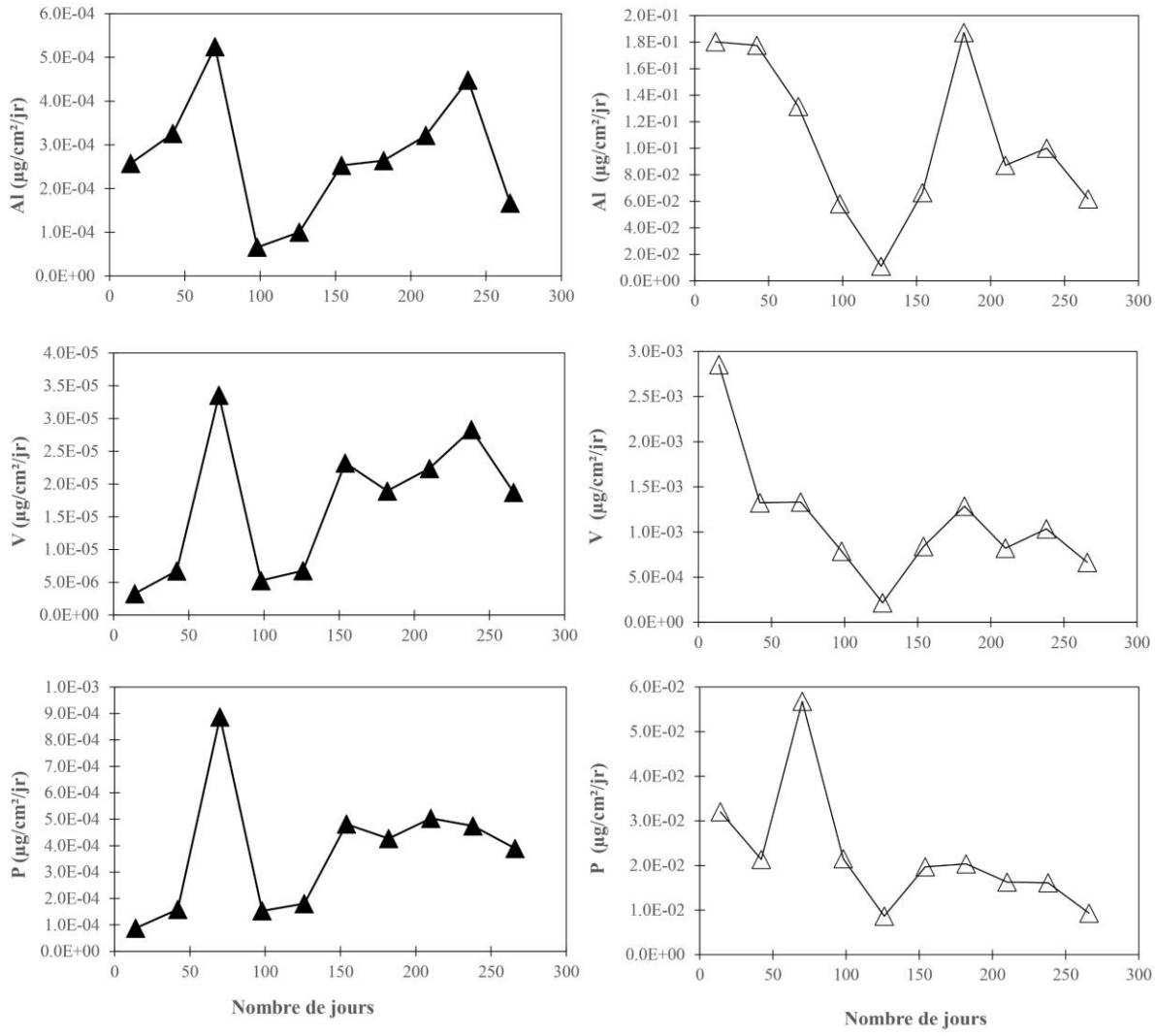


Figure 4.7: Graphes montrant les flux massiques de Al, V et P des particules collectées dans les pièges à sédiments à TAG (26°N). Les échantillons issus des pièges du mouillage 1 (~500m au SSW de la zone active) et 2 (~100m au SSW de la zone active) sont respectivement représentés par les symboles en triangle de couleur noire et sans remplissage.

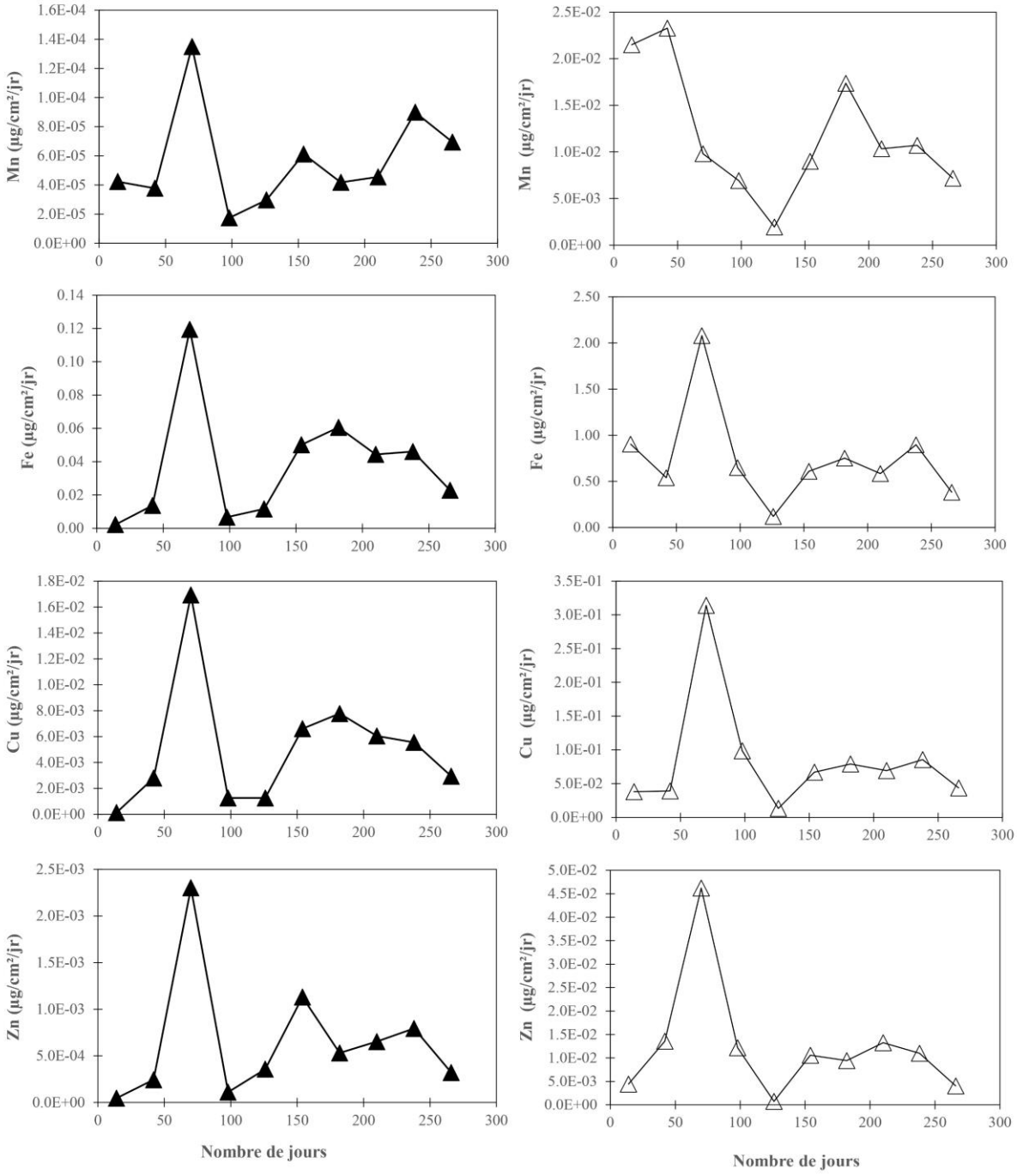


Figure 4.8 : Graphes montrant les flux massiques de Fe, Cu, Zn et Mn des particules collectées dans les pièges à sédiments à TAG (26°N). Les échantillons issus des pièges du mouillage 1 (~500m au SSW de la zone active) et 2 (~100m au SSW de la zone active) respectivement représentés par les symboles en triangle de couleur noire et sans remplissage.

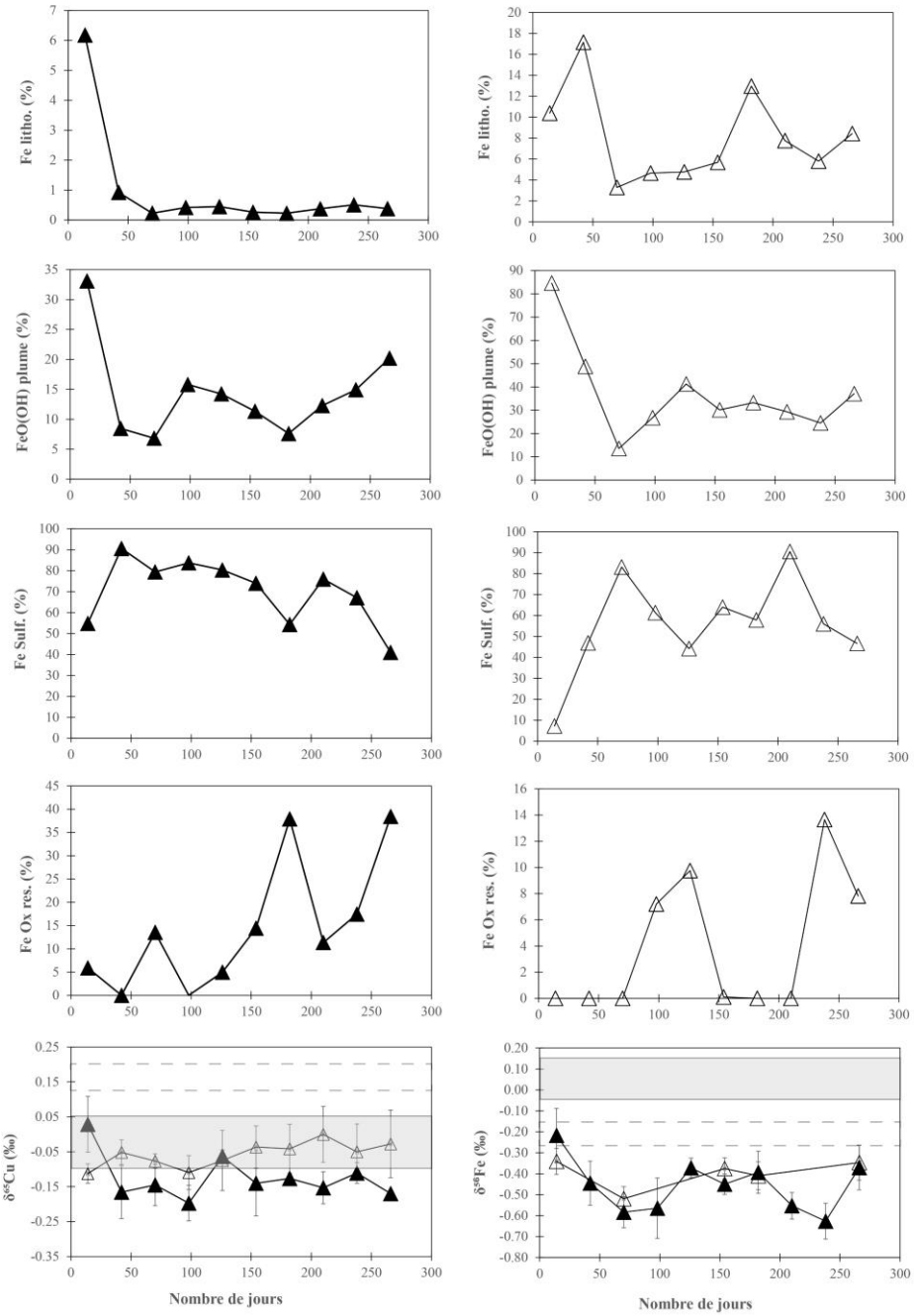


Figure 4.9: Graphes montrant les compositions isotopiques ($\delta^{65}Cu$ et $\delta^{56}Fe$) et les ratios élémentaires, ainsi que les proportions de Fe en % au sein des fractions volcaniques (Fe volc.), d'oxyhydroxydes de fer issu du panache (FeO(OH) Plume), des sulfures de Fe (Fe Sulf.) et du fer résiduel sous forme d'oxydes (FeOx res.) dans tous les échantillons de pièges à sédiments collectés à TAG (26°N). Les échantillons issus des pièges du mouillage 1 (~500m au SSW de la zone active) et 2 (~100m au SSW de la zone active) sont respectivement représentés par les symboles en triangle de couleur noire et sans remplissage.

4.4. Discussion

4.4.1. Panache proximal ascendant

Dans la zone la plus proche de la source (T_{max}=60 - 150°C ; 6 - 30,1% de fluide hydrothermal dans le mélange), la fraction particulaire représente plus de 88% du Cu total, puis elle baisse jusqu'à environ 72% à ~22 m au-dessus du black smoker, et décroit finalement jusqu'à environ 7% à ~211 m au-dessus du panache ascendant. Dans cette partie du mélange, la concentration du Cu dissous du panache (~ 24 nM) se compare bien à celle de l'eau de mer environnante, suggérant qu'au cours de la dilution avec l'eau de mer, les particules de Cu (sous forme de sulfures polymétalliques) ayant quantitativement précipitées avant ou très peu de temps après l'expulsion du fluide de haute température et exportées dans le panache, sont transférées dans le compartiment sédimentaire aux abords immédiats de la cheminée.

Les concentrations en Cu particulaires les plus importantes se retrouvent dans la zone la plus chaude du mélange, où les teneurs en H_2S sont aussi les plus élevées (>20% de fluide hydrothermal dans le mélange). Ceci montre que l'affinité du Cu pour l'H_2S produit une précipitation rapide et quasi quantitative du Cu sous la forme de sulfures de Cu (fig.4.3b). En effet, comme mentionné dans la littérature, les phases particulaires contenant du Cu sont principalement des minéraux sulfurés (Feely et al., 1987, 1990a; Mottl et McConachy, 1990; Klevenz et al., 2011; Breier et al., 2012). Au sein de la phase particulaire, les teneurs en Co les plus importantes sont enregistrées à des concentrations élevées de Cu, montrant ainsi une affinité du Co pour la chalcopyrite (Hannington et al. 1991 ; Metz et Trefry, 2000 ; Schmidt et al., 2007). Il en est de même pour le Mo, qui est connu pour précipiter avec des sulfures de Cu à haute température (Fouquet et al., 1988 ; Hannington et al., 1991 ; Tivey et al., 1995). Seyfried et Ding, (1995) ont démontré que la solubilité du Cu, Co, Mo est principalement contrôlée par la température en raison de la solubilité fortement décroissante de la chalcopyrite entre 400 et 300 °C.

Les rapports molaires pCu / pFe et pZn / pFe évoluent de façon irrégulière (figs.4.3b, c) au cours du mélange montrant un entrainement hétérogène de particules hydrothermales dans la zone turbulente du panache ascendant. Les ratios les plus faibles peuvent s'expliquer par un

enrichissement en sulfures de Fe (ex. pyrrhotite, pyrite) par rapport aux sulfures de Zn (ex. sphalérite) et Cu (ex. chalcopyrite). Ainsi, les valeurs plus basses en pCu/pFe et/ou pZn/pFe (Fig 4.4 b,c) et proches du fluide pur sont probablement le résultat d'une précipitation progressive des sulfures de Fer lors de l'export du panache.

Dans leurs travaux réalisés au niveau de la ride Juan de Fuca, Feely et al. (1990a) ont montré que l'agrégation des particules de sulfures de Zn et Cu après l'expulsion du fluide hydrothermal peut produire des agrégats d'une centaine de µm de diamètre. Il a été montré aussi que les particules formées avec le Fe sont généralement de petite taille, associées au soufre, et facilement transférées dans le panache, alors que les sulfures de cuivre et de zinc forment des particules plus volumineuses qui précipitent rapidement à proximité des évents (Feely et al., 1994). Il est donc possible que le panache exporté subisse une élimination préférentielle du Cu et du Zn (plus denses) par sédimentation et/ou redissolution oxydative du cuivre contenu dans les particules polymétalliques (Trocine et Trefry, 1988 ; German et al., 1991a ; Feely et al., 1992, 1994 ; Metz et Trefry, 1993 ; Metz et Trefry, 2000 ; Edmonds et German, 2004 ; Dunk and Mills, 2006 ; Sarradin et al., 2009). Des observations similaires ont été réalisées par Cotte et al. (2020) au niveau du champ hydrothermal de Lucky Strike. En revanche, ce type de mécanisme n'est pas identifiable dans les particules qui ont des rapports pCu/pFe et/ou pZn/pFe similaires, voire supérieurs aux fluides purs (Fig 4.4 b,c).

Les valeurs de δ^{65}Cu dans le panache proximal allant de 0,02 à 0,53‰ ne montrent pas de covariation systématique avec la température (3-150°C), le pH (5,2 -7 ,7) ou le pourcentage de dilution du fluide hydrothermal (Fig. 4.4a; Tab.4.1). Les réactions d'oxydo-réduction entre le Cu (I) et le Cu (II) sont reconnus comme les processus principaux qui fractionnent les isotopes de Cu (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Mathur et al., 2005, Asael et al., 2007 ; Kimbal et al., 2009 ; Wall et al., 2011 ; Pezkala et al., 2011. Mathur et al., 2012). Cependant, les sulfures de Cu à proximité de la bouche hydrothermale sont généralement dominés par des sulfures de Cu primaires (chalcopyrite) (Trocine et Treffry, 1998 ; Feely et al., 1994 ; Klevenz et al., 2011), ce qui indique que l'oxydation du Cu n'est probablement pas un processus significatif du fractionnement isotopique du Cu au sein du panache ascendant.

Nous proposons donc que les variations en δ^{65}Cu résultent d'une source hétérogène de Cu dans le gradient de dilution. Tout comme les variations isotopiques en Cu observées dans

les particules « dregs/bottle-filter » (δ^{65}Cu de -0,05 à 0,69‰), le panache proximal est caractérisé par des valeurs de δ^{65}Cu oscillant entre les fluides purs (δ^{65}Cu de 0,18 à 0,24‰) et les cheminées actives (δ^{65}Cu= 0,27 - 1,06‰) (Chap. 3, cette étude). Ces données montrent que le Cu provient à la fois des sulfures de Cu (par exemple, chalcopyrite) ayant précipité directement à partir du fluide, et de l'entrainement hydrodynamique de fragments de cheminées.

En revanche, au-delà d'une vingtaine de mètre au-dessus du black smoker (ex. BIC2-PL06-PLUM6), la valeur de δ^{65}Cu du Cu particulaire (majoritaire) (δ^{65}Cu= 0,02 ± 0,02‰) et les ratios pCu / pFe et pZn / pFe sont plus proches des valeurs des fluides les plus purs. Sur la base de ces observations, on peut suggérer que l'éloignement progressif de la source de haute température, tend à faire disparaitre les effets d'entrainement de particules riches en Cu issues de l'édifice hydrothermal, par effet de sédimentation des fragments de cheminées riches en Cu probablement plus denses. Il a été montré que la sédimentation est typiquement différente suivant la nature et la taille des particules qui sont transportées dans les panaches flottants et non flottants, avec des particules plus grossières se déposant plus près de l'évent et des particules plus fines plus loin de celui-ci (Feely et al.,1987,1994). Le fait que la variabilité isotopique du Cu soit plus importante à proximité de l'orifice de la cheminée (< 1m), puis va en s'estompant plus loin au-dessus du black smoker (~22m), laisse suggérer que la source du Cu de ces particules pourrait se résumer essentiellement aux sulfures de Cu (ex. chalcopyrite) ayant précipité directement à partir du fluide hydrothermal d'origine avec des compositions isotopiques proches de 0‰.

4.4.2. Origine multiple des particules retombées du panache

4.4.2.1. Carbonate

Vu que le Ca et d'autres éléments associés au carbonate (ex. Sr) peuvent également être liés à des matériaux volcaniques (ex. minéraux ou fragments de verre), nous avons comparé les rapports Ca/Al et Sr/Al. Les résultats obtenus mettent en évidence une forte corrélation (r^2 > 0,90) entre Ca/Al et Sr/Al avec un rapport Sr/Ca d'environ 2,41 ± 0,25 (2 sd) mmol/mol et 2,86 ± 0,34 (2sd) mmol/mol, respectivement pour les particules de tous les pièges à sédiments du mouillage 1 et 2 (figs. 4.5a, b). Bien que ces rapports soient supérieurs à la valeur Sr/Ca (1,4 à

1,5 mmol/mol) mesurée dans les foraminifères planctoniques (Brown et Elderfield, 1996), ils traduisent une présence de carbonate biogénique au sein de nos échantillons. L'enrichissement plus marqué en Sr par rapport au Ca, indique la présence d'aragonite dans les pièges à sédiments. Dans leurs travaux portant sur les pièges à sédiments, Berner et Honjo (1981) ont montré que l'aragonite pouvait constituer jusqu'à 50 % des flux totaux de carbonate de calcium. L'apport biogénique carbonaté, bien qu'important pour les éléments décrits ci-dessus, constitue un apport négligeable en Cu et Fe.

4.4.2.2. Composante volcanique

La figure 4.5c met en évidence une forte corrélation entre Al et Ti dans les particules de panache, suggérant une présence de matière volcanique au sein des pièges à particules indépendamment de leur emplacement par rapport aux sources d'évent. On enregistre un rapport Ti/Al global d'environ 0,039 ± 0,004 (2 sd, g/g), en accord avec le rapport Ti/Al moyen des particules d'argiles marines (0,06 g/g, Martin and Whitfield, 1983) et des sédiments pélagiques (0,07 g/g, El Wakeel et Riley, 1961), ainsi que celui (0,131 ± 0,010 2sd, g/g) échantillons de basaltes issus du forage ODP Leg 158 réalisé sur le mont hydrothermal TAG (Smith and Humphris, 1998). Bien qu'hébergé au sein de différentes phases (par exemple, carbonate, olivine), le rapport global Mg/Al de 0,70 ± 0,03 (2sd, g/g) (fig.4.5d) est cohérent avec un contrôle majeur de Mg et Al par le verre volcanique avec Mg/Al = 0,65 ± 0,01 (2sd, g/g) (Smith and Humphris, 1998).

4.4.2.3. Oxyanions et composante d'oxyhydroxydes de fer

L'examen des rapports V/Fe en fonction de Al /Fe dans les particules montre un rapport global V/Al = 0,005± 0,001 (g/g) et = 0,003± 0,001 respectivement pour les pièges du mouillage 1 et du mouillage 2 (fig.4.5e). Ces ratios sont très proches, dans l'incertitude au rapport V/Al mesuré dans les roches volcaniques du site de TAG (V/Al = 0,004 g/g) par Smith et Humphris (1998). Les pièges du mouillage 2 ayant reçu la plus grande contribution hydrothermale mettent en évidence que les particules d'origine purement hydrothermale (intercept à Al / Fe = 0) dans

le panache ont un rapport V/Fe ≈ 0,001 bien plus faible que le rapport V/Fe= 0,0044 déterminé dans les particules d'oxyhydroxydes de Fe du panache exporté à TAG (Feely et al., 1998). Cela montre que les oxyhydroxydes de Fe représentent en moyenne moins de 20% du fer particulaire total récupéré dans les pièges à sédiment, comme détaillé ci-dessous.

Les oxyanions tels que V, P, Cr et As peuvent être piégés par co-précipitation lors de la formation d'oxyhydroxydes de Fe hydrothermaux (Trocine et Trefry, 1988 ; Trefry et Metz 1989 ; German et al., 1991b; Feely et al. 1990a ,1991a, 1994, 1998 ; Rudnicki et Elderfield, 1993 ; Ludford et al. 1996 ; Edmonds et German, 2004). Feely et al. (1998) ont démontré que les rapports molaires P/Fe et V/Fe au sein des panaches hydrothermaux restent constants en fonction de la concentration locale de phosphate dissous. De nombreuses études réalisées sur les pièges à sédiments et les particules de panache en suspension (German et al., 1997 ; 2002 ; Bennett et al., 2009 ; 2011b ; Rouxel et al., 2016) ont utilisé les propriétés de piégeage des oxyhydroxydes de Fe pour les oxyanions P et V dans l'eau de mer afin de calculer l'abondance relative des matériaux d'oxyhydroxydes de fer d'origine hydrothermale dans les particules de pièges à sédiments. Ainsi, il est possible de déterminer la proportion de fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer dans un échantillon, en connaissant les rapports V/Fe et P/Fe dans le pool d'oxyhydroxydes de fer hydrothermal pur. Il convient cependant de garder à l'esprit que cette approche considère les concentrations en V et P mesurées dans les pièges à particules qui sont uniquement liées aux oxyhydroxydes de Fe ([V] et [P] corrigées des contributions lithogéniques et/ou biogéniques ; équations 4.1 et 4.2).

$$[V]_{hydr} = [V]_{trap} - ([Al]_{trap} \times ([V]/[Al]))_{lith} \quad (4.1)$$

$$[P]_{hydr} = [P]_{trap} - ([Al]_{trap} \times ([P]/[Al]))_{lith} \quad (4.2)$$

Où $[V]_{hydr}$ et $[P]_{hydr}$ sont les concentrations de vanadium et de phosphore d'origine hydrothermale ; $([V]/[Al])_{lith}$ et $([P]/[Al])_{lith}$ sont les ratios issus des données sur les argiles lithogéniques rapportées par El Wakeel et Riley (1961) ; $[V]_{trap,}$ $[P]_{trap}$ et $[Al]_{trap}$ représentent les concentrations respectives de vanadium, phosphore et aluminium mesurées dans le piège à sédiment.

En utilisant les ratio V/Fe= 0,0044 ± 0,0001 mol/mol et P/Fe= 0,12 ± 0,01 mol/mol déterminés dans le panache à TAG (Feely et al., 1998), le pourcentage d'oxyhydroxydes de fer

(%FeO(OH)) au sein des particules du panache peut être calculé à partir du vanadium (équation 4.3) ou du phosphore (équation 4.4) de la façon suivante :

$$\%FeOOH = 100 \times ([V]/[Fe])_{hydr} / 0{,}0044 \quad (4.3)$$

$$\%FeOOH = 100 \times ([P]/[Fe])_{hydr} / 0{,}12 \quad (4.4)$$

Les résultats de ces calculs sont consignés dans le tableau 4.2 et les deux relations avec le P et le V semblent donner des résultats similaires avec une différence moyenne de 13%.

La dispersion enregistrée entre les relations P/Fe et Al/Fe s'explique par le fait que le P n'est pas simplement lié aux oxyhydroxydes de Fe et matière lithogénique, mais probablement dans la matière organique (fig.4.5.f), comme déjà discuté par Rouxel et al. (2016). L'examen des ratios entre POC/Fe et P/Fe (le POC n'a pas été mesuré dans cette étude) permettra certainement de déceler la source et la nature des composés organiques du panache hydrothermal, afin d'établir la contribution des débris de phytoplancton à l'enrichissement global en carbone organique trouvé dans les panaches hydrothermaux, comme discuté antérieurement par Bennett et al. (2011b).

Enfin, l'absence de relations entre le rapport Cu/Fe et P/Fe (Fig. 4.10a) suggère que le Cu n'est pas associé de manière significative aux oxyhydroxydes de Fe, malgré la forte tendance du Cu à être adsorbé sur ces phases minérales (Pokrovsky et al., 2008). L'impact de ces observations sur les signatures isotopiques est discuté dans la section 4.4.5.

4.3.2.4. Composante sédimentaire et/ou hydrothermale enrichie en Mn

Des études menées à EPR 9°50'N ont montré que le Mn possèdent plusieurs phases minérales porteuses à savoir MnS_2 (hauérite), MnS (rambergite & alabandite), $CuMnO_2$ (crednérite), Mn_2O_3 (bixbyite) (Breier et al., 2012). Cette diversité de phases minérales rend difficile la détermination de la nature exacte et la source des phases minérales hébergeant le Mn dans nos échantillons. Le Mn est susceptible de se présenter sous diverses formes : (1) phases d'oxyhydroxydes de Mn fraîchement formées pendant le vieillissement et l'export du panache hydrothermal ; (2) le Mn des matériaux volcaniques ; (3) le matériel sédimentaire riche en Mn

d'origine hydrothermal entraîné dans le panache flottant s'élevant au-dessus des sites d'évents hydrothermaux.

Le Mn ne précipitent pas (ou très peu) à proximité immédiate des évents hydrothermaux en raison de l'oxydation très lente du Mn^{2+} (Haymon et Kastner, 1981 ; Cowen et al., 1986 ; Morgan, 2005 ; Luther, 2010 ; Klevenz et al., 2011), il demeure essentiellement sous forme dissoute dans les panaches flottants avant de pénétrer dans les panaches non flottants. De ce fait, les pièges situés plus loin de la source hydrothermale (mouillage 1) sont censés recevoir plus d'apport de Mn que les autres pièges situés à proximité de la source hydrothermale (mouillage 2). Nos résultats (Tab. 4.2) indiquent que les pièges du mouillage le plus proche enregistrent les flux de Mn les plus importants (0,71-8,50 $\mu g/cm^2/an$) avec des apports de Mn pas toujours corrélés à ceux du Fe. Ces observations traduisent que les oxyhydroxydes de Mn du panache « fraîchement formés » ne sont pas la seule source du Mn au sein des pièges.

L'analyse des relations Mn par rapport à Al (fig.4.5g) révèle un enrichissement en Mn et Al dans tous les pièges (mouillage 1 : Mn/Al = 0,19 ± 0,05 (2 sd, g/g) ; mouillage 2 : Mn/Al = 0,10 ± 0,01; 2 sd, g/g) au-dessus des valeurs crustales (Mn/Al = 0,012 ± 0,003 ;2 sd, g/g) (Smith and Humphris, 1998), suggérant une autre source pour le Mn en plus de la contribution de matière volcanique.

L'examen des relations entre le Ba et Mn (fig.4.5h) montre un enrichissement en Ba dans les particules avec un rapport global Ba/Mn ≈ 0,54 (g/g) pour tous les pièges. Cela peut s'expliquer par l'affinité géochimique du Ba avec le Mn, en particulier dans les formations sédimentaires hydrothermales (Fisher et Puchelt 1972 ; Gurvich et al. 1979 ; Ruhlin et Owen, 1986 ; Cronan et Hodkinson, 1997). Feely et al. (1996) ont montré que le Ba est très peu adsorbé par les phases d'oxyhydroxydes de Mn dans les panaches hydrothermaux. Par conséquent, la remise en suspension des sédiments métallifères, potentiellement associée aux masses d'eaux les plus profondes de la vallée axiale peut être suggérée comme une source à la fois pour le Mn et le Ba dans nos pièges à sédiments. Ces mêmes observations ont déjà été mises en évidence par des études antérieures effectuées au niveau du site hydrothermal EPR 9°50'N (Rouxel et al., 2016). Il a été démontré que l'enrichissement en Ba des particules sédimentaires et des sédiments des fonds marins pouvait être aussi associé à la productivité organique (Dymond et

al., 1992). L'analyse des ratios Ba/POC (POC pas mesuré dans cette étude) des particules du panache devrait permettre de discuter de la contribution de cette source du Ba.

Enfin, l'absence de relations entre le rapport Cu/Al et Mn/Al (Fig. 4.10b) suggère que le Cu n'est pas associé de manière significative aux oxyhydroxydes de Mn, malgré la forte tendance du Cu à être adsorbé sur ces phases minérales (Ijichi et al., 2018; Sherman and Little, 2020). Une discussion plus détaillée sur les signatures isotopiques en Cu est présentée ci-dessous dans la section 4.4.5.

4.3.2.5. Les sulfures hydrothermaux

Il a été rapporté que les éléments chalcophiles (ex. Cu et Zn) au sein des particules du panache sont associés aux sulfures (Trocine et Trefry, 1988 ; Mottl et McConachy, 1990 ; German et al., 1991a ; Feely et al. 1994 ; Edmonds and German 2004 ; Findlay et al., 2015 ; Cotte et al. 2020). Les rapports molaires Cu/Fe (0,04 à 0,18 mol/mol) et Zn/Fe (0,004 à 0,07 mol/mol) enregistrés dans les pièges à sédiments (Tab.4.2) recouvrent la plage des valeurs des fluides hydrothermaux les plus purs (Mg ~ 12mM ; Cu/Fe de 0,01 à 0,02 mol/mol ; et Zn/Fe de 0,004 à 0,01 mol/mol ; Cf. chap3) et des particules du panache ascendant collectées à quelques centimètres des cheminées hydrothermales jusqu'à environ 211m au-dessus de la source (Cu/Fe de 0,001 à 0,35 mol/mol ; Zn/Fe de 0,02 à 0,48 mol/mol ; Tab. 4.1) sur le site hydrothermal de TAG. Le fait que les rapports Cu/Fe et Zn/Fe des particules collectées dans les pièges à sédiments sont parfois supérieures aux valeurs des fluides purs indiquent une précipitation préférentielle des minéraux riches en Cu et Zn (chalcopyrite et sphalérite) par rapports aux sulfures de Fe (pyrite, marcassite et/ou pyrrhotite). Ceci implique donc une stabilisation préférentielle du Fe dans le panache exporté.

Enfin, l'analyse des rapports Cu/Al, Co/Al et Zn/Al avec Fe/Al (Fig. 4.6a-f) montre des fortes corrélations pour la majorité des échantillons, indiquant que le Fe est fortement associé aux sulfures polymétalliques, avec des compositions finalement assez homogènes entre les différents types de sulfures de Fe (ex. pyrite, pyrrhotite) et de Cu et Zn (ex. chalcopyrite, sphalérite). Ces résultats sont aussi en accord avec la détermination de la composante d'oxyhydroxydes de Fe discutée précédemment qui est relativement mineure.

4.4.3. Flux massiques des métaux

Les flux mesurés dans les pièges du mouillage 1 varient de 0,03 et 0,26 μg/cm^2/j, et de 2,1 à 33,5 μg/cm^2/j pour les pièges du mouillage 2. Ces résultats indiquent que les pièges situés à 100 m de la zone active (mouillage 2) ont reçu plus de matière que les pièges situés à 500 m de celle-ci (mouillage 1). Les flux calculés au sein des pièges du mouillage 2 sont globalement supérieures (jusqu'à 1 ordre de grandeur) aux moyennes des flux totaux mesurés à Rainbow, Lucky Strike, Menez-Gwen (Desbruyères et al., 2001), et comparables aux flux massiques mesurés à proximité de l'évent (10 à 20 m) (16 - 44 μg/cm^2/j, German et al., 2002). Nos données obtenues à 500m de la zone active de TAG sont inférieures, aux flux mesurés (5 - 8 μg/cm^2/j) des champs hydrothermaux à EPR13°N (German et al., 2002) situé à 300 m d'un site d'évent et à EPR 9°50'N (0,5 - 4 μg/cm^2/j ; Rouxel et al., 2016).

Les valeurs de flux de Cu pour les pièges les plus proches de la zone active sont supérieures (jusqu'à 3 ordres de grandeur) aux données de haute mer pélagiques à mésopélagiques (Jickells et al., 1984 ; Lamborg et al., 2008), aux données de fond précédemment rapportées pour la dorsale Juan de Fuca (Dymond et Roth, 1988 ; German et al., 2002) et l'océan Pacifique profond au-dessus de la dorsale du Pacifique Est (Cowen et al., 2001 ; German et Von Damm al., 2003 ; Rouxel et al., 2016) (Tab.4.2). Les pics observés pour les flux de P, V et Al (fig.4.7) dans les pièges indiquent une importante contribution des oxyhydroxydes de Fe, de la matière organique et des matériaux contenant de l'Al (lithogéniques ou détritiques) qui seraient probablement entraînés dans le panache. Les tendances enregistrées pour les flux de Cu, Fe, Zn au sein des pièges, suggèrent des apports majeurs mais variables de particules hydrothermales riches en sulfures (fig.4.8).

4.4.4. Relation entre composition des particules retombées du panache et signature isotopique en Fe

4.4.4.1. Distribution de la fraction de Fe particulaire

Les compositions élémentaires de nos échantillons couplées aux études minéralogiques précédemment réalisées sur les particules du panache d'autres sites hydrothermaux (Toner et

al., 2009 ; Rouxel et al., 2016) nous permettent de considérer quatre composantes majeures au sein de nos pièges à particules : (1) les oxyhydroxydes de Fe formés par oxydation partielle du Fe(II), piégeant les oxyanions tels que P et V; (2) les matériaux volcaniques définis par leur forte corrélation entre Ti et Al (par exemple, le verre volcanique du mont hydrothermal TAG); (3) les précipités de sulfures de Fe (pyrite/marcasite, pyrrhotite, chalcopyrite et sphalérite) enrichis en Cu, Co et Zn ; (4) les oxyhydroxydes de Fe résiduels formés par l'oxydation in situ des sulfures et/ou les produits de l'altération des sulfures du mont entrainés dans les fluides ascendants. Les valeurs des end-members pour les oxyhydroxydes de Fe et les matériaux volcaniques sont issues de valeurs rapportées précédemment (Feely et al., 1998 ; Smith et Humphris, 1998 ; Cf section 4.4.2.3), tandis que les valeurs résiduelles des oxyhydroxydes de Fe ont été déterminées en soustrayant les composants (1), (2) et (3) à partir de la somme totale de toutes les phases considérées (c'est-à-dire 100%). La contribution de chaque composante au total a été calculée selon les équations suivantes :

$\%FeO(OH)_{plume}$ (Cf . équations 4.3 et 4.4)

$$\%Fe_{litho} = 100\times(Fe/Al)_{litho} \times [Al]_{échantillon}) / Fe_{Total} \quad (4.5)$$

Où $(Fe/Al)_{litho}$ = rapports connus pour les roches ignées moyennes rapportés (Feely et al., 1998 ; Smith et Humphris, 1998) , $[Al]_{échantillon}$ = concentration d'Al dans l'échantillon.

$$\%Fe_{sulf} = 100\times(M_{Fe}/R_{Fe/S}) \times ([S]/M_S) / Fe_{Total} \quad (4.6)$$

avec M_{Fe} = masse molaire du Fe ; $R_{Fe/S}$ = rapport molaire Fe/S de 0,5 pour la pyrite, [S]=concentration du soufre ; M_S= masse molaire du soufre ; Fe_{Total} = concentration du Fe total.

$$\%\ FeOx_{residuel} = 100 - \%Fe_{litho} - \%FeO(OH)_{plume} - \%Fe_{sulf} \quad (4.7)$$

Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 4.2 et sont discutés dans la section suivante.

4.4.4.2. Systématique des isotopes du Fe des particules du panache

Dans leurs travaux portant sur des particules riches en Fe dans des échantillons de panache flottant et non flottant du champ hydrothermal de Rainbow (dorsale médio-atlantique), Severmann et al., (2004) ont relevé un fractionnement isotopique pendant l'oxydation partielle de Fe(II)aq en Fe(III)aq dans les environnements de panache, caractérisé par des valeurs de δ^{56}Fe plus lourdes de 0,1 à 1,1‰ par rapport à leur fluide hydrothermal d'origine. L'étude de la systématique des isotopes du Fe de deux fluides d'évents, ainsi que des particules de panache flottant collectées directement au-dessus d'eux, à 5°S (dorsale médio-atlantique) a permis, en outre, de démontrer que le fractionnement isotopique causé par la formation de sulfures de Fe dans les environnements de panache favorise un enrichissement en isotopes légers de Fe (Bennett et al., 2009). La précipitation de sulfures de Fe ou d'oxyhydroxydes de Fe devrait donc avoir des effets opposés sur la signature isotopique de Fe des particules du panache. Sachant que nos pièges à sédiments peuvent potentiellement recevoir une quantité non négligeable de matériaux volcaniques, les valeurs δ^{56}Fe devrait refléter un mélange d'au moins 3 composants :

(i) les matériaux volcaniques avec des valeurs δ^{56}Fe proches des valeurs crustales,

(ii) les Fe-oxyhydroxydes avec des valeurs δ^{56}Fe supérieures à la valeur du fluide hydrothermal pur, et

(iii) les sulfures avec des valeurs δ^{56}Fe inférieures à celle de la source hydrothermale d'origine.

Afin de distinguer la contribution de matériaux lithogéniques par rapport aux matériaux hydrothermaux dans les particules du panache, nous avons comparé les compositions isotopiques en δ^{56}Fe par rapport à Al/Fe, conformément aux travaux précédents réalisés sur les retombées du panache hydrothermal à EPR 9°50'N (Rouxel et al., 2016). Malgré une faible corrélation ($r^2 = 0,26$) entre les valeurs de δ^{56}Fe et Al/Fe due à une faible variabilité des données (Fig. 4.6g), les signatures isotopiques en Fe peuvent être interprétées par un effet de mélange entre deux sources distinctes de Fe. La première est d'origine lithogénique avec un rapport Al/Fe = 2,13 mol/mol (Smith et Humphris ,1998) et une composition isotopique δ^{56}Fe = 0,11± 0,04‰ (2sd, n = 43, Teng et al., 2013). La seconde composante du mélange est d'origine hydrothermale caractérisée par un ratio Al/Fe = 0 et une composition en δ^{56}Fe allant de -0,63 à

-0,22 ‰. Les valeurs de δ^{56}Fe les plus lourdes et les plus légères sont respectivement compatibles avec la précipitation des oxyhydroxydes de Fe et des sulfures de Fe.

Les grandes variations de δ^{56}Fe (ex. 210ème et 238ème jour) sont observées pour des échantillons avec des contributions significatives de particules sédimentaires enrichies en Mn (Figs.4.8 et 4.9), suggérant l'apport de matériel pouvant provenir de la resuspension de sédiments métallifères et de particules plus distales. Au sein des pièges, les valeurs δ^{56}Fe sont généralement liées au mélange relatif entre les matériaux d'oxyhydroxydes de Fe et les sulfures de Fe, avec des impulsions de valeurs plus lourdes qui reflètent une augmentation de la proportion de matériaux volcaniques (Fig.4.9), et une diminution correspondante de la proportion de sulfures de Fe.

Les valeurs de δ^{56}Fe les moins légères et/ou similaires à l'end-member (mouillage 1 : 14ème et 266ème jour ; mouillage 2 : 188ème et 266ème jour), ne montrent pas de covariation systématique avec la proportion d'oxyhydroxydes de Fe, bien que celles-ci correspondent aux plus faibles proportions d'oxyhydroxydes de Fe résiduels (Figs. 4.9 et 4.10c). Cette observation indique que les valeurs globales négatives du Fe dans les particules de panache dominées par les sulfures de fer peuvent être atténuées par l'apport de petites quantités de matériaux volcaniques. Ces résultats démontrent aussi que la précipitation du Fe dans le panache ascendant n'est pas quantitative, ce qui permet d'exprimer un fractionnement isotopique $\Delta^{56}Fe_{sulfure\text{-}fluide}$ autour de - 0.4 ‰ entre les sulfures précipités et le Fe dissous résiduel, comme cela avait été aussi déterminé par Bennett et al. (2009). Des études complémentaires sur la composition isotopique du Fe dissous au sein du panache permettront d'établir un bilan de masse plus précis entre la quantité de Fe précipité sur le plancher océanique, et le Fe exporté dans les masses d'eaux profondes.

4.4.5. Systématique des isotopes du Cu des particules exportées

Les valeurs δ^{65}Cu des particules du panache sont homogènes, avec une moyenne δ^{65}Cu = -0,06 ± 0,02‰ (2se, n=10) pour le piège le plus proche du mont actif, et une moyenne δ^{65}Cu = -0,12 ± 0,04‰ (2se, n=10) pour le piège situé à 500 m au sud. Ces valeurs sont légèrement plus basses que la composition isotopique du réservoir basaltique (0,07 ± 0,10 ‰, 2sd) (Liu et

al., 2015 ; Savage et al., 2015a ; Huang et al., 2016a ; Moynier et al., 2017), ainsi que les valeurs des fluides hydrothermaux les plus purs (0,18-0,24‰ ; moyenne 0,19 ± 0,05‰ ; 2 sd) du site actif de TAG. En tant qu'élément trace présent dans les silicates, le Cu peut être en partie héritée des particules d'origine lithogénique présentes dans les pièges à sédiment. Afin de déterminer cette contribution, nous avons comparé les valeurs de δ^{65}Cu par rapport à Al/Cu (Fig. 4.6h), comme déjà utilisé dans la littérature par Little et al. (2017) pour identifier les effets de mélange. Cette comparaison met en évidence une faible corrélation (r^2 = 0,19), avec des ratios Al/Cu du réservoir basaltique (~2416 mol/mol) et des argiles marines de mer profonde (~1350 mol/mol) supérieures de deux à trois ordres de grandeur à ceux des particules du panache (0,07 – 11,2 mol/mol). Ces résultats indiquent que les compositions isotopiques du Cu au sein des pièges ne reflètent pas un mélange entre une source hydrothermale et une source lithogénique.

Le Mn est bien connu comme un piégeur clé de cations divalents comme le Cu (Post, 1999 ; Koschinsky et Hein, 2003 ; Sherman et Peacock, 2010). De nombreux travaux basés sur des calculs de mécanique quantique et/ou des expériences de sorption et de désorption en laboratoire, ont montré la sorption de Cu isotopiquement léger sur la birnessite, un phyllomanganate (MnO_2 en couches) (Ijichi et al., 2018 ; Sherman et Little, 2020), avec un fractionnement isotopique $\Delta^{65}Cu_{\text{dissous-adsorbé}}$ = 0,45 ± 0,18‰ (2 sd) (Ijichi et al., 2018).

De plus, certains auteurs ont indiqué que les réactions d'adsorption de Cu inorganique conduisent à un enrichissement en isotope lourd du Cu à la surface des oxyhydroxydes de Fe (Balistrieri et al., 2008 ; Pokrovsky et al., 2008), avec un fractionnement des isotopes du Cu entre le solide et la solution ($\Delta^{65}Cu_{\text{Solide-solution}}$), de 0,78 ± 0,2 ‰ pour la goethite (FeO(OH)) (Pokrovsky et al., 2008). Ainsi, en théorie, les valeurs de δ^{65}Cu sont susceptibles de refléter un mélange entre du Cu adsorbé sur les oxyhydroxydes de Fe et/ou Mn, et les sulfures de Fe-Cu du panache. Comme le montrait déjà l'absence de corrélation entre Cu/Fe, P/Fe et Mn/Fe, les variations en δ^{65}Cu ne permettent pas d'envisager un rôle significatif des oxyhydroxydes de Fe et/ou Mn sur la géochimie du Cu. Par exemple, une diminution de la proportion de sulfures de Fe vs FeOOH (126ème, 182ème et 266ème jour, Figs. 4.8, 4.9 et 4.10e) ne se traduit pas par une évolution des valeurs de δ^{65}Cu. Bien qu'enregistrant des contributions en Mn, certains pièges (ex : 182ème jour, mouillage 2) peuvent affichés des signatures isotopiques en Cu similaires aux valeurs basaltiques.

Ainsi, les particules du panache qui sont caractérisées par des valeurs moyennes de δ^{65}Cu de 0,2 à 0,3 ‰ plus basses que les valeurs de δ^{65}Cu des fluides hydrothermaux purs ne semblent pas résulter d'un simple transfert entre les particules formés précocement dans le panache ascendant, et les particules entrainées hors du panache par sédimentation. Bien que les résultats obtenus dans le panache ascendant montrent une précipitation quantitative du Cu, il est donc possible qu'une fraction significative du Cu particulaire, enrichie en isotope lourd, reste en suspension alors que les particules les plus denses, étant enrichies en isotope léger sédimentent préférentiellement. Cette hypothèse est en cohérence avec les études précédentes montrant que les particules enrichies en sulfures de Cu peuvent être éliminées par sédimentation pendant la montée du panache, avant que la flottabilité neutre ne soit atteinte (Feely et al., 1987 ; German et al., 1991, 2002 ; Rudnicki & Elderfield, 1993 ; Feely et al., 1994 ; Trocine & Trefry, 1988 ; Mottl & McConachy, 1990 ; Cave et al., 2002 ; Klevenz et al., 2011 ; Breier et al., 2012 ; Hannington 2013 ; Gartaman et al.,2020). Une étude détaillée des isotopes du Cu dissous et particulaire au sein du panache à flottabilité neutre serait donc nécessaire pour établir un bilan de masse isotopique rigoureux, et identifier les processus de fractionnement isotopiques mis en jeu. Dans la section suivante, nous présentons une première estimation de la composition isotopique du Cu pouvant être exporté dans le panache hydrothermal.

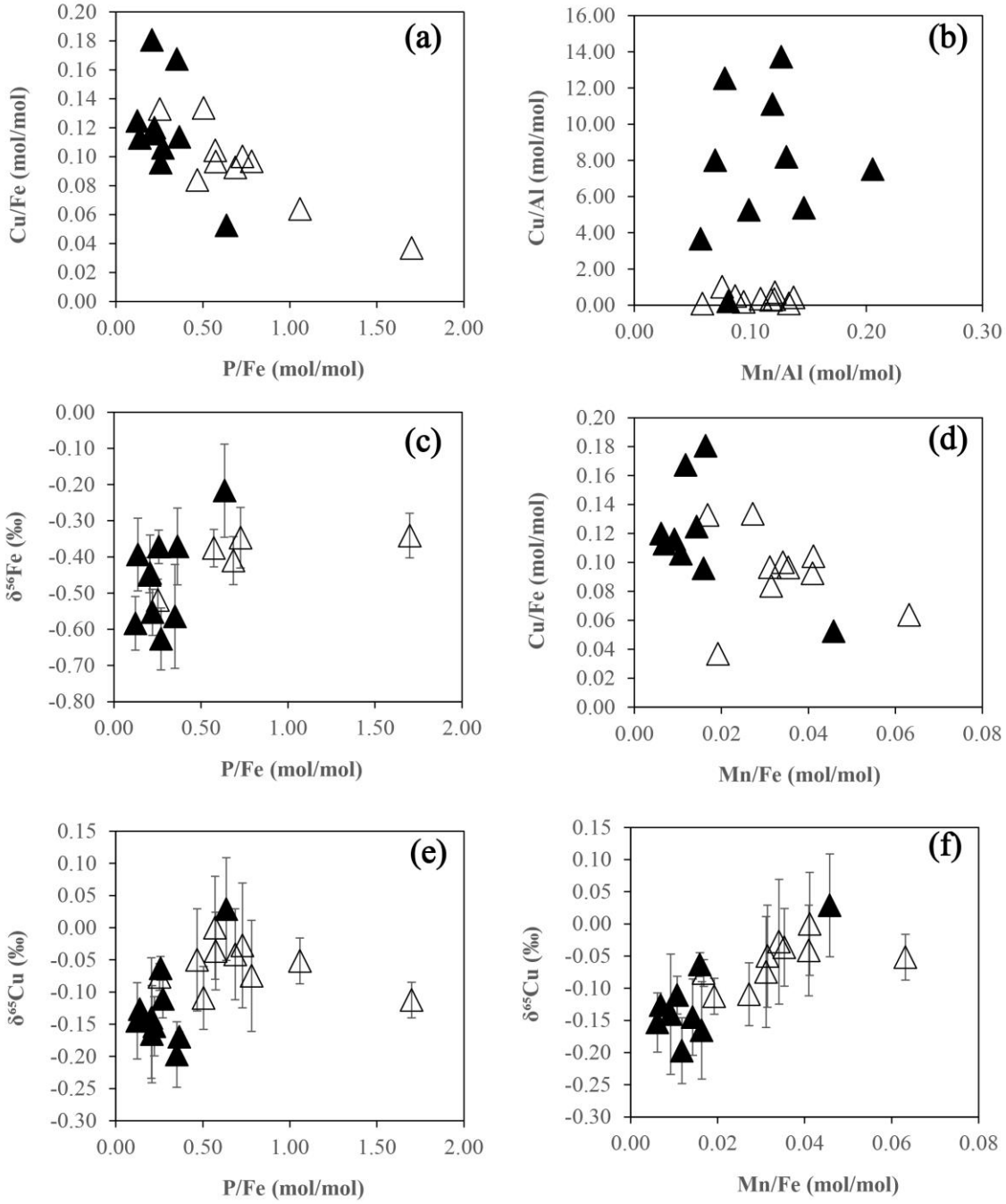


Figure 4.10 : (a) Cu/Fe vs P/Fe ; (b) Cu/Al vs Mn/Al ; (c) δ^{56}Fe vs P/Fe ; (d) Cu/Fe vs Mn/Fe ; (e) δ^{65}Cu vs P/Fe et (f) δ^{65}Cu vs Mn/Fe . Les rapports P/Fe et Mn/Fe sont corrigés des apports lithogéniques.

4.4.6. Synthèse sur les variations isotopiques du Cu dans les particules du panache de TAG

Les figures 4.11 et 4.12 illustrent les variations isotopiques en δ^{65}Cu des particules du panache ascendant et des particules retombées du panache du site actif de TAG:

(1) le Cu particulaire est majoritaire (78-99% du Cu total) dans le panache ascendant à proximité des édifices hydrothermaux (T=3-150°C ; pH=5,2-7,6) avec des compositions isotopiques (δ^{65}Cu = 0,15 - 0,53‰) situées dans la plage des valeurs de δ^{65}Cu des fluides hydrothermaux les plus représentatifs du end-member (δ^{65}Cu= 0,19 ± 0,05‰), des dregs/bottle-filter (δ^{65}Cu de -0,05 à 0,69‰), ainsi que des fragments de cheminées actives (δ^{65}Cu= 0,27 - 1,06‰) collectées dans la zone active de TAG. Etant donné qu'il n'y pas de systématique entre l'évolution des valeurs de δ^{65}Cu et les paramètres physico-chimiques tels que la température et le pH, la variabilité des compositions isotopiques en Cu dans les particules dans cette partie du mélange (<1m de la source active) reflète à la fois la signature des sulfures de Cu (ex : chalcopyrite) ayant précipité directement à partir du fluide (avec des valeurs δ^{65}Cu identiques), et celle (ii) de l'entrainement de fragments de cheminées, avec des valeurs δ^{65}Cu potentiellement plus lourdes;

(2) Au-dessus du point d'émission du black smoker (~22m, BIC2-PL06-PLUM6), le Cu particulaire demeure toujours majoritaire (~75% du Cu total) et affiche une composition géochimique (pCu/pFe et pZn/pFe) et isotopique (δ^{65}Cu= 0,02 ± 0,02‰) très proches du fluide hydrothermal d'origine ainsi que des échantillons de pièges à particules indépendamment de la profondeur (50 et 100m à partir du fond) et de leur localisation (100 à 500m) par rapport au panache hydrothermal de TAG. Cela confirme clairement que les particules du panache ascendant « distal » (i.e. BIC2-PL06-PLUM6) ainsi que celles retombées du panache collecté dans les pièges à sédiment sont issues d'une source hydrothermale commune avec très peu d'entrainement hydrodynamique des fragments de cheminées qui sont éliminés rapidement par sédimentation;

(3) Le Cu particulaire (sulfures) retombant du panache ainsi que celui prélevé dans le panache ascendant « distal » possèdent des signatures isotopiques à la fois plus légères et plus lourdes que la source hydrothermale. En considérant également les rapports Cu/Fe, ce résultat témoigne d'une précipitation quantitative du Cu dès les premiers instants du mélange entre le

fluide chaud et l'eau de mer, mais également d'une séparation entre différents réservoirs isotopiques de Cu au sein du panache. Ceci contraste fortement avec le Fe qui continue d'exprimer un fractionnement isotopique négatif entre le Fe dissous et particulaire dans les parties plus distales du panache.

Nos observations indiquent des résultats contre-intuitifs : (i) les fractionnements isotopiques du Cu sont plus importants à température hydrothermal, au sein des cheminées avec un effet possible des processus RedOx encore mal contraints ; (ii) le Cu exporté dans l'océan profond est globalement homogène d'un point de vue isotopique, et finalement plus proche du pôle basaltique, indiquant que les processus de subsurface et au sein des cheminées n'ont que très peu d'impact.

En considérant qu'il n'y a ni perte de Cu (ou gain) dans le panache exporté, la composition isotopique $\delta^{65}Cu$ total du panache devrait rester constante et identique à la composition initiale des fluides hydrothermaux de haute température ($\delta^{65}Cu_{HT}$). Il est ainsi possible d'établir un bilan isotopique du cuivre tel que :

$$\delta^{65}Cu_{Total} = \delta^{65}Cu_{HT} = X_{pCu} \times \delta^{65}Cu_{pCu} + X_{dCu} \times \delta^{65}Cu_{dCu} \quad (4.8)$$

avec $\delta^{65}Cu_{pCu}$ = composition isotopique du cuivre particulaire dans le mélange ; X_{pCu} = fraction du cuivre particulaire dans le mélange (ou précipité hors du panache) ; $\delta^{65}Cu_{dCu}$ = composition isotopique du cuivre dissous (ou stabilisé dans la colonne d'eau) ; X_{dCu} = fraction du cuivre dissous . Par conséquent, X_{pCu} peut être déterminé en connaissant le facteur de fractionnement des isotopes du Cu ($\Delta \delta^{65}Cu_{Cpy\text{-}DCu}$) entre les particules de sulfure de Cu (chalcopyrite) et le Cu dissous tel que :

$$X_{pCu} = 1 + (\delta^{65}Cu_{HT} - \delta^{65}Cu_{pCu}) / \Delta \delta^{65}Cu_{Cpy\text{-}DCu} \quad (4.9)$$

Des études expérimentales ont récemment démontré que le fractionnement $\Delta \delta^{65}Cu_{Cpy\text{-}DCu}$ à l'équilibre entre la chalcopyrite et les espèces de Cu dissoutes à 350°C est de -0,22 ± 0,16 ‰ (1sd) (Syverson et al.,2021). Le signe et l'amplitude de ce fractionnement sont identiques aux prédictions théoriques du fractionnement à l'équilibre et estimations empiriques antérieures

(Seo et al., 2007 ; Sherman, 2013 ; Fujii et al., 2014 ; Gregory et Mathur, 2017). Ces résultats suggèrent que la chalcopyrite précipite à partir du fluide hydrothermal sous des conditions proches de l'équilibre, et enregistre efficacement la valeur δ^{65}Cu du fluide hydrothermal de subsurface des systèmes hydrothermaux de dorsales médio-océaniques.

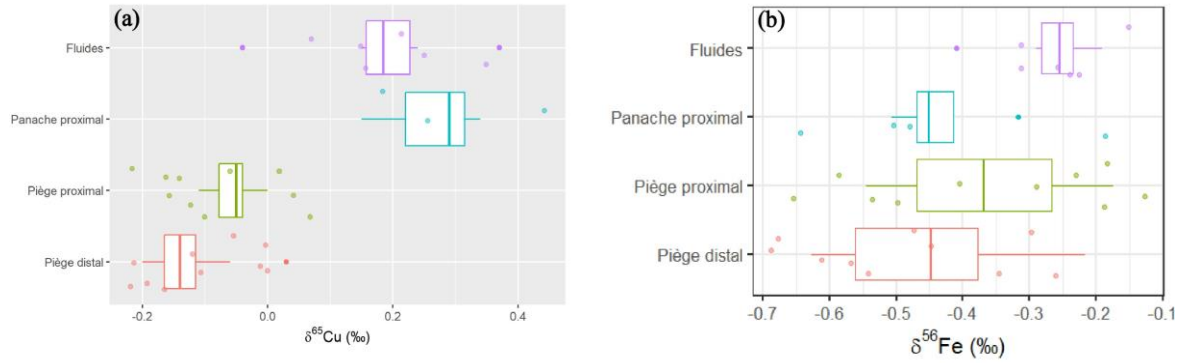


Figure 4.11 : Variations isotopiques en δ^{65}Cu et δ^{56}Fe des fluides de haute température, des particules du panache ascendant et retombées du panache de TAG.

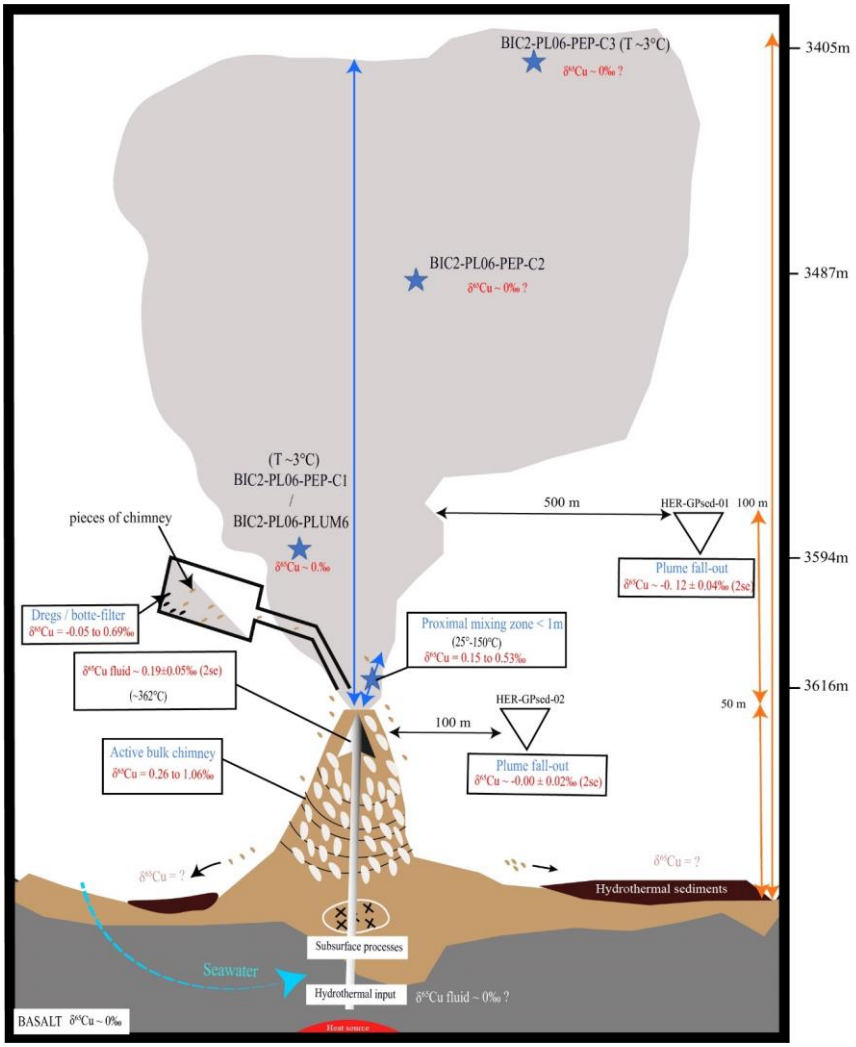


Figure 4.12: Schéma idéalisé montrant les variations isotopiques en $\delta^{65}Cu$ des fluides du panache ascendant et des particules retombées du panache de TAG respectivement collectés lors de Bicose 2 (2018) et Hermine (2017).

En supposant une valeur de $\Delta^{65}Cu_{Cpy\text{-}DCu}$ allant de -0,54‰ à -0,22‰ et une valeur de $\delta^{65}Cu$ du fluide de haute température estimée à 0,19±0,05‰, nous obtenons une fraction de cuivre particulaire (X_{pCu}) comprise entre 0,05 et 0,5 indiquant qu'environ 50 à 95% du Cu total est resté sous forme dissoute dans les panaches flottants sur le site de TAG. Nos estimations sont en parfait accord avec les variations du ratio DCu/TCu (25-93% du Cu total) enregistrées entre 22 et 211m au-dessus du panache de TAG (Tab.4.1).

Contrairement aux observations faites à proximité des orifices des cheminées hydrothermales (Cf chap.3, cette étude) où la phase particulaire représente la fraction

majoritaire (> 90% du Cu total) du Cu, nos résultats montrent que cette tendance peut s'inverser dans la zone plus distale (≥100m) de la source hydrothermale de haute température, et laisser apparaitre une spéciation physique du Cu dominée par la fraction dissoute.

Plusieurs travaux ont démontré qu'en milieu hydrothermal, il existe certains complexes organiques du cuivre ayant de très fortes constantes de stabilité (Sander et al., 2007 ; Sarradin et al., 2009, Sander et al., 2011 ; Kleint et al., 2015). Par conséquent, la formation de ces complexes peut stabiliser le Cu dans l'eau de mer, et potentiellement améliorer le transport du Cu dissous émanant des sources hydrothermales (Sander et Koschinsky, 2007, 2011 ; Sands et al., 2012). Notre approche par bilan de masse isotopique indique que la composition isotopique du Cu dissous ($\delta^{65}Cu_{dCu}$ = 0,2 – 0,5‰ , avec X_{pCu} = 0,05 - 0,5 Cf. équation 4.8), stabilisée et exportée à partir des évents hydrothermaux est susceptible d'être plus légère que celle de l'eau de mer ($\delta^{65}Cu$ = 0,7 – 0,9‰). Ce résultat pourrait apporter des éléments de discussion sur la contribution de la source hydrothermale au bilan du Cu océanique, différente de celles qui ont jusqu'ici été isotopiquement caractérisées, à savoir, les rivières et les aérosols (Little et al., 2014b, 2017).

4.5. Conclusions

Dans cette étude réalisée sur les échantillons de pièges à particules prélevés autour du site actif de TAG, nous avons cherché à répondre à quatre questions fondamentales : (1) la précipitation de sulfures de Cu dans le panache proximal affecte-t-elle la composition isotopique du cuivre d'origine hydrothermal ? (2) Existe-t-il des variations isotopiques du Cu au sein des particules issues des retombées du panache hydrothermal ? (3) Quelle est la phase (dissoute ou particulaire) qui domine la spéciation physique du Cu dans les panaches flottants situés à plus de 100 m de la zone active de TAG et (4) quelle est sa signature isotopique ?

L'examen des échantillons de pièges à particules indépendamment de la profondeur et de leur localisation par rapport à la source hydrothermale, montrent que les particules sont globalement homogènes, d'un point de vue isotopique, et plus proche du réservoir basaltique, indiquant que les processus de subsurface et au sein des cheminées hydrothermales sont très peu significatifs. Les légères variations isotopiques en $\delta^{65}Cu$ observées résultent principalement

de phénomènes locaux conduisant un mélange variable de matériaux du panache (sulfures de cuivre hydrothermaux, Cu adsorbé sur les oxydes de Fe et de Mn, ainsi que le Cu particulaire issu de la dissolution partielle des sulfures de Fe-Cu)

Les particules collectées dans le panache ascendant à proximité immédiate (< 1m) des sources chaudes, affichent des signatures isotopiques plus variables indiquant que le Cu collecté dans cette zone du mélange résulte de sulfures de Cu ayant précipité directement à partir du fluide hydrothermal pur et/ou de l'entrainement de petits fragments de cheminées. Au fur à mesure qu'on s'éloigne des zones de sortie du fluide (> 20m au-dessus de la source), les effets d'entrainement de fragments de cheminées se réduisent significativement, puis disparaissent à des distances plus importantes. Ainsi, les valeurs de δ^{65}Cu mesurées dans ces zones reflètent la composition isotopique du Cu (δ^{65}Cu ~ 0‰), issue de la précipitation intrinsèque du fluide hydrothermal après l'élimination par sédimentation de fragments de cheminées riches en Cu, probablement plus denses aux abords immédiats des édifices.

Bien que la phase particulaire représente la fraction majoritaire (72-99 % du Cu total), dans le panache ascendant à proximité des orifices des cheminées hydrothermales, l'analyse des échantillons situés dans la zone la plus distale par rapport à la profondeur (211m) ou la localisation latérale (100-500m) par rapport à la source hydrothermale, montrent que les fractions dissoutes peuvent dominer (jusqu'à ~ 95% du Cu total) la spéciation physique du Cu dans la partie la plus diluée du mélange, en raison d'une élimination préférentielle du Cu (plus dense) par sédimentation lors de la montée du panache et/ou d'un phénomène de redissolution oxydative du cuivre contenu dans les particules polymétalliques.

A partir de notre approche par bilan de masse isotopique, il a été suggéré que la fraction du Cu dissous, stabilisée et exportée des sources hydrothermales océaniques peut avoir une signature isotopique moins lourde ($\delta^{65}Cu_{dCu}$ = 0,2 – 0,5‰) que celle de l'eau de mer (δ^{65}Cu = 0,7 – 0,9‰). Cette caractéristique peut être potentiellement utilisée afin de pouvoir tracer le Cu dissous issu des sources hydrothermales dans tout l'océan profond.

Il convient maintenant de mener une étude plus approfondie des compositions isotopiques du Cu dissous et particulaire en suspension dans le panache hydrothermal de TAG, suivant l'étude préliminaire de González-Santana et al. (2020) concernant l'évolution du Fe dissous et particulaire. Ceci permettrait de mieux contraindre l'importance possible de la

redissolution des sulfures du Cu au cours de leur dispersion dans le panache (c.a.d. enrichissement en isotope léger des sulfures), et de l'échange isotopique possible avec le Cu présent dans l'eau de mer qui possède des compositions isotopiques différentes que la source hydrothermale (ex. Baconnais et al. 2019).

4.6. Références bibliographiques

Asael D.; Matthews A.; Bar-Matthews M.; Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). Chemical Geology, 243, 238-254.

Baconnais Isabelle, Rouxel Olivier, Dulaquais Gabriel, Boye Marie, (2019) Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea, Chemical Geology, Volume 511, Pages 465-480.

Baker, E.T., German, C.R., (2004). On the global distribution of hydrothermal vent fields. In: German, C.R., Lin, J., Parson, L.M. (Eds.), Mid Ocean Ridges: Hydrothermal interactions between the lithosphere and oceans: Am. Geophys. Union, 148, pp. 245–266.

Baker, E.T., Resing, J.A.,Walker, S.L., Martinez, F., Taylor, B., Nakamura, K., (2006). Abundant hydrothermal venting along melt-rich and melt-free ridge segments in the Lau back-arc basin. Geophys. Res. Lett. 33 (7), L07308.

Balistrieri LS, Borrok DM, Wanty RB, Ridley WI (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe (III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. Geochim Cosmochim Acta 72 :311–328.

Beaulieu, S.E., Baker, E.T., German, C.R., Maffei, A., (2013). An authoritative global database for active submarine hydrothermal vent fields. Geochem Geophy Geosy, 14(11): 4892-4905.

Bennett, S. A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P. J., & German, C.R. (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 S Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 73(19): 5619-5634.

Bennett, S.A., Statham, P.J., Green, D.R.H., Le Bris, N., McDermott, J.M., Prado, F., Rouxel, O.J., Von Damm, K., German, C.R., (2011b). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9°50′N. Deep-Sea Res. I Oceanogr.Res. Pap. 58 (9), 922–931.

Berner, R.A., Honjo, S., (1981). Pelagic sedimentation of aragonite: its geochemical significance. Science 211 (4485), 940–942.

Bigalke M, Weyer S, Wilcke W (2010a) Copper Isotope Fractionation during complexation with insolubilized humic acid. Environ Sci Technol 44 :5496–5502.

Boye, M., van den Berg, C. M., de Jong, J., Leach, H., Croot, P., & de Baar, H. J. (2001). Organic complexation of iron in the Southern Ocean. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 48(6): 1477- 1497.

Breier, J.A., Toner, B.M., Fakra, S.C., Marcus, M.A., White, S.N., Thurnherr, A.M., German, C.R., (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9°50' N East Pacific Rise. Geochem. Cosmochim. Acta 88, 216–236.

Brown, S.J., Elderfield, H., (1996). Variations in Mg/Ca and Sr/Ca ratios of planktonic foraminifera caused by postdepositional dissolution: Evidence of shallow Mg-dependent dissolution. Paleoceanography 11 (5), 543–551.

Cathalot Cecile, Roussel Erwan, Perhirin Antoine, Redou Creff Vanessa, Donval Jean-Pierre, Guyader Vivien, Roullet Guillaume, Gula Jonathan, Tamburini Christian, Garel Marc, Godfroy Anne, Sarradin Pierre-Marie, Redou (2021). Hydrothermal plumes as hotspots for deep-ocean heterotrophic microbial biomass production. *Nature Communications*, 12(1), 6861 (10p.).

Cave, R.R., German, C.R., J. Thomson, R.W. Nesbitt, (2002) Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36‡14PPN on the Mid-Atlantic Ridge, Geochim. Cosmochim. Acta66.1905-1923.

Cotte L., Chavagnac V., Pelleter E., Laës-Huon A., Cathalot C., Dulaquais G., Riso R.D., Sarradin P.-M., Waeles M., (2020) Metal partitioning after in situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (EMSO-Azores, Mid-Atlantic Ridge, 37°N), Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 157.

Cowen, J.P., Massoth, G.J., Baker, E.T., (1986). Bacterial scavenging ofMn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. Nature 322 (6075), 169–171.
Cowen, J.P., Bertram, M.A., Wakeham, S.G., Thomson, R.E., Lavelle, J.W., Baker, E.T., Feely, R.A., (2001). Ascending and descending particle flux from hydrothermal plumes at Endeavour Segment, Juan de Fuca Ridge. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 48 (4), 1093–1120.
Cronan, D.S., Hodkinson, R.A., (1997). Geochemistry of hydrothermal sediments from ODP sites 834 and 835 in the Lau Basin, southwest Pacific. Mar. Geol. 141 (1–4), 237–268.

Dekov, V. M., O. Rouxel, D. Asael, U. Hålenius, and F. Munnik (2013), Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin, Chem. Geol., 359, 136–149.
DeMartin, B., Reves-Sohn, R., Canales, J.P., Humphris, S.E., (2007). Kinematics and geometry of detachment faulting beneath the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Geology 35, 711–714.
Desbruyères, D., Biscoito, M., Caprais, J. C., Colaço, A., Comtet, T., Crassous, P., & Vangriesheim, A. (2001). Variations in deep-sea hydrothermal vent communities on the Mid-Atlantic Ridge near the Azores plateau. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 48(5): 1325-1346.
Dunk, R. M., & Mills, R. A. (2006). The impact of oxic alteration on plume-derived transition metals in ridge flank sediments from the East Pacific Rise. *Marine geology* **229**(3): 133-157.
Dymond, J., Roth, S., (1988). Plume dispersed hydrothermal particles: A time-series record of settling flux from the Endeavour Ridge using moored sensors. Geochim. Cosmochim. Acta 52 (10), 2525–2536.
Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., (1992). Barium in deep-sea sediments: a geochemical proxy for paleoproductivity. Paleoceanography 7 (2), 163–181.
Edmond, J.M., Measures, C.I., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I. and Corliss, J.B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. Earth. Planet. Sci. Lett. 46, 1-18.
Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P. German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., (1995). Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (Eds.), Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication, London 87: 77-86.
Edmonds, H.N., German, C.R., Green, D.R.H., Huh, Y., Gamo, T., and Edmond, J.M., (1996). Continuation of hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and effects of ODP drilling. Geophysical Research Letters 23: 3487-3489
Edmonds, H. N., & German, C. R. (2004). Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 68(4): 759-772.
Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A. and Matthews, A. (2004) Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. Chem. Geol.
Elderfield, H., Schultz, A., (1996). Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 24, 191–224.
El Wakeel S.K, Riley J.P., (1961) Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 25, Issue 2, Pages 110-146.
Evans, R.L., (1996). A seafloor gravity profile across the TAG hydrothermal mound. Geophys. Res. Lett.23, 3447–3450.
Feely, R.A., Lewison, M., Massoth, G.J., Robert-Baldo, G., Lavelle, J.W., Byrne, R.H., Von Damm, K.L., Curl, H.C., (1987). Composition and dissolution of black smoker particulates from active vents on the Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.: Solid Earth 92 (B11), 11347–11363.
Feely, R.A., Geiselman, T.L., Baker, E.T., Massoth, G.J., Hammond, S.R., (1990a). Distribution and

composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.: Solid Earth 95 (B8), 12855–12873.
Feely RA, Massoth GJ, Trefry JH (1991a) Scavenging of oxyanions in buoyant hydrothermal plumes on the Southern Juan de Fuca Ridge. EOS 72:235.
Feely R.A., Gendron J.F., Baker E.T., & Lebon G.T. (1994). Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40' to 11°50'N: particle distribution and composition. Earth and Planetary Science Letters 128(1):19-36.
Feely, R. A., Baker, E. T., Lebon, G. T., Gendron, J. F., Massoth, G. J., & Mordy, C. W. (1998). Chemical variations of hydrothermal particles in the 1996 Gorda Ridge Event and chronic plumes. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 45(12): 2637-2664.
Fernandez, A., and Borrok, D. M., (2009). Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks: Chemical Geology, v. 264, no. 1-4, p. 1-12.
Field, M.P., Sherrell, R.M., (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45' N, East Pacific Rise: slow Fe (II) oxidation kinetics in Pacific plumes. Geochem. Cosmochim. Acta 64 (4), 619–628.
Findlay, A.J., Gartman, A., Shaw, T.J., Luther, G.W., (2015). Trace metal concentration and partitioning in the first 1.5 m of hydrothermal vent plumes along the Mid- Atlantic Ridge: TAG, Snakepit, and Rainbow. Chem. Geol. 412, 117–131.
Fisher K, Puchelt H (1972) Barium 56. Handbook of Geochemistry. Vol. II-3. Springer, Berlin, pp 56-A-1–56-O-22.
Fouquet, Y., G. Auclair, P. Cambon, and J. Etoubleau (1988), Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13°N the East Pacific Rise, Mar. Geol., 84(3–4), 145–178.
Fujii T., Moynier F., Abe M., Nemoto K. and Albarede F. (2013) Copper isotope fractionation between aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 29–44.
Fujii T., Moynier F., Blichert-Toft J. and Albarede F. (2014) Density functional theory estimation of Isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. Geochim. Cosmochim. Acta 140, 553– 576.
Gamo, T., Chiba, H., Masuda, H., Edmonds, H.N., Fujioka, K., Kodama, Y., Nanba, H., and Sano, Y., (1996). Chemical characteristics of hydrothermal fluids from the TAG mound of the Mid-Atlantic Ridge in August 1994: implications for spatial and temporal variability of hydrothermal activity. Geophysical Research Letters 23: 3483-3486.
Gartman, A., Findlay, A. J., & Luther, G. W. (2014). Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. Chemical Geology, 366, 32–41.
Gartman, A., Findlay, A.J. Publisher Correction (2020): Impacts of hydrothermal plume processes on oceanic metal cycles and transport. Nat. Geosci. 13, 654.
German, C. R., Klinkhammer, G. P., Edmond, J. M., Mura, A., & Elderfield, H. (1990). Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. Nature 345(6275): 516-518.
German CR, Fleer AP, Bacon MP, and Edmond JM (1991a) Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Radionuclide distributions. Earth and Planetary Science Letters 105: 170–181
German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991b). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: modification of trace element dissolved fluxes. Earth and Planetary Science Letters 107(1): 101-114.
German, C.R., Bourles, D.L., Brown, E.T., Hergt, J., Colley, S., Higgs, N.C., Ludford, E.M., Nelsen, T.A., Feely, R.A., Raisbeck, G., Yiou, F., (1997). Hydrothermal scavenging on the Juan de Fuca Ridge: Th-230(xs), Be-10, and REEs in ridge- flank sediments. Geochimica Et Cosmochimica Acta 61 (19), 4067–4078
German C. R., Colley S., Palmer M. R., Khripounoff A., and Klinkhammer G. P. (2002) Hydrothermal

Sediment trap fluxes: 138N, East Pacific Rise. Deep Sea Res. I 49, 1921-1940.
German, C.R., Von Damm, K.L., (2003). Hydrothermal processes. In: Elderfield, H. (Ed.), Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 181–222.
German, C., Seyfried,W.E., (2014). 8.7 – Hydrothermal processes. Treatise on Geochemistry (Second Edition) 8, 191–233.
German, C., Petersen, S., Hannington, M.D., (2016). Hydrothermal exploration of mid-ocean ridges: Where might the largest sulfide deposits occur? Chem. Geol., 420(1): 114-126.
González-Santana, D., Planquette, H., Cheize, M., Whitby, H., Gourain, A., Holmes, T., Guyader, V., Cathalot, C., Pelleter, E., Fouquet, Y., Sarthou, G., (2020). Processes Driving Iron and Manganese Dispersal from the TAG Hydrothermal Plume (Mid-Atlantic Ridge): Results from a GEOTRACES Process Study. Frontiers in Marine Science, 7.
Grant Hannah L.J., Hannington Mark D., Petersen Sven, Frische Matthias, Fuchs Sebastian H. (2018). Constraints on the behavior of trace elements in the actively-forming TAG deposit, Mid-Atlantic Ridge, based on LA-ICP-MS analyses of pyrite, Chemical Geology, Volume 498, Pages 45-71.
Gregory M. J. and Mathur R. (2017) Understanding copper isotope behavior in the high temperature magmatic-hydrothermal porphyry environment. Geochem. Geophys. Geosyst. 18, 4000–4015.
Gurvich EG, Bogdanov YuA, Lisitzin AP (1979) Behavior of barium in present sedimentation during formation of metalliferous sediments of the Pacific Ocean.Geochemistry International 16(1):62-79.
Gurvich EG, Bogdanov YuA, Vikent'ev IV, Gordeev VYu, Lein AYu, Peresypkin VI, Pimenov NV, Rudenko MV (1998) Report of the Geology Group. In: Report of Cruise 42 of the R/V Akademik Mstislav Keldysh. IO RAS, Moscow.
Hannington, M., P. Herzig, S. Scott, G. Thompson, and P. Rona (1991), Comparative mineralogy and geochemistry of gold-bearing sulfide deposits on the midocean ridges, Mar. Geol., 101(1–4), 217–248.
Hannington, M., Jamieson, J., Monecke, T., Petersen, S., (2010). Modern Sea-Floor Massive Sulfides and Base Metal ResourcesToward an Estimate of Global Sea-Floor Massive Sulfide Potential, in: The Challenge of Finding New Mineral Resources<subtitle>Global Metallogeny, Innovative Exploration, and New Discoveries<Subtitle>. Society of Economic Geologists.
Hannington, M., Jamieson, J., Monecke, T., Petersen, S., Beaulieu, S., (2011). The abundance of seafloor massive sulfide deposits. Geology, 39(12): 1155-1158.
Hannington, M.D. (2013) The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. Earth. Planet. Sci. Lett. 374, 215-226.
Hawkes, J. A., Connelly, D. P., Gledhill, M., & Achterberg, E. P. (2013a). The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems.Earth and Planetary Science Letters, 375, 280–290.
Haymon R, Kastner M (1981) Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary description of mineralogy and genesis. Earth Planet Sci Lett 53:363-381.
Hsu-Kim, H., Mullaugh, K. M., Tsang, J. J., Yücel, M., & Luther, G. W. (2008). Formation of Zn- and Fe-sulfides near hydrothermal vents at the Eastern Lau Spreading Center: Implications for sulfide bioavailability to chemoautotrophs. Geochemical Transactions, 9(1), 1–14.
Huang, J., Liu, S.A., Gao, Y.J., Xiao, Y.L. and Chen, S. (2016a) Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific. J. Geophys. Res.-Solid Earth 121, 7086-7100.
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., et al., (1995a). Proc. ODP, Init. Repts., 158: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., Alt, J.C., Becker, K., Brown, D., Brügmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J.B., Guerin, G., Hannington, D., Holm, N.G., Honnorez, J.J., Itturino, G.J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P.A., Smith,

S., Sturz, A.A., Tivey, M.K., and Zhao, X., (1995b). The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. Nature 377: 713-716.
Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., (1996). Detailed morphology of the TAG active hydrothermal mound: Insights into its formation and growth. Geophys. Res. Lett. 23,3443–3446.
Humphris, S.E., Tivey, M.K., Tivey, M.A., (2015). The Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field: A hydrothermal system on an active detachment fault. Deep Sea Res. Part II 121, 8–16.
Ijichi, Y., Ohno, T., Sakata, S., (2018). Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: Effects of pH and desorption. Geochem. J., 52(2): e1-e6.
Jickells, T.D., Deuser,W.G., Knap, A.H., (1984). The sedimentation rates of trace elements in the Sargasso Sea measured by sediment trap. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 31(10), 1169–1178.
Kadko, D., (1993). An assessment of the effect of chemical scavenging within submarine hydrothermal plumes upon ocean geochemistry. Earth Planet. Sci. Lett. 120 (3–4), 361–374.
Kim, S.L., Mullineaux, L.S., (1998). Distribution and near-bottom transport of larvae and other plankton at hydrothermal vents. Deep-Sea Res. II 45, 423–440.
Kimball, B. E., Mathur, R., Dohnalkova, A. C., Wall, A. J., Runkel, R. L., and Brantley, S. L., (2009), Copper isotope fractionation in acid mine drainage: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 73, no. 5, p. 1247-1263.
Kleint, C., Kuzmanovski, S., Powell, Z., Bühring, S. I., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2015). Organic Cu-complexation at the shallow marine hydrothermal vent fields off the coast of Milos (Greece), Dominica (Lesser Antilles) and the Bay of Plenty (New Zealand). Marine Chemistry, 173, 244–252.
Kleint, C., Hawkes, J. A., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2016). Voltammetric investigation of hydrothermal iron speciation. Frontiers in Marine Science, 3, 75.
Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen,S.(2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid-seawater mixing along the MidAtlantic Ridge. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 12(10).
Klinkhammer G.P., (1980) Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. pore water metal results, Earth Planet. Sci. Lett., 49, 81-101.
Konn C., Donval J.P., Guyader V., Germain Y., Alix A.-S., Roussel E., Rouxel O., (2021) Extending the dataset of fluid geochemistry of the Menez Gwen, Lucky Strike, Rainbow, TAG and Snake Pit hydrothermal vent fields: Investigation of temporal stability and organic contribution, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 179.
Koschinsky, A., Hein, J.R., (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. Mar. Geol.198, 331–351.
Krasnov, S.G., Cherkashev, G.A., Stepanova, T.V., Batuyev, B.N., Krotov, A.G., Malin, B.V., Maslov, M.N., Markov, V.F., Poroshina, I.M., Samovarov, M.S., Ashadze, A.M., Lazareva, L.I., and Ermolayev, I.K., (1995). Detailed geological studies of hydrothermal fields in the North Atlantic. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (eds). Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication 87: 43-64.
Lamborg, C.H., Buesseler, K.O., Lam, P.J., (2008). Sinking fluxes of minor and trace elements in the North Pacific Ocean measured during the VERTIGO program. Deep-Sea Res. II Top. Stud. Oceanogr. 55 (14-15), 1564–1577.
Li M, Toner BM, Baker BJ, Breier JA, Sheik CS, Dick GJ. (2014). Microbial iron uptake as a mechanism for dispersing iron from deep-sea hydrothermal vents. Nat Commun.5.
Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Zonenshain LP, Kuz'min MI, Sagalevich AM (1989) Hydrothermal manifestations of the Mid-Atlantic Ridge at 26°N (TAG hydrothermal field). Izvestiya Akademii Nauk SSSR (News USSR Acad Sci), Geology Series 12:3-20
Little, S. H., D. M. Sherman, D. Vance, and J. R. Hein (2014a), Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe–Mn crusts, Earth Planet. Sci. Lett., 396, 213–222.

Little S.H., Vance D, Walker-Brown C, Landing WM (2014b) The oceanic mass balance of copper and Zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. Geochim Cosmochim Acta 125 :673–693.

Little S. H., Vance D., McManus J., Severmann S., Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope signatures in modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 212, Pages 253-273.

Little Susan H., Archer Corey, Milne Angela, Schlosser Christian, Eric P. Achterberg, Maeve C. Lohan, Vance Derek, (2018). Paired dissolved and particulate phase Cu isotope distributions in the South Atlantic, Chemical Geology,Volume 502,2018,Pages 29-43.

Liu, S.-A., J. Huang, J. Liu, G. Wörner, W. Yang, Y.-J. Tang, Y. Chen, L.-M. Tang, J.-P. Zheng, and S.-G. Li (2015). Copper isotopic composition of the silicate Earth, Earth Planet. Sci. Lett., 427, 95–103.

Ludford EM, Palmer MR, German CR, Klinkhammer GP (1996) The geochemistry of Atlantic hydrothermal particles. Geophys Res Lett 23(23):3503-3506.

Lupton, J.E., (1995). Hydrothermal plumes: near and far field. Seafloor hydrothermal systems: physical, chemical, biological and geological interactions. In: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), Am.Geophys. Union, 91, pp. 317–346.

Lupton, J.E., Baker, E.T., Garfield, N., Massoth, G.J., Feely, R.A., Cowen, J.P., Greene, R.R., Rago, T.A., (1998). Tracking the evolution of a hydrothermal event plume with a RAFOS neutrally buoyant drifter. Science 280 (5366), 1052–1055.

Luther III, G.W., (2010). The role of one- and two-electron transfer reactions in forming thermodynamically unstable intermediates as barriers in multi-electron redox reactions. Aquat. Geochem. 16, 395–420.

Maréchal, C., Télouk, P. and Albarède, F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem. Geol. 156, 251-273.

Markl, G., Lahaye, Y., & Schwinn, G. (2006). Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70(16), 4215–4228.

Marsh AG, Mullineaux LS, Young CM, Manahan DT (2001) Larval dispersal potential of the tubeworm Riftia pachyptila at deep-sea hydrothermal vents. Nature 411 :77–80.

Martin, J.-M. and Whitfi eld, M. (1983) The signifi cance of the river input of chemical elements to the ocean, in Trace Metals in Sea Water, C.S. Wong, E.A. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg (eds), pp. 265–296. New York: Plenum.

Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H. and Brantley, S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 5233-5246.

Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Maksaev, V., Vervoort, J., and Hart, G., (2009), Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits: Journal of Geochemical Exploration, v. 102, no. 1, p. 1-6.

Mathur, R.; Jin, L.; Prush, V.; Paul, J.; Ebersole, C.; Fornadel, A.; Williams, J.Z.; Brantley, S. (2012) Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the marcellus formation, Huntingdoncounty,Pennsylvania (USA). Chem. Geol., 304–305, 175–184.

Methou Pierre, Michel Loïc N., Segonzac Michel, Cambon-Bonavita Marie-Anne and Pradillon Florence (2020) Integrative taxonomy revisits the ontogeny and trophic niches of Rimicaris vent shrimpsR. Soc.

Metz, S. & Trefry, J. H. (2000). Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(13): 2267-2279.

Morgan, J.J., (2005). Kinetics of reaction between O_2 and Mn (II) species in aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 35–48.

Mottl, M.J., McConachy, T.F., (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. Geochem. Cosmochim. Acta 54 (7), 1911–1927.

Moynier, F., Vance, D., Fujii, T. and Savage, P. (2017) The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 82.

Murton B. J., Lehrmann B., Dutrieux A. M., Martins S., Gil de la Iglesia A., Stobbs I. J., Barriga F. J. A. S., Bialas J., Dannowski A., Vardy M. E., North L. J., Yeo I. A. L. M., Lusty P. A. J. and Petersen S. (2019) Geological fate of seafloor massive sulphides at the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). Ore Geol. Rev. 107, 903–925.

Petersen, S., Herzig, P.M., Hannington, M.D., (2000). Third dimension of a presently forming VMS deposit: TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Miner. Deposita 35, 233–259.

Pezkala M., Asael D., Butler I. B., Matthews A. and Rickard D. (2011) Experimental study of Cu isotope fractionation during the reaction of aqueous Cu (II) with Fe(II) sulphides at temperatures between 40 and 200C. Chem. Geol. 7, 31–38.

Pokrovsky O. S., Viers J, Emnova EE, Kompantseva EI, Freydier R (2008) Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hyd)oxides: Possible structural control. Geochim Cosmochim Acta 72 :1742–1757.

Pontbriand, C.W., Sohn, R.A., (2014). Microearthquake evidence for reaction-driven cracking within the Trans-Atlantic Geotraverse active hydrothermal deposit. J. Geophys. Res. Solid Earth 119, 822–839.

Post, J.E., (1999). Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and en-vironmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA96, 3447–3454.

Powell, Z. D. (2014). Voltammetric studies on the stabilisation of dissolved copper in hydrothermal vent fluids. PhD thesis, University of Otago, Dunedin, New Zealand.

Purdy, G.M., Sempere, J.-C., Schouten, H., Dubois, D.L., and Goldsmith, R., (1990). Bathymetry of the Mid-Atlantic Ridge, 24°-31°N: A map series. Marine Geopysical Research 12: 247-252.

Reves-Sohn, R., Humphris, S., Canales, J.P., (2004). Cruise Report: Seismicity and Fluid Flow of the TAG Hydrothermal Mound-4. Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts.

Roman, C., Singh, H., (2007). A self-consistent bathymetric mapping algorithm. Journal of Field Robotics 2, 26-51.

Rona, P.A., McGregor, B.A., Betzer, P.R., Bolger, G.W., Krause, D.C., (1975). Anomalous water temperatures over Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Deep Sea Res. 22, 611–618.

Rona, P.A., Thompson, G., Mottl, M.J., Karson, J.A., Jenkins, W.J., Graham, D., Mallette, M., Von Damm, K., and Edmond, J.M., (1984). Hydrothermal activity at the Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Journal of Geophysical Research 89: 11,365-11,377.

Rona, P.A., Klinkhammer, G., Nelsen, T.A., Trefry, J.H., Elderfield, H., (1986). Black smokers, massive sulphides, and vent biota on the Mid-Atlantic Ridge. Nature 321,33–37.

Rona, P.A., Bogdanov, Y.A., Gurvich, E.G., Rimski-Korsakov, N.A., Sagalevitch, A.M., Hannington, M.D., Thompson, G., (1993a). Relict hydrothermal zones in the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26° N, 45° W. J. Geophys. Res. 98, 9715–9730.

Rona, P.A., Hannington, M.D., Raman, C.V., Thompson, G., Tivey, M.K., Humphris, S.E., Lalou, C., Petersen, S., (1993b). Active and relict sea-floor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Econ. Geol. 88, 1989–2017.

Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N., (2004b) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 99, no. 3, p. 585-600.

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J. and German, C.R. (2016) Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol. 441, 212-234.

Rudnicki, M.D., Elderfield, H., (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume

above the TAG vent field, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Geochem. Cosmochim. Acta 57 (13), 2939–2957.
Ruhlin, D.E.,Owen, R.M., (1986). The rare earth element geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: examination of a seawater scavenging mechanism. Geochim. Cosmochim. Acta 50 (3), 393–400.
Ryan BM, Kirby JK, Degryse F, Scheiderich K, McLaughlin MJ (2014) Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. Environ Sci Tech 48:862–866.
Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. Environmental Chemistry 4(2): 81-89.
Sander, S. G. and Koschinsky, A. (2011). "Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation." Nature Geoscience 4(3): 145-150.
Sands, C.M., Connelly, D.P., Statham, P.J., German, C.R., (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 319–320, 15–22.
Sarradin, P.M., Waeles, M., Bernagout, S., Le Gall, C., Sarrazin, J., & Riso, R. (2009). Speciation of dissolved copper within an active hydrothermal edifice on the Lucky Strike vent field (MAR, 37 N). Science of the Total Environment 407(2): 869-878.
Savage, P. S., F. Moynier, H. Chen, G. Shofner, J. Siebert, J. Badro, and I. S. Puchtel (2015a) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation, Geochem. Persp. Lett., 1, 53–64.
Schmidt, K., A. Koschinsky, D. Garbe‐Schönberg, L. M. de Carvalho, and R. Seifert (2007), Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic‐hosted Logatchev I hydrothermal field, 15°N on the Mid‐Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, Chem. Geol., 242(1−2), 1−21.
Seo, J.H., Lee, S.K. and Lee, I. (2007) Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. Chem. Geol. 243, 225-237.
Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., (2004a). The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14′N. Earth Planet. Sci. Lett. 225 (1–2), 63–76.
Seyfried, J. W., and K. Ding (1995), Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems. A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges, in Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biologic and Geological Interactions, Geophys. Monogr. Ser., vol. 91, edited by S. E. Humphris et al., pp. 248–273, AGU, Washington, D. C.
Sherman, D.M. (2013) Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 85-97.
Sherman, D.M., Little, S.H., (2020). Isotopic disequilibrium of Cu in marine ferromanganese crusts: Evidence from ab initio predictions of Cu isotope fractionation on sorption to birnessite. Earth. Planet. Sci. Lett., 549.
Smith, S. & Humphris, S. (1998). 17. Geochemistry of basaltic rocks from the TAG hydrothermal mound (26°08′N), mid-atlantic ridge1. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. 158. 10.2973/odp.proc. sr.158.218.1998.
Syverson Drew D., Borrok David M., Niebuhr Spencer, Seyfried William E., (2021) Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 °C and 50 MPa, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 298, Pages 191-206.
Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. and Sohrin, Y. (2014) Isotopic constraints onbiogeochemical

cycling of copper in the ocean. Nature Communications 5.
Teng F. Z., Dauphas N., Huang S. C. and Marty B. (2013) Iron isotopic systematics of oceanic basalts. Geochim. Cosmochim. Acta 107, 12–26.
Thompson, G., Mottl, M.J., and Rona, P.A., (1985). Morphology, mineralogy, and chemistry of hydrothermal deposits from the TAG area, 26°N Mid- Atlantic Ridge. Chemical Geology 49: 243-257.
Thompson, C.M., Ellwood, M.J., (2014). Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean. Mar. Chem. 165, 1–9.
Tivey, M.K., Humphris, S.E., Thompson, G., Hannington, M.D., and Rona, P.A., (1995). Deducing patterns of fluid flow and mixing within the active TAG mound using mineralogical and chemical data. Journal of Geophysical Research 100: 2527-2556.
Tivey, M.A., Rona, P.A., Kleinrock, M.C., (1996). Reduced crustal magnetization beneath relict hydrothermal mounds of the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Geophys. Res. Lett. 23, 3511–3514.
Toner, B. M. ; Fakra, S. C. ; Manganini, S. J. ; Santelli, C. M. ; Marcus, M. A. ; Moffett, J. W. ; Rouxel, O.;German, C. R.; Edwards, K. J. (2009) Preservation of Iron (II) by Carbon-rich Matrices in a Hydrothermal Plume. Nat. Geosci., 2, 197–201.
Trefry, J.H., Trocine, R.P., Klinkhammer, G.P., & Rona, P.A. (1985). Iron and copper enrichment of suspended particles in dispersed hydrothermal plumes along the mid-Atlantic-Ridge. Geophysical Research Letters 12(8): 506-509.
Trefry JH, Metz S (1989) Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of vanadium. Nature 342:531-533.
Trocine R.P. & Trefy J.H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Earth and Planetary Science Letters 88: 1-15.
Vance D, Archer C, Bermin J, Perkins J, Statham PJ, Lohan MC, Ellwood MJ, Mills RA (2008) The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth Planet Sci Lett 274:204–213.
Wall, A. J., Mathur, R., Post, J. E., and Heaney, P. J., (2011) Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in-situ X-ray diffraction analysis: Ore Geology Reviews, v. 42, no. 1, p. 62-70.
Wu J, Wells ML, Rember R. Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific. (2011) Evidence for Long-range transport of hydrothermal iron. Geochimica Et Cosmochimica Acta; 75 :460-8.
Yücel, M., Gartman, A., Chan, C. S., & Luther, G. W. (2011). Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. Nature Geoscience, 4(6), 367–371.
Zhang, J. Z., & Millero, F. J. (1994). Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry. Analytica Chimica Acta, 284(3), 497–504.
Zhao, M., Canales, J.P., Sohn, R.A., (2012). Three-dimensional seismic structure of a Mid- Atlantic Ridge characterised by active detachment faulting (Trans-Atlantic Geotraverse, 25°55′N–26°20′N). Geochem. Geophys. Geosyst. 13, 1–22.
Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., deWaal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K. and Salvato, B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47-62.
Zonenshain LP, Kuz'min MA, Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Baranov BV (1989) Tectonics of the Mid-Atlantic rift valley between the TAG and MARK areas (24-26°N): evidence for vertical tectonism. Tectonophysics 159(1-2):1-23.

Chapitre 5 – Etude géochimique des sédiments métallifères des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit

Ce chapitre est consacré à l'étude des sédiments métallifères situés au niveau des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit. Il est subdivisé en deux parties, avec une première partie constituée d'un manuscrit soumis à publication sur les sédiments riches en sulfures du site de Snake Pit (Partie A), et une deuxième partie constituée d'un manuscrit en préparation sur le site hydrothermal de TAG avec une comparaison des sédiments proximaux et distaux (Partie B).

Partie A : Etude des sédiments riches en sulfures du site de Snake Pit

Résumé en français

La minéralogie, la composition géochimique et la systématique des isotopes Cu et Fe des sédiments métallifères, ainsi que les dépôts de sulfures actifs et inactifs sur le plancher océanique sont étudiés dans le champ hydrothermal Snake Pit (SP) le long de la dorsale médio-atlantique à 23°N. Notre objectif est de comprendre la diversité et les origines des sédiments hydrothermaux, ainsi que leur devenir au cours des processus post-dépôts (c'est-à-dire diagenétiques) sur le plancher océanique. La détermination des valeurs de δ^{65}Cu des « end-members » des fluides hydrothermaux à haute température, allant de 0,53 à 0,87‰, suggère un fractionnement important en subsurface, qui est attribué à la lixiviation à haute température du stockwerk ou du sulfure massif mature (altéré) en profondeur. La géochimie des éléments majeurs et traces et les valeurs isotopiques (Cu et Fe) des sédiments riches en sulfures récupérés dans le secteur nord de SP sont d'abord comparées aux fluides d'évent à haute température et aux dépôts de sulfures. Les sédiments riches en sulfures du secteur nord-est de SP montrent une homogénéité remarquable à la fois en termes de composition géochimique et granulométrique, contrastant avec les dépôts de sulfures actifs et inactifs des sites Moose et Beehive, suggérant qu'ils proviennent d'une source bien mélangée issue du panache hydrothermal. D'importants processus d'altération post-dépôt sont observés dans ces sédiments. Les concentrations de métaux traces et la systématique des isotopes du Fe suggèrent que le Fe(II) aqueux dans les eaux interstitielles résulte de la dissolution de la pyrrhotite dans les sédiments, le Cu étant essentiellement immobile. Les sédiments métallifères fortement oxydés du secteur sud-ouest de SP contiennent plusieurs types et sources d'oxyhydroxydes de Fe: i) sous forme de dépôts

de retombées primaires de panache ; ii) en tant que dépôts gravitaires de sulfures fortement altérés à proximité, iii) en tant que produits d'oxydation prolongée de sédiments initialement riches en sulfures. La large gamme de signatures δ^{65}Cu des eaux interstitielles (de -2,34 à +1,72 ‰), ainsi que la forte association des enrichissements en Cu et Mn suggèrent deux principaux mécanismes diagenétiques : la partie supérieure étant affectée par la réduction des oxydes de Mn dérivés du panache, tandis que la partie inférieure est caractérisée par l'altération des sulfures riches en Cu. Le fort découplage des deux mécanismes dans toute la section sédimentaire, ainsi qu'une importante hétérogénéité géochimique suggèrent que les conditions ont radicalement changé au cours du dépôt des sédiments, vraisemblablement en réponse à une déstabilisation du talus de 60 m de haut de sulfures oxydés situé sur le mur ouest du graben. L'impact potentiel de la diagenèse des sédiments métallifères sur les flux benthiques des métaux a été évalué par la géochimie de l'eau interstitielle et le bilan de masse géochimique. Les deux approches indiquent que la formation d'oxyhydroxydes de Fe fournit un piège efficace pour les métaux (comme le Cu) libérés lors de l'oxydation des sulfures, bien que certains autres métaux (Cd et Zn) puissent être davantage libérés dans l'eau de mer.

Metal sources and diagenetic control of Copper and Iron isotope variations in Metalliferous Sediments from the Snake Pit Hydrothermal Field, 23°N, Mid-Atlantic Ridge

Yannick Djedjroh[a], Cécile Cathalot[a] , Ewan Pelleter[a], Olivier Rouxel*[a]

a Geo-Ocean, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR6538, F-29280 Plouzané, France

* corresponding author

In preparation for submission to Chemical Geology

Keywords: metalliferous sediments; copper isotopes; iron isotopes; Seafloor Hydrothermal Systems Mid-Atlantic Ridge; diagenesis

5.1. Abstract

The mineralogy, geochemical composition and Cu and Fe isotope systematics of metalliferous sediments, and both active and inactive seafloor sulfide deposits are investigated at the Snake Pit (SP) hydrothermal field along the Mid-Atlantic Ridge at 23°N. We aim to understand the diversity and origins of hydrothermal sediments, and their fate during post-depositional (i.e. diagenetic) processes at the seafloor. The determination of δ^{65}Cu values of high-temperature hydrothermal fluid end-members, ranging from 0.53 to 0.87 ‰, suggest significant fractionation in the subseafloor, which is attributed to high-temperature leaching of stockwork or mature (altered) massive sulfide at depth. Major and trace element geochemistry and Cu- and Fe- isotope values of sulfide-rich sediments recovered in the northern sector of SP are first compared to high-temperature vent fluids and sulfide deposits. Sulfide-rich sediments from the northeastern sector of SP show a remarkable homogeneity both in terms of geochemical and granulometric composition, contrasting with active and inactive sulfide deposits at Moose and Beehive sites, suggesting they derived from a well-mixed source as hydrothermal plume fall-out. Significant post-depositional alteration processes are observed in these sediments. Trace metal concentrations and Fe isotope systematics suggest that aqueous Fe(II) in porewaters results from the dissolution of pyrrhotite in the sediment, with Cu being mostly immobile. Strongly oxidized metalliferous sediments from the southwest sector of SP contain multiple sources for Fe-oxyhydroxides components: i) as primary plume fall-out deposits; ii) as mass wasting of nearby low-temperature or altered sulfide deposits, iii) as products of protracted oxidation of initially sulfide-rich sediments. The large range of δ^{65}Cu signatures of porewater (from -2.34 to 1.72 ‰), together with the strong association of Cu and Mn enrichments suggest two principal diagenetic mechanisms : the upper section being affected by the reduction of plume-derived Mn oxides, while the lower section being characterized by the alteration of Cu-rich sulfides. The strong decoupling of both mechanisms throughout the sediment section, as well as significant geochemical heterogeneity suggest that conditions changed drastically during sediment deposition, presumably in response to mass wasting from the 60-m-high talus pile of oxidized sulfides located on the western wall of the graben. The

potential impact of metalliferous sediment diagenesis on benthic metal flux at the seafloor has been assessed through porewater geochemistry and geochemical mass balance. Both approaches suggest that the formation of Fe-oxyhydroxides provide an efficient trap for metals such as Cu being released during sulfide oxidation, although some other metals (Cd and Zn) may be further released into seawater.

5.2. Introduction

Seafloor hydrothermal circulation at the mid-ocean ridges plays a key role in controlling both heat and chemical fluxes from the interior of the earth to the ocean (e.g. Edmond et al., 1979; Stein and Stein, 1994; Elderfield and Schultz, 1996). The intense mixing between seawater and hydrothermal fluids at the seafloor result in strong gradients in pH, redox, Eh and temperature, which lead to the precipitation of metal rich-sulfides within hydrothermal chimneys, typically referred as black smokers. Seafloor massive sulfides (SMS) and metalliferous sediments are two important end-members of the manifestation of seafloor hydrothermal activities (e.g. Mills et al., 1993; Hannington et al., 2011), with the potential of being preserved in the geological record. It is generally accepted that metalliferous sediments along mid-oceanic ridges are derived from a complex mixture including three pathways: (1) direct (in situ) precipitation of hydrothermal deposits from low-temperature fluids leading to variable enrichment in Fe, Mn and Si; (2) settling of hydrothermal plume fall-out being either enriched in metal sulfides in near vent environment or in Fe-Mn oxyhydroxides in the more distal part of the vent source (3) collapse of hydrothermal chimneys and sulfide mounds and/or the products of their oxidation, and deposition into surrounding channels and basins (i.e. mass wasting) (Heath and Dymond, 1977; Metz et al., 1988; German et al., 1993; Mills and Elderfield, 1995; Goulding et al., 1998; Rouxel et al., 2018). These different sources are also commonly associated with significant contributions of detrital and/or biogenic components as commonly encountered in benthic sediments.

A number of mineralogical, geochemical, and geochronological studies of metalliferous sediments have targeted active hydrothermal fields with a major aim to record the evolution

hydrothermal activity. In particular, metalliferous sediments from the TAG hydrothermal field at 26°N on the Mid-Atlantic Ridge were extensively studied due to the remarkable size of the deposits and protracted hydrothermal history at this site (Shearme et al., 1983; Metz et al., 1988; German et al., 1993; Mills et al., 1993; Goulding et al., 1998; Dekov et al., 1999; Mills et al., 2001; Severmann et al., 2004). Sediment cores from other hydrothermal fields along the MAR were also investigated, including the Lucky Strike hydrothermal field at 37°18' N (Dias et al., 2008), Rainbow hydrothermal field at 36°14' N (Cave et al., 2002; Chavagnac et al., 2005), Saldanha hydrothermal field at 36°34' N (Dias et al., 2011), Logatchev hydrothermal field at 14°45' N (Gablina et al., 2006), and Pobeda hydrothermal field at 17°08' N (Kuksa et al., 2021).

Comparatively, there has been fewer studies on hydrothermally-dervied metalliferous sediments in the Pacific and Indian Oceans, with the most notable example of the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge (Hrischeva and Scott, 2007), SuSu Knolls in the eastern manus basin (Hrischeva et al., 2007), the South West Indian Ridge at 63-68°E (Agarwal et al., 2020) and Carlsberg Ridge (Popoola et al., 2019). Through techniques such as mineralogy, major and trace element geochemistry, Rare Earth Element (REE), and radiogenic isotope geochemistry, these previous studies were particularly instructive to constrain the origin and nature of hydrothermal components, the parameters controlling accumulation rates of hydrothermal precipitates over time, the relative importance of pelagic vs. hydrothermal inputs, and the scavenging of seawater-derived elements.

Although metalliferous sediments are generally considered as on of the ultimate sink of hydrothermally-derived metals at the seafloor (Hannington, 2013), the fate of plume fall-out, in particular metal sulfide-rich particles being incorporated into metalliferous sediments, remains poorly constrained (Feely et al., 1987; Toner et al., 2009; Rouxel et al., 2016). Little is known about the rate of particle oxidation/dissolution once they accumulate at the seafloor (Chakraborty et al., 2014; Fallon et al., 2017), and whether metalliferous sediments represent a net source or sink for element oceanic budget. New approaches, including the assessment of diagenetic and biogeochemical controls of metalliferous sediments are therefore required.

A better understanding of post-depositional modifications of the bioavailability of metals in metalliferous sediments are also particularly relevant in the context of deep-sea mining (Koschinsky et al., 2018). The release of fine particles generated during SMS mining operations

may impact deep sea benthic communities through a range of habitats perturbation (Hauton et al., 2017; Christiansen et al., 2020). Oxidative alteration of sulfide minerals at the seafloor may also release a range of bioreactive metals to benthic habitats (Fallon et al., 2018; Meng et al., 2021; Hu et al., 2022). In particular, Cu drew considerable attention due to its deleterious effects on living biological organisms even at very low concentrations (Paul et al., 2021). These different issues encouraged us to study in more details the fate of Cu in hydrothermally influenced deep-sea sediments, in particular at the sediment/water interface.

Advances in metal stable isotope geochemistry (e.g., Fe, Cu, Zn, Ni) over the last 20 years (e.g. Dauphas and Teng, 2017) provided exciting possibilities for tracing metal sources and biogeochemical processes (e.g., precipitation, adsorption, redox reactions) in both marine and terrestrial environments. Although marine deep-sea sediments, including those affected by hydrogenous Mn enrichment were investigated for a range of metal isotope systematics (Dekov et al., 2010; Little et al., 2020; Dekov et al., 2021; Gueguen and Rouxel, 2021), we are not aware of previous studies applying metal isotopes for the study of near-vent metalliferous sediments. In this paper, we report the mineralogy, geochemical compositions and metal (Cu and Fe) stable isotope signatures of hydrothermal sediment cores collected within the Snake Pit hydrothermal field located in the MARK (MAR Kane Fracture Zone) area at 23°N. We aim to investigate the origin of Cu and other associated metals (e.g. Fe, Co, Zn, Cd, Ni) in both sulfide-rich and oxide-rich metalliferous sediments. We investigate two contrasted surface sediment section (< 20 cm) with respect to their mineralogical and geochemical compositions, and discuss metal sources vs. post-depositional processes at the seafloor. By using Fe isotope composition and calculation of the relative proportions of Fe-bearing components (i.e. Fe-sulfides, Fe oxyhydroxides, and lithogenic sediments), this study addresses both the origin and fate of Fe-sulfides and Fe-oxyhydroxides. Cu isotope signatures of high-temperature hydrothermal fluids were also compared to both suspended particles and sediments to trace Cu from source to sink environments. Coupled Cu- and Fe- isotope systematics in porewater and associated solid phase in the sediments further allow to investigate diagenetic process affecting metalliferous sediments shortly after deposition and their potential to produce a significant metal flux to seawater.

5.3. Geological setting

The Snake Pit (SP) hydrothermal field (23°23′ N) on the Mid-Atlantic Ridge was discovered by sea-bottom photograph and was subsequently drilled in 1985 during the Ocean Drilling Program Leg 106 (ODP Leg 106 Scientific Party, 1986). It is located 30 km south of the Kane transform fault on an elongated dome which is part of an axial neovolcanic ridge in the axial part of the Mid-Atlantic Ridge rift valley. Hydrothermal activity has been studied in some detail in relation to tectonic setting and evolution of sulfide deposits (Campbell et al., 1988; Gente et al., 1991; Fouquet et al., 1993). Hydrothermal vent fluids have been also sampled since the late 1990s allowing to assess their temporal variability (Edmond et al., 1995b; Konn et al., 2022). Active and inactive hydrothermal deposits are located at a water depth between 3,465 and 3,512 m and cover an area of 150 x 300 m (Fouquet et al., 1993). The SP hydrothermal field is composed of coalescing mounds in an East-West direction (Fig.5A.1), which is perpendicular to the general direction of the ridge axis. Each mound is topped by a complex of chimneys and was named according to morphology: The Moose, The Beehive, and The Cliff (Fig.5A.1). The Beehive site is up to 20 m high and 2 m in diameter and represents the current main hydrothermal activity of Snake Pit, with wide diffusers and chimneys releasing fluids with temperatures around 330°C. The identified structures have a beehive-like appearance, and consist mainly of black smokers at the top and wide diffuser at the base. The Moose site is located on the eastern side of the mound at a depth of 3,510 m and is composed of numerous chimneys (up to 6 m high) including beehive structures and horizontal dish-shape structure protruding from the chimney. The Cliff site is composed of a large 60 m-high pile of sulfides on the western wall of the graben and a smaller, less tectonized mound located approximately 60 m east of the main fault (between 3,520 and 3,470 m). Some inactive oxidized Cu-rich chimneys and massive sulfides are encountered in the area. Hydrothermal discharge is clearly controlled by the main fault and has formed beehive structures on the basaltic scarp sulfide talus. The SP field is relatively young and no sulfides older than 4000 years were recovered (Lalou et al., 1993).

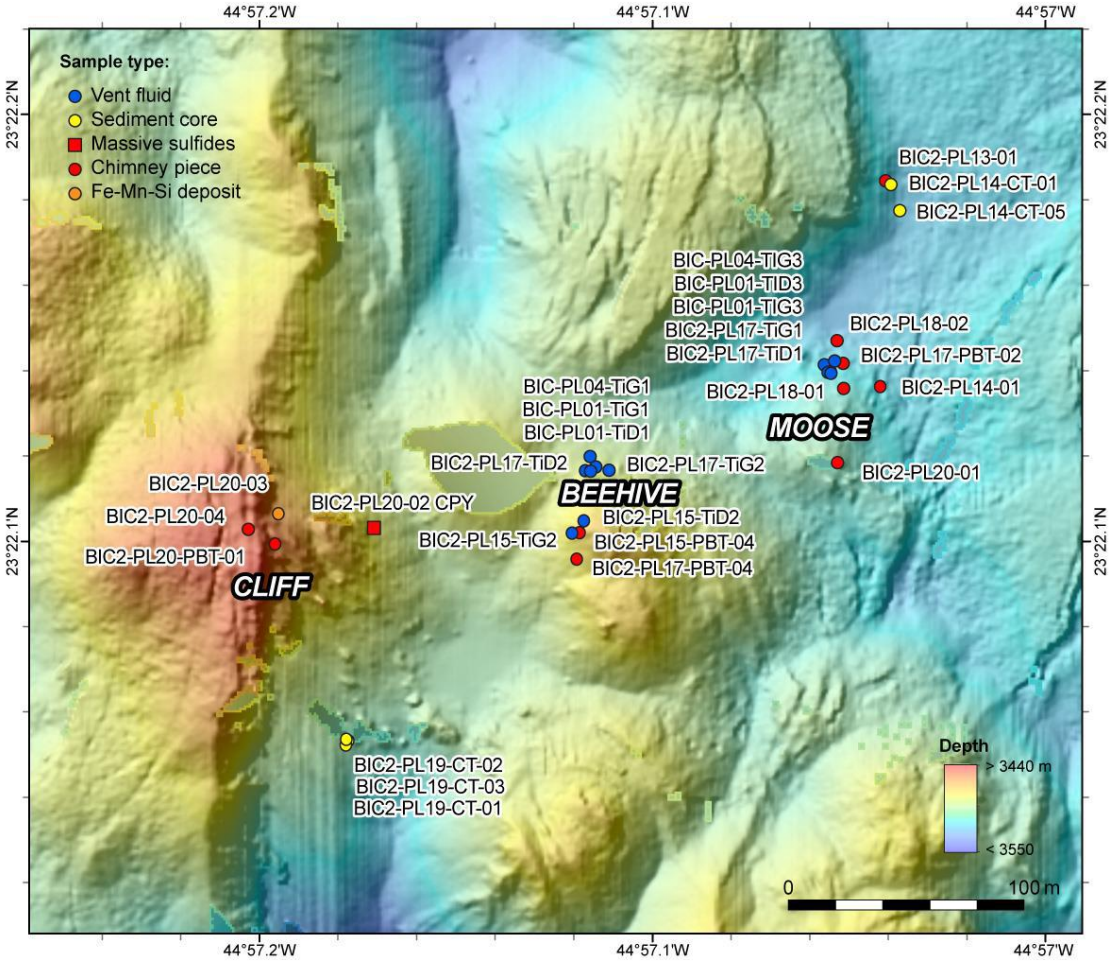


Figure 5A.1 : Bathymetric map of the Snake Pit hydrothermal field showing location of high-temperature vents active (blue), chimneys (red dots), massive sulfides (red square), low-Temperature Fe-Mn-Si deposit (orange dots) and sediment core (yellow dots) samples collected in 2014 and 2018 during the BICOSE 1 (doi 10.17600/14000100) and BICOSE2 (doi 10.17600/18000004) cruises, respectively.

The structure, mineralogy and geochemical zonation of SP sulfide deposits have been reported in previous studies (Fouquet et al., 1993). Four types of deposits with specific mineral association are distinguished: (1) immature chimneys and beehives enriched in sphalerite, pyrrhotite, and isocubanite; (2) massive sulfide from the outer part of the mound composed of pyrite and marcasite; (3) chalcopyrite-rich deposits from the core of the deposit; (4) stockwork zone enriched in isocubanite. Hydrothermal chimneys occurring as beehive structure are ubiquitous (Fig.5A.2), and interpreted as resulting from restricted mixing of the hydrothermal fluid with seawater, thereby creating more efficient conditions for metal deposition at the seafloor. Previous studies have also located metalliferous sediments in the flat areas between

mounds (Thompson et al., 1988; Cherkashev, 1995; Sudarikov and Galkin, 1995; Spedicato et al., 2020). Preliminary geochemical and mineralogical information available from these studies revealed that SP sediments are significantly enriched in pyrrhotite, chalcopyrite, pyrite and minor sphalerite, in addition to oxidized facies enriched in goethite.

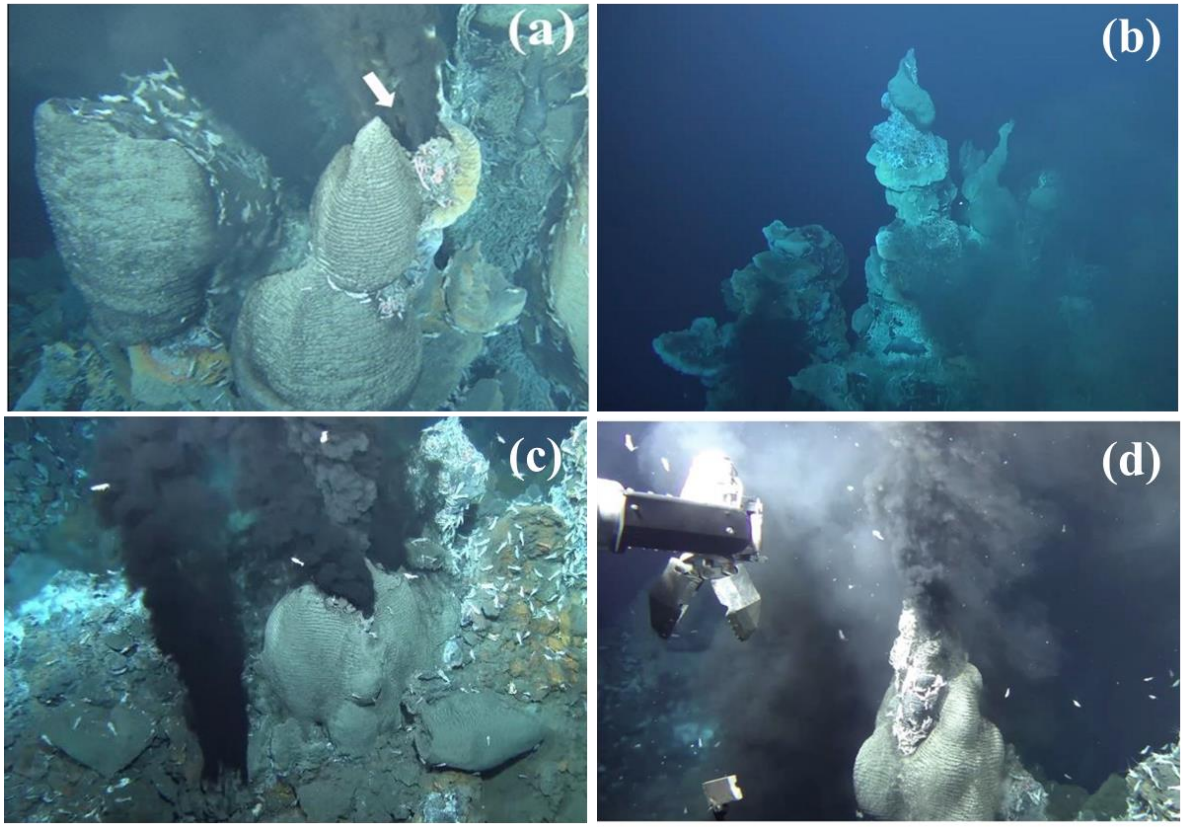


Figure 5A.2: Seafloor digital photographs of active chimneys from Moose and Beehive hydrothermal sites. (a-b) Active hydrothermal chimneys at Moose. Recovered hydrothermal fluid sample BIC2-PL17-TiD1 is located with the white arrow, and a maximum fluid venting temperature of 304 °C was recorded during sampling. Sample BIC2-PL17-PBT02-02 is from the upper part of the chimney. (c-d) Active hydrothermal chimney at Beehive. Hydrothermal fluids were sampled after the removal of the upper section of the beehive structure (corresponding to sample Sample BIC2-PL15-PBT04-01). A maximum temperature 345 °C was recorded.

5.4. Materials and methods

5.4.1. Sample collection and processing

All samples were collected by either Remote Operated Vehicle (ROV) Victor 6000 or Manned Submersible Nautile during the BICOSE (Cambon-Bonavita, 2014) and BICOSE2 (Cambon-Bonavita, 2018) cruises conducted by Ifremer in 2014 and 2018 on R/V Pourquoi Pas ?.

5.4.1.1.Hydrothermal fluids

Thirteen hydrothermal fluid samples were collected and include 5 samples recovered from the Moose Site (3 in 2014, and 2 in 2018), and 8 samples recovered from Beehive Site (4 in 2014 and 4 in 2018). Samples recovered in 2014 were previously presented by Konn et al., (2022) for major element and organic geochemistry. Sampling procedure using the piston driven sampling device "Ti-sampler", made entirely of titanium, and shipboard processing for trace metal geochemistry were reported in numerous studies (Von Damm et al., 1985; Trefry et al., 1994; Metz and Trefry, 2000; James et al., 2014), including for non-traditional isotope studies (John et al., 2008; Rouxel et al., 2008; Hsieh et al., 2021; Syverson et al., 2021). In short, Ifremer's Ti-sampler consists of a 750 mL titanium syringe coated by a μm thick fluoropolymer coating to avoid metal catalysed reactions within the sampler (Konn et al., 2022). The internal volume is filled via a titanium snorkel which is introduced directly into the vent orifice (Fig.5A.2). Fluid sampling was generally done after measuring the maximum vent fluid temperature using the Nautile or ROV temperature probe. After recovery of the Ti-sampler on ship deck, fluid pH and H_2S were measured and subsequently sub-sampled and transferred into acid cleaned bottles and acidified with ultrapure HCl to ~ 0.06 M. Several sub-sample types or fractions were generated for geochemical analyses:

i) "F" and "NF" fractions, corresponding to respectively filtered (i.e. dissolved) and unfiltered (i.e. total dissolvable) splits being directly extracted from the Ti-sampler using air-tight syringes, and acidified to ~ 0.06 M;

ii) "DISS" fraction, corresponding to acid-soluble fraction prepared by filtering the acidified unfiltered fluid (at 0.06 M HCl) through 0.2 μm pore-size membrane filter;

iii) "BF" fraction, corresponding to suspended particles remaining in the fluid sample after acidification, and therefore paired with the "DISS" fraction (i.e. acid-insoluble fraction);

iv) "DREGS" fraction corresponding to precipitates remaining in the Ti-sampler after complete fluid extraction. The dregs were collected on a 0.2 μm pore-size by rinsing Ti-sampler with Milli-Q water and ethanol. In many cases, DREGS were found to represent a minor or negligible fraction compared to BF due to the efficient transfer of the whole hydrothermal fluid (solution and particulates) thanks to periodic shaking of the Ti-sampler during fluid extraction and the use of low retention fluoropolymer-coated internal lining.

Both DREGS and BF fractions were digested with distilled concentrated HNO_3 in polytetrafluoroethylene (PTFE) vials, evaporated, dissolved in HNO_3 0.28 M and analyzed using the same procedure as for fluid samples after appropriate dilution factor. All shore-based fluid preparation were performed in trace metal clean environment using ISO 6 clean room and class 100 fume hood. To reconstitute the original "TOTAL" in situ composition of the vent fluid samples, we summed DISS, BF, and DREGS fractions.

In addition to Ti-samplers, a number of fluid samples were retrieved using the ROV or Nautile build-in samplers, as described in previous studies (Cotte et al., 2015). In contrast to Ti-samplers, these devices are principally used to recover low-temperature fluids (< 140°C), for example the mixing zone between hydrothermal fluids and seawater, including vent fauna habitats (e.g. shrimp aggregates) or ascending plume (Fig.5A.2). Here, we only report the geochemical composition of suspended particles from the mixing zone as proxy for precipitated metal-sulfide geochemistry being exported from active vent sites, and potentially deposited in surrounding sediments. Two types of samples were recovered: i) the "PLUME" samples corresponding to unfiltered samples recovered in 2 L-size dialysis bag filled the ROV or Nautile in situ pump; ii) the "PIF samples corresponding to samples filtered in-situ. For both samples, particles are recovered onto 0.2 μm pore-size membrane, then prepared in similar manner than BF and DREGS fractions described above.

5.4.1.2. Hydrothermal sulfides, sediment cores and porewaters

Two sets of metalliferous sediment cores (CT) were collected, one in the northern (NE) sector of Moose Site (23°.36973N, 44.95065 W; BIC2-PL14-CT) and the other, southwestern (SW) of Beehive and Cliff Sites (23°.36754N, -44.95296 W; BIC2-PL19-CT). Sediment cores

were retrieved using a push core device being inserted in the sediment using Nautile's manipulator arm during the BICOSE2 cruise. Core barrels are composed of plexiglass tubes of 5.5 cm in diameter (24 cm^2 sampling area) with holes (2 mm diameter) drilled every centimeter along the core and tapped to avoid leaks during sampling and recovered. Cores BIC2-PL14-CT1, CT5, CT9, about 20 cm in length, were taken within 1 m of each other (Fig.5A.3). The sampling site is located about 100 m to the northeast of the active black smokers of the Moose Site, on a flat terrain at 3,527 m depth (Fig.5A.1). Additional push cores were retrieved from this site for meiofauna studies, and O_2 profiling, which were already reported in Spedicato et al. (2020). Cores BIC2-PL19-CT1, CT2, CT3 about 17 cm in length were retrieved 200 m SW of the Beehive site and about 100 m S of the Cliff Site at a water depth of 3,510 m (Fig.5A.1).

Pore waters were extracted from the sediment cores immediately after retrieval by inserting rhizon samplers in the holes previously drilled through the core barrel. Sampling resolution varies from every 1 cm for core BIC2-PL19-CT1 to specific depths (1, 2, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19 and 21 cm) for core BIC2-PL14-CT1. As described previously, rhizon samplers are connected to air-tight syringes allowing efficient suction of the pore fluids without sediment particles entrainment (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). We waited for two hours until the syringes collected enough pore water (5–10 mL) and then transferred the pore waters in 15 mL Nalgene vials pre-cleaned with 0.24 M HCl. Collected pore waters were stored in refrigerator (~ 4 °C) before further analyses. Sediment sections were sliced horizontally onboard in cold room, every 2 cm by extruding the sediment through a custom-built cutter (cookie cutter). Each layer was then sub-sampled using an open-ended syringe. Sub-samples were dried and powdered onboard using an agate ball mill grinder and stored for shore-based analyzes (XRF, XRD and ICP-MS). Another fraction was kept frozen at -20 °C for granulometric, geochemical (major and trace element by ICPMS) and metal isotopic analyzes on land.

Hydrothermal chimneys and massive sulfides from SP were all collected during the BICOSE2 cruise from the main active venting area (Fig.5A.2): Moose, Beehive and Cliff Site. Samples were collected using Nautile's manipulator arm and placed directly inside the Nautile's front basket or placed into a box integrating a fully-hinged latching lid as highly effective

watertight seal to avoid loss of fine-grained materials or biological contamination (referred as PBT). Samples were retrieved onboard, photographed, described, and air-dried before being stored at 4°C in plastic bags. Two types of samples were prepared onboard: i) "bulk" samples, being representative of the larger sampler and powdered in batch; ii) "picked" samples, allowing the separation of specific mineral assemblages or certain part of the chimney structure.

5.4.2. Granulometric analyses and granulometric separation of sediments

Two sediment cores recovered from both sampling sites were investigated for detailed granulometric determination in order to derive first-order sediment characteristics. Gain size measurements were first determined using a Malvern Mastersizer 3000 laser diffraction particle size analyzer within the Plateforme d'Analyse Sédimentaire (PAS) at Ifremer. Samples were then prepared as follow for grain size separation. Sieved (< 63 µm) bulk sediment samples were treated using a sequential leaching procedure that removes carbonate components prior to preparation for isotopic measurements. First, the < 63 µm fraction of the bulk sediment was recovered by wet sieving. About ~500 mg of dry sediment was then treated successively with diluted (5% v/v) acetic acid solution in order to remove carbonate minerals, while ensuring no dissolution of the residual detrital fractions (Bayon et al., 2002), as well as sulfide and oxide phases. The < 15 µm and 15 - 63 µm fractions of the residual material were then separated using a two-step low-speed centrifugation method (for details, see Bayon et al., 2015) : (1) 25 ml MQ-H_2O were added to detrital residues within the tubes, shaken vigorously, and centrifuged for 2 min at 200 rpm, then the supernatant, containing the <15 µm fraction were immediately transferred into 50 mL centrifuge tubes. The whole of this step is then repeated a second time. Finally, the supernatants collected into 50 mL tube were centrifuged for 3 min at 3500 rpm to collect the <15 µm fractions; (2) The residue from the previous separation represents the 15-63 µm fraction. The reproducibility of our centrifuge method and its efficiency at separating < 15 µm fractions from medium/coarser silt particles was thoroughly assessed through grain size measurements using a Malvern Mastersizer 3000 laser diffraction particle size analyzer. All these samples were finally taken (after drying) and used for subsequent geochemical analyses.

5.4.3. Mineralogical analysis

Mineralogy was determined in powder samples using a D8 Advance BRUKER model, a device type Bragg–Brentano equipped with a Cu X-ray tube, a primary Soller slit of 0.6mm, a nine-position sample holder and the VANTEC-1 Position Sensitive Detector with a nickel filter (Ni 0.5). Quantitative analyzes were performed according to the Rietveld refinement method (Monecke et al., 2001) using the BRUKER TOPAS program. This method assumes that all the mineral phases in the mixture have been identified, and that the sum of their abundance is 100%. It is based on the least squares approach to refine a theoretical line profile until it matches the measured profile. Before analysis, previously dried powders of samples were introduced into the sample holder and flattened. The voltage and amperage were set up to 40 kV and 30 mA, respectively. Measurements were carried out with a scan ranging from 5 to 70°, and a step of analysis of 0.01° lasting 1 s.

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis at Ifremer (Brest, France) were used to identify the carriers of Cu and other minerals not detected by XRD. For SEM and EDS analysis, a few milligrams of powder from selected sediment samples were used to make polished sections with a carbon coating. The analytical conditions used were 20kv for the acceleration voltage, 1-2µm for the beam size while a tungsten filament was used as the electron source. SEM secondary electron images and EDS element maps were performed with a FEI Quanta 200 coupled with an OXFORD X-MAXN Silicon Drift Detector (detector size: 80mm^2).

5.4.4. Major and trace element analysis

Major and trace elements of hydrothermal fluids were determined at the Pôle de Spectrométrie Océan (PSO) at Ifremer (Plouzané, France) by HR-ICP-MS Element XR (ThermoFisher Scientific). Solutions were introduced into the plasma torch using a quartz spray chamber system equipped with a microconcentric PFA nebulizer operating at a flow rate of about 100 µl/min. Analyses were done on aliquots, diluted 100-fold with 0.28 M HNO_3

containing an internal spike of Sc, In, and Bi (at 2 ng/g each). Precision and accuracy were determined for each analytical run by repeat analysis (n = 11) of one internal reference material of similar range in composition as the samples (trace metal doped IAPSO Standard Seawater) also spiked with Sc, In, and Bi (2 ng/g). For each element, ICPMS sensitivity was calibrated using a set of matrix-matched standard solutions corresponding to seawater matrices. Precision was better than 5% (2 s.d.) for reported elements. Detection limit was determined as 3 standard deviation of repeated reagent blank's signal processed through the same protocol as for unknown samples.

Digested particles, sediments and hydrothermal deposits were also measured by HR-ICPMS at PSO. Between 50 to 200 mg of sample powder was digested with 3 mL distilled concentrated HNO_3 and 2.5 mL concentrated HF in 15 mL PTFE vials, and the solutions were evaporated to dryness on a hot plate (80°C). The residue was then taken up in 2.5 mL of 6 M HCl and 2.5 mL of 6 M HNO_3, and evaporated to dryness on a hot plate at 80°C (~ 48 hours). The residues were dissolved with 4 mL of distilled concentrated HNO_3 with 5 mL of H_2O in closed vials this time at 80°C for approximately one hour. The samples were finally diluted with an appropriate amount of H_2O (18.2 MΩ.cm, at 25 °C) to obtain a final solution at 100-fold dilution factor and stored in 30 mL High Density Polyethylene (HDPE) bottles. An aliquot of the solution was further 50-fold diluted with a solution of 0.28 M HNO_3 spiked with 2 ng/g Sc, In and Bi internal standards to correct for plasma fluctuations during analysis. The precision was typically better than 2 % (2 s.d.) as determined through replicated analysis of internal standard solution. A set of georeference materials was processed and analyzed along-side unknown samples to assess analytical accuracy. As for particle digestion and dissolution, all preparation steps were performed in trace metal clean room environment at Ifremer.

Organic carbon was measured at 1020 °C after removing carbonates by prolonged addition (drop by drop) of 1.2 M HCl until the effervescence of the sample stops. After decantation overnight in HCl, samples were then rinsed thrice with Milli-Q water and dried before their introduction in the analyzer. Organic carbon concentrations were determined at the PSO at IUEM (Plouzané, France) by IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) using Delta V PLUS

SYSTEM coupled to FLASH™ 2000 Organic Elemental Analyzer (OEA). The uncertainties calculated by repeated measurement on organic carbon concentrations of internal standards IVA are better than 0.1%.

Concentrations of major and trace element of several sediment and sulfides samples were also measured with XRF at Ifremer (Geo-Ocean Laboratory). XRF analysis were performed by fully automated WD-XRF equipment (BRUKER S8 Tiger), a sequential X-ray spectrometer using an end window Rh anode tube. We used the same protocol as the one reported by (Chéron et al., 2016). Because of the redundancy and good agreement of HR-ICPMS and XRF analyses, only the former is reported here, except Si concentrations which cannot be obtained after our acid digestion procedure for ICP-MS analysis.

5.4.5. Fe and Cu isotope analysis by MC-ICP-MS

Fe and Cu isotope measurements were performed at the PSO (Ifremer) using a multi-collector ICP-MS (MC-ICP-MS) Neptune (ThermoFisher Scientific) following previously reported methods (Rouxel et al., 2005; Rouxel et al., 2008; Dekov et al., 2013; Baconnais et al., 2019).

For Cu isotope analysis, the instrument was used in low mass resolution mode and equipped with standard sampler and skimmer cones. For sample introduction system, a nebulizer with an uptake rate of ~50 μL/min (Elemental Scientific) and a double-pass spray chamber was used. The standard sample bracketing method was applied during analyses with a standard Cu NIST SRM 976 at a concentration of 200 ng. mL^{-1} (in 0.28 M HNO_3) yielding about 2 V for ^{65}Cu. Copper isotope ratios are reported in delta notation (per mil, ‰):

$$\delta^{65}Cu = [(^{65}Cu/^{63}Cu_{sample})/ {}^{65}Cu/^{63}Cu_{SRM976} - 1)] \times 1000 \quad (1)$$

Under typical analytical conditions, repeated analysis of individual bracketing standards (n = 235) gave an internal precision of 0.07 ‰ on $\delta^{65}Cu$ values at 95% confidence (2 s.d.) which is similar to previous studies using the same approach or using Zn as internal standard (Palacios et al., 2011; Dekov et al., 2013; Baconnais et al., 2019). For Fe isotope analysis, the instrument was used in medium mass resolution to resolve isobaric interferences, such as ArO on ^{56}Fe, ArOH on ^{57}Fe, and ArN on ^{54}Fe. Masses ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni and ^{62}Ni were detected

simultaneously while isobaric interference Cr was measured at mass ^{52}Cr using peak jump. Instrumental mass bias of all measured ratios was corrected by the "sample-standard bracketing" technique via the exponential law and simultaneous determination of Ni isotope signals of a Ni in-house reference solution (Ni-PCal) which was doped to all samples and standards to yield similar Ni concentrations. Using this approach, an external precision better than 0.09‰ (2 s.d.) was achieved for Fe concentration ranging from 2 and 5 ppm. Fe isotope compositions are reported relative the Fe isotope standard IRMM-14 using the following standard delta notation (per mil, ‰):

$$\delta^{56}Fe = [(^{56}Fe/^{54}Fe)_{sample} / (^{56}Fe/^{54}Fe)_{IRMM\text{-}14} - 1] \times 1000 \quad (2)$$

Before isotope analysis, each sample was processed through stringent chemical purification procedure. Separation of Cu and Fe from matrix components were achieved using chromatographic columns filled with 2 mL Biorad® AG MP-1M (100–200 mesh) anion-exchange resin in the chloride form. The protocol is modified from that of Maréchal et al. (1999) and Borrok et al. (2007) as described previously (Asael et al., 2013; Dekov et al., 2021). The procedure includes two purification steps through the same chromatography columns as summarized in Table 5A.1: (1) initial batch separation of Cu + Fe + Zn from the matrix; (2) successive separation of Cu, Fe (and Zn archived for further studies). To ensure the validity of the analytical protocol, USGS reference materials (BHVO-2, NOD-A1, NOD-P1; Table 5A.2) or in-house seawater standards prepared by adding known amounts of a Cu or Fe standard solution (Spex solution) to Cu or Fe-depleted seawater were integrated into each column series. Values for georeference materials are reported in Table 5A.2 and fall within the recommended value for $BHVO_2$ (Moynier et al., 2017), NOD-A1 (Jeong et al., 2021; Pontér et al., 2021) and NOD-P1 (Chapman et al., 2006; Bigalke et al., 2010). By comparing the total Cu concentration measured with the theoretical Cu concentration SPEX extracted on a column, we determined an average recovery of approximately 95.9 ± 6%. The chemical separations carried out on the same column for Fe provide a yield of approximately 106.9 ± 7% (n = 6) for standard NOD-P1. The recovery of Cu and Fe following chemical processing was monitored for each sample, and only samples that had a yield of $\geq 95\%$ were used for isotopic analyses.

Table 5A.1: Elution scheme for the quantitative recovery of Cu. The column is filled with 2 mL Biorad AG MP-1M (100–200 mesh) anion-exchange in the chloride form

	Acid	Volume (mL)	Eluted elements
Step 1			
Column washing	HNO_3 3M	10	
	H_2O	10	
Resin conditioning	HCl 6M	4	
Sample loading*		1	
Washing	HCl 6M	2	
		2	
Elution	HNO_3 3M	2.5	Cu+Fe+Zn+Mo
		2.5	
Column washing	H_2O	10	
Evaporated to dryness (90°C)			
Step 2			
Lavage	HNO_3 3M	10	
	H_2O	10	
Resin conditioning	HCl 6M	4	
Sample introduction*	HCl 6M	1	
Washing	HCl 6M	2	
		2	
Cu elution	HCl 6M	3	Cu
		5	
		5	
		5	
		5	
Fe elution	HCl 0.6M	2.5	Fe
		5	
		5	
Zn elution	HNO_3 3M	2.5	Zn
		2.5	
		5	
Evaporated to dryness (90°C)			
Redissolved in 3 mL of ~0.28M HNO_3			

* with the addition of 20µL H_2O_2

Table 5A. 2: $\delta^{65}Cu$ (‰) and ^{56}Fe (‰) for three USGS reference materials compared to recommended values or to other published values

Standard	$\delta^{65}Cu$	2sd	N	$\delta^{56}Fe$	2sd	N	References
NOD-A-1	0.29	0.04	10	-0.40	0.08	5	this study
	0.35	0.02	3				Jeong et al. (2021)
	0.42	0.07	4				Ponter et al. (2021)
				-0.43	0.07		Nasemann et al. (2018)
NOD-P-1	0.34	0.03	11	-0.54	0.10	5	this study
	0.46	0.08	10				Chapman et al. (2006)
	0.35	0.08	-				Bigalke et al.(2010)
	0.29	0.03	3				Little et al.(2017)
	0.43	0.05	4				Ponter et al.(2021)
				-0.42	0.09		Dideriksen et al.(2006)
				-0.53	0.07		Gajos et al. (2016)
BHVO-2	0.15	0.02	5	0.11	0.02	6	this study
	0.12	0.02	-				Moynier et al. (2017)
				0.13	0.02	-	proposed reference value

5.5. RESULTS

5.5.1. Hydrothermal fluids

Maximum vent temperature, pH and chemical composition of hydrothermal fluids and calculated end-member hydrothermal fluid compositions are reported in Table 5A.3, while chemical compositions of individual fluid fractions (referred as NF, F, DISS, BF, DREGS, TOT, see Methods section) are reported in Table 5A.4.

The lowest Mg contents (< 8 mM) for several fluid samples indicate minimal dilution with seawater (Mg = 55 mM), as it is considered that pure seafloor hydrothermal fluid have zero Mg concentrations (Edmond et al., 1979). Several hydrothermal fluids display however Mg contents up to 49 mM (e.g., BIC-PL01-TiD3, Table 5A.4) suggesting major entrainment of seawater during sampling. End-member values are determined for each venting site using a set of 2 to 5 discrete hydrothermal fluids recovered by Ti-samplers and extrapolating the results of

the total (TOT) fraction through a binary mixing model between end-member fluid values at Mg = 0 and seawater values. Each regression line through Mg = 0 (data not shown) yielded R-squared values better than 0.99, except in some cases for elements such as chalcophile metals Cu, Zn, Cr, Pb, Mo, Co. The large range of uncertainties for calculated end-member trace metal concentrations reported in Table 5A.3 is due to the strong partitioning of these elements into insoluble particles (recovered in BF and DREGS fractions) formed in the Ti-sampler. Hence, the large uncertainties in end-member values likely result from the entrainment of small pieces of the hydrothermal chimney during sampling, therefore contributing to the BF and DREGS fractions.

A direct comparison of filtered (F fraction) and unfiltered (NF fraction) splits yield similar concentrations for Mg, Ca and Si (Table 5A.4), and also for Mn which confirm their conservative behavior during fluid cooling and mixing with seawater. In marked contrast, Cu and, to a lesser extent, Co, Pb, Zn and Cd are strongly depleted in filtered fraction compared to unfiltered fluids, resulting from the strong partitioning of these elements into sulfide minerals. Fe displays mixed behavior with precipitating Fe-sulfide phases representing less than 50% of the total Fe. Although we calculated end-member data in Table 5A.3 after removing the highest (i.e outlier) metal concentration values which could be attributed to random chimney particles contamination, the data presented here should be considered as maximum metal concentrations of vent fluids.

Overall, hydrothermal fluids collected from Beehive and Moose in 2014 and 2018 are very much alike (Table 5A.3). At Moose, Si (11 mM), Mn (291 µM) and alkalis (K, Li) seemed to have decreased alongside with a temperature increase (357 ◦C) in 2018 compared to 2014. Conversely, transition and heavy metals Fe, Cu, Zn, Cd, Co, Pb, Cd are systematically higher in 2018, but also plagued by larger uncertainties. Because recovered vent fluids from Moose in 2018 have Mg > 40 mM (Table 5A.4) due to a strong dilution with seawater during fluid sampling, we do not consider these temporal variations as being significant. Results for these samples (i.e. 2018 Moose Site) should be therefore interpreted with caution.

Fluids from Beehive are similar to previous vent fluid studies, including vent fluids recovered in 1986 (Campbell et al., 1988), 1988 (Jean-Baptiste et al., 1991), 1990 (Edmond et al., 1995a), and 1995 (Konn et al., 2022). End-member values from 2014 and 2018 are also identical within

uncertainty, albeit samples from 2018 are of slightly better quality as shown by lower pH and Mg concentrations (Table 5A.3). Maximum vent fluid temperatures are also similar ranging from 345 to 357°C. During the 2014-2018 period, Si (11 mM) seemed to have decreased compared to 10 years earlier. Fe has been constantly increasing over the past 30 years and was ~ 64% higher in 2014 than in 1986. Zn, Cu, Li and K concentrations were also slightly higher in 2014-2018 compared to the 1986–1990 time period. Significant changes have therefore occurred in the Snake Pit fluid composition since 1988–1995 and compositions appear notably different at Moose and Beehive.

Table 5A.3: Compiled published and determined values for end-member (EM) composition of hydrothermal fluids from Snake Pit hydrothermal field

Vent Field	Snakepit					Moose		Beehive	
Year	1986	1988	1990	1995	2014	2014	2018	2014	2018
T (max) °C	345	345	356	341	357	221	304	357	345
pH (min)	3.8	3.8	3.7	3.3	3.3	3.3	5.8	3.7	2.8
Mg_{min} (mM)						16.4	39.6	3.6	2.5
Reference	a	b	d	c	d				
Mg (mM)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cl (mM)	559	559	563	561	574	n.d	n.d	n.d	n.d
Na (mM)	510	546	520	493	520	n.d	n.d	n.d	n.d
Si (mM)	18.3	18	18.8	n.d	17.0	19.2 ± 2.1	10.9 ± 1.4	16.7 ± 2.2	17.5 ± 1.1
Ca (mM)	10.2	10	9.96	10.89	11.3	11.6 ± 0.6	8.4 ± 0.6	11.6 ± 0.2	9.7 ± 0.4
K (mM)	23.8	24	23	23.2	26.4	26.5 ± 1.7	18.3 ± 2.1	27.8 ± 0.6	24.4 ± 1
Fe (µM)	2006	2121	2560	n.d	3285	2831 ± 324	7313 ± 1123	3485 ± 654	3513 ± 1328
Mn (µM)	492	443	451	n.d	465	481 ± 19	291 ± 37	467 ± 3	391 ± 18
Cu (µM)	14	12	15-18	n.d	18.9	16 ± 3	454 ± 287	20 ± 8	162 ± 129
Zn (µM)	48.5	47	52	n.d	63.4	60 ± 9	453 ± 499	70 ± 16	41 ± 10
B (µM)	524	n.d	562	n.d	533	551 ± 18	565 ± 17	541 ± 4	547 ± 2
Li (µM)	846	1030	n.d	n.d	1185	1201 ± 46	591 ± 70	1194 ± 12	886 ± 46
Rb (µM)	10.7	11.9	11.3	n.d	11.3	11.2 ± 0.3	6.6 ± 0.8	11.5 ± 0.1	10.1 ± 0.4
Sr (µM)	50	50	48	n.d	52.1	56 ± 7	82 ± 7	53 ± 1	57 ± 4
Ba (µM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	5.4 ± 0.3	5.6 ± 0.9	-1.9 ± 1	8.3 ± 0.4
Cr (µM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	87 ± 23	163 ± 1.4	149 ± 56	56 ± 6
Al (µM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	10.4 ± 3.4	4.6 ± 0.5	9.0 ± 0.7	7.2 ± 0.8
P (µM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	4.5 ± 2.7	3.9 ± 1.4	4.5 ± 0.4	1.6 ± 0.3
Cd (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	108 ± 18	990 ± 1256	95 ± 9	66 ± 26
Co (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	250 ± 38	3006 ± 2340	97 ± 27	1240 ± 696
Mo(nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-3 ± 26	325 ± 18	22 ± 3	15 ± 23
Ni (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	97 ± 101	-66 ± 86	332 ± 208	25 ± 24
Pb (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	247 ± 32	1234 ± 1376	259 ± 33	219 ± 84
U (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-1.6 ± 2.2	4.4 ± 3	-0.38 ± 0.5	0.5 ± 0.6
Y (nM)	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.20 ±0.01	2.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	2.1 ± 0.2
$\delta^{56}Fe$	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	-0.27 ± 0.04	-0.55 ± 0.11	-0.27 ± 0.09	-0.31 ± 0.08
$\delta^{65}Cu$	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.53 ± 0.04	0.69 ± 0.31	0.87 ± 0.04	0.80 ± 0.03

Table 5A.4 : Iron and copper isotopic values and chemical composition of selected major and trace elements in hydrothermal fluids from Snake Pit hydrothermal field

Sample name	Data Type*	Mg	Ca	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Co	F^{Fe}_{TOTAL}	**$d^{56}Fe$**	2sd	F^{Cu}_{TOTAL}	**$d^{65}Cu$**	2sd
		mM	*mM*	*mM*	*µM*	*µM*	*µM*	*µM*	*nM*	*nM*						
LOD**		0.02	0.004		0.4	0.3	0.00	0.01	0.7	3.2						
Bottom Seawater	TOT	60.15	10.25	0.0	0.0	0.0	0.02	0.01	2.1	2.0						
Moose Site, 2014																
BIC-PL01-TiD3	NF	44.4	11.1	2.8	368	71	3.25	13.3								
	DISS	48.55	11.14	1.5	365	71	3.25	13.3	26.7	50.5	0.99	**-0.22**	0.09	0.98	**0.54**	0.08
	BF	0.14	0.04	0.1	3.4	0.3	0.06	0.17	0.2	0.6	0.01			0.02		
	TOT	48.68	11.18	2.8	368	71	3	13	26.9	51.1		**-0.22**	0.09		**0.54**	0.08
BIC-PL01-TiG3	NF	34.5	11.3	5.0	728	167	3.30	14.1								
	DISS	37.75	11.06	2.1	721	165	3.26	14.0	24.9	57.5	0.99	**-0.36**	0.06	1.00	**0.53**	0.14
	BF	0.03	0.01	0.0	6.0	0.2	0.01	0.02	0.0	0.1	0.01			0.00		
	DISS	39.03	11.48	2.2	735	169	3.35	14.3	24.7	59.2	1.01			1.02		
	TOT	37.79	11.08	5.0	727	165	3.27	14.0	24.9	57.6		**-0.36**	0.06		**0.53**	0.14
BIC-PL04-TiG3	NF	16.4	11.1	13.8	2020	330	12.2	45.9								
	DISS	18.94	11.05	9.0	2029	332	12.0	43.4	79.9	183	1.00	**-0.23**	0.07	0.99	**0.53**	0.01
	BF	0.04	0.03	0.0	5.8	1.0	0.09	0.21	0.3	0.9	0.00			0.01		
	DISS	19.24	11.08	8.6	2012	329	12.4	48.4	82.0	184	0.99			1.03		
	TOT	18.98	11.09	13.8	2034	333	12.0	43.6	80.2	184		**-0.23**	0.07		**0.53**	0.01
END-MEMBER	EM	0.00	11.57	19.2	2832	481	16.2	59.6	108	250		**-0.27**	0.09		**0.53**	0.01
Beehive Site, 2014																
BIC-PL01-TiD1	NF	30.1	11.1	4.1	3478	200	30.7	30.4								
	DISS	33.94	11.10	2.9	3434	200	26.1	30.4	59.6	1359.6	0.99	**-0.54**	0.08	0.85	**0.75**	0.05
	BF	0.07	0.03	0.0	43.8	0.6	4.64	0.13	0.3	34.1	0.01	**0.24**	0.14	0.15	**0.82**	0.06
	TOT	34.01	11.13	4.1	3478	201	30.7	30.6	59.9	0.0		**-0.53**	0.08		**0.76**	0.05

Table 5A.4: (continued)

Sample name	Data Type*	Mg	Ca	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Co	F Fe $_{TOTAL}$	d56Fe	2sd	F Cu $_{TOTAL}$	d65Cu	2sd
		mM	mM	mM	µM	µM	µM	µM	nM	nM						
BIC-PL01-TiG1	NF	6.0	10.9	10.6	2875	406	12.4	47.1								
	DISS	7.41	10.97	6.7	2892	405	12.6	47.8	83.0	75.6	1.00	**-0.20**	0.09	1.00	**0.89**	0.04
	BF	0.01	0.01	0.0	3.2	0.6	0.04	0.10	0.2	0.2	0.00			0.00		
	DISS	7.48	10.92	7.4	2858	406	12.2	46.5	82.5	75.4	0.99			0.96		
	TOT	7.41	10.98	10.6	2895	406	12.7	47.9	83.2	75.8		**-0.20**	0.09		**0.89**	0.04
BIC-PL04-TiD1	NF	5.9	11.3	17.4	2897	402	22.7	76.6								
	DISS	6.96	11.24	2.0	2863	396	21.1	53.8	91.1	130	0.98	**-0.15**	0.10	0.87	**0.89**	0.02
	DISS	7.21	11.40	15.7	2931	408	24.3	99.5	97.9	141	1.00			1.00		
	TOT	7.21	11.40	17.4	2931	408	24.3	99.5	97.9	141		**-0.15**	0.10		**0.89**	0.02
BIC-PL04-TiG1	NF	2.8	11.9	17.7	3025	444	11.9	45.3								
	DISS	3.62	11.86	7.1	3071	446	11.9	45.4	73.6	59.8	1.00	**-0.20**	0.12	1.00	**0.92**	0.01
	BF	0.01	0.02	0.0	5.3	0.9	0.05	0.16	0.3	0.2	0.00			0.00		
	DISS	3.54	11.86	7.2	2979	443	12	45	77.1	58.2	0.97			0.98		
	TOT	3.62	11.88	17.7	3076	447	12	46	73.8	60.0		**-0.20**	0.12		**0.92**	0.01
END-MEMBER	EM	0.00	11.60	16.7	3485	468	20	71	95.4	97.0		**-0.27**	0.17		**0.87**	0.07
Moose Site, 2018																
BIC2-PL17-TiD1	DISS	39.55	9.71	4.0	495	105	2.94	11.86		48.5	0.21	**-0.32**	0.08	0.01	**0.77**	0.06
	BF	0.00	0.00	0.0	244	0.1	28.4	7.05	15.9	195	0.10	**-0.54**	0.06	0.14	**0.47**	0.01
	DREGS	0.00	0.00	0.0	1592	0.5	169	59.3	130.8	1148	0.68	**-0.50**	0.05	0.84	**0.46**	0.01
	F	40.77	9.97	4.0	461	106	0.01	8.93	22.8	40.0	0.20			0.00		
	NF	41.21	10.27	4.1	533	106	2.96	10.66	29.6	67.2	0.23	**0.19**	0.07	0.01	**0.70**	0.15
	TOT	39.55	9.71	4.0	2331	106	199.9	78.2	147	1392		**-0.47**	0.06		**0.47**	0.01

Table 5A.4: (continued)

Sample name	Data Type*	Mg	Ca	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Co	F Fe $_{TOTAL}$	d56Fe	2sd	F Cu $_{TOTAL}$	d65Cu	2sd
		mM	mM	mM	µM	µM	µM	µM	nM	nM						
BIC2-PL17-TiG1	DISS	44.12	9.60	2.5	177	66.2	0.00	2.70		1.1	0.08	**-0.23**	0.09	0.00		
	BF	0.00	0.00	0.0	66.2	0.0	1.43	4.66	11.7	5.4	0.03	**-0.62**	0.05	0.04	**0.80**	0.08
	DREGS	0.00	0.00	0.0	2024	0.8	38.05	255	610	132	0.89	**-0.66**	0.05	0.96	**0.91**	0.04
	F	45.51	9.77	2.6	139	68.1	0.01	0.00		0.9	0.06	**-0.08**	0.08	0.00		
	NF	45.61	9.94	2.7	169	68.8	0.01	2.35		1.2	0.07	**-0.30**	0.09	0.00		
	TOT	44.12	9.60	2.5	2267	67.0	39.5	262	622	139		**-0.62**	0.06		**0.91**	0.04
END-MEMBER	EM	0.00	8.43	10.9	7314	291	454	453	990	3006		**-0.55**	0.22		**0.69**	0.62
Beehive Site, 2018																
BIC2-PL15-TiD2	DISS	2.47	9.55	17.8	1601	383	0.01	33.92	45.8	2.4	0.78	**0.74**	0.08	0.00		
	BF	0.00	0.00	0.0	139	0.0	6.43	0.94	7.8	39.0	0.07	**-2.28**	0.05	0.20	**0.81**	0.08
	DREGS	0.00	0.00	0.0	313	0.0	26.44	2.05	4.2	213.0	0.15	**-0.54**	0.06	0.80	**0.73**	0.11
	F	2.38	9.55	17.8	1606	365	0.00	1.61	1.0	2.6	0.78			0.00		
	NF	2.55	9.65	16.8	2123	398	7.10	25.3	69.4	62.5	1.03	**-0.30**	0.05	0.22	**0.93**	0.06
	TOT	2.47	9.55	17.8	2053	383	32.88	36.9	57.8	254.3		**0.34**	0.07		**0.75**	0.10
BIC2-PL15-TiG2	DISS	6.16	9.61	15.0	1133	346	0.01	18.2	22.9	6.8	0.25	**1.19**	0.11	0.00		
	BF	0.00	0.00	0.0	865	0.1	63.3	1.33	8.6	578	0.19	**-0.79**	0.06	0.21	**0.73**	0.01
	DREGS	0.00	0.00	0.0	2487	0.2	243.8	28.8	54.5	1697	0.55	**-0.72**	0.05	0.79	**0.85**	0.03
	F	5.86	9.60	15.6	1116	330	0.00	3.04	1.0	5.2	0.25			0.00		
	NF	6.38	9.86	14.9	2621	357	28.9	14.7	43.5	578	0.58	**-0.05**	0.09	0.09	**0.77**	0.03
	TOT	6.16	9.61	15.0	4486	346	307.1	48.3	86.0	2283		**-0.25**	0.07		**0.83**	0.02

Table 5A.4: (continued)

Sample name	Data Type*	Mg	Ca	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	Cd	Co	$F_{Fe\ TOTAL}$	d56Fe	2sd	$F_{Cu\ TOTAL}$	d65Cu	2sd
BIC2-PL17-TiD2	DISS	24.3	10.8	9.9	1664	226	0.01	10.3		87.4	0.70	**-0.19**	0.03	0.00		
	BF	0.00	0.00	0.0	512	0.1	44.6	0.71	4.0	329	0.21	**-0.48**	0.06	0.78	**0.76**	0.01
	DREGS	0.00	0.02	0.0	206	0.0	12.5	0.66	2.1	81.8	0.09	**-0.45**	0.06	0.22	**0.78**	0.04
	F	24.4	11.0	9.3	655	224.1	0.00	0.03	0.3	4.3	0.27			0.00		
	NF	24.5	11.2	10.0	773	229.7	1.89	5.99		33.6	0.32	**-0.02**	0.25	0.03	**0.92**	0.05
	TOT	24.3	10.8	9.9	2382	226.0	57.11	11.7	6.1	498.1		**-0.27**	0.04		**0.76**	0.02
BIC2-PL17-TiG2	DISS	46.6	9.48	1.3	166	32.8	1.02	3.57		10.8	0.04	**-0.46**	0.09	0.00	**0.74**	0.05
	BF	0.00	0.00	0.0	443	0.1	32.9	2.15	6.2	139.3	0.11	**-0.43**	0.06	0.10	**0.79**	0.02
	DREGS	0.00	0.03	0.0	3526	0.9	289	25.7	60.9	1039	0.85	**-0.40**	0.05	0.90	**0.81**	0.02
	F	49.1	10.11	1.4	137	33.8	0.00	0.96	0.7	9.4	0.03	**-0.62**	0.09	0.00		
	NF	46.3	9.41	1.2	169	32.3	1.18	3.34		13.4	0.04	**-0.43**	0.09	0.00	**1.01**	0.08
	TOT	46.6	9.50	1.3	4136	33.8	323	31.5	67.1	1189		**-0.41**	0.06		**0.80**	0.02
END-MEMBER	EM	0.00	9.76	17.6	3513	391.2	163	41.7	66.5	1241		**-0.31**	0.17		**0.80**	0.07

* DISS : Total dissolvable (filtered after digestion); NF: unfiltered and acidified to 0.06M HCl; F: filtered directly from Ti sampler; BF: digested suspended particles (paired with DISS fraction); DREGS: digested particles remaining in Ti sample; TOT: calculated total composition of the fluid (DISS+BF+DREGS); EM: calculated end-member fluid composition assuming Mg = 0.

note: DREGS fractions were not recovered in 2014 sample set.

5.5.2. Suspended particles

Geochemical analysis of suspended particles from the main vent sites (Moose, Beehive and Cliff) are presented in Table 5A.5. Results are reported as wt.% (g/100g) or ppm (µg/g) relative to the total mass of element recovered on filters. For each sample, suspended particle weight, reported as mg of filtered particle per mass of fluid (mg/kg) are also reported in Table 5A.5. Samples from Beehive (BIC2-PL17) correspond to a set of fluids recovered along a mixing gradient above an active chimney. Regardless of filtration methods (in-situ for PIF samples, and ex-situ for PLUME samples), between 0.6 to 28 mg/kg of suspended particles were recovered. Largest amounts of suspended particles were recovered immediately above an active chimney from Cliff (BIC2-PL20) with values up to 243 mg/kg. Other samples from seafloor habitats, i.e. mixing zone with abundant vent fauna, yielded lower particle weight (down to 0.5 mg/kg).

For all particles, Fe (up to 48 wt%) and S (up to 52wt%) are the two most abundant elements, followed by Cu (up 13 wt%) and Zn (up to 24 wt%). The results are consistent with the expected nature of vent particles whose mineralogy is dominated by polymetallic sulfides (e.g. pyrrhotite, pyrite, sphalerite, chalcopyrite). In general, Cliff appears more enriched in Zn, and Moose in Cu. Importantly, Ca, Mg, K, B and Sr concentrations show significant enrichments and are well correlated, which is attributed to the presence of seawater salt remaining on the filter before chemical treatment for geochemical analysis (Table 5A.5). Therefore, these elements will not be further discussed. Elements such as Al, Ti, Y, Cr, V are also correlated (figure not shown) and diagnostic of the presence of lithogenic components as discussed below.

Table 5A.5 : Geochemistry of suspended particles from Snake Pit hydrothermal field (Moose, Beehive and Cliff). Results are reported as wt.% (g/100g) or ppm (µg/g) relative to the total mass of element recovered on filters.

Name	Type	Suspended weight (mg/kg)	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Mg	K	Al	Cd	Co	Mo	Pb	Ni	Cr	Rb	Ti	U	V	Y	P	Mn	Sr	B	Li	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
			wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	ug/g	‰	‰	‰	‰
Snake Pit, Beehive Site																															
BIC2-PL19-PLUM-3	Habitats	0.51	34.6	32.8	3.12	0.67	5.78	18.19	4.85	0.03	6.8	183	32	425	16	420	16	11.96	0.57	40.30	<0.02	345	83	1027	623	20.7	**0.62**	0.06	**-0.53**	0.07
BIC2-PL19-PLUM-4	Habitats	49.91	43.3	47.3	0.26	8.96	0.05	0.07	0.06	0.00	7.6	20	132	18131	7	16	1.0	0.39	1.10	11.33	0.15	201	453	16	1	0.2	**0.98**	0.03	**-0.93**	0.05
BIC2-PL17-PIF-01	Venting	9.45	48.8	39.2	1.01	3.01	1.85	4.34	1.72	0.00	89.4	32	99	481	11	55	21	3.24	2.44	8.84	0.02	113	247	318	246	44.8	**0.89**	0.03	**-0.24**	0.06
BIC2-PL17-PIF-03	Venting	27.90	45.3	24.9	0.63	2.07	5.77	14.23	6.99	0.00	59.5	24	49	291	5	27	48	1.70	1.78	4.43	0.02	59	618	1030	377	173.5	**0.88**	0.08	**-0.26**	0.06
BIC2-PL17-PLUM-2	Venting	0.58	36.6	22.8	1.38	2.51	9.03	23.42	4.02	0.21	37.7	28	95	1477	72	966	25	87.97	5.38	136.6	6.72	4965	188	1717	907	27.9			**-0.53**	0.11
BIC2-PL17-PLUM-3	Venting	11.69	52.1	41.6	1.11	3.50	0.55	0.70	0.32	0.01	99.0	37	16	586	18	28	13	2.43	0.52	4.66	0.19	475	205	114	61	10.2	**0.85**	0.01	**-0.28**	0.05
BIC2-PL17-PLUM-4	Venting	12.56	49.8	41.2	1.71	2.93	1.07	2.37	0.95	0.01	83.8	33	63	480	11	71	10	2.00	4.63	34.57	0.01	665	284	192	156	19.1	**0.60**	0.11	**-0.39**	0.05
Snake Pit, Moose Site																															
BIC2-PL16-PIF-07	Habitats	0.78	28.4	16.0	13.30	3.96	8.50	24.07	5.71	0.10	53.3	46	34	4673	35	208	20	25.69	7.71	79.40	1.05	3414	100	1586	1220	21.2	**1.00**	0.02	**-0.51**	0.09
BIC2-PL16-PLUM-2	Habitats	1.73	36.8	18.6	1.26	3.14	8.11	25.02	7.02	0.05	14.7	13	59	2751	17	340	25	19.78	1.80	21.75	1.24	1633	219	1586	923	32.9	**0.38**	0.03	**-0.85**	0.07
BIC2-PL16-PLUM-3	Habitats	6.02	44.2	39.2	1.25	8.20	1.40	4.47	1.25	0.02	27.5	29	98	9306	9	62	4.8	2.82	0.87	26.14	0.23	284	418	284	170	5.2	**0.88**	0.11	**-0.98**	0.05
Snake Pit, Cliff Site																															
BIC2-PL20-PLUM-2	Venting	164.56	37.8	37.0	0.95	24.01	0.17	0.06	0.02	0.00	1236	10	57	628	3	8	0.5	0.11	0.04	0.85	0.01	4	210	23	3	0.3	**1.21**	0.04	**-0.55**	0.05
BIC2-PL20-PLUM-3	Venting	243.86	38.2	48.1	1.24	11.96	0.37	0.06	0.02	0.00	629	18	37	407	2	4	0.4	0.13	0.03	0.52	<0.02	3	119	47	4	0.5	**0.73**	0.02	**-0.52**	0.05
Snake Pit, Sedimented area																															
BIC2-PL18-PLUM-2	Habitats	1.05	36.0	53.2	5.27	0.62	1.15	3.02	0.65	0.02	11.2	358	30	425	12	164	2.8	5.69	0.51	49.24	<0.02	180	76	156	147	3.4	**0.84**	0.10	**-0.44**	0.06

5.5.3. Chimney structures, mineralogy and geochemistry

An active chimney was sampled at the western side of Beehive during dives PL15 and PL17 corresponding to a structure commonly encountered at Snake Pit (Fouquet et al., 1993). It is composed of a vertical pipe (10-20 cm in diameter) growing on top of a larger (more than 50 cm in diameter) beehive structure base (Fig.5A.2). Several representative samples were recovered during dives PL15 and PL17 (Table 5A.6) and paired with hydrothermal fluids presented in Table 5A.4. Sample BIC-PL15-PBT01 corresponds to the tip of a pipe structure characterized by vigorous venting of hot (345°C) hydrothermal fluid. It is composed of chalcopyrite-rich internal lining, with pyrrhotite, isocubanite and anhydrite, forming the bulk of the chimney (with minor pyrite and sphalerite). Sample BIC-PL17-PBT04 corresponds to a fragment of the base of the chimney having a typical beehive structure. It is composed of an assemblage of fine-grained grey-colored sulfides, forming a succession of porous layers. It is essentially composed of pyrrhotite, with patches of isocubanite and anhydrite corresponding to layers closer to the internal conduit. Pyrite is also present in lower abundances, but sphalerite is nearly absent. Fluid temperatures of 345°C was measured at the core and 40°C was measured in the shimmering fluids diffusing outward the beehive, indicating cooling of the fluid through the structure.

One active chimney was recovered from Moose during dive PL17 (Table 5A.6). Sample BIC-PL17-PBT-02-01 corresponds to the tip of a small vertical pipe (20 cm long) resting directly on a conical beehive (Fig.5A.2). Sample PL17-PBT-02-02 corresponds to a fragment of the beehive. Vigorous venting was observed with a maximum temperature of 304°C, which was tentatively sampled using Ti syringes (BIC-PL17-TiD1&2). Both samples show contrasted mineralogy, with anhydrite being more enriched in the chimney tip, and pyrrhotite being enriched in the beehive (Table 5A.6). Inactive chimneys (n = 5) were also recovered at Moose in order to represent the diversity of sulfide deposits at this site (Table 5A.6), including Cu-rich chimneys (samples BIC2-PL20-01) and Zn-rich chimneys (samples BIC2-PL14-01, PL18-01, PL18-02). Compared to active chimneys, inactive chimneys show significant enrichment in Fe-oxyhydroxide and talc (e.g. sample BIC2-PL13-01).

One active chimney was recovered from Cliff (BIC-PL20-PBT-04) and differ from other active chimney from Moose and Beehive as it is composed of pyrrhotite and sphalerite mineral assemblages sometime showing dendritic textures, and devoid of anhydrite. Chalcopyrite is minor and restricted to lining of small anastomosing internal open conduits. Growth layers outlined by chalcopyrite are observed along the chimney wall. One sample of Cu-rich massive sulfide was also recovered (BIC-PL20-02) with well-developed altered external crust composed of heterogeneous assemblages of ochreous Fe-oxyhydroxide and greenish atacamite. A representative sample of Fe-Si-Mn deposits (BIC2-PL20-03) was also recovered at Cliff, and is composed of outside orange crust encrusting worm (polychaetes) tubes, and layers of silicified Fe-Mn oxides. Goethite and lepidocrocite are the main identified minerals with XRD but sulfide relics (sphalerite, pyrite) are also observed within the deposits.

Major and trace element compositions for bulk chimneys and deposits, as well as separated (i.e. picked) mineral fractions are presented in Supplementary Materials (Table S1).

Table 5A.6 : Sample list, location and description of active and inactive hydrothermal chimneys and other related deposits.

Sample Name	bulk/ picked	Type	Depth (m)	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Description, mineralogy *
Snake Pit, Beehive Site								
BIC2-PL15-PBT-04a	bulk	Active	3479	**0.98**	0.07	**-0.45**	0.10	Fragment of young active chimney : po (46%), anh (25%), cpy/iso (16%), py, sph)
BIC2-PL15-PBT-04b	picked	Active	3479	**1.08**	0.12	**-0.28**	0.10	pyrrhotite-rich lining of chimney
BIC2-PL17-PBT-04a	bulk	Active	3465	**0.81**	0.05	**-0.48**	0.07	Internal fragment of young active chimney po (78%); anh (13%), iso, py
BIC2-PL17-PBT-04b	picked	Active	3465	**0.80**	0.02	**-0.21**	0.04	isocubanite-rich fragment
BIC2-PL17-PBT-04c	picked	Active	3465	**0.96**	0.11	**-0.25**	0.04	Anhydride-rich fragment
Snake Pit, Moose Site								
BIC2-PL13-01a	bulk	Inactive	3518	**0.66**	0.07	**-0.39**	0.07	Fragment of inactive oxydized sulphide chimney : talc (32%), FeOOH (27%), po (17%), iso (14%)
BIC2-PL14-01a	bulk	Inactive	3517	**0.97**	0.07	**-0.74**	0.07	Top section of inactive chimney : sph (44%), po (31%), cpy (14%), py
BIC2-PL17-PBT-02-01a	picked	Active	3517	**0.55**	0.07			Active chimney
BIC2-PL17-PBT-02-01b	bulk	Active	3517	**0.50**	0.07	**-0.54**	0.07	Active chimney : anh (73%), po (12%), cpy (10%), py
BIC2-PL17-PBT-02-01	picked	Active	3517	**0.55**	0.07	**-0.39**	0.06	pyrrhotite-rich lining of chimney
BIC2-PL17-PBT-02-02	bulk	Active	3517			**-0.63**	0.07	Tip of active diffuser chimney : po (78%); cpy, py, sph
BIC2-PL18-01b	bulk	Inactive	3511	**0.70**	0.07	**-0.75**	0.07	Inactive flange fragment : po (40%), sph (30%), cpy (13%), py (11%), mar, wurt
BIC2-PL18-02a	bulk	Inactive	3521	**0.68**	0.07	**-1.18**	0.20	Tip of inactive chimney : mar (66%), sph (18%),wurt (10%), po, py
BIC2-PL20-01b	bulk	Inactive	3501	**0.27**	0.07	**-0.26**	0.07	Cu-rich inactive chimney with oxidized rim : cpy (73%), mar (10%), py, sph
BIC2-PL20-01	picked	Altered	3501	**0.99**	0.07	**-1.22**	0.07	Oxydized crust of inactive chimney wall

Table 5A.6: (continued)

Sample Name	bulk/ picked	Type	Depth (m)	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Description, mineralogy *
Snake Pit, Cliff Site								
BIC2-PL20-02	bulk	Inactive	3480	**0.04**	0.07	**-0.27**	0.07	cpy-rich massive sulfide : cpy (70%), Py (21%), Marc
BIC2-PL20-04	bulk	Inactive	3445	**0.75**	0.07	**-1.06**	0.07	Diffuser-type inactive silicified chimney: sph (88%), py (12%)
BIC2-PL20-PBT-04a	bulk	Active	3454	**0.52**	0.02	**-0.55**	0.06	Active chimney: po (42%), sph (36%), FeOOH, cpy, S
BIC2-PL20-PBT-04b	picked	Active	3454	**0.57**	0.02	**-0.57**	0.08	Active chimney
BIC2-PL20-TiG3	picked	Active	3454	**0.59**	0.02	**-0.53**	0.06	pyrite-rich mineral fragment entrainted in Ti bottle
BIC2-PL20-02a	picked	Altered	3480	**2.60**	0.19			Atacamite from altered crust of massive sulfide
BIC2-PL20-02b	picked	Altered	3480	**2.10**	0.01	**-0.69**	0.04	Mixed Fe-oxide and atacamite assemblages from altered crust of massive sulfide
BIC2-PL20-03a	bulk	Fe-Si deposit	3451	**0.41**	0.07	**0.27**	0.07	Si-Fe-Mn-rich low-temperature deposit : goethite and lepidocrocite
BIC2-PL20-03b	picked	Fe-Si deposit	3451	**0.75**	0.06	**-0.52**	0.07	Fe-Mn-rich crust of low-temperature deposit

po : pyrrhotite, anh: anhydrite, cpy : chalcopyrite, iso : isocubanite, py : pyrite, mar : marcasite, sph : sphalerite, wurt: wurtzite, FeOOH: goethite
% correspond to estimated abundances by XRD, numbers reported only for abundances > 10%.

5.5.4. Sediment lithology and mineralogy

Detailed sedimentary structure identification on core half were not performed due to the procedure of porewater extractions which was incompatible with core splitting. Granulometry and mineralogy were however determined on individual sediment sections (Supplementary Materials, Tables S2 and S3), which allowed dividing each core into sedimentary layers in combination with geochemical composition (Fig.5A.3).

About 20 cm-long sediment sections were recovered in the NE sector of SP in cores BIC2-PL14-CT1,5,9. The section is overall dark brownish over its entire length, with a thin (< 2cm) layer of reddish oxidized sediments at the top, draping darker brownish sediment (Fig.5A.3). At the sediment surface, significant bioturbation are attributed to the numerous hesionid polychaetes which were observed crawling among tubes of ampharetid polychaetes (Spedicato et al., 2020). Analyses by XRD reported in Supplementary Materials, Table S2 show that sediment cores are essentially composed of sulfide material (i.e. pyrrhotite, chalcopyrite/isocubanite, pyrite, marcasite, and minor sphalerite) and/or the products of their alteration (i.e. goethite). Estimated abundances of pyrrhotite range from 25 to 50%, and appears to decrease downcore (Fig.5A.3). Granulometric determination revealed an abundant fraction of silt-clay sulfide-rich materials, with minor sand-size fraction (Fig.5A.3). Although the sediment section can be considered as being a single layer, the notable Cu enrichment in interval 12-14 cm allow to define 3 layers (I-III) throughout the section (Fig.5A.3).

About 18 cm-long sediment sections (cores BIC2-PL19-CT1, 2, 3) were recovered in the SW sector of SP in a depression southern of Beehive and Cliff sites. Based on mineralogy and geochemistry, the sediment section could be divided into 3 layers and display a well-developed reddish color throughout the upper 14 cm with abundant goethite > 85% throughout Layer I and II, then evolves into dark shades at the bottom into Layer III (Fig.5A.3). SEM images and EDS element maps confirm the presence of Fe-Mn oxides, primary (chalcopyrite, isocubanite) and Cu-secondary (bornite, atacamite) minerals and detrital clasts (Fig.5A.4). Cu is found associated with a range of minerals including Fe oxyhydroxides (goethite), complex hydrous Mn oxide mineral Mn (todorokite, birnessite), sulfides (chalcopyrite/isocubanite) and oxychlorides (atacamite). In upper part (0-14 cm), chalcopyrite is not detected by XRD but

SEM analysis show that chalcopyrite is present and is coated by either iron oxides or bornite and atacamite (Fig.5A.3). At deeper intervals (14-17 cm, Layer III), XRD analyses indicate the presence of sulfide minerals dominated by chalcopyrite/isocubanite, pyrite, and marcasite, with a relatively lower abundance of goethite. Unlike BIC2-PL14-CT, pyrrhotite was not detected in this core.

Granulometric determination show homogeneous distribution of different grain size fractions, with silt particles (4 - 63 μm) being the most abundant throughout Layer I. Clay size fractions (< 4 μm) increases significantly through Layer II, while sand size fractions (> 63 μm) show abrupt increase at the base of Layer III (Fig.5A.3).

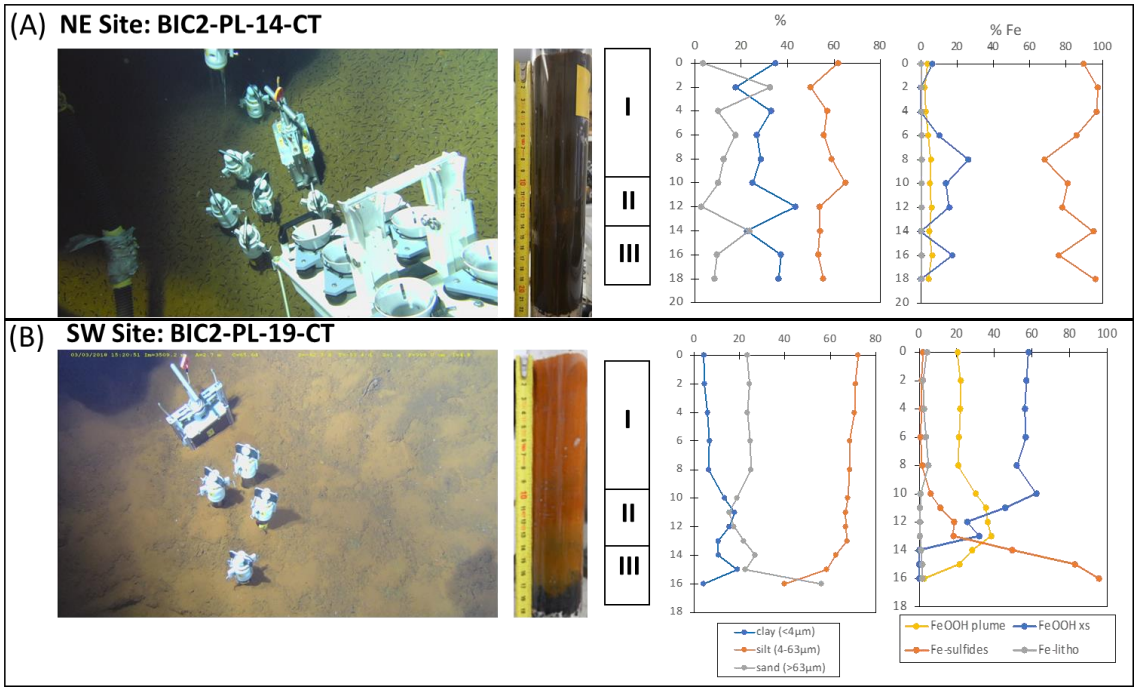


Figure 5A.3 : Composite figure illustrating core sampling sites and principal sedimentary facies.

(a) Northeaster (NE) Site where sediment cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 were recovered. From left to right: i) ROV photograph of the seafloor showing the locations of the deployment of the different push cores. Sediment surface are covered by hesionid polychaetas crawling among tubes of ampharetid polychaeta. ii) photograph of sediment core showing a very thin ochreous layer (< 2cm, not visible on photo) topping relatively homogeneous dark brown to black unconsolidated clayey silty sediments composed of sulfides and minor Fe-oxhyhydroxides. iii) Sedimentary layers I-III were determined using geochemical log and corresponds to intervals with different Cu enrichment. iv) grain size distribution showing relatively homogeneous granulometry. v) Fe speciation determined using geochemical compositions and normative mineralogy; confirming > 80% mineralogy dominated by Fe-sulfides (pyrrhotite). B) Southwester (SW) Site where sediment cores BIC2-PL19-CT1,3 were recovered. From left to right: i) ROV photograph of the seafloor showing the locations of the deployment of the different push cores. Compared to NE Site, sediment surface is more oxidized (reddish color) and the presence of some ampharetidae tubes were observed but in much less density. ii) photograph of sediment core exhibiting a well-developped reddish to ochreous color in Layer I, then evolving into dark shades in depth through Layer II and III. iii) Sedimentary layers I-III were determined using mineralogy log and corresponds to intervals with different abundances of Fe-oxyhydoxides (most enriched in Layer I) and Fe-sulfides (most enriched in Layer III). iv) grain size distribution showing an evolution of the granulometry from Layer I (silty oxidized sediment) to III (silty to sandy sulfide-rich sediment). v) Fe speciation determined using geochemical compositions and normative mineralogy; confirming >80% mineralogy dominated by Fe-oxyhydroxides in Layer I and Fe-sulfides (mixed pyrite and chalcopyrite) at the bottom of Layer III.

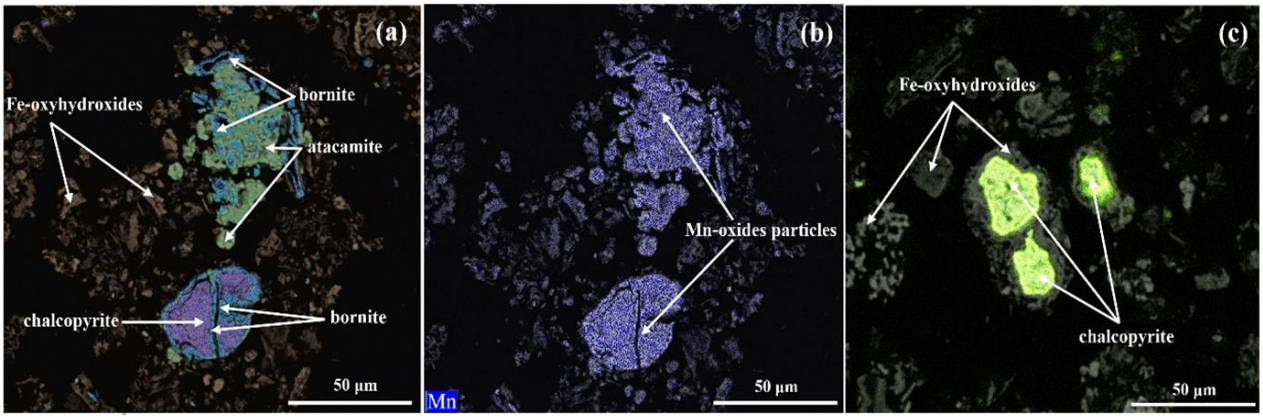


Figure 5A.4 : EDS element maps on core BIC2-PL19-CT3-S3. (a) Chalcopyrite is surrounded with bornite, and atacamite covering bornite within Fe-oxyhydroxides particles. (b) Mn-oxides particles are associated both Fe-oxyhydroxides and Cu-sulfides. (c) Chalcopyrite is coated with Fe-oxyhydroxides.

5.5.5. Sediment geochemistry

Major and trace element compositions determined in bulk sediment intervals are reported in Supplementary Materials (Table S2). Ca content is low (< 1.47 wt%) at both sites (i.e. NE and SW sedimented area in SP), consistent with a lack of carbonate enrichment. This contrasts with many hydrothermal sediment cores from active vent sites (e.g. TAG active mound) showing ubiquitous enrichment of biogenic carbonate ooze (e.g. German et al., 1993). Both sites show similar levels of Fe concentrations, averaging between 40 and 45 wt%. Cu and Zn are also enriched at both sites, albeit Cu tends to be higher at SW site compared to NE (4.6 wt % vs. 3.2 wt% on average) and vice versa for Zn (average of 1.05 wt % at NE vs. 0.39 wt % at SW). S occurs in cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 at concentrations ranging from 22.5 to 30.6 wt%, yielding an average Fe/S ratio of about 1.0, consistent with the large abundance of pyrrhotite $Fe_{(1-X)}S$ throughout the core. Trace elements in cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 are remarkably homogeneous, with variability of less than 25% (RSD).

Several trace elements are, on average, more enriched in cores BIC2-PL19-CT compared to cores BIC2-PL14-CT: i) lithogenic elements Al, Mg, K, Ti, Rb, Sr, Li, Y are enriched by a factor of 4 to 8; ii) trace metals Au, Mo, Pb, Ni are enriched by a factor of 2; iii) elements such as P, Mn, U, V potentially associated with Fe-Mn-oxyhydroxides are also significantly enriched. Organic matter measured in all sediment cores range from 0.21 to 0.45 wt% and 0.56 to 0.99 wt% for sediment cores recovered in NE and SW, respectively.

Downcore distribution of major elements for both cores from the NE site do not show specific trends, with the exception of the marked increase in Cu concentrations at 10-14 cm (Layer II) correlating in both cores (Fig.5A.5). In contrast, cores from the SW site show the largest geochemical variations, which is also reflected in the mineralogy dominated by goethite in Layer I and II, with sulfide being more abundant towards Layer III (Fig.5A.5). S concentrations vary greatly throughout the core, from 1.5 wt% to up to 33.2 wt% at the bottom of core BIC2-PL19-CT1. A sharp increase in Zn concentrations is observed at the top of layer II, corresponding to also to a sharp decrease in Mn concentrations.

Major and trace element concentrations of sub-samples corresponding to different size fractions (3-15 μm; 15-63 μm and >63 μm) are reported in Supplementary Materials (Table S4). Measured Cu concentrations in studied 3-15 μm, 15-63 μm and >63 μm fractions range from 0.06 to 0.19 wt%, from 0.60 to 1.5 wt% and from 0.3 to 0.6 wt%, respectively. Fe contents for the same fractions range from 4.35 to 9.14 wt% (3-15 μm), from 22.8 to 30.9 wt% (15-63 μm) and from 5.1 to 16.7 wt% (>63 μm). 15-63 μm fractions generally display higher Cu and Fe abundances than other fractions, while < 15 μm fraction is lower in S.

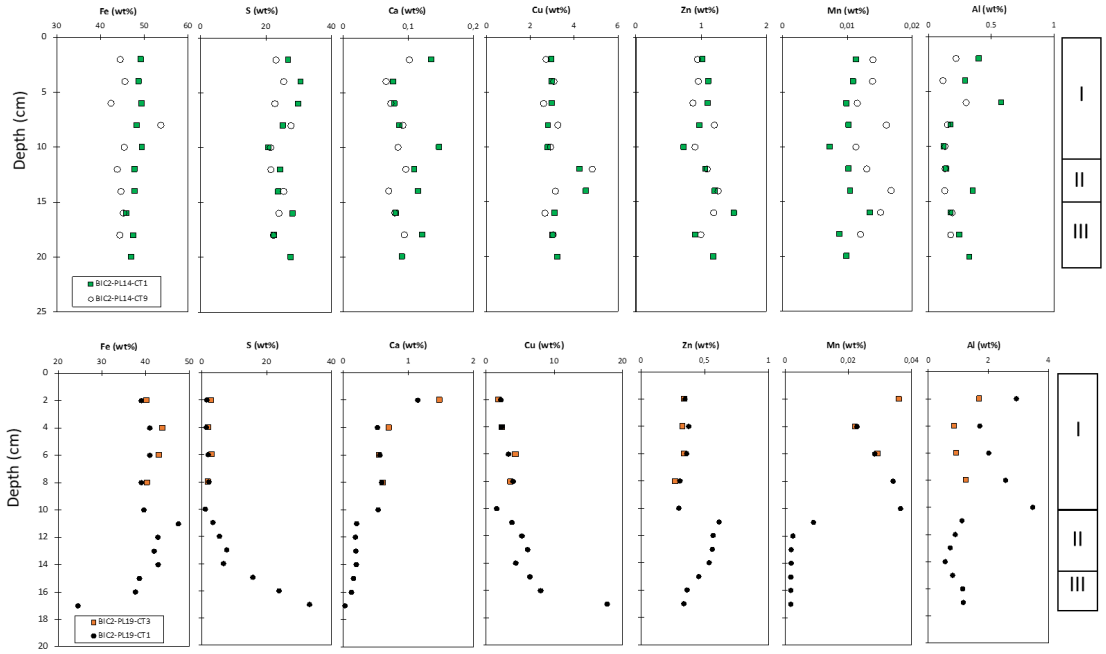


Figure 5A.5 : Downcore variations of selected major element concentrations (Fe, S, Ca, Cu, Zn, Mn, Al) in weight percentages (wt. %) for cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT3 (SW site). Individual data for major and trace element concentrations, stable isotope ratios and mineralogy are reported in Supplementary Materials Table S3.

5.5.6. Porewater geochemistry

Major (S, Mg, K, Ca) and trace element (Sr, Li, B, Mo, U, Rb, Al, Si, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Y, Ba) concentrations in sediment porewaters are reported in Supplementary Materials (Table S5), together with acetate, ammonia and nitrate concentrations. For major and several trace elements (e.g. Sr, Li, Rb), sediment sections exhibit similar concentrations than overlying seawater, with downcore variations of less than 5% (1 s.d.). Porewater nitrate concentrations at the NE Site tend to increase from surface towards depth (from 17.3 µM to 31 µM) with values above background seawater, while at the SW site, porewaters yields systematically lower concentrations of NO_3 than bottom. Ammonia concentrations increases with depth at both sites, with higher concentrations in NE Site (up to 147 µM) than in SW Site (up to 20 µM) porewaters. Trace metal concentrations show the large variations dowcore (Fig.5A.6). Maximal concentrations found in NE sediment porewaters are: Fe (512 µM), Mn (0.7 µM), Cu (0.16 µM), Co (12.1 nM), Ni (30.5 nM), Mo (717 nM), Al (353 µM), and Zn (2.9 µM) all above background seawater values. In contrast, U displays an average value at this site (7.5 nM) below overlying seawater concentrations (14 nM). By comparison, the SW site display higher concentrations for most metals, with maximal concentrations of Fe (787 µM), Mn (14 µM), Cu (49.5 µM), Co (660 nM), Ni (325 nM), Al (847 µM), and Zn (83 µM) except for Mo (144 nM) and U (8 nM). Silica concentrations are relatively similar at both sites and show an increase from seawater values of about 30-50 µM to values up to 115 µM downcore.

At NE site, Mn concentrations increase with depth, but remain relatively low (<1 µM) down to 20 cm depth (Fig.5A.6). Dissolved Fe increases at the surface, from <0.2 to 450 µM in the uppermost 5 cm, and remains at concentrations of about 387 ± 13 µM below. Mo displays a similar trend than Fe (Fig.5A.6), albeit an extreme value of 717 nM was encountered at 3 cm depth in core BIC2-PL14-CT5. Co shows significant variability in the uppermost 10 cm, while U displays an opposite trend with highest concentrations at the top. U concentrations decrease downcore but remain always above 4.5 nM.

At SW site, downcore trace metal profiles show an abrupt change at 10 cm depth (Fig.5A.6) corresponding to the transition between Layer I and II. In Layer I, Fe remains below 30 µM and increases to an average of 680 µM in Layer II and III. Mn, Co and Cu (Fig.5A.6

and 7) show similar profile, with maximum concentrations at 3 - 5 cm depth. U is consistently depleted relative to seawater and remains below 1 nM throughout Layer II and III.

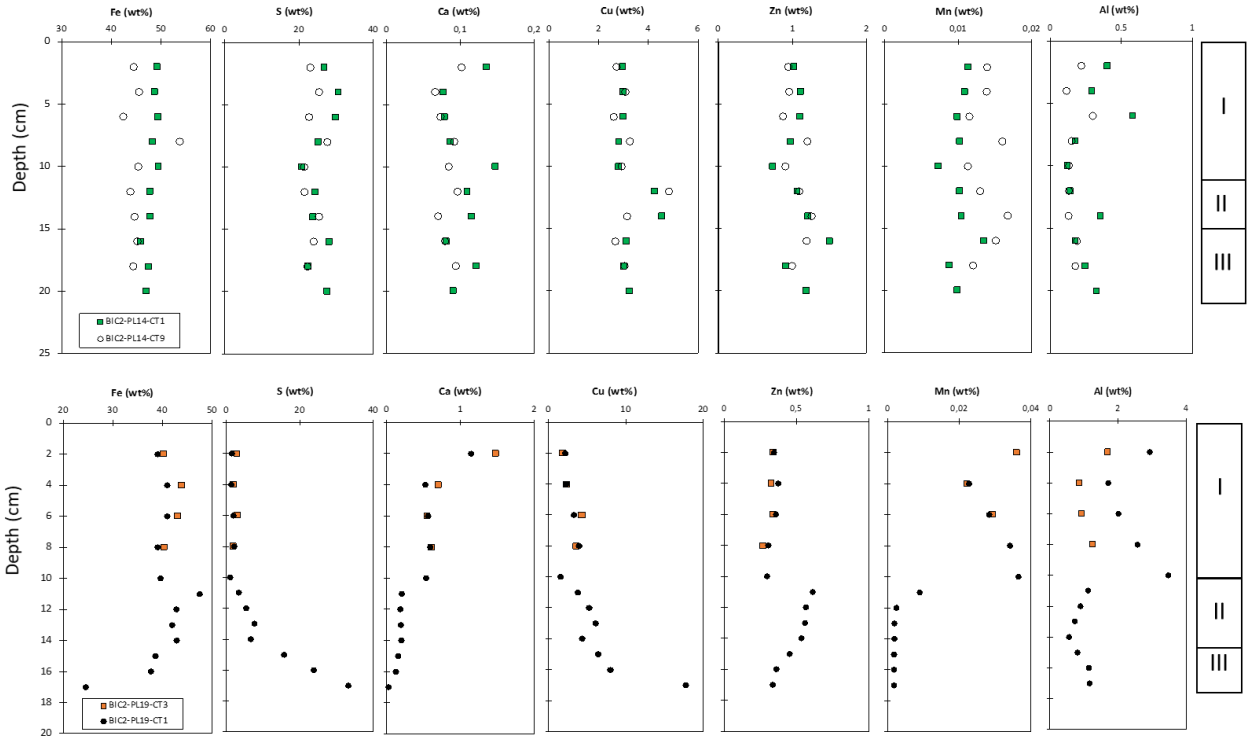


Figure 5A.6: Porewater concentrations of Fe, Mn, Co, Mo, U and Fe isotope ratios for cores BIC2-PL14-CT1 and CT5 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT2 (SW site). Individual data for major and trace element concentrations, and stable isotope ratios are reported in Supplementary Materials Table S5.

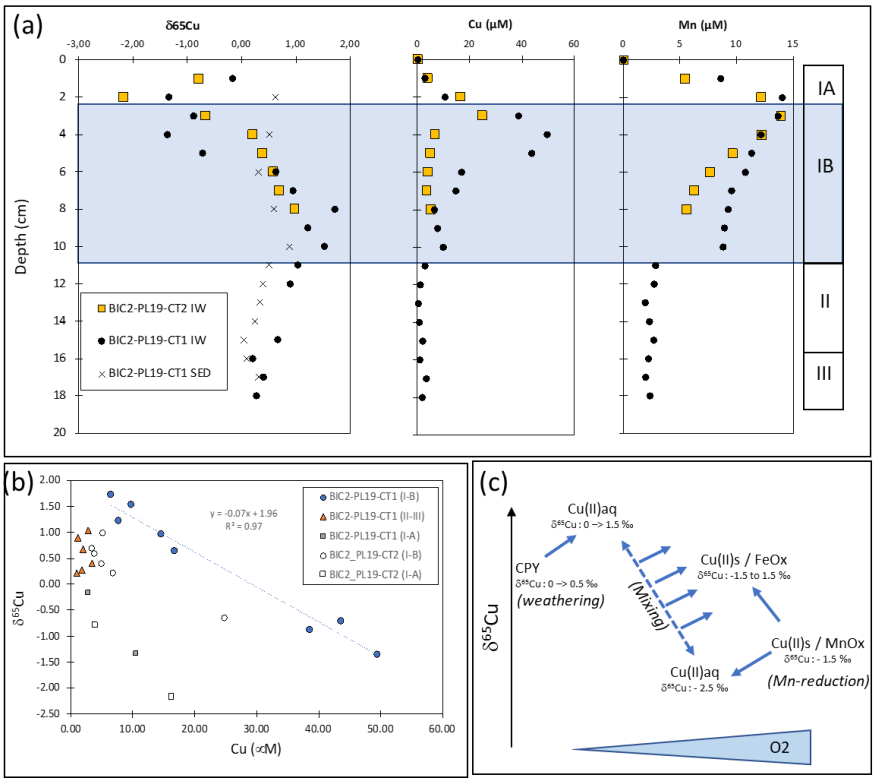


Figure 5A.7: a): Cu and Mn concentrations, and Cu isotope composition of porewater (IW) in cores BIC2-PL19-CT1 and CT2 (SW site). Downcore δ^{65}Cu values of sediment (SED) are shown for comparison. Shaded area represents the interval IB located below the Mn reduction front. b) Relationships between Cu concentrations and δ^{65}Cu in sediment porewaters for Layer IA, IB, II and III. Strong correlation (r^2 = 0.97) is obtained in core BIC2-PL19-CT1 within Layer IB. c) schematic representation of Cu isotope fractionation pathways explaining the variations of porewater δ^{65}Cu values throughout the sediment core, which is affected by the oxidative alteration of sulfide at depth producing a pool of isotopically heavy Cu, and the reduction of Mn-oxyhydroxide producing a pool of isotopically light Cu at the top of Layer IB. Adsorption of Cu onto Fe-oxyhydroxide is occurring throughout the entire sedimentary section with positive Cu isotope fractionation factor.

5.5.7. Cu isotope compositions

A summary of all δ^{65}Cu values measured within the Snake Pit hydrothermal field is presented in Figure 5A.8, showing an overall range of 4.77 ‰, from both negative (down to -2.17 ‰) to positive (up to 2.60 ‰) δ^{65}Cu values. Hydrothermal fluids sampled in 2014 at Moose have a restricted range of δ^{65}Cu values which is independent of the dilution factor (i.e. Mg concentrations) between seawater and the end-member fluid (Table 5A.4). Calculated end-member δ^{65}Cu value is therefore well constrained at 0.53 ± 0.04‰.

In contrast, two hydrothermal fluids sampled at Moose in 2018 show values ranging from 0.47‰ (i.e. similar to 2014), to values up to 0.69‰. Both samples have however much higher Cu concentrations (454 µM vs. 16 µM end-member values in 2018 vs. 2014), suggestive of the entrainment of sulfide minerals from the chimney during sampling, precluding a robust assessment of end-member Cu concentrations, and isotopic compositions.

A set of 8 hydrothermal fluids samples recovered at Beehive yielded remarkably similar δ^{65}Cu values in 2014 and 2018. Using these results, end-member δ^{65}Cu values of 0.87‰ and 0.80‰ are calculated for Beehive vents in 2014 and 2018, respectively, which are significantly heavier than end-member values at Moose in 2014 defined at 0.53 ‰ (Table 5A.3). Hydrothermal fluids at both sites have therefore heavier δ^{65}Cu values than typical igneous rock values (e.g. Moynier et al., 2017), as shown in Figure 5A.8 but within the range of δ^{65}Cu values of hydrothermal fluids from the Juan de Fuca Ridge (Syverson et al., 2021). Suspended particles at Beehive, Moose and Cliff sites yield δ^{65}Cu values from 0.38 ‰ to 1.21 ‰ (Table 5A.5). At beehive, suspended particles recovered from the same chimney from which hydrothermal fluids were sampled, show a tendency to have δ^{65}Cu values similar to, or slightly lighter by up to 0.3 ‰ than vent fluids (δ^{65}Cu ranging from 0.60 to 0.88 ‰).

Active chimneys at Moose and Beehive were both recovered from the same chimney than for hydrothermal fluids (i.e. paired samples). Regardless of sample types, bulk or picked mineral assemblages from Beehive, δ^{65}Cu values have a restricted range between 0.80 to 1.08 ‰ (Table 5A.6), similar to or slightly heavier than end-member fluid value determined at 0.85 ‰. In contrast hydrothermal chimney samples from Moose Site have lighter δ^{65}Cu values ranging from 0.50 to 0.55 ‰, which appear to be also similar to vent fluid values (0.53 ‰ in 2014). Extinct chimneys were also sampled at Moose, and a larger range of δ^{65}Cu values was obtained (0.27 to 0.97 ‰) with no clear relationships to mineralogy. External crust of chimneys enriched in Fe-oxyhydroxides yielded the heaviest δ^{65}Cu value at 0.99 ‰. Active hydrothermal chimney sampled at Cliff was characterized by similar δ^{65}Cu than at Moose, with values at around 0.55 ‰. In contrast, inactive deposits at Cliff, including massive sulfide and low-temperature Fe-Si deposits showed larger δ^{65}Cu range from 0.04 to 2.6 ‰ (Table 5A.6).

Sediment cores from NE site display globally homogeneous and positive δ^{65}Cu values (δ^{65}Cu from 0.50 to 0.79 ‰; mean = 0.67 ± 0.06 ‰, 2 s.e., n = 10) with a slight offset towards

lighter values between 10 and 12 cm (Fig.5A.9). The range of δ^{65}Cu value is therefore comprised between end-member hydrothermal fluid values determined at Moose and Beehive (0.53 and 0.85‰, respectively). Sediment cores from SW site show a much wider range of δ^{65}Cu values from -0.17 to 0.89 ‰, with an average of 0.41 ± 0.14 ‰ (2 s.e., n=12). Lowest values are found at 6-8 cm interval, with significant heterogeneity between both sediment cores (BIC2-PL19-CT3 and CT5) recovered within meters of each others (Fig.5A.9). δ^{65}Cu decreases gradually downcore throughout Layers II and III from 0.89‰ down to 0.04‰.

Separated grain size fractions were also analyzed for Cu isotopes for a selected number of samples at each site (Fig.5A.10). In general, each size fractions (<15 µm, 15-63 µm, > 63 µm) yielded similar δ^{65}Cu than the bulk sample. This is particularly well illustrated in samples BIC2-PL19-CT3-01 and BIC2-PL14-CT1-06. There are however a few notable exceptions with variations of up to 0.6 ‰, in particular in sample BIC2-PL19-CT3-04, yielding finer grain size fractions (clay and silt) enriched in light isotopes relative to coarser, sand-size fractions (Fig.5A.10).

Sediment porewaters from SW site display both positive and negative δ^{65}Cu values, from -2.19 ‰ to 1.72 ‰, yielding a much larger range than the sediment matrix (Fig.5A.7). In the first 4 cm, δ^{65}Cu values are systematically negative (from -2.17 ‰ to -0.16 ‰) and lighter than bulk sediment, then increase (up to 1.72‰) from 4 cm until the base of Layer I sediment core at about 10 cm. Layer II and II are also characterized by positive δ^{65}Cu, albeit lower than the base of Layer I. Intervals with lowest δ^{65}Cu are therefore associated with the maximum peak of porewater Cu concentrations, which is also corresponding to maximum Mn concentrations (Fig.5A.7).

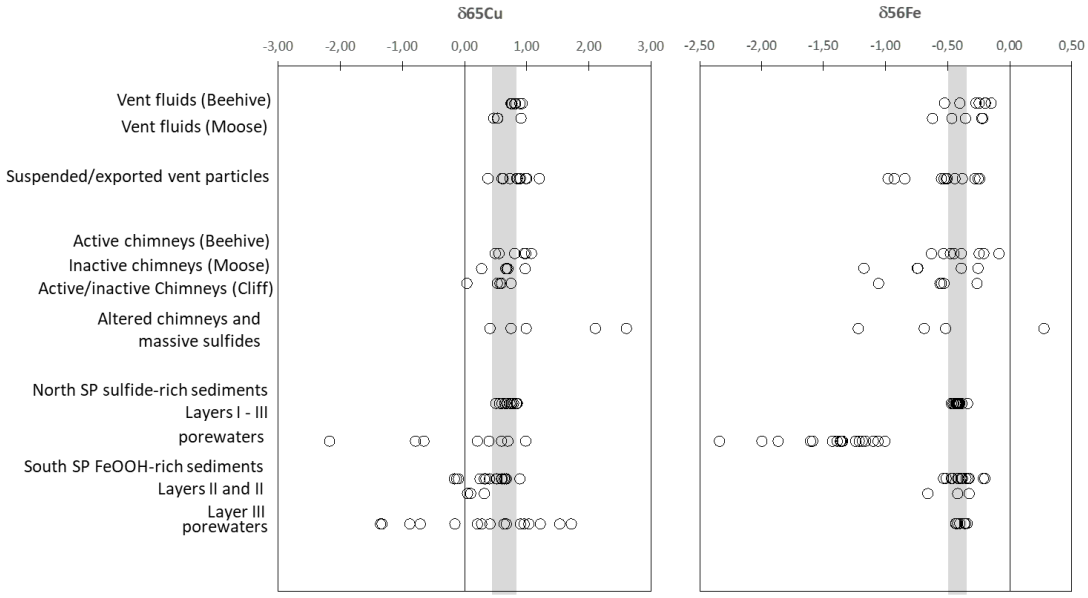


Figure 5A.8 : Summary of Cu and Fe isotope composition reported in this study. The gray vertical bar represents the range of δ^{65}Cu and δ^{56}Fe in end-member hydrothermal fluids while the vertical solid line represents igneous rock composition.

5.5.8. Fe isotope compositions

A summary of all δ^{56}Fe values measured within the Snake Pit hydrothermal fluids is presented in Figure 5A.8, showing an overall range of 2.62 ‰, from both negative (down to -2.34 ‰) to slightly positive (up to 0.27 ‰). δ^{56}Fe values of hydrothermal fluids sampled in 2014 at Moose vary between -0.36 and -0.22 ‰ (Table 5A.3), which are significantly higher than values obtained for fluids sampled in 2018 (-0.47 and -0.62 ‰). Vent fluids from Beehive sampled in 2014 and 2018 show a range of δ^{56}Fe values from -0.53 to -0.15 ‰, excluding one fluid samples (BIC2-PL15-TiD2) yielding δ^{56}Fe values of 0.34 ‰ and -0.30 ‰ for TOTAL and NF fractions. The large difference between the reconstructed composition of the fluid (i.e. summing dissolved, particulate and dregs fractions) and unfiltered fluid is probably due to the incomplete recovery of the particulate (BF) fraction having δ^{56}Fe values down to -2.28 ‰, which is more than 3 ‰ lighter than the dissolved fraction. Suspended particles recovered in the mixing zone between vent fluids and seawater at Beehive, Moose and Cliff yielded δ^{56}Fe values from -0.98 ‰ to -0.24 ‰ (Table 5A.5). At Beehive, suspended particles recovered from the same chimney sampled for hydrothermal fluids, have δ^{56}Fe values ranging from -0.24 to -0.53 ‰ similar to, or slightly lighter than end-member vent fluid values.

Active hydrothermal chimney at Beehive composed of mixed Fe-bearing mineral assemblages of pyrrhotite, chalcopyrite and isocubanite with minor pyrite displays a range of δ^{56}Fe values between -0.63 and -0.09 ‰, and therefore both lighter and heavier than associated vent fluid at about -0.3 ‰. In contrast, inactive chimney from Moose tend to display δ^{56}Fe values from -1.18 to -0.26 ‰, therefore lighter than end-member fluids recovered from an active chimney at the same site.

Sediment core from NE site (BIC2-PL14-CT1) exhibits homogeneous δ^{56}Fe values (from -0.47 to -0.34 ‰) with an average of -0.43 ± 0.02 ‰ (2 s.e., n = 10) (Fig.5A.9). Separation of various grain size fractions shows that δ^{56}Fe values are globally homogeneous regardless of granulometry (Fig.5A.10). Porewaters show a clear trend with dissolved Fe isotope composition being systematically lighter by about 1.7 ‰ relative to bulk sediment matrix (Fig.5A.6without a significant downcore trend in δ^{56}Fe values. Both cores from the NE site show similar δ^{56}Fe and Fe concentration profiles in porewaters.

Sediment core from SW site show larger variability with δ^{56}Fe ranging from -0.66 to -0.20 ‰ (mean= -0.38 ± 0.07 ‰ , 2 s.e., n=12), with an abrupt increase at 10-11 cm (Layer I/II interface) and a gradual decrease below 14 cm (throughout Layer III) (Fig.5A.5). The significant heterogeneity of δ^{56}Fe compared to NE site is also observed in the distribution of δ^{56}Fe among grain size fractions in samples BIC2-PL19-CT3-1 and CT3-6, with sand fraction having lightest Fe isotope signatures (Fig.5A.10). δ^{56}Fe values of porewaters show a clear distinction between layers I and II-III, with lowest δ^{56}Fe values in the upper layer (ranging from -2.34 to -1.59 ‰), and higher δ^{56}Fe values below (ranging from -0.44 to -0.36 ‰). Note that δ^{56}Fe was not determined for the upper half of Layer I because Fe concentrations were not high enough for robust isotopic analysis.

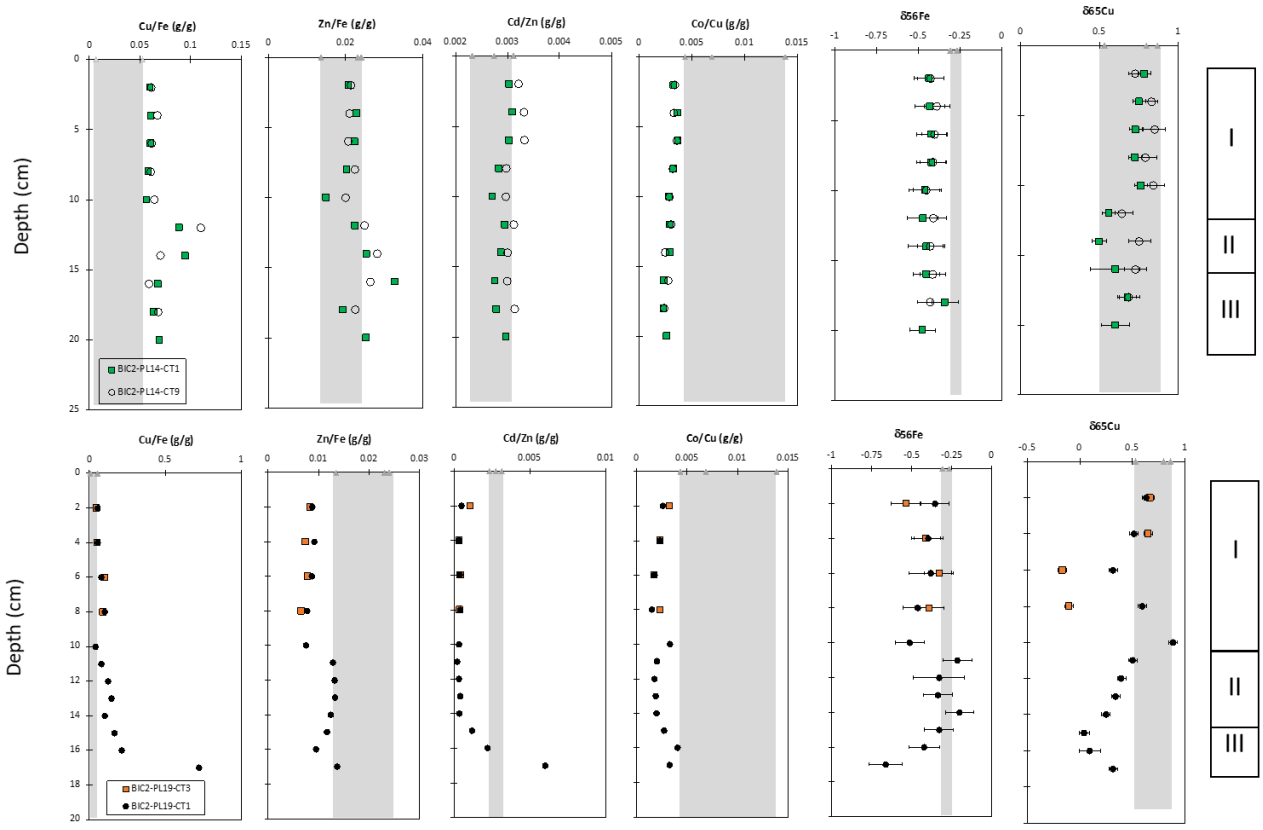


Figure 5A.9 : Downcore variations of Cu/Fe, Zn/Fe, Cd/Zn, Co/Cu ratios together with δ^{65}Cu and δ^{56}Fe in cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 (NE site) and cores BIC2-PL19-CT1 and CT3 (SW site). Vertical gray bars represent the range of values for high-temperature hydrothermal fluid end-member at Snake Pit (Moose and Beehive vents).

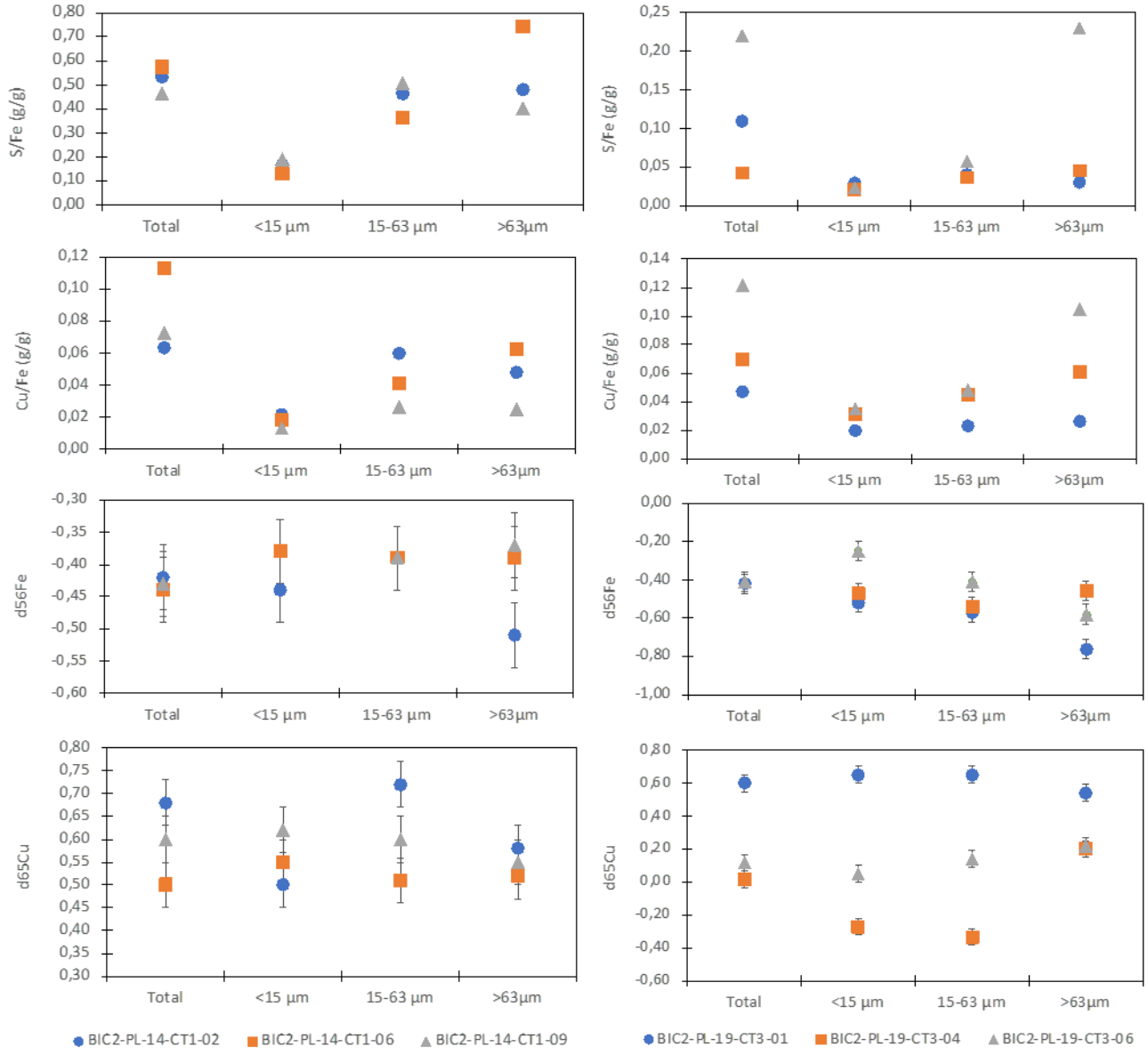


Figure 5A. 10 : Range of selected geochemical parameters (S/Fe, Cu/Fe, δ^{56}Fe and δ^{65}Cu) in different grain size fractions, compared to bulk (total) fraction. Results are reported for selected samples in both NE and SW sites, representing different depth intervals. Individual concentration and isotopic data are reported in Supplementary Materials, Table S4.

5.6. DISCUSSION

5.6.1. Spatial and temporal variability of vent fluid geochemistry

Our new dataset of geochemical fluid composition at Snake Pit extends the study of Konn et al. (2022) comparing hydrothermal fluid end-members for the 1986-1990 intervals and 2014. Unfortunately, hydrothermal fluids recovered in 2018 from Moose site are largely diluted with seawater, precluding the determination of reliable end-member compositions (Table 5A.3). These fluids are highly enriched in metals (e.g. Fe, Cu, Zn, Cd, Co) relative to 2014, which is largely explained by the entrainment of chimney-derived particles in the sampler.

Based on alkalis enrichments and Cs/Rb ratios, Campbell et al. (1988) and Edmond et al. (1995) proposed that hydrothermal fluids at Snake Pit reacted with altered basalts at T~150 °C. End-member Rb concentrations show, in this respect, a very good consistency over the 1986 - 2018 time period suggesting a relative stability in water-rock interactions. At Beehive, physico-chemical parameters such as pH, maximum T, and Si remain also largely invariant, together with near-seawater chlorinity suggesting a lack of phase separation. As previously suggested by Konn et al. (2002), Fe has been constantly increasing over the past 30 years, yielding Fe/Mn of 4.1 mol/mol in 1986, to 8.9 in 2018. Because Fe/Mn ratio in hydrothermal fluids are sensitive to equilibration temperatures at which fluid chemistry is buffered by mineral alteration assemblages (Pester et al., 2011), it is possible that temperature deeper in the system has increased.

End-member δ^{56}Fe values (Table 5A.3) for Moose (-0.27 ‰ for 2014) and Beehive (-0.27 ‰ and -0.31 ‰ for 2014 and 2018 respectively) are remarkably alike (i.e. excluding highly diluted vent fluids from Moose recovered in 2018) and all shifted toward light δ^{56}Fe values compared to igneous rocks (0.09 ‰, e.g. Beard et al. 2003). This is in good agreement with previous studies reporting hydrothermal vent fluids values (Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003; Rouxel et al., 2008; Bennett et al., 2009; Rouxel et al., 2016). Values as low as −0.67 ‰ and as high as −0.09 ‰ were previously reported in hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge and East Pacific Rise, with a global average of fluid values of −0.43 ± 0.16‰ (Dauphas et al., 2017). Hence, although vent fluid systems at Snake Pit may have interacted

with altered rocks at lower temperature, δ^{56}Fe are not much different from other hydrothermal systems, in particular from basalt-hosted sites on Mid-Atlantic Ridge (e.g. 5°S, Bennett et al., 2009). The processes leading to the enrichment in light isotopes in hydrothermal fluids has been discussed in several studies (Rouxel et al., 2008; Dauphas et al., 2017) and could be explained by two alternative mechanisms: (1) high-temperature alteration of basalt and the formation of isotopically heavy secondary minerals (e.g., Mg–Fe amphibole) in the high-temperature reaction zone; (2) precipitation of isotopically heavy pyrite in subsurface environments or in the reaction zone. Both experimental (Syverson et al., 2013; Pokrovski et al., 2021) and theoretical studies (Blanchard et al., 2009; Polyakov and Soultanov, 2011) demonstrated that pyrite should be enriched in heavy Fe isotopes by about 0.8 ‰ under equilibrium conditions and hydrothermal temperatures (300 - 400°C). Hence, during pyrite precipitation in the reaction zone or in subsurface environments due to conductive cooling of the fluids, Fe isotope fractionation at equilibrium is expected to yield isotopically light Fe in the hydrothermal fluids. This suggests that pyrite acts as important mineral buffer in the composition of high-temperature hydrothermal fluids.

In contrast to Fe isotope systematics, Cu isotope ratios in endmember vent fluids at Snake Pit display an enrichment in heavy isotopes relative to volcanic rocks characterized by δ^{65}Cu at around 0.07 ± 0.10 ‰ (Liu et al., 2014; Savage et al., 2015). For Snake Pit hydrothermal field, we obtained end-member δ^{65}Cu values at Moose (2014) at 0.53 ± 0.01 ‰, which is significantly lower than for Beehive vent, with end-member δ^{65}Cu values at 0.87 ± 0.07 ‰ and 0.80 ± 0.07 ‰ for 2014 and 2018 period respectively (Table 5A.3). Recently, Syverson et al. (2021) reported Cu isotope signatures of end-member hydrothermal fluids from the Main Endeavour Field (Bastille vent) and ASHES (Phoenix vent) hydrothermal systems and obtained δ^{65}Cu = 1.13 ± 0.07 and 1.19 ± 0.18 ‰ (2 s.d.), respectively. Hence, our results are consistent with previous studies confirming elevated δ^{65}Cu values of hydrothermal fluids relative to igneous rocks. The physiochemical processes that may be responsible for such isotope fractionation remains however unclear (Syverson et al., 2021), and may include (1) phase separation of hydrothermal fluid; (2) high temperature alteration of chalcopyrite; (3) subsurface chalcopyrite precipitation; (4) chemical reworking of Cu-sulfide minerals.

An important result here is that hydrothermal fluids from Moose and Beehive should derive from the same source at depth (i.e. with identical $\delta^{65}Cu$), allowing to disentangle processes occurring in the upflow zone or in the subsurface. In addition, comparing $\delta^{65}Cu$ values from the same vent (e.g. Beehives) sampled over a 4-years time interval, should provide a better assessment of the steady-state Cu isotope signatures of vent fluids. With respect to process (1) mentioned above, chemistry (i.e. chlorinity data) at Snake Pit argue against significant phase separation in the system. Processes (3) and (4) include the precipitation or dissolution of chalcopyrite, which could be assessed through the investigation of Cu/Mn ratios. Indeed, Mn is conservative with respect to sulfide precipitation and dissolution, so that changes of Cu/Mn ratios in venting fluids should be particularly sensitive to loss or gain of Cu in subsurface environments. At Beehive, end-member Cu/Mn increase 10-fold between 2014 and 2018, from about 0.04 mol/mol to 0.42 mol/mol, but yielded near identical $\delta^{65}Cu$ at about 0.85‰ (Table 5A.3). At Moose (2014), end-member Cu/Mn was slightly lower than at Beehive (0.03 mol/mol) but with lower $\delta^{65}Cu$ at about 0.53 ‰. Hence, it is unlikely that subsurface Cu-rich sulfide precipitation or dissolution are the main processes driving Cu isotope fractionation. Significant Cu isotope fractionation during high temperature alteration of chalcopyrite (process 2) was observed experimentally by Syverson et al. (2021). At the beginning of each experiment, the fluid interacting with chalcopyrite at 350°C was enriched in ^{65}Cu by approximately 0.4 – 1.0‰. The extent of this fractionation is within the range of measured $\delta^{65}Cu$ in hydrothermal fluids, and may suggest an important control of fluid-mineral interaction in the upflow zone. We consider that the high-temperature fluid can react with subsurface deposits (e.g. stockwork, massive sulfides), leading to non-equilibrium isotope exchange between Cu in ascending fluid and Cu-sulfides. Fouquet et al. (1993) proposed that the Snake Pit hydrothermal field experienced at least two major hydrothermal episodes separated by the formation of the axial graben, resulting in relatively mature deposits. In particular, evidences for a stockwork zone enriched in isocubanite suggest the hydrothermal fluids could interact with extensive subseafloor mineralization during its ascent to the seafloor. During this interaction, the hydrothermal fluid may experience both gain or loss of Cu depending on fluid flow paths, resulting in modified $\delta^{65}Cu$ between discharging vent area (e.g. Beehive vs. Moose).

5.6.2. Geochemical diversity of hydrothermal deposits and Fe-Cu isotope systematics

It is beyond the scope of this paper to provide a detailed assessment of the range of hydrothermal and metallogenic processes leading to observed mineralogy and geochemistry of hydrothermal deposits at Snake Pit. Previous studies have already provided a comprehensive overview of hydrothermal deposits, including both active chimneys and inactive deposits (Fouquet et al., 1993). The high variability of Cu and Zn concentrations among active and inactive deposits at Snake Pit reflect primarily their mineralogy (e.g. chalcopyrite vs sphalerite), with Cu being concentrated in chimney interior and Zn being enrichment in the outer parts. Temperature of mineral precipitation is the principal driver, with chalcopyrite (or isocubanite) precipitating at higher temperature and sphalerite (or wurtzite) at lower temperature (e.g. Hannington et al., 1995; Tivey, 1995a). Some trace element concentrations are also controlled by mineralogy, such as Pb for galena while other may occur in substitution for Cu, Zn and Fe in sulfides. For example, Co has a significant correlation with Cu ($r^2 = 0.79$), and Cd with Zn ($r^2 = 0.99$).

A number of previous studies have reported Fe isotope systematics in seafloor hydrothermal sulfides (Rouxel et al., 2004b; Rouxel et al., 2008) and results showed systematically lower $\delta^{56}Fe$ values in marcasite/pyrite relative to chalcopyrite and associated hydrothermal fluids, suggesting strong isotopic disequilibrium in chimney environments. Experimental studies (Syverson et al., 2013; Syverson et al., 2017; Pokrovski et al., 2021) confirmed initial theoretical determination of Fe isotopic partition function ratios among sulfides (Polyakov and Soultanov, 2011), suggesting that pyrite should be enriched in heavy isotopes relative to coexisting fluids by about 0.5 to 1.0 ‰ under hydrothermal conditions (300-400 °C) if isotopic equilibrium is attained. In contrast, during fast precipitation, Fe isotope composition of pyrite can inherite the lighter Fe isotope composition of (poly)sulfide aqueous precursors. The fact that chalcopyrite (cpy) from the interior of hydrothermal chimney tends to have similar, or even heavier Fe isotope signatures than the hydrothermal fluid ($\Delta^{56}Fe_{cpy\text{-}Fe2+}$ = 0.14 ± 0.09 ‰, Rouxel et al. 2008) may result from the rapid establishment of isotopic equilibrium under these conditions (Polyakov and Soultanov, 2011).

At Snake Pit, an important difference with previous studies is that pyrrhotite (po) is the principal sulfide mineral forming within hydrothermal chimneys, in particular at Beehive

(Table 5A.6). Compared to hydrothermal fluid end-member with $\delta^{56}Fe$ values defined at -0.29 ± 0.09 ‰ (Table 5A.3), $\delta^{56}Fe$ of active sulfide deposits ranged from -0.48 to -0.21‰. This suggests a maximum Fe isotope fractionation $\Delta^{56}Fe_{po\text{-}Fe2+}$ of about - 0.2 ‰, which is lower albeit in the same direction than inferred FeS (mackinawite) - aqueous Fe^{2+} fractionation factor (about 1 ‰ at 350°C, Polyakov and Soultanov, 2011). Suspended particles sampled in the vicinity of the same active chimney at Beehive yielded $\delta^{56}Fe$ values ranging from -0.24 to -0.53 ‰ and are therefore indistinguishable from precipitated sulfides.

Lightest Fe isotope signatures of sulfide deposits (excluding altered samples) are observed at Moose and Cliff, with $\delta^{56}Fe$ values down to -1.18 ‰ (sample BIC2-PL18-02) (Table 5A.6).

These deposits are also characterized by the lowest Cu contents (i.e. lower temperature of precipitation) and pyrite-dominated mineralogy over pyrrhotite. Hence, we propose that Fe isotope variations among sulfide deposits at Snake Pit are essentially controlled by mineralogy; with pyrrhotite and chalcopyrite yielding $\delta^{56}Fe$ values similar to hydrothermal fluid values (± 0.2 ‰) and pyrite with lowest $\delta^{56}Fe$ values as observed in previous studies (Rouxel et al., 2004, 2008). It is important to note that this relationship is not necessarily applicable to massive sulfide deposits which may have recorded closer to equilibrium Fe isotope fractionation in pyrite. This has been recently discussed at TAG mound (Sahlström et al., 2022), where $\delta^{56}Fe$ values of pyrite from subsurface environment reflect contrasting precipitation mechanisms (hydrothermal fluid–seawater mixing vs. conductive cooling).

Compared to $\delta^{65}Cu$ values of end-member fluids at Beehive which are well constrained between 0.87 ‰ and 0.80 ‰ (recovered in 2014 and 2018 respectively), $\delta^{65}Cu$ values of the same active chimney samples ranged from 0.80 to 1.08 ‰, while suspended particles in the vicinity of the chimney range from 0.60 to 0.88 ‰. This suggests either that the fractionation factor during Cu-sulfide precipitation is relatively modest (± 0.2 ‰), or that Cu is quantitatively precipitated in vent environment, precluding the expression of significant isotope fractionation. The equilibrium Cu isotope fractionation factor between chalcopyrite and dissolved Cu [Cu(aq)] has been experimentally assessed by Syverson et al. (2021), yielding $\Delta^{65}Cu_{cpy\text{-}Cu(aq)}$ = - 0.22 ± 0.16 ‰ (1 s.d.), which is comparable to theoretical predictions (Seo et al., 2007) and compatible with results obtained here. Considering that a large fraction of Cu is precipitated within vent environments, in particular within beehive structure providing efficient metal

trapping mechanism through the porous structure (Fouquet et al., 1993; Tivey, 1995b), it should be expected that Cu emanating from the structure should have heavier δ^{65}Cu values than the beehive itself (i.e. depleted in light isotopes due to precipitation and removal of Cu within the beehive). Assuming that suspended particles at the vicinity of active vent are good proxies for the Cu pool 'leaking' from the structure, our results show an opposite relationship, with higher δ^{65}Cu measured in chimney sulfides relative to suspended particles. Additional studies focusing on dissolved Cu isotope systematics (e.g. Baconnais et al., 2019) may now be required to address this issue.

5.6.3. Sediment classification and origin of lithogenic components

Early studies investigating the distribution and composition of seafloor metalliferous sediments (Boström, 1983) applied a geochemical index (referred as Boström index), defined as 100*Al/(Al+Fe+Mn). It is based on the consideration that metalliferous sediments, regardless of their origin (e.g. hydrothermal vs. hydrogeneous) are depleted in Al and other lithogenic elements. At Snake Pit, sediments recovered in the NE sector (BIC2-PL14-CT) have a Boström index less than 1, and therefore contain barely any lithogenic components. In the SW sector (BIC2-PL19-CT) Boström index is higher, but also remain less than 10 consistent with metalliferous sediments. Investigating in more details the relationship between Al enrichment and other potentially derived lithogenic elements (e.g. alkalis, high field strength elements, rare earth elements) highlight important features :

i) as expected Al is globally correlated with Ti (R^2 = 0.66) but with important differences between cores (Fig.5A.11), yielding distinct Al/Ti rations (about 10 and 27 g/g for BIC2-PL19-CT3 and BIC2-PL19-CT1 respectively). Both ratios are well above basalt (NMORB) values (Al/Ti = 1.27) characteristic of the Snake Pit volcanic segment (di Donato et al., 1990) and average worldwide marine sediments (GLOSS, Plank and Langmuir, 1998); but closer to lithogenic component from off-axis pelagic sediments recovered at IODP Site U1382-U1384 (Edwards et al., 2012) with Al/Ti about 14.7 g/g (O. Rouxel Pers. Communication). Hence, lithogenic components in SW cores may reflect the mixing between regional pelagic sedimentation and local volcanic materials being entrained from surrounding outcrops. Such

volcanic material is expected to be also Mg-rich (Fig.5A.11), potentially suggesting the contribution of ultramafic components, although Mg enrichment does not correlate with compatible element enrichment (e.g. Ni);

ii) in contrast to metalliferous sediments recovered elsewhere along the Mid-Atlantic Ridge, carbonates are essentially absent from the recovered sediments at Snake Pit, as highlighted by XRD results and Ca/Al ratios remaining below crustal values (Fig.5A.11). As previously reported by Spedicato et al. (2020), oxygen concentration was decreasing with depth at both sites. It is completely consumed at 1 cm and less than 0.5 cm depth for at NE and SW sites, respectively. These observations, together with enriched porewater Fe (Fig.5A.6) and the presence of pyrrhotite and other sulfide minerals throughout the sediment core suggest on-going sulfide oxidation. Although porewater pH was not measured, sulfide oxidation is a well-known source of protons that promoted carbonate dissolution. The strong enrichment of Sr/Ca above crustal and carbonate values (Fig.5A.11) may potentially reflect the preferential retention of Sr in clay minerals derived from carbonate (or potentially anhydrite) dissolution. Additional investigation of $^{87}Sr/^{86}Sr$ isotope systematics should further help to identify seawater origin for excess Sr in the sediments.

iii) correlation matrix (Supplementary Material, Table S6) demonstrates that HFSE, REE and alkalis are well correlated ($r^2 > 0.80$) with Al, Mg, Y and Ca; while Cu is only correlated with Au ($r^2 = 0.88$ and Co ($r^2 = 0.91$) and Zn with Cd ($r^2 = 0.90$) and therefore sharing similar patterns to hydrothermal chimney as discussed below.

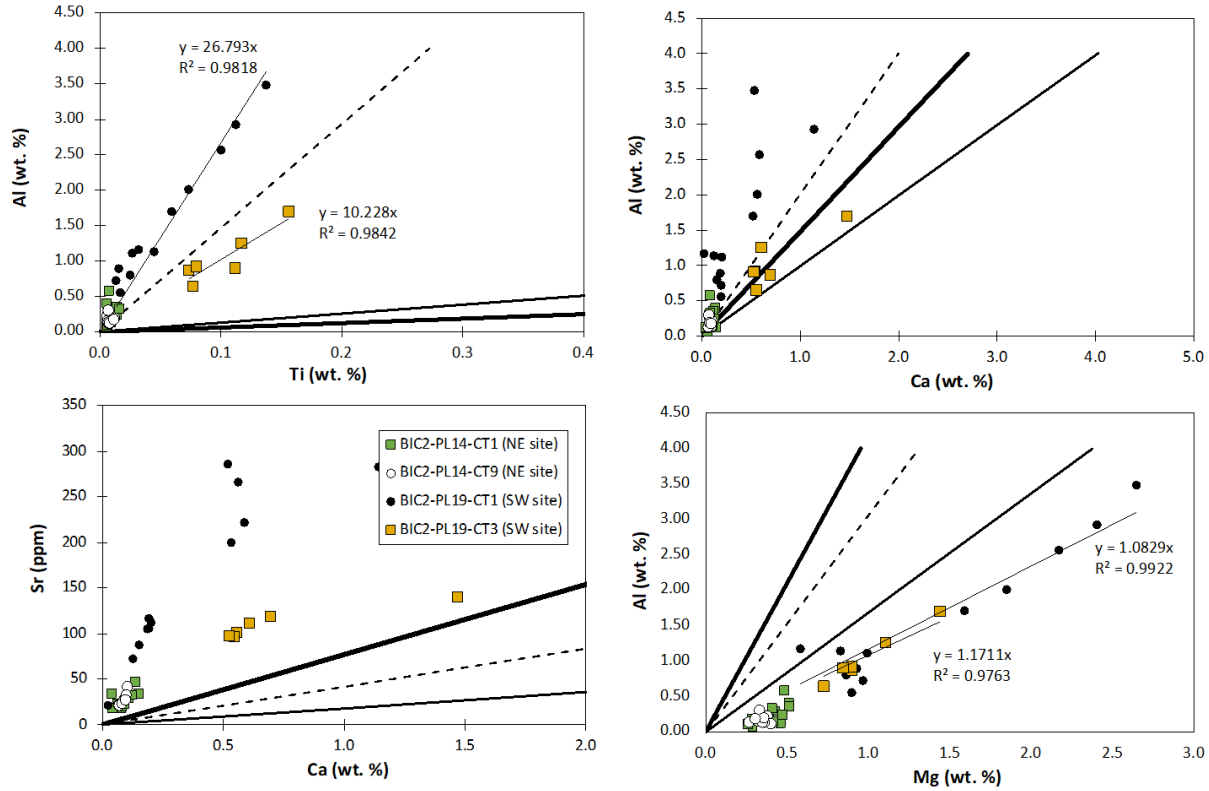


Figure 5A.11 : Relationships between lithogenic elements Al, Ti, Ca, Sr, and Mg in variations sediment core sections recovered in both NE and SW sites at Snake Pit. Results are compared trend expected for volcanic rocks from the southern MARK area (solid line), for average worldwide marine sediments (solid thick line) and deep sea clayey nonofossile ooze recovered on the western flank of the ridge axis (dashed line). See text for discussion and data reference.

5.6.4. Source apportionment of sulfide-rich sediments

Recovered sediments in the NE sector are strongly enriched in sulfide minerals, with pyrrhotite being the most abundant phase, followed in abundances by chalcopyrite/isocubanite, marcasite, sphalerite and pyrite. Pyrrhotite is an iron sulfide mineral with the formula $Fe_{(1-x)}S$ (x = 0 to 0.2) and analysis of active chimney from Beehive yield a molar Fe/S ratio at around 0.9 ± 0.1 (corrected for anhydrite), consistent with pyrrhotite-rich mineralogy. However, average Fe/S for sulfide-rich sediments cores from the NE sector show an excess of Fe, with Fe/S = 1.1 ± 0.1 mol/mol. Consistent with mineralogy (Supplementary Material, Table S2), a significant proportion of Fe (about 15 to 20%) occurs as Fe-oxyhydroxide phase in the sediments.

With respect to the origin of sulfide minerals, hydrothermal plume fall out could represent a principal source. It is also possible that sulfide minerals derived from the hydrothermal mounds themselves through i) erosion and resuspension of hydrothermal chimney debris which may be particularly prominent for fine-grained and unconsolidated beehive structures as encountered at Snake Pit; ii) mass wasting of hydrothermal deposits from sulfide mound (e.g. Beehive or Moose) or topographic highs, for example from the Cliff area. Important lines of evidences allow distinguishing sources and processes of sulfide deposition in the sediments, as discussed hereafter.

Previous studies of proximal metalliferous sediments already identified the possible contribution of mass wasted oxidized sulfides from the nearest edifices (Webber et al., 2015; Kuksa et al., 2021). One of the direct consequences of mass wasting, is the delivery of poorly sorted debris, which should produce a range of grain size of heterogeneous composition due to the admixtures of coarse-grained disseminated sulfides. It may also produce distinctive stratified layers resembling turbidite deposits, with coarser sulfide material deposited first followed by settling from a cloud of finer material. Grain size distribution throughout both NE cores (BIC2-PL14-CT1,9) is remarkably homogeneous, including Layer II which is characterized by higher abundances of Cu-rich sulfides than the rest of the core (Fig.5A.3). Sediment cores from the NE sector are also located 100 m away from the active Moose mound, on a flat terrain with no evidences of sulfide deposits along the nearby western fault wall (Fig.5A.1). Hence, both geological setting and sediment core composition (i.e. homogeneous geochemical composition, including metal isotope ratios, mineralogy and granulometry) argue against significant mass wasting of sulfide deposits, and imply a pervasive supply of metals in sedimentation.

In marked contrast, bottom of core BIC2-PL19-CT1 (Layer III) show a sharp increase of sand-size materials (Fig.5A.2) together with variable geochemical signatures (Fig.5A.9) deviating from the average value of sulfide-rich cores in the NE, in particular with respect to Cu/Fe and Cd/Zn ratios. This suggests a different origin of Cu- and Zn-sulfides at both sites. Fe and Cu isotope compositions also display a larger range, with lower δ^{56}Fe (down to -0.66 ‰) and δ^{65}Cu (down to 0.04 ‰) in Layer III compared to the average of the NE sector (δ^{56}Fe = -0.43 ‰± 0.03 and δ^{65}Cu = 0.70 ‰ ± 0.10, 1sd, n=22). Lower δ^{56}Fe are consistent with the

higher abundances of pyrite relative to pyrrhotite, which is probably derived from former chimney deposits enriched in pyrite, as those sampled at Cliff site (e.g. sample BIC2-PL20-04 with δ^{56}Fe = -1.06 ‰). Similarly, lower (i.e. near zero) δ^{65}Cu values, which are often encountered in massive sulfide deposits (Rouxel et al., 2004b), may point to a significant contribution of ancient Cu-rich deposits, as those also sampled at Cliff site (e.g. sample BIC2-PL20-02 with δ^{65}Cu 0.04 ‰). Considering that NE cores were recovered less than 50 m southern of the Cliff-Nail sulfide mound, which occurs as 60-m-high talus pile of sulfides between 3,520 and 3,470 m depth, it is likely that sulfide deposits were entrained into the sediment deposition area located at 3,510 m depth. Exposed outcrops of massive sulfides and stockwork were also observed from 3,470 to 3,458 m (Fouquet et al., 1993) on the fault scarp of the Cliff area, which corresponds to the feeder zone of the sulfide mound and brought to the surface due to the graben formation.

With respect to the origins of sulfide-rich sediments in the NE sector, we consider that sulfides were mainly supplied from the overlying hydrothermal plume, for the following reasons. First, geochemical compositions of cores BIC2-PL14-CT1 and CT9 overlap with end-member fluid compositions from both Beehive and Moose (Fig.5A.9), and also with suspended vent-derived sulfide particles recovered near active chimneys (Table 5A.5). For example, Cu/Fe ratios of sediments are similar to, or slightly higher than end-member fluid values, while Zn/Fe remains within the same range. Considering that Cu-sulfides have much lower solubility than Fe-sulfides (pyrrhotite, pyrite), it is not surprising that Cu/Fe is slightly higher in precipitated sulfides than in end-member fluids. Quantitative precipitation of Cu vs. non-quantitative precipitation of Fe is also well supported by their isotope systematics. Fe isotope ratios show enrichment in light isotopes in sediments relative to vent fluid values (by about 0.14 ± 0.02 ‰), consistent Fe isotope fractionation during partial sulfide precipitation in plume environment (e.g. Bennett et al., 2009; Rouxel et al., 2016). In contrast, δ^{65}Cu of sediments are identical, within uncertainty, to end-member fluids values, ranging between 0.53 to 0.87 ‰ (Fig.5A.9), consistent with quantitative and rapid Cu precipitation near vent environments, and transport in the dispersing hydrothermal plume. While it is expected that Cd should partition preferentially in insoluble Zn-sulfides (Schwartz, 2000), the identical Cd/Zn ratios between sediments and end-member values suggest that Zn-sulfides are also efficiently precipitated in plume

environments (Fig.5A.9). Slightly lower Co/Cu in sediments compared to end-member fluid values follow the same pattern than in sulfide deposits, suggesting that slightly lower solubility of Co relative to Cu. The sharp increase in Cu/Fe ratios within Layer II probably results from an event that deposited preferentially Cu-rich sulfides relative to Fe-sulfides (or Fe-oxyhydroxides, see section below). Although speculative to this point, it is possible that such increase in Cu/Fe result either from an increase in vent fluid temperature, or from the enhanced entrainment of fine-grained Cu-rich sulfides from nearby active mounds (i.e. Moose) being resuspended in the water column. Regardless of the mechanism, δ^{65}Cu value of the Cu source in Layer II remain similar to, or slightly lower to the bulk of plume materials delivered to the sediment (Fig.5A.9).

5.6.5. Origins of Fe-oxyhydroxide in metalliferous sediments: result of seafloor alteration or plume fall-out?

It has been widely shown that element forming oxyanions in seawater such as V, P, Cr and As can be scavenged by iron oxyhydroxides formed in hydrothermal plume environments (Trocine and Trefry, 1988; Feely et al., 1990; Feely et al., 1991; German et al., 1991; Rudnicki and Elderfield, 1993; Feely et al., 1994; Edmonds and German, 2004). Feely et al. (1998) demonstrated that the P/Fe and V/Fe molar ratios within hydrothermal plumes a directly proportional to dissolved phosphate concentration in seawater. Numerous studies have therefore V/Fe and P/Fe to calculate the relative abundance of hydrothermal Fe oxyhydroxide materials vs. Fe-sulfides in sediment trap or suspended plume particles (German et al., 1997; German et al., 2002; Bennett et al., 2009; Bennett et al., 2011; Rouxel et al., 2016). It should however be borne in mind that the same approach applied to metalliferous sediments has several limitations: i) total V and P concentrations are not only related to Fe-oxyhydroxides, and could also derived from lithogenic and/or biogenic (i.e. organic matter) components (Rouxel et al., 2016); ii) suboxic/anoxic sediment diagenesis can dissolve or recrystallize plume-derived Fe-oxyhydroxides, leading to the release of P and V in porewaters, reprecipitating as carbonate fluorapatite phase (Froelich et al., 1977; Ruttenberg and Berner, 1993; Filippelli and Delaney, 1996).

Through detailed study of mineralogy and geochemistry of metalliferous sediments at Snake Pit, we identified four major components: (1) lithogenic materials defined by their strong correlation between Ti and Al (e.g. volcanic material from ridges, pelagic sediments); (2) Fe-sulfide precipitates (pyrite/marcasite, pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite) variably enriched in Cu, Co, and Zn; being derived either from plume fall-out or mass wasting of deposits; (3) Fe-oxyhydroxides, either formed through partial oxidation of Fe(II) in the dispersing hydrothermal plume or in-situ oxidation of Fe-sulfides at the seafloor during diagenesis. As presented in Figure 5A.3, we determined for each core sections the relative proportion of Fe being partitioned into each of the sedimentary components listed above. We made the following assumptions:

i) Fe in lithogenic component (Fe_{Lith}) can be calculated using either Al or Ti concentrations. Here, we used Fe/Ti = 13.99 g/g consistent with ratio obtained for average background pelagic sediments recovered off-axis during IODP Expedition 336 (Edwards et al., 2012), which is slightly above global marine sediments Fe/Ti ratios determined at about 10.8 g/g (Plank and Langmuir, 1998).

ii) Fe in sulfide component (Fe_{FeS}) is calculated using average Fe/S ratios of pyrrhotite-rich chimney at Snake Pit, determined at 1.56 ± 0.17 g/g (i.e. 0.9 ± 0.1 mol/mol, see section 4.2)

iii) Fe in plume-derived Fe-oxyhydroxide (Fe_{FeOx}) is calculated using V concentrations in sediment which has been corrected for lithogenic contribution, with V/Ti = 0.037 g/g. For pure plume-derived Fe-oxyhydroxides values, we used V/Fe = 0.004 g/g as previously determined by Feely et al. (1998) in neutrally buoyant plume.

iv) Fe which cannot be accounted by the sources above is considered to correspond to Fe oxyhydroxide formed through alteration of Fe-sulfide at the seafloor. It is referred as "excess' Fe (Fe_{XS}) and calculated as follow:

$$Fe_{XS} = Fe_{TOTAL} - (Fe_{Lith} + Fe_{FeS} + Fe_{FeOx}) \quad (3)$$

With Fe_{TOTAL} the concentration of Fe in the sediment.

Results presented in Figure 5A.2 for NE site (cores BIC2-PL14-CT1) show that the proportion of Fe_{XS} is variable downcore, and average about 11.6 % of the total Fe, whith Fe_{Lith} = 0.3 %, Fe_{FeS} = 82.6 %, Fe_{FeOx} = 5.6 %. Maximum Fe_{XS} is found at the base of Layer I, and is

minimum near the seawater-sediment interface. By comparison, the proportion of Fe derived from either Fe-sulfide (Fe_{FeS}) or Fe-oxyhydroxide from the overlying hydrothermal plume (Fe_{FeOx}) remain relatively constant. The reason for such downcore variability of Fe_{XS} is presently difficult to assess in the absence of sediment dating, but it could be controled by sedimentation rate: at high-sedimentation rate, the sustained delivery of Fe-sulfides would allow efficient burial, preventing long-term exposure of Fe-sulfides to oxygenated deep seawater, and therefore moderate increase in Fe_{XS}. In contrast, during periods of hydrothermal quiescence, sustained oxygenated conditions within the uppermost sediment layers would allow more extensive alteration, and therefore enhanced increase in Fe_{XS}.

In contrast to NE site, the origin and significance of Fe_{XS} in SW site (cores BIC2-PL19-CT1,3) is less straightforward. In the previous section, we inferred the occurence of Fe-sulfides in Layer III as being the result of mass wasting of former hydrothermal deposits. In a similar manner, the high abundances of Fe_{XS} in the uppermost 12 cm (Layer I), averaging 53.7% of the total Fe, could be also related to the mass wasting of previously altered sulfide deposits, as reported in previous studies (Kuksa et al., 2021). However, this hypothesis is not supported by the relatively homogeneous grain size distribution throughout Layer I, and by $\delta^{56}Fe$ values which are similar to the expected $\delta^{56}Fe$ values from plume-derived material determined at the NE site (Fig.5A.9). It is however important to note that $\delta^{65}Cu$ values are shifted towards lower values by up to 0.8 ‰ in core BIC2-PL19-CT3 (6 to 10 cm interval), which is not recorded in core BIC2-PL19-CT1. Sample BIC2-PL19-CT3-04 also shows intrinsic $\delta^{65}Cu$ variability of about 0.5 ‰ between silt and sand-size fractions (Fig.5A.10). Hence, it is highly likely that, at least core BIC2-PL19-CT3, received the input of ancient Cu-rich sulfides (or their alteration products) during the deposition of Layer I, as already considered for sulfide-rich Layers II and III.

Throughout Layer I of core BIC2-PL19-CT1, the relatively high, and homogeneous proportion of Fe-oxyhydroxide derived from plume fall out, averaging 35 % of total Fe, suggests that sediments received materials from a more distal (i.e. aged) pool of the dispersing plume. This interpretation is further supported by the significant enrichment in Mn throughout Layer I (Fig.5A.5) suggesting a possible contribution of distal and fully oxidized plume. Considering also that Layer I received higher contribution of pelagic sedimentation, we propose

that sediments formed away from the main direction of plume dispersal, with relatively low sedimentation rate. In this context, any Fe-sulfide particles derived from the plume would be effectively oxidized at the seafloor.

5.6.6. Impact of metalliferous sediment diagenesis on benthic metal flux at the seafloor

One of the key questions regarding hydrothermal fluxes to the global ocean is the behavior of non-conservative elements upon mixing of high-temperature fluids with seawater. It was commonly considered that hydrothermally-released metals were largely removed from seawater by precipitation of iron-bearing minerals within plumes and then deposited at the seafloor close to vent sites. With this assumption in place, the contribution of hydrothermal fluxes to the metal ocean budget was considered negligible. For example, the assessment of Cu budget in the oceanic crust (Hannington, 2013) demonstrated that the entire high-temperature hydrothermal Cu flux to the ocean is balanced by the output flux in near-field metalliferous sediments (0.44 kg/m^2), seafloor massive sulfide deposits (0.34 kg/m^2) and subseafloor alteration and mineralization (0.96 kg/m^2). Only a small amount continues to be deposited from far-field plume (Hannington, 2013).

Research in near-vent settings have however revealed several potential mechanisms enhancing the delivery of hydrothermally-sourced metals to the open ocean: (i) complexes with dissolved and particulate organic carbon (DOC and POC) which was shown to be particularly important for Fe and Cu (Bennett et al., 2008; Toner et al., 2009; Sander and Koschinsky, 2011; Hawkes et al., 2013); (ii) nanoparticulate minerals, in particular pyrite (Yucel et al., 2011; Gartman et al., 2014); (iii) uptake by water-column microorganisms (Li et al., 2014). Previous works also raised fundamental questions regarding the residence time of hydrothermal particles in seawater, their dissolution kinetics and the role of biological processes (Feely et al., 1987; Lilley et al., 1995; Adams et al., 2011; Sylvan et al., 2012; Carazzo et al., 2013). Of particular interest, the fate of metalliferous sediments at the seafloor received limited attention, despite the potential for providing a significant benthic source (Li et al., 2021). Hereafter, we assess this effect through two complementary approaches: (1) investigating porewater geochemistry

during early stages of sulfide alteration or Fe-oxyhydroxide diagenesis; (2) establishing geochemical mass balance of metals during extensive sulfide oxidation in sediments.

5.6.6.1. Sulfide-rich sediment diagenesis

Porewater profiles throughout the sediment section recovered at NE site reveals important features pertaining to the diagenetic processes taking place in sulfide-rich environments:

(1) Dissolved Fe show enrichment to about 350 to 500 μM below 5 cm (Table S5, Fig.5A.6), consistent with the release of Fe^{2+} at depth. As mentioned previously, O_2 penetration in the sediment is limited to the uppermost 1 cm (Spedicato et al., 2020) and remain consistently anoxic to suboxic deeper in the section. At least two alternative mechanisms could explain elevated Fe^{2+} in porewater, including the release of Fe^{2+} through the reduction of Fe-oxyhydroxides, and the congruent dissolution of pyrrhotite in anoxic conditions. Both processes can be discriminated using Fe isotope ratios. Throughout the entire sediment section < 5 cm, porewater $\delta^{56}Fe$ values average -1.32 ± 0.14 ‰ (1 s.d., n=13), which is lower by 0.9 ‰ than the average value of the host sediment ($\delta^{56}Fe$ = -0.43 ± 0.03 ‰, 1 s.d., n=15). In the case of congruent pyrrhotite dissolution, the production of aqueous Fe^{2+} is expected to yield similar $\delta^{56}Fe$ than the initial mineral-hosted Fe^{2+}, which is at odd with the results. It has been widely recognized that Fe isotope ratios are largely fractionated through Fe redox changes, with Fe^{2+} species being enriched in light isotopes relative to Fe^{3+} species (e.g. Johnson et al., 2002; Frierdich et al., 2014). It is particularly true for dissimilatory Fe^{3+} reduction which is able to produce a pool of dissolved Fe^{2+} being 1 to 2.5 ‰ lower than the initial Fe-oxyhydroxide substrate (Icopini et al., 2004; Johnson et al., 2005; Crosby et al., 2007). Such process has been shown to occur widely in marine sediment, in which the presence of organic matter and authigenic Fe-oxyhydroxide provide both electron donors and acceptors for supporting microbial processes (Severmann et al., 2010; Tangalos et al., 2010; Scholz et al., 2014).

An important mechanism, however, explaining much of the observed Fe isotope fractionation factor during dissimilatory Fe reduction, is the sorption of isotopically heavy Fe^{2+} onto Fe-oxyhydroxides. In particular, the equilibrium Fe isotope fractionation factor between

aqueous Fe^{2+} and goethite has been experimentally measured to be −1.05 ± 0.08‰ in $^{56}Fe/^{54}Fe$ (2sd) at 22 °C (Beard et al., 2010), which is remarkably similar to the apparent Fe isotope fractionation factor of -0.90 ± 0.17‰ (1 s.d.) between dissolved Fe^{2+} and bulk sediment in NE site. Hence, we consider the following mechanism as the most likely to occur: i) pyrrhotite is dissolved under mostly anoxic conditions, releasing aqueous Fe^{2+} with similar $\delta^{56}Fe$ values; ii) a fraction of the released Fe^{2+} is subsequently absorbed onto Fe-oxhydroxides, which represent about 5 to 15% of the total Fe in sediments. At present, we cannot rule out the contribution of dissimilatory Fe reduction since sediments contain a significant amount of organic matter (TOC ranging from 0.21 to 0.45 wt. %), but it is not essential in explaining the results.

(2) Dissolved Cu concentrations remain below 0.05 μM (average of 28 nM) throughout most of the sediment section, despite the fact that Cu is averaging 3.3 ± 0.7 wt. % (1 s.d.) in the sediment. By comparison, Fe reaches 500 μM for total Fe concentration of about 47 wt. %. Similar comparison between porewater and sediment concentrations could be made for other metals, such as Co (2.7 nM in porewater vs. 95 ppm in sediments) and Ni (11.8 nM in porewater vs. 5.2 ppm in sediments). After removing seawater-derived contribution of trace metals, which is particularly important for Ni having a deep North Atlantic concentration of about 7.7 nM (Middag et al., 2020), we can calculate the following partition coefficient (K) of metals between porewater and minerals: $KFe = 4.6x10^{-5}$, $KNi = 4.6x10^{-5}$, $KCo = 1.7x10^{-6}$, $KCu = 5.1x10^{-8}$. Results suggest therefore that Fe and Ni have similar solubilities, which are about 3 orders of magnitude higher than for Cu. We interpreted the results as being controlled by mineralogy, with higher reactivity of pyrrhotite (hosting Fe, Ni and some Co) relative to chalcopyrite or isocubanite (hosting Cu and some Co). Overall, results suggest that besides Fe, diagenetic alteration of metalliferous sediments represent a very limited flux of trace metals to overlying seawater. They however represent a net sink for seawater-derived U as shown by the downcore decrease in U concentrations in porewaters (Fig.5A.6).

5.6.6.2. Diagenetic fate of Fe- and Mn-oxyhydroxides in metalliferous sediments

Layer I of metalliferous sediments in SW site provides an excellent example of the diagenetic status of Fe-oxyhydroxide-rich sediments (Fig.5A.3). It contains less than 2% of Fe

present in the form of Fe-sulfides, 5% in the form of lithogenic material, with the remaining being Fe-oxyhydroxides identified as being mostly goethite by XRD. Mn-oxyhydroxides are also slightly enriched, yielding Mn concentrations from 0.02 to 0.04 wt. %.

Previous studies of continental margin sediments have demonstrated that Fe and Mn oxy-hydroxides are highly reactive during suboxic sediment diagenesis (Froelich et al., 1979; Homoky et al., 2011). Trace metals being often associated with Fe-Mn oxyhydroxides phase, such as Cu, Co, Cd, Mo and Ni, may be therefore released in porewater during suboxic diagenesis (Sawlan and Murray, 1983; Shaw et al., 1990; Morford et al., 2005; Li et al., 2021). Porewater Mn concentrations in cores BIC2-PL19-CT1 and CT2 show a steep increase below the sediment-water interface, with a maximum value at 2-3 cm depth consistent with active Mn reduction during early diagenesis. The similar porewater profiles of Cu and Co (Fig.5A.6 , 7) and to a lesser extent Ni (Table S5) suggests that they are associated with manganese oxide phases in sediments and mobilized during their reduction. This is in agreement with previous studies of metal associated with Mn-oxide in marine sediments (Koschinsky and Hein, 2003; Sherman and Peacock, 2010). In contrast, Fe increases only moderately below 4 cm (Fig.5A.6), which is consistent with the fact that the reduction of Mn oxides is thermodynamically favored over the reduction of Fe oxides (Froelich et al., 1979).

The Mn reduction zone (defined between 2 and 5 cm depth, Fig.5A.7) is also characterized by highly negative δ^{65}Cu values (from -1.36 ‰ to -0.16 ‰), which indicate a preferential release of isotopically light Cu into porewater. Here, we consider that the source of low δ^{65}Cu values is the dissolution of Cu sorbed onto Mn oxides. Based on quantum mechanical calculations and/or sorption and desorption experiments (Ijichi et al., 2018; Sherman and Little, 2020), the degree of Cu isotope fractionation between inorganic Cu in seawater and birnessite ($\Delta^{65}Cu_{aq\text{-}MnO2}$ could be up to 0.94 ‰ at 5°C, and pH 8. In order to explain the full range of measured δ^{65}Cu values in porewater, we further propose that additional fractionation is taking place during the re-adsorption of heavier Cu isotopes onto Fe-oxyhydroxides (Balistrieri et al., 2008; Pokrovsky et al., 2008). Note that similar argument could be given for explaining the very negative δ^{56}Fe values (down to -2.34 ‰) in porewater at 5 - 8 cm depth (Fig.5A.6), i.e. isotopically heavy Fe^{2+} is preferentially adsorbed onto Fe-oxyhydroxides (Beard et al., 2010).

Below the Mn reduction zone (Fig.5A.7), porewater Cu concentrations decrease, while δ^{65}Cu values increase up to 1.72 ‰ near the base of Layer I. Porewater δ^{65}Cu values remain positive but significantly lower (0.21 to 1.04‰) deeper in sediment (layer II and III). We consider that the ultimate source of isotopically heavy Cu in porewater is the alteration of Cu-rich sulfides which become ubiquitous through Layer II and III. Experimental studies have well demonstrated that the oxidation of Cu sulfides (e.g. chalcopyrite, bornite, chalcocite and enargite) generates Cu^{2+} species in solution with δ^{65}Cu values that are +1 to +3 ‰ relative to the initial mineral (Mathur et al., 2005; Fernandez and Borrok, 2009; Kimball et al., 2009; Wall et al., 2011). Because Cu-sulfide are rather scarce at the base of Layer I, where the heaviest Cu isotope values were measured, it is also possible that dissolved Cu is released by the dissolution of secondary Cu-rich phases (e.g. atacamite) which are known to be also enriched in heavy Cu isotopes (Rouxel et al., 2004a).

5.6.6.3. Geochemical mass balance during sulfide alteration at the seafloor

In the previous section, we demonstrated that the oxide facies encountered in Layer I of the sediment sections of the SW site result from the deposition of plume-derived Fe-(Mn)-oxyhydroxides and the extensive alteration of hydrothermally-derived sulfides, under relatively low sedimentation rate. The protolith for the oxidized sulfide material remains however difficult to assess, as it could derived from plume fall-out (as for NE site), or from mass wasting of sulfide deposits (as for Layer II and III below). Through similar δ^{56}Fe and δ^{65}Cu values between NE and SW sites, and the relative geochemical homogeneity between grain size fractions, we made the assumption that the uppermost section of Layer I (0 - 4 cm) at both sites is essentially derived from plume deposition. We then tentatively established a geochemical mass balance during seafloor alteration of plume deposits by calculating the enrichment factor (EF) for each element, as follow:

$$EF = (C_x / C_{ref})_{SW\ site} / (C_x / C_{ref})_{NE\ site} \quad (4)$$

where the concentration of the element of interest in bulk sediment is C_x, and the concentration of a reference element C_{ref} for the purpose of normalization. Here we selected Fe as reference as it is a major element in the sediment, and it is reasonable to assume that it remains immobile

during early diagenesis at the sediment-water interface (i.e. Fe occurs either as sulfide or oxyhydroxides minerals). $(C_x / C_{ref})_{SW\ site}$ values are calculated using average concentrations values for the uppermost 4 cm in cores BIC2-PL19-CT1 and CT3; while $(C_x / C_{ref})_{NE\ site}$ are calculated using average concentrations values for the entire Layer I of cores BIC2-PL14-CT1 and CT9. We applied error propagation on EF values using 1sd values, and results are presented in Figure 5A.12.

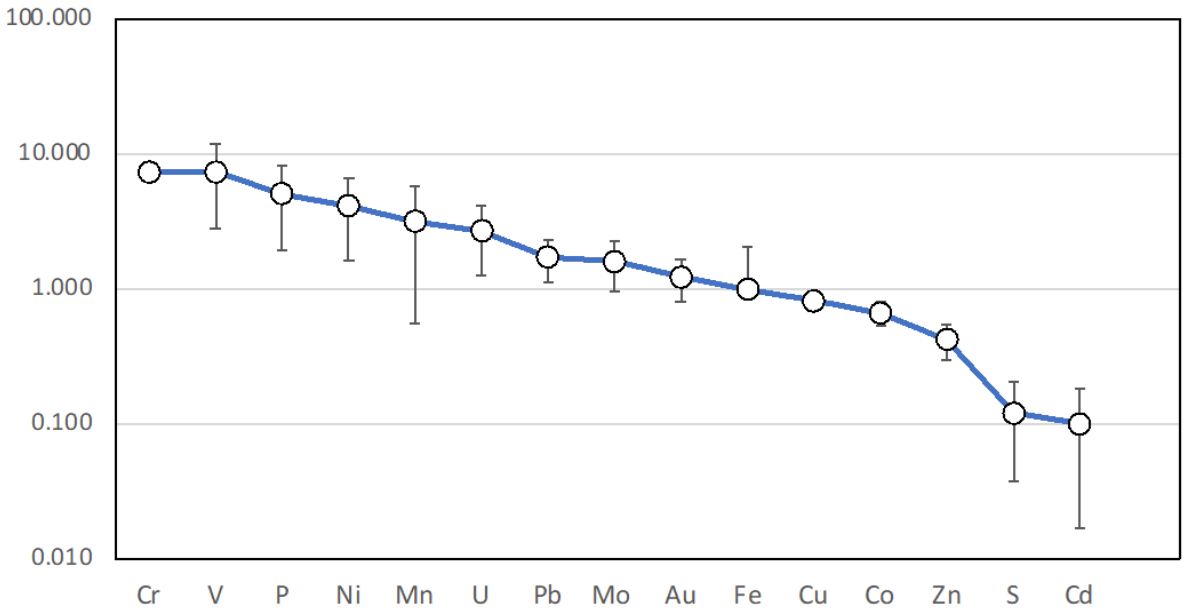


Figure 5A.12 : Spider diagram of Enrichement Factor (EF) of selected elements determined by comparing sulfide-rich sediments from the NE site and strongly oxydized coretop sediments from the SW site.

As expected, elements with EF > 1 are those being mainly associated with Fe (or Mn) oxyhydroxides and derived from seawater:

i) P and V are found enriched in SW sites due to enhanced input of plume-derived Fe-oxyhydroxides relative to Fe-sulfides compared to NE site.

ii) Mn and Ni have similar EF due to their close association in Mn-oxyhydroxides; Ni and to a lesser extent Mo and Cu (see discussion on Cu isotope systematics) may be therefore removed from seawater during co-precipitation with hydrothermally-derived Mn or retained in the sediments through this process.

iii) Cr and U enrichments are consistent with the uptake of seawater U and Cr into sulfide phases during oxidation processes resulting from seawater diffusion through the sediments after sulfide precipitation (German et al., 1993; Mills et al., 1993; Mills et al., 1994).

Sulfide-hosted elements being mainly immobile with EF = 1 include principally Cu and Au. These metals are therefore considered to be efficiently retained in the sediment during sulfide oxidation, either as secondary Cu^{2+}-minerals or adsorbed onto Fe(Mn) oxyhydroxides for Cu, or as native forms for Au and possibly Cu and Ni (Hannington et al., 1988; Dekov, 2006).

Significant loss of metals during sulfide alteration with EF < 1 is clearly demonstrated for Zn and Cd, albeit in different proportion, suggesting that Zn-sulfides are both prone to dissolution and loss in the water column. Unfortunately, analytical difficulties prevented us to report Zn and Cd concentrations in porewaters to confirm this finding. In the study of Feely et al. (1987), the abiotic dissolution rates determined for sulfide minerals in seawater vary by over three orders of magnitude, with pyrrhotite being the most reaction, followed by marcasite, sphalerite, pyrite, and chalcopyrite. In a more recent study, Fallon et al. (2018) performed leaching experiments on seafloor sulfide deposits to emulate mining processes. It was found that leached Fe was removed from solution over time by the precipitation of Fe oxyhydroxides, whereas Cu and Pb leached remained in solution at ppb levels. The results are somewhat in contradiction with our study, suggesting essentially immobile behaviors of Cu and Pb. We consider that the contrasted behavior of Cu, Pb vs. Zn and Cd is due to their different affinity towards Fe-oxhyhydroxide. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite was determined by Balistrieri et al. (Balistrieri and Murray, 1982). For a given pH and total metal concentrations, changes from an inert electrolyte to seawater-like major ion concentrations produced 1) an overall increase in Cu adsorption; 2) an increase in Pb adsorption at low pH; 3) overall decrease in Zn adsorption; and 4) there is a significant decrease in Cd adsorption. These contrasted behaviors are in good agreement with our results suggesting highest mobility for Cd, followed by Zn to a lower extent.

5.6.7. Synthesis

A schematic diagram summarizing the controls on sediment geochemistry at Snake Pit is shown in Figure 5A.13. Besides materials being derived from background sedimentation, including biogenic (e.g. carbonate, note identified at Snake Pit) and lithogenic materials (e.g. volcanic debris, deep sea clays), metalliferous sediments are essentially derived from local hydrothermal input, with significant modification through scavenging of seawater-derived elements, and release due to oxidative weathering at the seafloor.

Active vents represent the main source of hydrothermal materials, and can display spatial and temporal variability, both in terms of fluxes and composition. Results comparing end-member values for Moose and Beehive vents, sampled over two time periods (2014 and 2018) revealed only marginal variability due to local, subsurface processes. While δ^{56}Fe signatures of end-member fluids remain unchanged, δ^{65}Cu appears more variable, resulting from subsurface interaction between the hydrothermal fluids and previously precipitated Cu-sulfides, leading to significant increase in δ^{65}Cu values relative to source rocks.

Study of near-vent particles suggest near quantitative Cu- (and Zn)-sulfide precipitations thus preserving the initial δ^{65}Cu value of the fluids, while partial Fe-sulfide formation allowed the expression of significant Fe isotope fractionation to be transferred in precipitated sulfides. Depending on their location relative to the main direction of the plume dispersal and proximity of hydrothermal mounds potentially producing debris flows, metalliferous sediments at Snake Pit showed very contrasted compositions, reflecting both the sources of metals and diagenetic overprint.

At the NE site, core tops (0 - 20 cm) are essentially composed of Fe-rich sulfides minerals (pyrrhotite) with mineralogical and geochemical signatures (e.g. Cu/Fe, Zn/Fe, δ^{65}Cu, δ^{56}Fe) very similar to sulfide minerals forming in near vent environments. Significant enrichment in Fe-oxyhydroxides throughout the cores are best explained by the deposition of plume-derived Fe-oxyhydroxides, being intermixed with Fe-sulfide particles. The homogeneous downcore distribution of silt vs sand-size sulfide materials, intermixed with fine-grained Fe oxyhydroxides do not provide evidences for significant debris flows within the core. Geochronological investigations demonstrated that hydrothermal activity at Snake Pit began

about 4000 years ago, which can be related to the early stage of fissuring and graben formation (Lalou et al., 1993). Although sedimentation rate could not be determined in the cores, sedimentation rates of 8 cm/ka were determined for vent-derived particles at the TAG (Metz et al., 1988). Thus, the absence or low abundance of biogenic components or detrital in NE cores seems to indicate that 20 cm-long sediment cores could result from the continuous deposition of sulfide-rich plume particles. The diagenetic evolution of these sulfide-rich and rapidly forming sediments is restricted to the dissolution of pyrrhotite, which is the most reactive mineral in this system, while Cu-sulfide mineral remaining stable. Fe-oxyhydroxides are well preserved in the sediment despite suboxic to anoxic (but not sulfidic) diagenetic conditions and significant enrichment in organic matter, suggesting limited microbial activities (i.e. related to dissimilatory ferric Fe or sulfate reduction).

At the SW site, recovered sediment section displays very distinctive intervals resulting from a more complex sedimentation history, involving (1) mass wasting of hydrothermal sulfide deposits actively forming along the fault scarp and rapid burial preventing extensive weathering (Fe-sulfides contribute from ~ 96% of the total Fe in Layer III); (2) transition to more oxidized facies in Layer II result from both the delivery of hydrothermal plume fall-out (Fe-oxyhydroxides) and the formation of sulfide weathering products (e.g. atacamite, covellite, digenite, goethite) at sediment-water interface (3) erosion of already formed gossan material from mound tops due to the steep topography through Layer I and II, explaining the significant heterogeneity within and between cores; (4) core top (uppermost 5 cm of Layer) is mainly composed of Fe-oxyhydroxides, originating from plume fall-out, either as primary Fe(Mn) oxyhydroxides or oxidized sulfide particles. Diagenetic processes identified in this environment involves primarily the pervasive alteration of sulfide materials, followed the formation of Fe-oxyhydroxides proving an efficient trap for released trace metals (with the notable exception of Cd and Zn). Buried Mn-oxyhydroxides are also reduced under suboxic conditions, and although they represent a minor fraction of the mineral phases, exert a strong control in porewater geochemistry, in particular dissolved Cu isotope ratios.

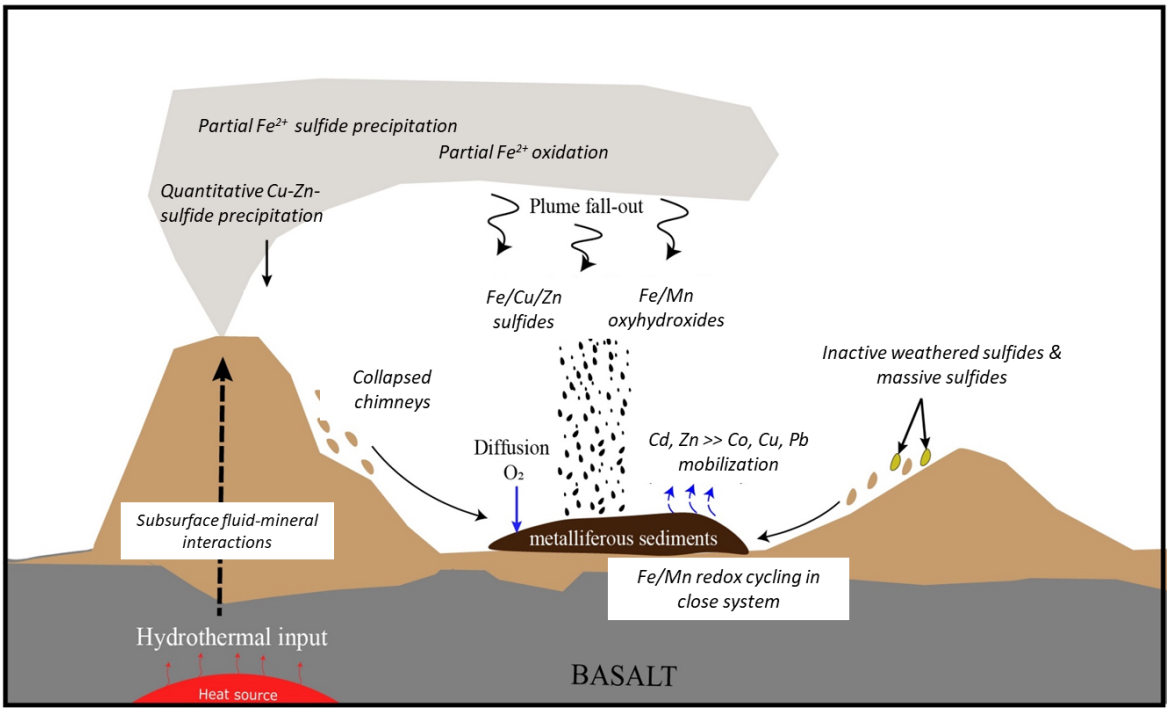


Figure 5A.13: Schematic diagram synthesizing the principal processes addressed in this study and affecting geochemical signatures of metalliferous deposits. See text for discussion.

5.7. Conclusions

In this study, we combined mineralogy, geochemistry and Cu- and Fe-isotope systematics of metalliferous sediments, sulfides and hydrothermal fluids at Snake Pit hydrothermal field (23°N) to provide constraints on the sources and fate of Cu and associated metals (e.g. Fe, Co, Mn, Ni, Zn, Cd) at the seafloor. The determination of δ^{65}Cu values of high-temperature hydrothermal fluids is consistent with previous studies suggesting significant enrichment in heavy isotopes in fluids relative to volcanic rocks (Rouxel et al., 2004a; Syverson et al., 2021). Subseafloor alteration of Cu-rich massive sulfides or stockwork and subsequent dissolution of Cu-rich alteration products, as well as high-temperature chalcopyrite leaching can contribute to the range of δ^{65}Cu (0.53 - 1.19 ‰) in end-member fluids. Cu-sulfide precipitation in near vent environments produce very limited Cu isotope fractionation due to the combined effect of small Cu isotope fractionation at high-temperature ($\Delta^{65}Cu_{Cpy\text{-}Cu.aq}$ = - 0.22 ± 0.16 ‰, 1 s.d., at 350°C, Syverson et al. 2021) and quantitative Cu-sulfide precipitation at lower temperature. Cu isotope systematics therefore contrast with Fe isotope systematics showing a systematic enrichment in

light Fe isotopes in hydrothermal fluids and Fe-rich sulfides, as reported in previous studies (Sharma et al., 2001; Rouxel et al., 2008; Bennett et al., 2009; Ray et al., 2021; Wang et al., 2021; Sahlström et al., 2022).

Because Fe- and Cu- isotopes are sensitive to the rate and processes of sulfide formation (Pokrovski et al., 2021; Syverson et al., 2021), active and inactive sulfide deposits can display significant range of δ^{65}Cu and δ^{56}Fe values. In contrast, Cu and Fe isotope signatures in plume-derived metalliferous sediments display a much restricted range reflecting high-temperature fluid sources. Using a multi-proxies approach, we determined that metalliferous sediments are formed through two competing processes: (i) buoyant plume fall-out where particles precipitate and fall by gravity, (ii) mass-wasting of sulfide mound debris and oxidative degradation of hydrothermal edifices, triggered by either active tectonism, or the abrupt topography of hydrothermal mounds. Overall, these two sources play a fundamental role in controlling Cu isotope variability in metalliferous sediments while post-depositional diagenetic processes associated to sulfide alteration produce limited effects due to the efficient retention of Cu (and associated metals) within Fe-oxyhydroxides.

In this study, we reported the first comprehensive survey of Cu isotope systematics in marine sediment porewaters, and reported a δ^{65}Cu range of about 3 ‰ within 20 cm of sediment sections. We showed that highly negative δ^{65}Cu values (from -1.36 ‰ to -0.16 ‰) of porewaters are due to the combined effect of dissolution of light Cu isotopes previously sorbed on Mn oxides and adsorption onto Fe-oxyhydroxides, while positive δ^{65}Cu values indicates primarily the weathering of Cu-rich sulfides (or dissolution of their alteration products). The overall net isotope effect of Cu-sulfide dissolution vs. re-adsorption onto Fe-oxyhydroxide is difficult to predict. The initial stage of Cu-sulfide alteration should result in a flux of isotopically heavy Cu at seawater-sediment interface, as commonly observed in supergene alteration environments (Mathur et al., 2005; Mathur and Fantle, 2015). However, the stronger reactivity and natural abundances of Fe-rich sulfides such as pyrrhotite vs. Cu-rich sulfides such as chalcopyrite produce an abundant pool of Fe-oxyhydroxides, effectively trapping Cu released during sulfide oxidation.

In the context of seafloor mining, it is likely that the generation of a sediment plume during the extraction process will have very different impacts than those discussed here.

Extensive resuspension of sulfide material is expected to be created by seafloor production vehicles, specifically the cutter and the collector, as well as by risers and processed material that is returned as waste-water by the surface support vessel (Fallon et al., 2017; Hauton et al., 2017; Fallon et al., 2018; Miller et al., 2018). Considering that Cu is the principal commodity of interest, it is likely that the sediment plume will be enriched in fine-grained Cu-sulfides compared to natural background. Under these circumstances, the net diagenetic flux of Cu and associated metals to seafloor environment is likely to be strongly enhanced. However, important knowledge gaps remains regarding the reactivity of sulfide minerals at the seafloor (Feely et al., 1987) (Fallon et al., 2017; Fallon et al., 2018), and the importance of microbial processes (Edwards et al., 2003) which should be the focus of future research.

Declaration of competing interest:

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper. The study was funding by Ifremer through REMIMA project and by Region Bretagne through ARED funds.

Data availability

Data will be made available in Ifremer's database repository SEANOE (https://www.seanoe.org/) upon publication of the manuscript.

5.8. Acknowledgments

The authors thank shipboard participants of the BICOSE 1&2 cruises, the ship captains and chief scientist M.A. Cambon. We also thank the Nautile pilots and the crews of the Nautile for assistance with sample collection during the cruises. We thank Lucie Pastor for discussion and porewater sample processing onboard. We thank Laetitia Leroy, Yoan Germain and Anne Trinquier for technical assistance in the clean lab, for HR-ICP-MS and MC-ICP-MS analyses at Ifremer. We thank Audrey Boissier and Sandrine Chéron for XRF and XRD analyses. We thank Anne-Sophie Alix for samples location and processing bathymetric maps and Philippe

Fernagu for making of the polished sections. Many thanks to Germain bayon for technical advice on granulometric separation and fruitful discussion.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online.

5.9. References

Adams, D.K., McGillicuddy, D.J., Zamudio, L., Thurnherr, A.M., Liang, X.F., Rouxel, O., German, C.R., Mullineaux, L.S., 2011. Surface-Generated Mesoscale Eddies Transport Deep-Sea Products from Hydrothermal Vents. Science, 332(6029): 580-583.

Agarwal, D.K., Roy, P., Prakash, L.S., Kurian, P.J., 2020. Hydrothermal signatures in sediments from eastern Southwest Indian Ridge 63 degrees E to 68 degrees E. Mar. Chem., 218.

Asael, D., Tissot, F.L.H., Reinhard, C.T., Rouxel, O., Dauphas, N., Lyons, T.W., Ponzevera, E., Liorzou, C., Cheron, S., 2013. Coupled molybdenum, iron and uranium stable isotopes as oceanic paleoredox proxies during the Paleoproterozoic Shunga Event. Chem. Geol., 362: 193-210.

Baconnais, I., Rouxel, O., Dulaquais, G., Boye, M., 2019. Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea. Chem. Geol., 511: 465-480.

Balistrieri, L.S., Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., 2008. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. Geochim. Cosmochim. Acta, 72(2): 311-328.

Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 1982. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 46(7): 1253-1265.

Bayon, G., German, C.R., Boella, R.M., Milton, J.A., Taylor, R.N., Nesbitt, R.W., 2002. An improved method for extracting marine sediment fractions and its application to Sr and Nd isotopic analysis. Chem. Geol., 187(3): 179-199.

Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., Dennielou, B., Etoubleau, J., Freslon, N., Gauchery, T., Germain, Y., Jorry, S.J., Ménot, G., Monin, L., Ponzevera, E., Rouget, M.L., Tachikawa, K., Barrat, J.A., 2015. Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. Geochim. Cosmochim. Acta, 170: 17-38.

Beard, B.L., Handler, R.M., Scherer, M.M., Wu, L., Czaja, A.D., Heimann, A., Johnson, C.M., 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. Earth. Planet. Sci. Lett., 295: 241–250.

Beard, B.L., Johnson, C.M., Von Damm, K.L., Poulson, R.L., 2003. Iron isotope constraints on Fe cycling and mass balance in oxygenated Earth oceans. Geology, 31(7): 629-632.

Bennett, S.A., Achterberg, E.P., Connelly, D.P., Statham, P.J., Fones, G.R., German, C.R., 2008. The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. Earth. Planet. Sci. Lett., 270: 157-167.

Bennett, S.A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P.J., German, C.R., 2009. Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 degrees S Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 73(19): 5619-5634.

Bennett, S.A., Statham, P.J., Green, D.R.H., Le Bris, N., McDermott, J.M., Prado, F., Rouxel, O.J., Von Damm, K., German, C.R., 2011. Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9 degrees 50 ' N. Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.), 58(9): 922-931.

Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W., 2010. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. Geochim. Cosmochim. Acta, 74(23): 6801-6813.

Blanchard, M., Poitrasson, F., Meheut, M., Lazzeri, M., Mauri, F., Balan, E., 2009. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite ($FeCO_3$): A first-principles density functional theory study. Geochim. Cosmochim. Acta, 73(21): 6565-6578.

Borrok, D.M., Wanty, R.B., Ridley, W.I., Wolf, R., Lamothe, P.J., Adams, M., 2007. Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. Chem. Geol., 242: 400-414.
Boström, K., 1983. Genesis of Ferromanganese Deposits-Diagnostic Criteria for Recent and Old Deposits. In: Rona, P.A., Boström, K., Laubier, L., Smith, K.L. (Eds.), Hydrothermal Processes at Seafloor Spreading Centers. Springer US, Boston, MA, pp. 473-489.
Cambon-Bonavita, M.-A., 2014. BICOSE cruise, RV Pourquoi pas ?, https://doi.org/10.17600/14000100.
Cambon-Bonavita, M.-A., 2018. BICOSE 2 cruise, RV Pourquoi pas ? https://doi.org/10.17600/18000004.
Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., Karson, J.A., 1988. Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. Nature, 335(6190): 514-519.
Carazzo, G., Jellinek, A.M., Turchyn, A.V., 2013. The remarkable longevity of submarine plumes: Implications for the hydrothermal input of iron to the deep-ocean. Earth. Planet. Sci. Lett., 382: 66-76.
Cave, R.R., German, C.R., Thomson, J., Nesbitt, R.W., 2002. Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36 degrees 14 ' N on the Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 66(11): 1905-1923.
Chakraborty, P., Sander, S.G., Jayachandran, S., Nath, B.N., Nagaraju, G., Chennuri, K., Vudamala, K., Lathika, N., Mascarenhas-Pereira, M.B.L., 2014. Fate of copper complexes in hydrothermally altered deep-sea sediments from the Central Indian Ocean Basin. Environ. Pollut., 194: 138-144.
Chapman, J.B., Mason, T.F.D., Weiss, D.J., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., 2006. Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. Geostand. Geoanal. Res., 30(1): 5-16.
Chavagnac, V., German, C.R., Milton, J.A., Palmer, M.R., 2005. Sources of REE in sediment cores from the Rainbow vent site (36 degrees 14 ' N, MAR). Chem. Geol., 216(3-4): 329-352.
Cherkashev, G.A., 1995. Hydrothermal input into sediments of the Mid-Atlantic Ridge. Geological Society, London, Special Publications, 87(1): 223-229.
Chéron, S., Etoubleau, J., Bayon, G., Garziglia, S., Boissier, A., 2016. Focus on sulfur count rates along marine sediment cores acquired by XRF Core Scanner. X-Ray Spectrom., 45(5): 288-298.
Christiansen, B., Denda, A., Christiansen, S., 2020. Potential effects of deep seabed mining on pelagic and benthopelagic biota. Mar. Policy, 114: 103442.
Cotte, L., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., Sarradin, P.M., Cathalot, C., Riso, R.D., 2015. A comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers, 105: 186-194.
Crosby, H.A., Roden, E.E., Johnson, C.M., Beard, B.L., 2007. The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by Shewanella putrefaciens and Geobacter sulfurreducens. Geobiology, 5: 169-189.
Dauphas, N., John, S., Rouxel, O., 2017. Iron Isotope Systematics. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82: 415 - 510.
Dauphas, N., Teng, F.Z., 2017. Geochemistry of Non-traditional Stable Isotopes. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. , Volume 82. Mineralogical Society of America, St. Louis, Washington.
Dekov, V., 2006. Native nickel in the TAG hydrothermal field sediments (Mid-Atlantic Ridge, 26 degrees N): Space trotter, guest from mantle, or a widespread mineral, connected with serpentinization? J. Geophys. Res.-Solid Earth, 111(B5).

Dekov, V.M., Cuadros, J., Kamenov, G.D., Weiss, D., Arnold, T., Basak, C., Rochette, P., 2010. Metalliferous sediments from the H.M.S. Challenger voyage (1872–1876). Geochim. Cosmochim. Acta, 74(17): 5019-5038.

Dekov, V.M., Damyanov, Z.K., Kamenov, G.D., Bonev, I.K., Bogdanov, K.B., 1999. Native copper and alpha-copper-zinc in sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): nature and origin. Mar. Geol., 161(2-4): 229-245.

Dekov, V.M., Rouxel, O., Asael, D., Halenius, U., Munnik, F., 2013. Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin. Chem. Geol., 359: 136-149.

Dekov, V.M., Rouxel, O., Gueguen, B., Wegorzewski, A.V., Khripounoff, A., Menot, L., 2021. Mn-micronodules from the sediments of the Clarion-Clipperton zone (Pacific Ocean): Origin, elemental source, and Fe-Cu-Zn-isotope composition. Chem. Geol., 580.

di Donato, G., Joron, J.L., Treuil, M., Loubet, M., 1990. Geochemistry of zero-age N-MORB from Hole 648B, ODP Legs 106–109, M.A.R., 22°N. Proc. ODP, Sci. Results, 106/109: 57–65.

Dias, A.S., Fruh-Green, G.L., Bernasconi, S.M., Barriga, F., Seahma Cruise, T., Charles Darwin 167 Cruise, T., 2011. Geochemistry and stable isotope constraints on high-temperature activity from sediment cores of the Saldanha hydrothermal field. Mar. Geol., 279(1-4): 128-140.

Dias, A.S., Mills, R.A., Taylor, R.N., Ferreira, P., Barriga, F., 2008. Geochemistry of a sediment push-core from the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Chem. Geol., 247(3-4): 339-351.

Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., Rona, P., 1995a. Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. Geological Society, London, Special Publications, 87(1): 77-86.

Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., Rona, P., 1995b. Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. In: Parson, L.M., Walker, C.L., Dixon, D.R. (Eds.), Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication, pp. 77-86.

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

Edmonds, H.N., German, C.R., 2004. Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 68(4): 759-772.

Edwards, K.J., Bach, W., Klaus, A., the Expedition 336 Scientists, 2012. Proc. IODP, 336.

Edwards, K.J., McCollom, T.M., Konishi, H., Buseck, P.R., 2003. Seafloor bioalteration of sulfide minerals: results from in situ incubation studies. Geochim. Cosmochim. Acta, 67(15): 2843-2856.

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

Fallon, E.K., Niehorster, E., Brooker, R.A., Scott, T.B., 2018. Experimental leaching of massive sulphide from TAG active hydrothermal mound and implications for seafloor mining. Mar. Pollut. Bull., 126: 501-515.

Fallon, E.K., Petersen, S., Brooker, R.A., Scott, T.B., 2017. Oxidative dissolution of hydrothermal mixed-sulphide ore: An assessment of current knowledge in relation to seafloor massive sulphide mining. Ore Geology Reviews, 86: 309-337.

Feely, R.A., Lewison, M., Massoth, G.J., Robertbaldo, G., Lavelle, J.W., Byrne, R.H., Von Damm, K.L., Curl, H.C., 1987. Composition and Dissolution of Black Smoker Particulates

From Active Vents on the Juan de Fuca Ridge. Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets, 92(B11): 11347-11363.
Feely, R.A., Massoth, G.J., Baker, E.T., Cowen, J.P., Lamb, M.F., Krogslund, K.A., 1990. The effect of hydrothermal processes on midwater phosphorus distributions in the northeast Pacific. Earth. Planet. Sci. Lett., 96(3-4): 305-318.
Feely, R.A., Massoth, G.J., Trefry, J.H., Baker, E.T., Paulson, A.J., Lebon, G.T., 1994. Composition and sedimentation of hydrothermal plume particles from North Cleft segment, Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.-Solid Earth, 99(B3): 4985-5006.
Feely, R.A., Trefry, J.H., Massoth, G.J., Metz, S., 1991. A comparison of the scavenging of phosphorus and arsenic from seawater by hydrothermal iron oxyhydroxides in the Atlantic and Pacific Oceans. Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.), 38(6): 617-623.
Fernandez, A., Borrok, D.M., 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. Chem. Geol., 264(1-4): 1-12.
Filippelli, G.M., Delaney, M.L., 1996. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 60(9): 1479-1495.
Fouquet , Y., Wafik, A., Cambon, P., Mevel, C., Meyer, G., Gente, P., 1993. Tectonic setting and Mineralogical and Geochemical Zonation in the Snake Pit Sulfide Deposit (Mid-Atlantic Ridge at 23°N). Economic Geology, 88: 2018-2036.
Frierdich, A.J., Beard, B.L., Reddy, T.R., Scherer, M.M., Johnson, C.M., 2014. Iron isotope fractionation between aqueous Fe(II) and goethite revisited: New insights based on a multi-direction approach to equilibrium and isotopic exchange rate modification. Geochim. Cosmochim. Acta, 139: 383-398.
Froelich, P.N., Bender, M.L., Heath, G.R., 1977. Phosphorus accumulation rates in metalliferous sediments on the East Pacific Rise. Earth. Planet. Sci. Lett., 34(3): 351-359.
Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim. Cosmochim. Acta, 43(7): 1075-1090.
Gablina, I., Semkova, T.A., Stepanova, T., Gor'kova, N., 2006. Diagenetic alterations of copper sulfides in modern ore-bearing sediments of the Logatchev-1 hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge 14°45′ N). Lithology and Mineral Resources, 41: 27-44.
Gartman, A., Findlay, A.J., Luther, G.W., 2014. Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. Chem. Geol., 366: 32-41.
Gente, P., Mével, C., Auzende, J.M., Karson, J.A., Fouquet, Y., 1991. An example of a recent accretion on the Mid-Atlantic Ridge: the Snake Pit neovolcanic ridge (MARK area, 23°22′N). Tectonophysics, 190(1): 1-29.
German, C.R., Bourles, D.L., Brown, E.T., Hergt, J., Colley, S., Higgs, N.C., Ludford, E.M., Nelsen, T.A., Feely, R.A., Raisbeck, G., Yiou, F., 1997. Hydrothermal scavenging on the Juan de Fuca Ridge: Th-230(xs), Be-10, and REEs in ridge-flank sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 61(19): 4067-4078.
German, C.R., Campbell, A.C., Edmond, J.M., 1991. Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: Modification of trace element dissolved fluxes. Earth. Planet. Sci. Lett., 107(1): 101-114.
German, C.R., Colley, S., Palmer, M.R., Khripounoff, A., Klinkhammer, G.P., 2002. Hydrothermal plume-particle fluxes at 13 degrees N on the East Pacific Rise. Deep Sea Res. (I Oceanogr. Res. Pap.), 49(11): 1921-1940.
German, C.R., Higgs, N.C., Thomson, J., Mills, R., Elderfield, H., Blusztajn, J., Fleer, A.P., Bacon, M.P., 1993. A geochemical study of metalliferous sediment from the TAG Hydrothermal Mound, 26°08′N, Mid-Atlantic Ridge. J. Geophys. Res.-Solid Earth, 98(B6): 9683-9692.

Goulding, H.C., Mills, R., Nesbitt, R., 1998. Precipitation of hydrothermal sediments on the active TAG mound: Implications for ochre formation. Geological Society, London, Special Publications, 148: 201-216.
Gueguen, B., Rouxel, O., 2021. The Nickel isotope composition of the authigenic sink and the diagenetic flux in modern oceans. Chem. Geol., 563: 120050.
Hannington, M., Jamieson, J., Monecke, T., Petersen, S., Beaulieu, S., 2011. The abundance of seafloor massive sulfide deposits. Geology, 39(12): 1155-1158.
Hannington, M.D., 2013. The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. Earth. Planet. Sci. Lett., 374: 215-226.
Hannington, M.D., Jonasson, I.R., Herzig, P.M., Peterson, S., 1995. Physical and Chemical Processes of Seafloor Mineralization at Mid-Ocean Ridges. In: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), Seafloor hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. American Geophysical Union, pp. 115-157.
Hannington, M.D., Thompson, G., Rona, P.A., Scott, S.D., 1988. Gold and native copper in supergene sulphides from the Mid-Atlantic Ridge. Nature, 333: 64-66.
Hauton, C., Brown, A., Thatje, S., Mestre, N.C., Bebianno, M.J., Martins, I., Bettencourt, R., Canals, M., Sanchez-Vidal, A., Shillito, B., Ravaux, J., Zbinden, M., Duperron, S., Mevenkamp, L., Vanreusel, A., Gambi, C., Dell'Anno, A., Danovaro, R., Gunn, V., Weaver, P., 2017. Identifying Toxic Impacts of Metals Potentially Released during Deep-Sea Mining—A Synthesis of the Challenges to Quantifying Risk. Frontiers in Marine Science, 4.
Hawkes, J.A., Connelly, D.P., Gledhill, M., Achterberg, E.P., 2013. The stabilisation and transportation of dissolved iron from high temperature hydrothermal vent systems. Earth. Planet. Sci. Lett., 375: 280-290.
Heath, G.R., Dymond, J., 1977. Genesis and transformation of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep, and Central Basin, northwest Nazca plate Geological Society of America Bulletin, 88(5): 723-733.
Homoky, W.B., Hembury, D.J., Hepburn, L.E., Mills, R.A., Statham, P.J., Fones, G.R., Palmer, M.R., 2011. Iron and manganese diagenesis in deep sea volcanogenic sediments and the origins of pore water colloids. Geochim. Cosmochim. Acta, 75(17): 5032-5048.
Hrischeva, E., Scott, S.D., 2007. Geochemistry and morphology of metalliferous sediments and oxyhydroxides from the Endeavour segment, Juan de Fuca Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 71(14): 3476-3497.
Hrischeva, E., Scott, S.D., Weston, R., 2007. Metalliferous sediments associated with presently forming volcanogenic massive sulfides: The SuSu knolls hydrothermal field, eastern manus basin, Papua New GUinea. Economic Geology, 102(1): 55-73.
Hsieh, Y.-T., Bridgestock, L., Scheuermann, P.P., Seyfried, W.E., Henderson, G.M., 2021. Barium isotopes in mid-ocean ridge hydrothermal vent fluids: A source of isotopically heavy Ba to the ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 292: 348-363.
Hu, S., Tao, C., Liao, S., Zhu, C., Qiu, Z., 2022. Transformation of minerals and mobility of heavy metals during oxidative weathering of seafloor massive sulfide and their environmental significance. Sci. Total Environ., 819: 153091.
Icopini, G.A., Anbar, A.D., Ruebush, S.S., Tien, M., Brantley, S.L., 2004. Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: The importance of adsorption. Geology, 32: 205-208.
Ijichi, Y., Ohno, T., Sakata, S., 2018. Copper isotopic fractionation during adsorption on manganese oxide: Effects of pH and desorption. Geochem. J., 52(2): e1-e6.
James, R.H., Green, D.R.H., Stock, M.J., Alker, B.J., Banerjee, N.R., Cole, C., German, C.R., Huvenne, V.A.I., Powell, A.M., Connelly, D.P., 2014. Composition of hydrothermal fluids and mineralogy of associated chimney material on the East Scotia Ridge back-arc spreading centre. Geochim. Cosmochim. Acta, 139: 47-71.

Jean-Baptiste, P., Charlou, J.L., Stievenard, M., Donval, J.P., Bougault, H., Mevel, C., 1991. Helium and methane measurements in hydrothermal fluids from the mid-Atlantic ridge: The Snake Pit site at 23°N. Earth. Planet. Sci. Lett., 106(1): 17-28.

Jeong, H., Ra, K., Choi, J.Y., 2021. Copper, Zinc and Lead Isotopic Delta Values and Isotope Ratios of Various Geological and Biological Reference Materials. Geostand. Geoanal. Res., 45(3): 551-563.

John, S.G., Rouxel, O.J., Craddock, P.R., Engwall, A.M., Boyle, E.A., 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chinmeys. Earth. Planet. Sci. Lett., 269(1-2): 17-28.

Johnson, C.M., Roden, E.E., Welch, S.A., Beard, B.L., 2005. Experimental constraints on Fe isotope fractionation during magnetite and Fe carbonate formation coupled to dissimilatory hydrous ferric oxide reduction. Geochim. Cosmochim. Acta, 69: 963-993.

Johnson, C.M., Skulan, J.L., Beard, B.L., Sun, H., Nealson, K.H., Braterman, P.S., 2002. Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solutions. Earth Planet. Sci. Lett., 195: 141-153.

Kimball, B.E., Mathur, R., Dohnalkova, A.C., Wall, A.J., Runkel, R.L., Brantley, S.L., 2009. Copper isotope fractionation in acid mine drainage. Geochim. Cosmochim. Acta, 73(5): 1247-1263.

Konn, C., Donval, J.P., Guyader, V., Germain, Y., Alix, A.S., Roussel, E., Rouxel, O., 2022. Extending the dataset of fluid geochemistry of the Menez Gwen, Lucky Strike, Rainbow, TAG and Snake Pit hydrothermal vent fields: Investigation of temporal stability and organic contribution. Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers, 179.

Koschinsky, A., Hein, J.R., 2003. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. Mar. Geol., 198: 331-351.

Koschinsky, A., Heinrich, L., Boehnke, K., Cohrs, J.C., Markus, T., Shani, M., Singh, P., Stegen, K.S., Werner, W., 2018. Deep-sea Mining: Interdisciplinary Research on Potential Environmental, Legal, Economic, and Societal Implications. Integr. Environ. Assess. Manage., 14(6): 672-691.

Kuksa, K., Bich, A., Cherkashov, G., Firstova, A., Kuznetsov, V., Bel'tenev, V., 2021. Mass-wasting processes input in proximal metalliferous sediments: A case study of the Pobeda hydrothermal fields. Mar. Geol., 438.

Lalou, C., Reyss, J.L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., Rona, P.A., 1993. New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites: TAG and Snakepit chronology revisited. J. Geophys. Res.-Solid Earth, 98(B6): 9705-9713.

Li, L., Dang, D.H., Wang, X., Liu, J., Wu, Y., Zhu, A., Shi, X., 2021. Atypical Diagenesis and Geochemistry of Redox-Sensitive Elements in Hydrothermal Sediments of the Southern Okinawa Trough. Frontiers in Marine Science, 8.

Li, M., Toner, B.M., Baker, B.J., Breier, J.A., Sheik, C.S., Dick, G.J., 2014. Microbial iron uptake as a mechanism for dispersing iron from deep-sea hydrothermal vents. Nature Communications, 5.

Lilley, M.D., Feely, R.A., Trefry, J.H., 1995. Chemical and biochemical transformation in hydrothermal plumes. Geophys. Monogr. (AGU), 91: 369-391.

Little, S.H., Archer, C., McManus, J., Najorka, J., Wegorzewski, A.V., Vance, D., 2020. Towards balancing the oceanic Ni budget. Earth. Planet. Sci. Lett., 547: 116461.

Liu, S.A., Li, D.D., Li, S.G., Teng, F.Z., Ke, S., He, Y.S., Lu, Y.H., 2014. High-precision copper and iron isotope analysis of igneous rock standards by MC-ICP-MS. J. Anal. At. Spectrom., 29(1): 122-133.

Maréchal, C., Télouk, P., Albarède, F., 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chem. Geol., 156: 251-273.

Mathur, R., Fantle, M.S., 2015. Copper Isotopic Perspectives on Supergene Processes: Implications for the Global Cu Cycle. Elements, 11(5): 323-329.

Mathur, R., Ruiz, J., Titley, S., Liermann, L., Buss, H., Brantley, S., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 69(22): 5233-5246.

Meng, X.W., Jin, X.L., Li, X.H., Chu, F.Y., Zhang, W.Y., Wang, H., Zhu, J.H., Li, Z.G., 2021. Mineralogy and geochemistry of secondary minerals and oxyhydroxides from the Xunmei hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge (26 degrees S): Insights for metal mobilization during the oxidation of submarine sulfides. Mar. Geol., 442.

Metz, S., Trefry, J.H., 2000. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. Geochim. Cosmochim. Acta, 64: 2267-2279.

Metz, S., Trefry, J.H., Nelsen, T.A., 1988. History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Geochim. Cosmochim. Acta, 52(10): 2369-2378.

Middag, R., de Baar, H.J.W., Bruland, K.W., van Heuven, S.M.A.C., 2020. The Distribution of Nickel in the West-Atlantic Ocean, Its Relationship With Phosphate and a Comparison to Cadmium and Zinc. Frontiers in Marine Science, 7.

Miller, K.A., Thompson, K.F., Johnston, P., Santillo, D., 2018. An Overview of Seabed Mining Including the Current State of Development, Environmental Impacts, and Knowledge Gaps. Frontiers in Marine Science, 4.

Mills, R., Elderfield, H., Thomson, J., 1993. A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. J. Geophys. Res.-Solid Earth, 98(B6): 9671-9681.

Mills, R.A., Elderfield, H., 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 3511-3524.

Mills, R.A., Thomson, J., Elderfield, H., Hinton, R.W., Hyslop, E., 1994. Uranium enrichment in metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. Earth. Planet. Sci. Lett., 124(1-4): 35-47.

Mills, R.A., Wells, D.M., Roberts, S., 2001. Genesis of ferromanganese crusts from the TAG hydrothermal field. Chem. Geol., 176: 283-293.

Monecke, T., Köhler, S., Kleeberg, R., Herzig, P.M., Gemmell, J.B., 2001. QUANTITATIVE PHASE-ANALYSIS BY THE RIETVELD METHOD USING X-RAY POWDER-DIFFRACTION DATA: APPLICATION TO THE STUDY OF ALTERATION HALOS ASSOCIATED WITH VOLCANIC-ROCK-HOSTED MASSIVE SULFIDE DEPOSITS. The Canadian Mineralogist, 39(6): 1617-1633.

Morford, J.L., Emerson, S.R., Breckel, E.J., Kim, S.H., 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. Geochim. Cosmochim. Acta, 69: 5021-5032.

Moynier, F., Vance, D., Fujii, T., Savage, P., 2017. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 82.

ODP Leg 106 Scientific Party, 1986. Drilling the Snake Pit hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge, lat 23°22′N: Ocean Drilling Program Leg 106 Scientific Party*. Geology, 14(12): 1004-1007.

Palacios, C., Rouxel, O., Reich, M., Cameron, E.M., Leybourne, M.I., 2011. Pleistocene recycling of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. Mineralium Deposita, 46(1): 1-7.

Pester, N.J., Rough, M., Ding, K., Seyfried, W.E., 2011. A new Fe/Mn geothermometer for hydrothermal systems: Implications for high-salinity fluids at 13 degrees N on the East Pacific Rise. Geochim. Cosmochim. Acta, 75(24): 7881-7892.

Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem. Geol., 145: 325-394.

Pokrovski, G.S., Blanchard, M., Saunier, G., Poitrasson, F., 2021. Mechanisms and rates of pyrite formation from hydrothermal fluid revealed by iron isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 304: 281-304.

Pokrovsky, O.S., Viers, J., Emnova, E.E., Kompantseva, E.I., Freydier, R., 2008. Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr) oxides: Possible structural control. Geochim. Cosmochim. Acta, 72(7): 1742-1757.

Polyakov, V.B., Soultanov, D.M., 2011. New data on equilibrium iron isotope fractionation among sulfides: Constraints on mechanisms of sulfide formation in hydrothermal and igneous systems. Geochim. Cosmochim. Acta, 75(7): 1957-1974.

Pontér, S., Sutliff-Johansson, S., Engström, E., Widerlund, A., Mäki, A., Rodushkina, K., Paulukat, C., Rodushkin, I., 2021. Evaluation of a Mult'i-Isotope Approach as a Complement to Concentration Data within Environmental Forensics. Minerals, 11(1): 37.

Popoola, S.O., Han, X.Q., Wang, Y.J., Qiu, Z.Y., Ye, Y., Cai, Y.Y., 2019. Mineralogical and Geochemical Signatures of Metalliferous Sediments in Wocan-1 and Wocan-2 Hydrothermal Sites on the Carlsberg Ridge, Indian Ocean. Minerals, 9(1).

Ray, D., Sreenivas, B., Surya Prakash, L., Mazumdar, A., Peketi, A., Paropkari, A.L., Balu, G., 2021. Fe and S-isotope compositions of hydrothermal deposits from Kings Triple Junction, Lau Basin, southwest Pacific Ocean. Mar. Chem., 230: 103929.

Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004a. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 99(3): 585-600.

Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004b. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, 68(10): 2295-2311.

Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., 2008. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific Rise 9-10°N. Chem. Geol., 252(3-4): 214-227.

Rouxel, O., Toner, B., Germain, Y., Glazer, B., 2018. Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount. Geochim. Cosmochim. Acta, 220: 449-482.

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J., German, C.R., 2016. Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol., 441: 212-234.

Rouxel, O.J., Bekker, A., Edwards, K.J., 2005. Iron isotope constraints on the Archean and Paleoproterozoic ocean redox state. Science, 307(5712): 1088-1091.

Rudnicki, M.D., Elderfield, H., 1993. A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Altantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta, 57: 2939-2957.

Ruttenberg, K.C., Berner, R.A., 1993. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments. Geochim. Cosmochim. Acta, 57(5): 991-1007.

Sahlström, F., Troll, V.R., Palinkaš, S.S., Kooijman, E., Zheng, X.-Y., 2022. Iron isotopes constrain sub-seafloor hydrothermal processes at the Trans-Atlantic Geotraverse (TAG) active sulfide mound. Communications Earth & Environment, 3(1): 193.

Sander, S.G., Koschinsky, A., 2011. Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation. Nature Geoscience, 4(3): 145-150.

Savage, P., Moynier, F., Chen, H., Shofner, G., Siebert, J., Badro, J., Puchtel, I.S., 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. Geochem Persp Lett 1: 53–64.

Sawlan, J.J., Murray, J.W., 1983. Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. Earth. Planet. Sci. Lett., 64(2): 213-230.

Scholz, F., Severmann, S., McManus, J., Hensen, C., 2014. Beyond the Black Sea paradigm: The sedimentary fingerprint of an open-marine iron shuttle. Geochim. Cosmochim. Acta, 127: 368-380.

Schwartz, M.O., 2000. Cadmium in Zinc Deposits: Economic Geology of a Polluting Element. International Geology Review, 42: 445-469.

Seeberg-Elverfeldt, J., Schluter, M., Feseker, T., Kolling, M., 2005. Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. Limnol Oceanogr-Meth, 3: 361-371.

Seo, J.H., Lee, S.K., Lee, I., 2007. Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. Chem. Geol., 243: 225-237.
Severmann, S., McManus, J., Berelson, W.M., Hammond, D.E., 2010. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition. Geochim. Cosmochim. Acta, 74(14): 3984-4004.
Severmann, S., Mills, R.A., Palmer, M.R., Fallick, A.E., 2004. The origin of clay minerals in active and relict hydrothermal deposits. Geochim. Cosmochim. Acta, 68(1): 73-88.
Sharma, M., Polizzotto, M., Anbar, A.D., 2001. Iron isotopes in hot springs along the Juan de Fuca Ridge. Earth. Planet. Sci. Lett., 194: 39-51.
Shaw, T.J., Gieskes, J.M., Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. Geochim. Cosmochim. Acta, 54(5): 1233-1246.
Shearme, S., Cronan, D.S., Rona, P.A., 1983. Geochemistry of sediments from the TAG Hydrothermal Field, M.A.R. at latitude 26° N. Mar. Geol., 51(3): 269-291.
Sherman, D.M., Little, S.H., 2020. Isotopic disequilibrium of Cu in marine ferromanganese crusts: Evidence from ab initio predictions of Cu isotope fractionation on sorption to birnessite. Earth. Planet. Sci. Lett., 549.
Sherman, D.M., Peacock, C.L., 2010. Surface complexation of Cu on birnessite (δ-MnO2): Controls on Cu in the deep ocean. Geochim. Cosmochim. Acta, 74(23): 6721-6730.
Spedicato, A., Sánchez, N., Pastor, L., Menot, L., Zeppilli, D., 2020. Meiofauna Community in Soft Sediments at TAG and Snake Pit Hydrothermal Vent Fields. Frontiers in Marine Science, 7.
Stein, C.A., Stein, S., 1994. Constraints on hydrothermal heat flux through the oceanic lithosphere from global heat flow. J. Geophys. Res., 99: 3081-3095.
Sudarikov, S.M., Galkin, S.V., 1995. Geochemistry of the Snake Pit vent field and its implications for vent and non-vent fauna. Geological Society, London, Special Publications, 87(1): 319-327.
Sylvan, J.B., Pyenson, B.C., Rouxel, O., German, C.R., Edwards, K.J., 2012. Time-series analysis of two hydrothermal plumes at 9 degrees 50'N East Pacific Rise reveals distinct, heterogeneous bacterial populations. Geobiology, 10(2): 178-192.
Syverson, D.D., Borrok, D.M., Niebuhr, S., Seyfried, W.E., 2021. Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 degrees C and 50 MPa. Geochim. Cosmochim. Acta, 298: 191-206.
Syverson, D.D., Borrok, D.M., Seyfried, W.E., 2013. Experimental determination of equilibrium Fe isotopic fractionation between pyrite and dissolved Fe under hydrothermal conditions. Geochim. Cosmochim. Acta, 122: 170-183.
Syverson, D.D., Luhmann, A.J., Tan, C., Borrok, D.M., Ding, K., Seyfried, W.E., 2017. Fe isotope fractionation between chalcopyrite and dissolved Fe during hydrothermal recrystallization: An experimental study at 350°C and 500bars. Geochim. Cosmochim. Acta, 200: 87-109.
Tangalos, G.E., Beard, B.L., Johnson, C.M., Alpers, C.N., Shelobolina, E.S., Xu, H., Konishi, H., Roden, E.E., 2010. Microbial production of isotopically light iron(II) in a modern chemically precipitated sediment and implications for isotopic variations in ancient rocks. Geobiology, 8(3): 197-208.
Thompson, G., Humphris, S.E., Schroeder, B., Sulanowska, M., Rona, P.A., 1988. Active vents and massive sulphides at 26°N (TAG) and 23°N (Snake Pit) on the Mid-Atlantic Ridge. Can. Mineral., 26: 697-711.
Tivey, M.K., 1995a. The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 1933-1949.
Tivey, M.K., 1995b. Modeling Chimney Growth and Associated Fluid Flow at Seafloor Hydrothermal Vent Sites. In: Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mullineaux, L.S., Thomson, R.E. (Eds.), Seafloor hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. American Geophysical Union, pp. 158-177.

Toner, B.M., Fakra, S.C., Manganini, S.J., Santelli, C.M., Marcus, M.A., Moffett, J., Rouxel, O., German, C.R., Edwards, K.J., 2009. Preservation of iron(II) by carbon-rich matrices in a hydrothermal plume. Nature Geoscience, 2(3): 197-201.

Trefry, J.H., Butterfield, D.B., Metz, S., Massoth, G.J., Trocine, R.P., Feely, R.A., 1994. Trace metals in hydrothermal solutions from Cleft

segment on the southern Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.-Solid Earth, 99(B3): 4925-4935.

Trocine, R.P., Trefry, J.H., 1988. Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26 °N. Earth. Planet. Sci. Lett., 88(1-2): 1-15.

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

Wall, A.J., Mathur, R., Post, J.E., Heaney, P.J., 2011. Cu isotope fractionation during bornite dissolution: An in situ X-ray diffraction analysis. Ore Geology Reviews, 42(1): 62-70.

Wang, W., Lough, A., Lohan, M.C., Connelly, D.P., Cooper, M., Milton, J.A., Chavagnac, V., Castillo, A., James, R.H., 2021. Behavior of iron isotopes in hydrothermal systems: Beebe and Von Damm vent fields on the Mid-Cayman ultraslow-spreading ridge. Earth. Planet. Sci. Lett., 575: 117200.

Webber, A.P., Roberts, S., Murton, B.J., Hodgkinson, M.R.S., 2015. Geology, sulfide geochemistry and supercritical venting at the Beebe Hydrothermal Vent Field, Cayman Trough. Geochem. Geophys. Geosyst., 16(8): 2661-2678.

Yucel, M., Gartman, A., Chan, C.S., Luther, G.W., 2011. Hydrothermal vents as a kinetically stable source of iron-sulphide-bearing nanoparticles to the ocean. Nature Geoscience, 4(6): 367-371.

Partie B : Etude des sédiments métallifères du champ hydrothermal de TAG

Résumé en français

Les sédiments métallifères associés aux systèmes hydrothermaux océaniques contiennent des métaux d'origines diverses et peuvent fournir des informations sur les processus de minéralisation des fonds marins et les reconstructions paléo-environnementales. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la minéralogie, la géochimie et la systématique des isotopes Cu et Fe des sédiments métallifères, du champ hydrothermal Trans-Atlantic Geotraverse (TAGHF) situés sur la dorsale médio-atlantique (MAR) à 26°N. Notre objectif est d'étudier les sources et les processus post-dépôts contrôlant les signatures isotopiques des métaux (Fe, Cu) des sédiments métallifères de trois zones hydrothermales distinctes (zone proximale du mont actif TAG, Mir Mound et Shimmering Mound) situées à différents niveaux de profondeur dans le TAGHF. Les résultats ont été comparés aux particules de retombées du panache hydrothermal et aux sources hydrothermales à haute température (fluides d'évents et cheminées) pour fournir une approche source - puits pour le devenir des métaux. Les sédiments situés dans les zones de dépression (carotte BIC2-KGS-13) et dans le nord-ouest près de la base du mont hydrothermal actif (carotte BIC2-PL07-CT1) contiennent des couches de sulfures mal triées de granulométrie sableuse et d'oxyhydroxydes de Fe à haute teneur en métaux de base (jusqu'à 5% Cu). Ces sédiments proviennent essentiellement de l'écoulement gravitaire des matériaux de sulfures de cheminées du mont proximal et des processus d'altération post-dépôt enregistrés avec des intensités variables conduisant à un enrichissement important en U et à des valeurs de δ^{56}Fe plus élevées (jusqu'à +0,12 ‰) par rapport aux particules du panache proximal à TAG (δ^{56}Fe de -0,46 à -0,32‰). En revanche, les sédiments situés sur la pente des monts actifs (carottes BIC2-PL03-CT7 et BIC2-PL03-CT9, sud du mont TAG) et des monts inactifs (carotte BIC2-KGS-09, Shimmering mound) sont principalement composés d'oxyhydroxydes de Fe (par ex. goethite et hématite) et généralement plus appauvris en métaux de base, en raison de l'altération importante du matériel initial par l'eau de mer, à la fois des sulfures in situ dans les sédiments et de ceux des sommets des monts avant leur dépôt. Ces sédiments présentent une distribution granulométrique bimodale, résultant probablement de deux principaux modes de

formation, à savoir les mouvements de masse des édifices de sulfures massifs altérés et les retombées du panache composés de précipités d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn. La partie supérieure du sédiment, datée à 3 500 ans, présente des concentrations élevées en Fe et Cu (Fe > 19 wt% et Cu jusqu'à 1,4 wt%) et des signatures isotopiques reflétant l'apport de matériaux sulfurés nouvellement oxydés dans la partie supérieure de cette carotte recouvrant les couches carbonatées. Les variations des sources de Cu au cours du temps sont également décelées au sein des carottes sédimentaires par des changements rapides des valeurs de δ^{65}Cu reflétant l'apport hétérogène via les mouvements de masse des édifices hydrothermaux variablement altérés au sommet des monts. L'altération des sédiments riches en sulfures sur le plancher océanique peut produire une perte significative de métaux (par exemple Cu, Zn et Pb) dans l'eau de mer. Cependant, une grande partie des métaux peut être retenue dans les phases secondaires (c'est-à-dire les phases chlorées du Cu) et par adsorption sur des précipités d'oxyhydroxydes de Fe-Mn. Nos résultats ont montré que les sédiments métallifères présentent une large gamme de composition (rapports élémentaires et signatures isotopiques) et de minéralogie, en raison de la nature hétérogène des matériaux apportés (retombées de panache et débris de dépôts hydrothermaux) et de leur degré d'altération au cours de la diagenèse oxique. Cette étude, combinée aux études précédentes des sédiments métallifères du district TAG, permet de mieux explorer le devenir des métaux libérés à partir des sources de haute température et pénétrant dans l'océan profond, leur contribution en tant que sources potentielles de métaux pour les sédiments hydrothermaux, ainsi que l'impact des processus d'altération naturels des sédiments métallifères sur les flux benthiques des métaux au cours du vieillissement des minéraux sulfurés des fonds marins.

A comparative study of the origin, post-depositional processes and metal preservation in the metalliferous sediments: A case study of the TAG hydrothermal field 26°N, Mid-Atlantic Ridge

Yannick Djedjroh[a], Olivier Rouxel[a]*, Cécile Cathalot[a] , Ewan Pelleter[a] , Yoan Germain[a], Sandrine Cheron[a], Audrey Boissier [a] , MA Cambon[b]

a Geo-Ocean, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6538, F-29280 Plouzané, France

b BEEP, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6197, F-29280 Plouzané, France

* corresponding author (orouxel@ifremer.fr)

In preparation for submission to an international journal (potential journals are Chemical Geology, Minerals and Marine Geology)

Keywords: metalliferous sediments; hydrothermal systems; copper isotopes; iron isotopes; diagenesis; TAG Hydrothermal field; Mid-Atlantic Ridge.

5.1. Abstract

Metalliferous sediments associated with oceanic hydrothermal systems contain various amounts of metals of various origins and can provide insights into seafloor mineralization processes and paleo-environmental reconstructions. In this study, we focused on the mineralogy, geochemistry and Cu- and Fe- isotope systematics of metalliferous sediments, from the Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field (TAGHF) on the Mid-Atlantic Ridge (MAR) at 26°N. We aim to investigate the sources and post-depositional processes controlling metal (Fe, Cu) isotope signatures of the metalliferous sediments from three distinct hydrothermal areas (near TAG active mound, Mir Mound and Shimmering Mound) located at different depth levels in the TAGHF. Results were compared to hydrothermal plume fall-out particles and high-temperature hydrothermal sources (vent fluids and chimneys) to provide a source-to-sink approach to the fate of metals. Sediments located in the depression areas (core BIC2-KGS-13) and in northernwestern near to the base of active hydrothermal mound (core BIC2-PL07-CT1) contain layers of unsorted sand-size sulfides and Fe-oxyhydroxides with high base metal contents (up to 5% Cu). These sediments derive essentially from the gravity flow of chimney sulfides material from the mound nearby and recorded post-depositional alteration processes with variable intensities leading to significant U enrichment and heavier δ^{56}Fe values (up to +0.12‰) compared to proximal plume particles at TAG (δ^{56}Fe from -0.46 to -0.32‰). In contrast, sediments from slope of active (cores BIC2-PL03-CT7 and BIC2-PL03-CT9, southern of TAG active mound) and inactive mounds (Core BIC2-KGS-09, Shimmering mound) are predominantly composed of Fe oxyhydroxides (e.g. goethite and hematite) and generally more depleted in base metals, due to extensive weathering of primary material by seawater both sulfides in situ in the sediments and those of the summits of the mountains before deposition.

These sediments display bimodal grain size distribution, probably resulting from two principal mode of formation as mass-wasting of weathered massive sulfide edifices and plume fall-out of Fe- and Mn-oxyhydroxides precipitates. The upper section of the sediment, dated from 3,500 years display elevated Fe- and Cu concentrations (>19 wt.% Fe and up to 1.4 wt.% Cu) and isotopic signatures reflecting the input of now-oxidized sulfidic materials in the upper part of this core overlying carbonate ooze. Variations of Cu sources over time is also recorded

throughout the sediment by rapid changes in $\delta^{65}Cu$ values reflecting heterogeneous input from mass-wasting of variably altered hydrothermal edifices at mound tops. Alteration of sulfide-rich sediment at the seafloor may produce significantly loss of metals (e.g. Cu, Zn and Pb) to seawater. However, a large fraction of the metals can be retained in secondary phases (i.e. Cu-chlorine phases) and by adsorption onto Fe-Mn oxyhydroxides precipitates. Our results showed that metalliferous sediments feature a large range of metal composition (elemental ratios and isotope signatures) and minerology, due to the heterogeneous nature of the input materials (as plume fall-out and hydrothermal deposit debris) and their degree of alteration during oxic diagenesis. This study, combine with previous studies of metalliferous sediment from the TAG district , allow to better explore the fate of metals from high-temperature hydrothermal vents entering the deep ocean, his contribution as potential sources of metals for hydrothermal sediments, as well as impact of natural alteration processes of metalliferous sediments on benthic metal flux during aging of sulfides minerals at the seafloor.

5.2. Introduction

Submarine hydrothermal systems at mid-ocean ridges are known today for crucial role in the assessment of heat budgets and chemical and isotopic compositions of the oceanic crust and seawater (Edmond et al., 1979, Stein and Stein, 1994; Elderfield and Schultz, 1996, Hannington, 2013). Hydrothermal sediments are the result of seafloor hydrothermal activities and their widespread occurrence along mid-ocean ridge spreading centers and arc systems has been established since at least half a century (Bostrom and Peterson, 1969; Bender et al., 1971; Dymond et al., 1973; Piper, 1973; Dymond and Veeh, 1975; Bonatti, 1975; Edmond et al., 1979; Mills and Elderfield, 1995a; Gurvich, 2006; Dias and Barriga, 2006; Rusakov et al., 2011; Hannington et al., 2011). There is a general consensus that metalliferous sediments are combination of processes including mass-wasting and erosion of primary seafloor massive sulfide (SMS) (or the products of their oxidation) and hydrothermal buoyant plume fall-out rich in particles sulfides (proximal sediments) or hydrothermal nonbuoyant plume fall-out of Fe- and Mn-oxyhydroxide precipitates after dispersion in the water column. (distal sediments) (Dymond, 1981; Baker et al., 1985; Metz et al., 1988; Mottl et McConachy, 1990; Hannington and Jonasson, 1992; German et al., 1993; Mills et al., 1993a; Mills and Elderfield, 1995a; Goulding et al., 1998; Rouxel et al 2016; Popoola et al., 2019; Kuksa et al., 2021; Djedjroh et al., 2021). To date, metalliferous sediments could be considered as a metals resource additional to SMS due to reducing ore grades on land and declining discovery rates of new deposits (Calvo et al., 2016; Petersen et al., 2016), and as a powerful tool for reconstructing the history and the dynamic of evolution of hydrothermal system, especially for sediments displaying uninterrupted age records (Shearme et al. 1983; Metz et al. 1988; Lisitzin et al. 1990; Bogdanov et al. 1994, 1995a,d; Schaller et al., 2010). Metalliferous sediments have been investigated from several active hydrothermal fields worldwide. One such site is the TAG (Trans-Atlantic Geotraverse) hydrothermal field (26°08N, Mid-Atlantic Ridge (MAR)) which is the first hydrothermal vent to be discovered on the MAR and is one of the largest of high-temperature hydrothermal activity and mineralization found to date on the seafloor (Scott et al., 1974; Humphris et al., 2015). Various works have been previously performed on sediment cores from the TAG hydrothermal field (TAGHF) and mainly focused on the study of mineralogy, major

and trace element geochemistry, Rare Earth Element (REE) analyses, isotopic dating and source tracing using radiogenic isotopes (Metz et al., 1988; German et al., 1993; Mills et al., 1993a; 1994; Krasnov et al.,1995b; Mills et al.,1996; Goulding et al., 1998; Peterson, 2000). These works have been undertaken with the aim to determine the components of sediments and origin of associated metals, oxidation and dissolution of these phases, scavenging of trace metals from seawater, evolution of sedimentation rates over time, as well as the mode of formation of the different sediments within the TAGHF. Some studies have used dating coupled with the analyses of sediment lithology and geochemical composition in the TAGHF to investigate the history of the hydrothermal activity over the last 180 ka in the TAGHF and, finally, test whether the activity relates to known external events such as sea-level changes or volcanism (Dutrieux, 2020). The PhD thesis work of Dutrieux (2020) also investigated a series of gravity cores with their coexisting porewaters sampled from different geomorphological environments from TAGHF. However previous studies faced certain difficulties to discuss base metal sources due to the fact that they derive from different sources such as plume fall-out particles and weathering sulfide mounds. For example, the mass-wasted sulfides may disturb the primary hydrothermal signal characterized by direct hydrothermal input (i.e. plume particles fall-out) because it contains the same major elements (S, Fe, Cu and Zn) as the plume particles. In addition, sulfide-rich sediments are exposed to oxic seawater, resulting to the formation of secondary (i.e. diagenetic) mineral phases such as Fe oxy-hydroxide minerals, whose origin can be obscured by the initial presence of Fe-oxyhydroxides from plume fall-out or the input low-temperature hydrothermal deposits (e.g. Si-Fe deposits). If these features are not taken into consideration, the overall processes and rates of diagenetic reactions cannot be assessed properly. These processes are however important to understand the fate of hydrothermal sulfide deposits at the seafloor, their role in global biogeochemical budget. Metalliferous sediments also provide important analogues for ancient seafloor Fe-oxide-rich deposits often used for paleo-oceanographic reconstruction (e.g. Slack et al., 2007 ; Middleton et al., 2016)

Fe and Cu are ubiquitous in seafloor hydrothermal systems, and their isotopes are sensitive to both RedOx and hydrothermal processes (Cu: Zhu et al., 2002; Ehrlich et al., 2004; Rouxel et al.,2004b; Mathur et al.,2005; Sherman, 2013; Fujii et al., 2013; Fe: Severmann et al., 2004; Bennett et al., 2008; 2009; Rouxel et al., 2016; Djedjroh et al., submitted). It is therefore

expected that Fe- and Cu isotope ratios may provide important constraints on metal sources and/or alteration processes in hydrothermal sediments. To date, limited data exist on both Cu and Fe isotope signatures of hydrothermal plume particles contributing to metalliferous sediments (Bennett et al., 2009; Rouxel et al., 2016; Djedjroh et al.,2021; Djedjroh et al., submitted). In addition, no study has examined of the relative proportions of hydrothermal sediments components (Fe-oxyhydroxides, Fe-sulfides and lithogenic inputs) combined to metal isotope composition.

Here, we report results on the geochemistry and Fe-Cu isotope composition of metalliferous sediments from the TAG district. We performed detailed down-core chemostratigraphy and compared sediment geochemistry with plume fall-out and a range of active chimneys and inactive hydrothermal deposits to address the following questions: (1) What is origin of metals in hydrothermal sediments? (2) How does the accumulation rate of these deposits vary over time, and what are the mechanisms that control it? (3) What is the diversity of mineralogy and geochemistry of metalliferous sediments in connection with their depositional environments? (4) After burial, what is the fate of metals at the seafloor and is there significant benthic flux of metals due to oxic sediment diagenesis and aging of sulfides minerals ?

5.3. Geological setting

The TAG hydrothermal field was discovered in 1972 during the NOAA Trans-Atlantic Geotraverse project (Rona, 1973; Scott et al., 1974; Rona et al., 1975) and is one of the hydrothermal systems of the most studied seafloor (Murton et al., 2019). It includes large active and inactive hydrothermal edifices (fig. 5B.1) and is located at 26°N on the Mid-Atlantic Ridge, between the Atlantis (30°0'N) fracture zones to the north, and Kane (24°N) to the south, in a context of a slow ridge (22 mm/year) (Kleinrock and Humphris, 1996b). The TAG segment is located on the hanging wall of an active detachment fault (Tivey et al., 2003; Humphris et al., 2015), and extends for 40 km from 25° 55' N to 26° 17' N, with seismic data suggesting the footwall comprises lower-crustal or serpentinised uppermantle lithologies (DeMartin et al., 2007). It is bounded to the north and south by non-transforming discontinuities (Purdy et al., 1990; Sempéré et al., 1990; 1993) with an asymmetric propagation rate (Kleinrock and Humphris, 1996a) leading to half- spread of 1.3 cm/year in the east and 1.1 cm/year in the west

during the last 10 Ma (McGregor et al., 1977). The TAG hydrothermal field is a basalt substrate-hosted system (Rona et al., 1993a, b) and the composition of the vent fluids and their hydrothermal deposits reflect fluid interaction with a mafic host rock (Campbell et al., 1988). Thus, it can be distinguished from deposits formed in another geodynamic context (e.g. intra-continental rift zones, back-arc basins, and volcanic arcs) and can be considered a classic example of a modern volcanogenic massive sulfide deposit.

The active TAG mound is located 2.4 km from the axis of the ridge (Thompson et al., 1988) on a basaltic crust dated approximately 100,000 years (Rona et al., 1993) at the junction of the wall eastern part of the rift (26°08'N, 44°49'W) and the axial valley, at a depth between 3620 to 3700 m (Rona et al., 1986, Thompson et al., 1988). The mound is 50 m high and extends over about 200 m in diameter. It consists of two circular platforms topped by a number of 12 m-tall black-smoker chimneys (Humphris et al., 2015), that would have been formed by two different hydrothermal events (Humphris et al., 1994; Kleinrock and Humphris, 1996b). Most of the visible hydrothermal activity occurs on a 10 m tall cone-shaped structure (Black Smoker Complex) located just west of the center of the upper platform. This cone is surmounted by a set of chimneys enriched in chalcopyrite and anhydrite from which fluids with temperatures of up to 369°C escape (Edmond et al., 1995; Edmonds et al., 1996). It was previously described from the southeast quadrant, a dome-shaped zone with sphalerite and silica chimneys (Kremlin zone), releasing fluids (white smokers) at temperatures between 250 and 300°C (Edmond et al. al., 1995; Tivey et al., 1995; Campbell et al., 1988; Thompson et al., 1988). According to geochronological studies, the current active mound of TAG would be about 40,000 to 50,000 years old with different phases of activity in cycles of about 5000 years (Lalou et al., 1993a, 1995). Seismic data suggest a less important role of volcanism compared to deep rift faulting on the sustainability of the hydrothermal system (Karson et al. 1990; Tivey et al. 2003). The TAG hydrothermal field includes high and low temperature mineralization. Zones with low temperature vents associated with Fe and Mn oxide deposits have been identified east of the Rift Valley Wall (2400-3100 m, Scott et al., 1974). The high-temperature active mound located on the rift valley floor (3620–3700 m, Humphris et al., 1995a) has several active edifices identified on the top of mound. The deposits observed at the top of active mound is mainly

composed of anhydrite and copper sulfides, while the lower temperature zones on the sides of the mound (Kremlin zone) are enriched in zinc.

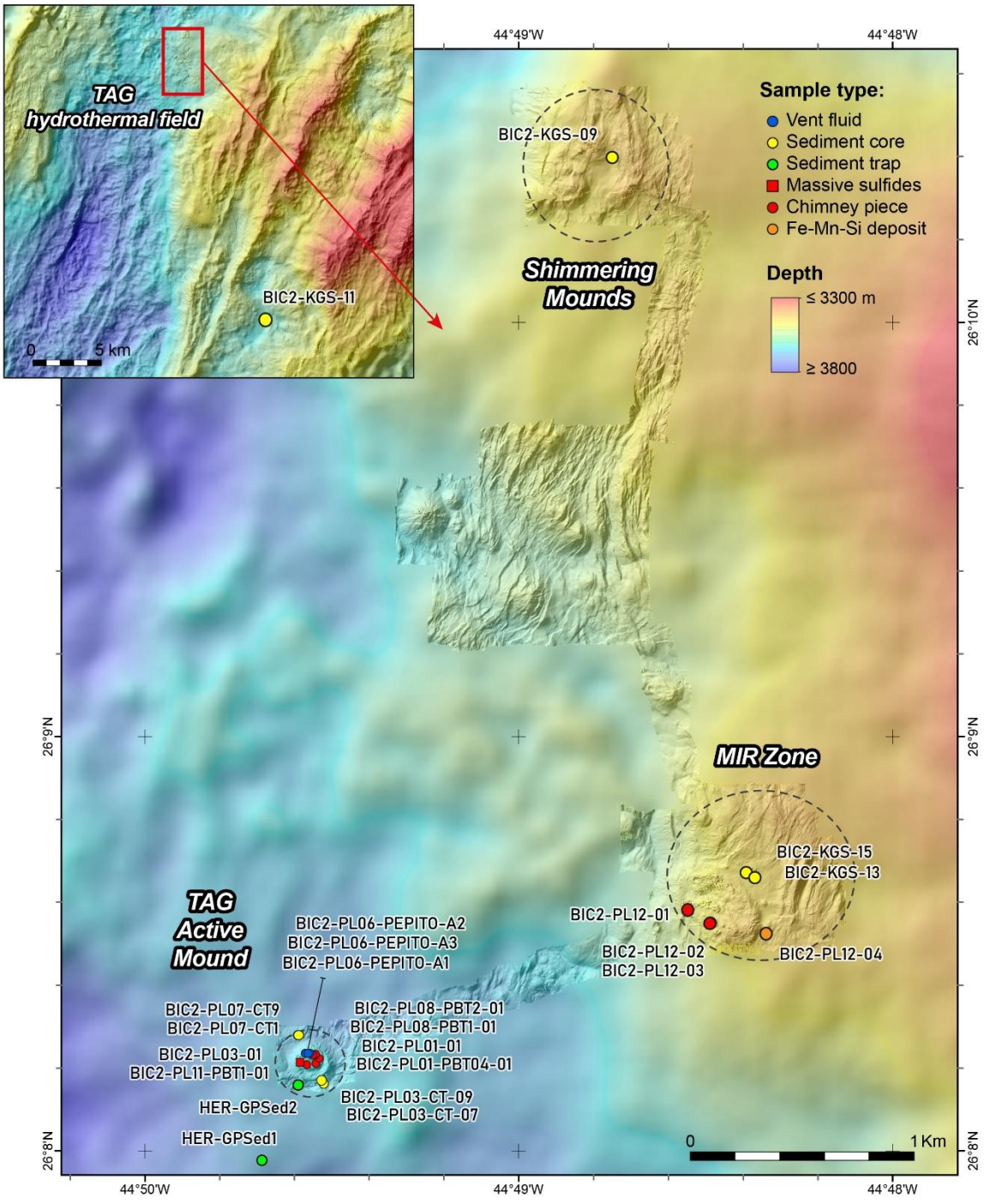


Figure 5B.1 : Bathymetric map of the TAG Hydrothermal Field (TAGHF) with location of high-temperature vents active at TAG summit (blue), chimneys (red dots), massive sulfides (red square), low-Temperature Fe-Mn-Si deposit (orange dots), sediment core (yellow dots) samples collected in 2018

during the BICOSE 2 cruise, and sediments traps (green dots) located at 100m (HER-GPsed2) and 500 m (HER-GPsed2) from TAG active zone, sampled in 2017 during Hermine cruise.

The various drillings carried out within the framework of the ODP program (Ocean Drilling Programm) Leg 158 in 1994 made it possible to specify the importance of the mineral deposits which are estimated at 3.9 million tons of sulfides (Hannington et al., 1998), then to study the mineralogical and geochemical zonation of the active mound up to 125m below the ocean floor (mbsf) (Humphris et al., 1995b). These operations revealed that the active chimneys overlie a zone of massive pyritic breccias in the upper part of the mount overlying anhydrite-rich breccias, below which a silicified, pyritized and altered basaltic stockwork was encountered (Humphris et al., 1995a). There is an enrichment in metals of economic interest such as Cu, Zn, Ag and Au only in the first five meters of the mount (Hannington et al., 1998) whereas below this depth, there are massive sulfides which are impoverished. These observations are explained by "zone refining process", which generates copper enrichment inside the mount and zinc accumulation in the peripheral areas of the mound (Edmond et al., 1995; Fouquet et al., 1998b; Hannington et al; 1998). The sulfide slopes covering the surface of the mound are strongly oxidized, which favors the formation of Fe-rich gossans, minor secondary sulfides of Cu as well as jarosite and atacamite (Thompson et al., 1988; Hannington et al.., 1990 ; Hannington, 1993, Tivey et al., 1995) and native Cu (Dekov et al., 1999). The flanks of the mound are also buried in oxidized hydrothermal sediments whose origin is largely attributed to the weathering and erosion of sulfides at the top of mount (Hannington et al., 1990 ; Mills et al., 1993).

In addition to the active TAG mound, some seventeen hydrothermally inactive or weakly active deposits have been characterized in the TAG district (Altorffer, 2019). At least seven of hydrothermal mounds are described in the literature in an area of ∼2.5 km^2 (Rona et al., 1993a, b). There is an 200 m diameter area of iron-oxide and weathered sulfide material, with a little more than 50 m in height called Shimmering Mound, occurring 1 km to the north of Shinkai Mound where low temperature fluids (≤ 22.5 °C) diffuse through iron-bearing silicates, iron-oxyhydroxides (FeOOH) and iron manganese oxides (Humphris et al., 2015).

At a depth of 3,400 to 3,600 m, and ∼1.5 km north-northeast of the active TAG mound, is located the largest cluster of deposits is known as the Alvin Zone. It consists of a number of generally circular and conical individual mounds (fig. 5B.1) which are generally up to 60 m high with a diameter between 100 to 300 m. These deposits formed from weathered sulfide

talus covered in hydrothermal and pelagic sediments (Humphris et al., 2015; Murton et al., 2019). U/Th dating gave ages ranging from 6,000 to 75,000 years (Lalou et al., 1990, 1993a, 1995, 1998). The Alvin segment located in the center of the district includes Mt. Shinkai, Mt. Double, Mt. Southern, New Mound 2, Mt. New Mound 3, Rona, and Crater. Double and Southern are cut by faults (Rona et al., 1993a, 1993b; White et al., 1998) while Rona and Southern Mound are strongly eroded with flat tops, and finally New Mound 2 and Crater mound display morphologies of crater.

In addition to the extensive Alvin Zone, another hydrothermally inactive site occurs, called the MIR Zone (fig. 5B.1). This site is located two kilometers to the east-northeast of the active TAG Mound in water depths of 3,430 to 3,575m (Rona et al., 1986). This zone is composed of an accumulation of altered sulphides and iron-rich sediments with a discontinuous pelagic sedimentary cover (White et al., 1998). According to Rona et al. (1993a, 1996), the Mir zone is divided into three distinct hydrothermal zones: (i) the western part comprising weathered sulfides debris and hydrothermal sediments underlain by hydrothermal breccia; (ii) the central part dominated by inactive standing chimneys or collapsed (up to 25 m in height) with heterogeneous preservation of the sulfide structures due to strong silicification of the sulfides in the northern part, and oxidation and corrosion of the chimneys in the southern part of this sub- area; (iii) the eastern part devoid of sulfides, is a low temperature zone (<100°C) marked by the presence of crusts of Fe oxyhydroxides (FeOOH), iron-rich clays and manganese oxyhydroxide (MnOOH) covering the seafloor. Radiometric ages indicate episodic activity between 140,000 years and 670 years (Lalou et al., 1993a, 1995).

5.4. Sampling and methods

5.4.1. Sample collection and processing

5.4.1.1. Proximal buoyant plume particles

The proximal plume particles reported here were collected by HOV Nautile at the top of TAG active mound at an immersion depth of approximately 3616 m during the Bicose 2 cruise (2018) (Fig. 5B.1). These samples were taken in close vicinity of the vent orifice (<1m) using the PEPITO (in-situ filtration) device (e.g. Sarradin et al., 2007; Cotte et al., 2015, 2020), within a temperature range from 100 to 150°C (recorded by the Nautile temperature probe before

sampling). Filtered fraction (filtrate) thus obtained for each sampler is called “F” was stored in acid-cleaned 60 mL-polypropylene tubes at ambient temperature.-The filters (referred to here as "particulate" fraction) were placed in petri dishes and stored at -20°C to carry out chemical analyses on-shore. Samples were processed in chemical laboratory on-shore (clean lab, Class 1000, ISO 6). Filters were transferred within Teflon vials (savillex ®). 5 mL of concentrated HNO_3 trace-metal grade HNO_3 are added to this fraction, then closed vials are placed on a hot plate (80 °C) overnight, and finally evaporated to dryness for 24 hours. This digestion-evaporation step was repeated two more times to obtain complete dissolution of the particulate matter. After the final evaporation, these samples were redissolved in 0.7M HNO_3 and stored for elemental and isotopic analyses

5.4.1.2. Plume fall-out particles

The sediment traps were deployed at TAG during the Hermine cruise (2017). They have a sampling aperture of 0.05 m^2 (PPS3/4, 3630m) and 1m^2 (PPS5, 3680m) and are respectively located at 100 m and 500 m SSW of the TAG Active Zone. These traps are equipped with 24 cups (V=250 mL) rotating every 14 days, and arranged along two lines of moorings established after a meshing carried out via the CTD-Rosette. Their position compared to TAG active mound in connection with local deep currents has been refined using L-ADCP (Lowered Acoustic Doppler Current Profiler) data previously processed on board. At each sampling, one cup out of two was stored for trace metals analysis, then filled with a hypersaline solution (0.11% formaldehyde). The other samples collected on the first mooring line are conditioned in a formalin solution (~10%) for the analysis of organic matter and biological organisms after recovery from the trap. The sediment trap samples were processed in a clean lab (class 1000, ISO 6) at the Ifremer (Brest) following an analytical protocol adapted from the method of Rouxel et al. 2016 for the study of trace metals. The particles recovered on filters (0.2µm) were weighed in a Petri dish. Using a ceramic scissor, the filter is cut into two equal parts, one part is placed in a Petri dish and kept in the freezer (for mineralogical analyses), and the other remaining half is weighed in a teflon vial (savillex ®) and undergoes the same treatment as the particles of the proximal buoyant plume mentioned above, before geochemical and isotopic analyses.

5.4.1.3. Hydrothermal sulfides and core sediments

Hydrothermal sulfides samples selected for this study are active/inactive chimneys, massive sulfides and Fe-Mn-Si deposit from TAG area which were sampled during the Nautile dives during BICOSE 2 cruise (January-March 2018, Cambon, 2018). They were collected in the vicinity of the active (TAG) and inactive (MIR) hydrothermal sites, using the Nautile's telemanipulator arms, then stored in sampling boxes installed in front of the Nautile (called PBT). Once on board, the samples are first sawn, dried in an oven at 60°C, then ground using mortar or planetary agate grinders. A fraction of the powder obtained is kept for analyzes on land (XRF/XRD/HR-ICPMS). In order to study the petrography of the samples, rock sugars are set aside for the production, on the ground, of polished sections or thin sections.

A total of 6 sediment cores, including one reference sediment core were selected of the 29 collected during BICOSE2 cruise (Cambon, 2018) for this study. Sediment sampling on three different mounds (TAG Active Mound, MIR Mounds and Shimmering Mounds) was carried out either by push cores (CT) or USNEL corers (KGS) deployed by the Nautile (Fig. 5B.1). The sediments were cut into several horizontal sections in a refrigerated chamber at 4°C immediately after their recovery on board. Each horizon is then sub-sampled via a cut syringe (of the “push core” type). These sub-samples are dried in an oven at 60°C for at least 12 hours, then ground using a planetary grinder for 5 minutes. The powder obtained is packaged in a plastic bottle, in order to be prepared and analyzed on land. A subsample of each horizon was made, and stored at -20°C, for isotopic analyzes on land. The archived sediment fractions will also be used to carry out analyzes sensitive to the size and/or the initial morphology of the constituents of the sample (e.g. grain size, scanning electron microscopy) or dating.

5.4.2. Granulometric analysis of sediment samples

Considering that there may be a link between the degree of grain-size sorting and the distance the material has been transported and other parameters such as the degree of physical and chemical weathering of sulfide minerals (Webber et al., 2017), we determined the grain size distribution of sediments. Grain size measurements were performed at Geo-Ocean laboratory (Ifremer) using a Malvern Mastersizer 3000 laser diffraction. About 0.5 to 1g of

unground wet bulk sediment were transferred within Teflon vials glass bottle adding to it reverse osmosis water, followed by brief shaking by hand and finally using a mechanical stirrer at 20 Hertz over 6 minutes, to break up the particles. Finally, the samples were loaded in the tank for particle size analysis.

5.4.3. Radiocarbon dating

To provide age control on hydrothermal activity, sediment samples were prepared for radiocarbon dating at Beta Analytic Laboratory (Miami, USA). Samples (~ 1g) were first sieved (63 µm sieve) by wet method with water, then transferred to an aluminum dish and dried in an oven at 50°C for at least 24 hours. Once dry, they are transferred into plastic tubes and sent to the PaleoBio Terra Laboratory (Brest, France) for foraminifera pricking. The species stung (300-500 individuals/sample) are planktonic foraminifera (Globigerinoides ruber) with a width ≥ 150 µm, in order to obtain a fraction of 4-10 mg of foraminifera tests as recommended by the analytical laboratory. Before analysis, samples are weighed and undergo pre-treatment provided they have a mass greater than 8 mg. The pre-treatments are limited to sonication in deionised water, in order to eliminate any possible secondary carbonate. To assess accuracy of the dating, analysis includes graphite targets containing modern references of known ages, prepared by the laboratory. These samples undergo the same chemical treatments and graphite syntheses as our samples of unknown age. The results obtained allow to evaluate the quantity of carbon 14, as well as that of carbons 12 and 13 in samples. The analytical result ("BP": Before Present) is obtained by measuring the $^{14}C/^{13}C$ ratio of the sample compared to the $^{14}C/^{13}C$ of oxalic acid II (NIST-4990C), and is corrected for the total fractionation through the $\delta^{13}C$ measurement obtained on the graphite in the AMS machine. A Delta R correction is applied to be able to consider the variation of the global marine reservoir effect varying in oceanic environments. We considered a zero Delta R for our samples, because that of deep-sea sediments is still poorly known. This allows us therefore to compare our results with other published data from the same study area, respecting the same parameters on radiocarbon dating (e.g. Middleton et al., 2016; Dutrieux, 2020).

5.4.4. Mineralogy

X-ray diffraction quantitative analyses were carried out on sediment and "bulk" chimney fragments samples after powdering with a D8 Advance BRUKER diffractometer, a device type Bragg–Brentano at Ifremer (Brest, France). Analyzes were performed according to the Rietveld refinement method (McCusker et al., 1999; Monecke et al., 2001) using the BRUKER TOPAS program. Measurements were run with a scan ranging from 5 to 70°, and a step of analysis of 0.01° lasting 1s (monochromatic Cu Kα radiation, 40 kV, 30mA).

Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis was used in addition to identify the carriers of Cu and other minerals not detected by XRD in our samples. SEM investigations were done with a Thermo Scientific Quanta 200 equipped with an OXFORD Instrument XMAXN silicon drift detector energy-dispersive X-Ray spectrometer (detector size: 80 mm^2) on C-coated polished sections make using a few milligrams of powder from selected sediment samples (e.g. Djedjroh et al., submitted). Operating conditions for spot analyses were set to 20 keV for the acceleration voltage, while a tungsten filament was used as the electron source. Polished sections of our sediment samples were also investigated by reflected light microscopy (Olympus BX60 polarizing microscope) for mineral composition and texture.

5.4.5. Geochemical analysis

Major and trace element analysis for sediment and sulfides samples were performed with HR-ICP-MS (Thermo Scientific Element XR) and XRF at the Pôle Spectrométrie Océan (Ifremer-Brest). Between 50 to 200 mg of sample powder was digested for HR-ICP-MS analysis according to the following procedure: (1) 3mL distilled concentrated HNO_3 and 2.5 mL concentrated HF were used to dissolve powder samples in 15 mL Teflon vials, then the solutions were evaporated to dryness on a hot plate (80°C).The residue was digested in 2.5 mL of 6M HCl and 2.5 mL of 6M HNO_3, and evaporated to dryness on a hot plate at 80°C (~48 hours). The residues were dissolved with 4 mL of distilled concentrated HNO_3 with 5 mL of H_2O in closed vials this time at 80°C (~ 1 hour). After this step, the samples were finally quantitatively diluted (100 times) with H_2O (18.2 MΩ.cm, at 25°C) and stored in 30 mL Low

Density Polyethylene (LDPE) bottles. In order to correct the instrumental instabilities during the measurement session, each sample is diluted using an HNO_3 matrix (0.28M) spiked with In (2 ppb).

XRF analysis were performed by fully automated WD-XRF equipment (BRUKER S8 Tiger), i.e. a sequential X-ray spectrometer using an end window Rh anode tube. We had used the same method reported in Chéron et al. (2016). Our results indicate that both analyses to result in similar major and trace element concentrations with a maximum difference of 10% (supplementary material). The precision was typically less than 5% (2 s.d) for both these two analytical methods.

To eliminate the influence of dilution by high carbonate contents, the vertical distribution of major and trace elements within sediment cores is based on concentrations expressed on a carbonate free basis (i.e. abiogenic), using a correction factor (CF) with the following equations:

$$[\text{element}]_{\text{carbonate-free basis}} = [\text{element}] * CF \quad (1)$$

$$CF = 100 / (100 - [CaCO_3]) \quad (2)$$

$$[CaCO_3] = ([\text{Ca Carb}] \times \text{molar weight of } CaCO_3) / \text{molar weight of Ca} \quad (3)$$

Ca_{Carb} represents the concentration of calcium only related to carbonate, which is result from difference between total Ca concentration of element and lithogenic Ca concentration of deep-sea clay (Martin and Whitfield, 1983).

Organic carbon concentrations were determined using at the Pôle Spectrométrie Océan (IUEM, Brest) by IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) using Delta V PLUS SYSTEM coupled to FLASH™ 2000 Organic Elemental Analyzer (OEA). The uncertainties calculated via repeated measurement on organic carbon concentrations of internal standards IVA are better than 0.1%. Before measurement session carbonates were removed by prolonged addition (drop by drop) of 10% HCl. After decantation overnight in HCl, all samples were then rinsed thrice with Milli-Q water and dried (~60°C) before their introduction in the analyzer.

Major and trace elements of proximal buoyant plume particles and plume fall-out of sediments traps were determined at Ifremer (Brest, France) by HR-ICP-MS as previously described in Rouxel et al. (2008a; 2016).

5.4.6. Isotope measurement: MC-ICP-MS

Purification of the Cu and Fe fraction of all samples using columns filled with 2 mL Biorad AG MP-1M (100–200 mesh) anion-exchange resin in the chloride form, modified from that of Maréchal et al. (1999) and Borrok et al., 2007, with two-pass anion-exchange procedure through the same chromatography columns:(1) initial separation of Cu +Fe+Zn from matrix; (2) successive separation of Cu, Fe (and Zn archived for further studies) which are fully detailed in Djedjroh et al. (submitted). The USGS reference materials (BHVO-2, NOD-A1, NOD-P1), or seawater- like matrices (by adding known amounts of a Cu or Fe standard solution (Spex solution) to Cu or Fe-depleted seawater to obtain final concentrations similar to samples) are integrated into each series and undergo the same chemical treatments as our samples to assess accuracy of the analytical procedure. Values for these samples all gave values and precisions in full agreement with literature data (Table 5B.1).

Fe and Cu isotope measurements were performed at Ifremer-Brest using a Thermo Fisher Scientific Neptune multi-collector ICP-MS (MC-ICP-MS).

Table 5B.1 : δ^{65}Cu(‰) and ^{56}Fe (‰) for three USGS reference materials compared to recommended values or to other published values

Standard	δ^{65}Cu	2sd	N	δ^{56}Fe	2sd	N	References
BHVO-2	0.15	0.02	5	0.11	0.02	6	this study
BHVO-2	0.12	0.02	-				Moynier et al. (2017)
BHVO-2				0.13	0.02	-	proposed reference value
NOD-P-1	0.34	0.03	11	-0.54	0.10	5	this study
NOD-P-1	0.46	0.08	10				Chapman et al. (2006)
NOD-P-1	0.35	0.08	-				Bigalke et al.(2010)
NOD-P-1	0.29	0.03	3				Little et al.(2017)
NOD-P-1	0.43	0.05	4				Pontér et al.(2021)
NOD-P-1				-0.42	0.09		Dideriksen et al.(2006)
NOD-P-1				-0.53	0.07		Gajos et al. (2016)
NOD-A-1	0.29	0.04	10	-0.40	0.08	5	this study
NOD-A-1	0.35	0.02	3				Jeong et al. (2021)
NOD-A-1	0.42	0.07	4				Pontér et al. (2021)
				-0.43	0.07		Nasemann et al. (2018)

Cu Isotopic analysis were carried out, in low-resolution mode with Standard Sample Cone and Faraday cages as collectors. Measurement sessions used a nebulizer (~50 μL/min, Elemental Scientific) and a double-pass spray chamber as the introduction system. Copper isotope ratios for samples were calculated using a standard bracketing approach by comparison to pure untreated NIST SRM976 and are reported relative to this standard in delta (per mil, ‰) notation:

$$\delta^{65}Cu = [(^{65}Cu/^{63}Cu_{sample})/ {}^{65}Cu/^{63}Cu_{SRM976} - 1)] \times 1000 \quad (4)$$

Based on > 230 analysis of individual bracketing standards, an internal precision of 0.07 ‰ (2sd) has been calculated for this mass spectrometry technique, which is consistent with previous studies (Palacios et al., 2011; Dekov et al., 2013; Dekov et al., 2016; Baconnais et al., 2019; Rouxel et al., submitted; Djedjroh et al., submitted)

The analytical protocol for Fe isotope measurements in our laboratory on the Neptune MC-ICP-MS involves both “sample-standard bracketing” and “internal normalization” using Ni of known isotope composition. Considering masses ^{52}Cr, ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Ni, ^{60}Ni, ^{61}Ni and ^{62}Ni were detected simultaneously, Fe was measured in medium mass resolution to resolve isobaric interferences (e.g. ArO on ^{56}Fe, ArOH on ^{57}Fe, and ArN on ^{54}Fe). To correct instrumental mass bias of all measured ratios we applied “sample-standard bracketing” technique via the exponential law and simultaneous determination of Ni isotope signals of a Ni reference solution (Ni-PCal) which was spiked to all samples and standards to yield similar Ni concentrations. For total quantities of Fe between 2000 and 4000 ng, we have obtained an external precision better than 0.09‰ (2 sd). All results are given relative to the Fe standard IRMM-14 in the $\delta^{56}Fe$ notation (per mil, ‰):

$$\delta^{56}Fe = [(^{56}Fe/^{54}Fe)\ \text{sample} / (^{56}Fe/^{54}Fe)\ \text{IRMM-14} - 1] \times 1000 \quad (5)$$

The chemical separations carried out on the same column (AG MP-1 resin) for Cu and Fe provide a yield of approximately 95.9 ± 6% (n=22) and 106.9 ± 7% (n=6) for standards Cu Spex and NOD-P1, respectively. The recovery of Cu and Fe following chemical processing was monitored for each sample, and only samples that had a yield of $\geq$ 95% were used for isotopic analyses.

5.5. Results

Here, we first present the mineralogy and/or geochemistry of the various types of samples investigated. Results for metal isotope compositions (Fe and Cu) are then presented altogether.

5.5.1. Geochemistry of proximal buoyant plume

Geochemical composition of buoyant plume samples, including both filtered and particulate fractions, is reported in Table 5B.2. Due to its slow reactivity with particles, dissolved Mn (dMn) is generally used as a conservative tracer of the hydrothermal input in the mixing gradient and assessment of the dispersion of hydrothermal plumes (Cowen et al., 1990; Mottl and McConachy 1990; Rudnicki and Elderfield 1993; Feely et al., 1994; Field and Sherrell 2000). Therefore, our sampling conditions (within 1 m after venting) allows to use confidently dissolved Mn as a conservative tracer for the early mixing gradient sampled.

In all samples, dFe is dominant when compared to pFe, with dFe concentrations ranging from 492 μM to 1467 μM. In contrast Cu and Zn (and other elements such as Co, Cd, Pb) mainly occur as particulate species, and their dissolved concentrations never exceed 1 μM (Table 5B.2). Molar ratios of pCu/pFe, pCo/pFe, pMo/pFe, pZn/pFe, pPb/pFe and pCd/pFe against dMn concentrations are presented in Figure 5B.2. These ratios are quite variable along the mixing gradient, in particilar for sample BIC2-PL06-PEP-A3, which changes of molar ratios are less approximatively of 1 order of magnitude. They are however within the range of end-member vent fluid values (Djedjroh, 2022 unpub thesis and Table 5B.2).

Table 5B.2 : Geochemistry of buoyant plume particles from TAG active area

Name	Fraction	Depth	Temp	pH	H_2S	Mg	Na	Ca	Al	Ba	Co	Mo	Cu	Fe	Mn	Zn	Pb	Cd	Ni	S	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd
		(m)	(°C)	(25°C)	µM	mM	mM	mM	µM	µM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	‰	‰	‰	‰
	F					32.41	526.47	15.5	1.3	2.2	237.2	22.2	0.15	1466.8	199.3	0.44	1.23	1.00	13.27	15988	0.29	0.32	-0.22	0.09
	PART					0.02	0.15	0.0	0.2	0.0	825.1	129.0	37.72	242.4	0.2	22.61	51.71	32.77	14.36	547	0.15	0.05	-0.32	0.05
BIC2-PL06-PEP-A1	**Total**	**3631**	**150**	**5.2**	**486.0**	**32.43**	**526.6**	**15.52**	**1.51**	**2.24**	**1062.3**	**151.2**	**37.88**	**1709.1**	**199.5**	**23.04**	**52.94**	**33.77**	**27.62**	16535	**0.15**	0.05	**-0.23**	0.08
	F					40.46	515.71	13.2	0.96	2.3	141.1	47.4	0.04	708.1	119.7	0.15	1.28	1.00	18.44	20671	nd	nd	-0.17	0.09
	PART					0.01	0.11	0.0	0.02	0.0	129.8	9.9	6.15	66.7	0.1	3.63	6.94	4.52	0.87	102	0.34	0.07	-0.46	0.05
BIC2-PL06-PEP-A2	**Total**	**3630**	**120**	**5.8**	**209.3**	**40.47**	**515.8**	**13.21**	**0.99**	**2.32**	**270.9**	**57.3**	**6.19**	**774.7**	**119.7**	**3.78**	**8.22**	**5.52**	**19.31**	20772	**0.34**	0.07	**-0.20**	0.08
	F					48.72	494.1	12.5	0.54	2.1	106.3	58.8	0.01	492.0	85.8	0.10	nd	nd	nd	23686	nd	nd	-0.20	0.08
	PART					0.00	0.0	0.0	0.01	0.0	18.8	0.4	0.64	12.1	0.0	0.73	1.43	0.94	0.18	16	0.29	0.05	-0.45	0.06
BIC2-PL06-PEP-A3	**Total**	**3630**	**100**	**6.2**	**105.2**	**48.73**	**494.1**	**12.55**	**0.55**	**2.05**	**125.1**	**59.3**	**0.65**	**504.0**	**85.8**	**0.83**	**1.43**	**0.94**	**0.18**	16	**0.29**	0.05	**-0.20**	0.09
End-member*						0.00	584.9	33.9	**8.3**	**9487**	**1961**	**191.1**	104.0	6594.1	663.0	39.4	82.7	45.4	**77.39**	-	**0.19**	0.05	**-0.22**	0.04

F: dissolved fraction recovered from sampler and acidified.

PART: Fraction separated from the fluid by filtering through 0.2 um pore-size

Cu and Fe-isotope composition of the Total is determined by mass balance (F + PART)

* End member values (from Djedjroh, unpub thesis)

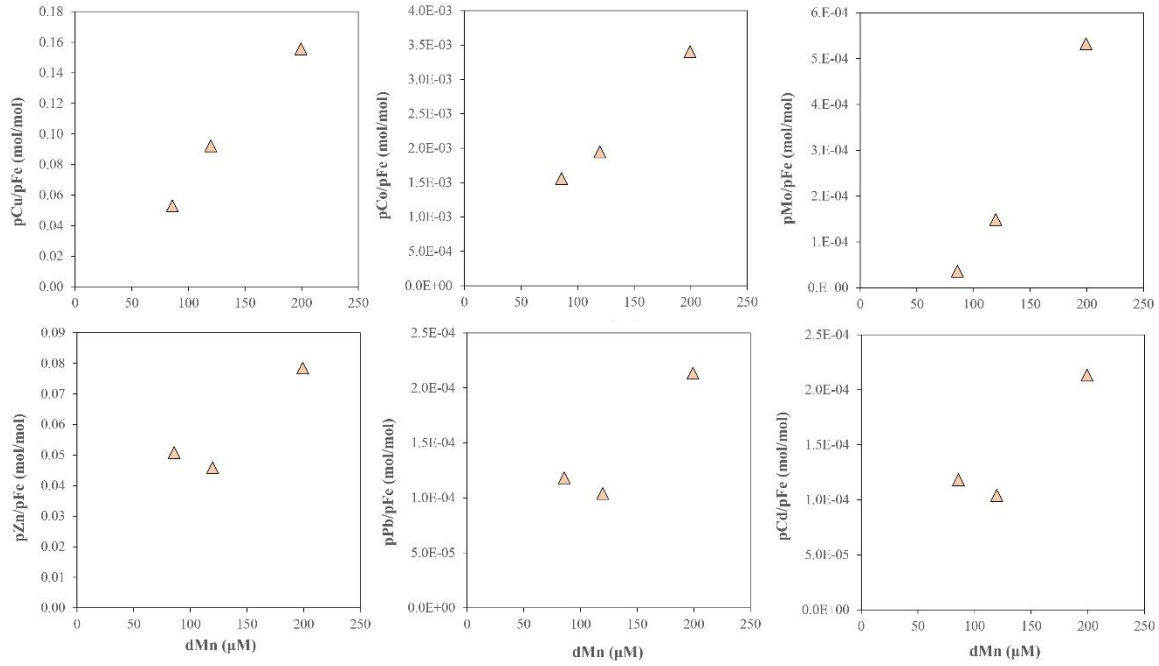


Figure 5B.2 : Molar ratios pCu/pFe, pCo/pFe, pMo/pFe, pZn/pFe, pPb/pFe and pCd/pFe in particles versus dMn sampled at summit from TAG active mound.

5.5.2. Hydrothermal sulfides mineralogy and elemental composition

Chemical analyses of selected sulfide or mineral samples from the TAGHF are reported in Table 5B.3. Images of representative surface and sub-surface sulfide samples from active and inactive seafloor massive sulfide deposits from the TAGHF are illustrated in figs.5B.3 and 4. Studied hydrothermal sulfides at TAG display visible internal conduits through which high-temperature fluids circulate. Based on mineralogical abundance, two types of mineralization are distinguished: (i) Cu-rich sulfides and (ii) Zn-rich sulfides; with pyrite present in both types. Within Cu-rich chimneys, chalcopyrite lines the walls of the conduits (Fig.5B.3a, b, c). The major mineralogical phase is generally marked by the chalcopyrite-pyrite assemblage as evidenced by microscopic analysis. From the interior to the exterior, sphalerite becomes more abundant and replaces chalcopyrite. These observations agree with the concentrations of Cu and Zn which vary respectively between 1 and 7 wt% and 5 and 17 wt%. Marcasite appears at the edge of the sample with a dendritic texture, before the oxidation crust on the outer surface of the sample. The occurrence of anhydrite coating the small conduit results in Ca contents

around 0.22 wt.%. The Zn-rich sulfides display very porous textures, of a diffuser-type chimney, and appear in the form of stacks of plates, with borders sometimes revealing a border of dendritic marcasite (Fig.5B.3d, e). Internal conduit marked by chalcopyrite are much less apparent. Mineralogy is dominated by the sphalerite-pyrite mineralogical assemblage, with sometimes disseminations of chalcopyrite and pyrrhotite. Sample BIC2-PL-03-01 is a massive sulfide which show an oxidation crust and traces of atacamite on its outer surface. A succession of mineralogical assemblages in concentric layers is visible in the internal structure (Fig.5B.3f). It is composed of pyrite-chalcopyrite, pyrite-marcasite, pyrite-sphalerite consistent with enrichments in Cu (1.59 wt%), Fe (43.07 wt%)nd Zn (1.21 wt%).

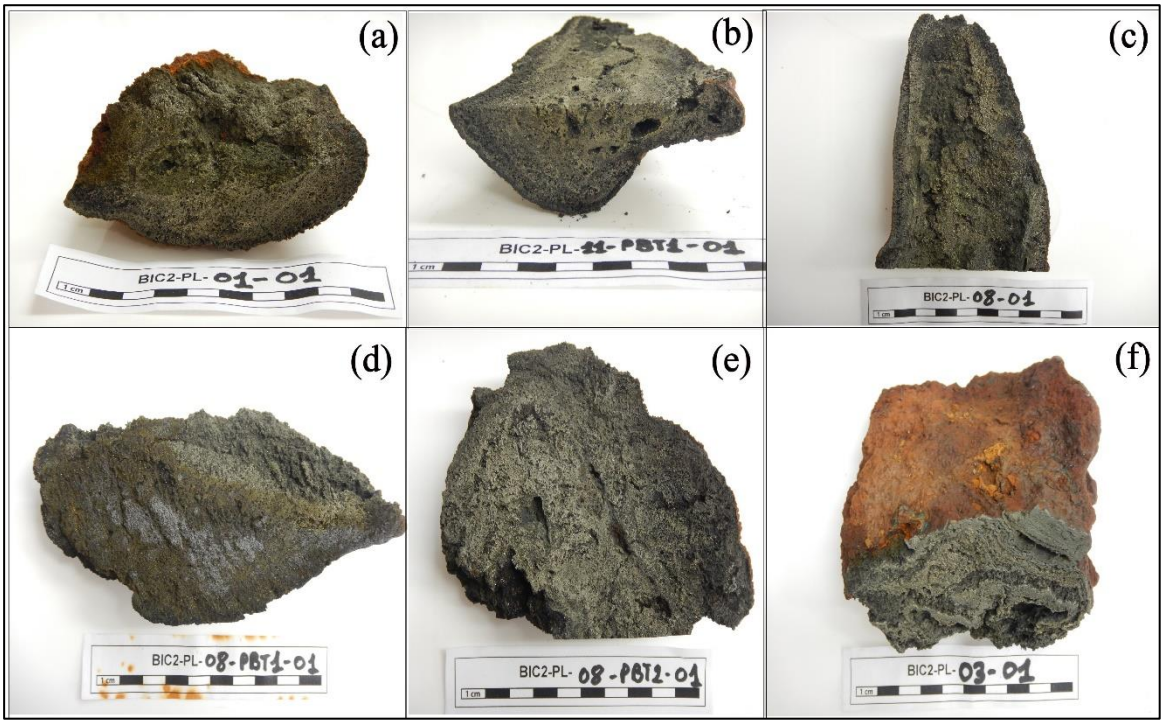


Figure 5B.3 : Images of representative samples of surface and subsurface sulfides (active and inactive) from the TAG hydrothermal field. a) View of the internal structure of inactive chimney composed of sphalerite, marcasite with chalcopyrite and pyrite (BIC2-PL01-01) in the center of the conduit; b) interior of the chimney composed of iron sulfides and sphalerite, with chalcopyrite near the small conduit (BIC2-PL-11-PBT01); c) Inactive chimney composed of pyrite, sphalerite and chalcopyrite (BIC2-PL08-01); d) Top fragment of a young active diffuser-type chimney displaying a porous internal structure composed of marcasite/pyrite with a dendritic appearance at the edge, then a band of sphalerite/pyrite with chalcopyrite in the center of the conduit; (BIC2-PL-08-PBT01, TAG Active Mound); e) Active chimney sample with an internal structure composed of layers of sphalerite/marcasite/pyrite with disseminated chalcopyrite (BIC2-PL-08-PBT2-01, TAG Active

Mound); f) massive sulfide sample with surface oxidation crust and atacamite (BIC2-PL-03-01, TAG Active Mound).

Five samples were collected at MIR site. These are three samples of sulfides and two samples of low temperature deposit. Sulfide samples taken at western part of MIR Mound represent fragments of inactive chimneys, of the black smoker and diffuser type (Fig.5B.4a,b,c). The sulfide richer in Cu ([Cu]=7.39 wt%) (BIC2-PL-12-01) has internal channels lined with chalcopyrite and anhydrite, with major mineral phases such as chalcopyrite and pyrite / marcasite (Fig.5B.4a). The abundance of anhydrite suggests that these chimneys have been inactive for a relatively short time. The Zn-rich sulfides ([Zn]=20 - 25 wt%; BIC2-PL-12-02 and BIC2-PL-12-03), have a mineralogy mainly dominated by the sphalerite-pyrite assemblage (Fig.5B.4b,4c). However, the mainly disseminated chalcopyrite can also be found under the oxidation crust on the periphery of the samples, hence the significant concentrations of Cu up to 2 wt%. In the southeastern part of the summit of the Mount, the diving videos revealed low-temperature hydrothermal activity characterized by Fe-Mn-Si mineralization and bacterial filaments. The samples (Fig.5B.4d) are essentially composed of fragments of iron oxyhydroxides, covered in places by a thin crust of manganese (from mm to cm). This type of very surface facies can be observed at the top of ancient mountains with low temperature hydrothermal activity. The elementary data are consistent with these observations, with high contents of Fe, Mn and Si (Fe =2.9 wt%; Mn =0.07 wt%; SiO_2 = 84.9 wt%), and relatively low concentrations in Cu, Zn and S (Cu = 0.19 wt%; Zn = 0.05 wt%; S =1.05 wt%).

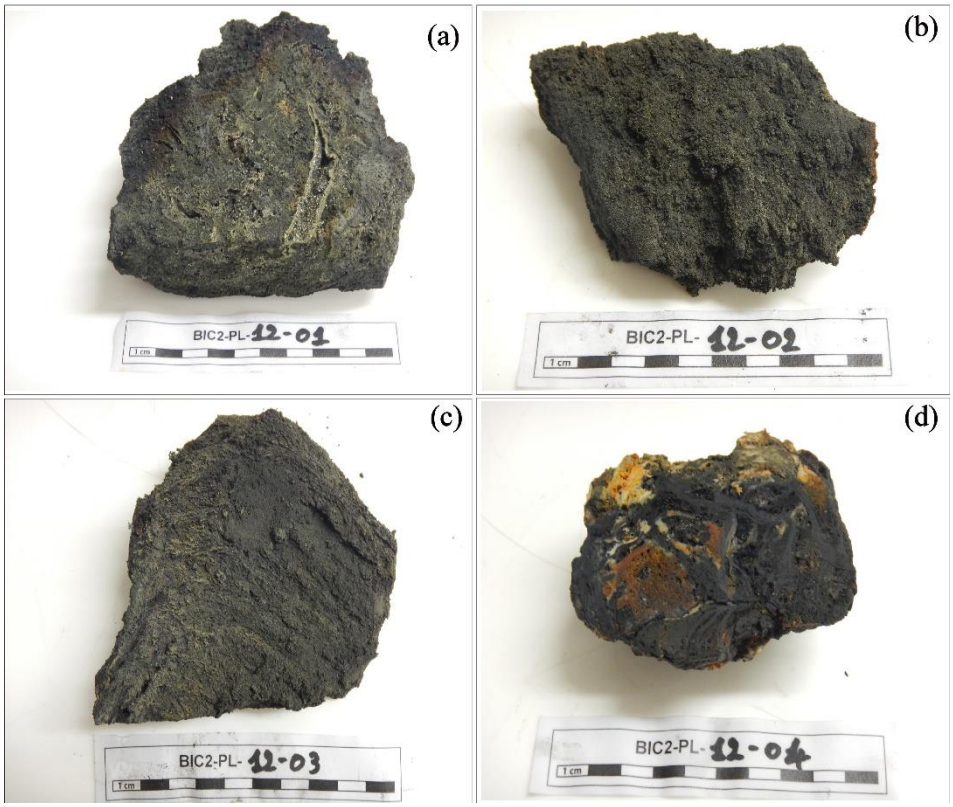


Figure 5B.4 : Images of samples of inactive deposits in the MIR area. a) Summit fragment of an inactive chimney showing an alteration aureole in the upper part and a clearly visible internal conduit lined with chalcopyrite (BIC2-PL-12-01); b) Pyrite- sphalerite inactive chimney fragments ; c) sample of a young inactive chimney with a beehive-like growth structure with chalcopyrite present along some of these structures (BIC2-PL-12-03); d) Low temperature mineralization with traces of bacterial filaments and composed of silica, pyrite and manganese oxyhydroxides (BIC2-PL-12-04).

Table 5B.3 : Chemical and mineralogical analyses of sulfides samples or selected minerals from TAG hydrothermal field

Name	Location	Type	Depth	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd	S	Fe	Cu	Zn	SiO_2	Ca	Sr	Mn	Co	Mo	Cd	Pb	Ni
			(m)	‰	‰	‰	‰	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Active chimneys																				
BIC2-PL01-PBT01	TAG	**bulk**	3635	**0.27**	0.04	**-0.77**	0.06	42.35	29.52	6.78	10.65	1.03	0.94	166.5	18.1	284.34	225.6	513.4	490.5	0.2
BIC2-PL08-PBT02	TAG	**bulk**	3635	**0.79**	0.07	**-1.23**	0.04	44.50	34.67	1.20	9.26	0.24	0.00	6.4	37.1	0.89	95.2	314.0	591.3	2.1
BIC2-PL08-PBT01	TAG	**bulk**	3633	**1.06**	0.07	**nd**	nd	28.01	27.74	0.60	4.17	0.24	0.01	0.8	13.7	0.16	51.1	143.0	182.0	1.7
BIC2-PL11-PBT01	TAG	**bulk**	3630	**0.81**	0.03	**-1.04**	0.04	44.09	38.11	2.01	5.25	0.27	0.22	52.4	25.2	0.38	112.4	163.5	532.5	0.0
BIC2-PL11-PBT01	TAG	**py, cpy**	3630	**0.55**	0.08	**-0.51**	0.06	43.59	36.78	5.63	0.94	nd	0.01	8.9	61.3	0.31	160.2	32.6	125.9	0.0
Inactive chimneys																				
BIC2-PL01-01	TAG	**bulk**	3639	**0.66**	0.05	**-1.27**	0.06	42.77	37.20	4.06	7.44	0.97	0.00	11.7	35.5	36.54	143.7	316.2	444.8	0.0
BIC2-PL01-01	TAG	**py**	3639	**0.92**	0.02	**-0.45**	0.06	44.06	43.00	2.42	0.82	nd	0.00	2.1	9.9	70.62	60.1	27.4	237.5	0.0
BIC2-PL08-01	TAG	**bulk**	3631	**0.73**	0.16	**-1.25**	0.06	35.06	36.78	0.93	16.62	4.09	0.00	6.0	79.4	1.22	34.9	757.0	903.9	0.0
BIC2-PL08-01	TAG	**cpy**	3631	**0.98**	0.02	**-0.19**	0.08	37.94	29.47	15.72	0.94	nd	0.00	5.1	6.7	2.46	245.5	55.6	107.8	0.0
Massive sulfides																				
BIC2-PL03-01	TAG	**bulk**	3636	**0.81**	0.05	**-1.46**	0.06	47.05	43.07	1.59	1.21	0.19	0.00	1.8	7.1	0.29	99.9	28.0	272.8	3.3
BIC2-PL03-01a	TAG	**py**	3636	**0.69**	0.06	**-1.52**	0.04	46.08	61.62	1.13	1.21	nd	0.00	3.8	5.9	0.32	119.7	28.4	217.2	6.5
BIC2-PL03-01b	TAG	**py,cpy**	3636	**0.83**	0.02	**-1.07**	0.04	46.62	29.76	6.70	2.48	nd	0.01	14.9	90.8	1.54	111.6	158.5	171.0	3.3
Inactive chimneys																				
BIC2-PL12-01	MIR	**bulk**	3488	**0.48**	0.07	**-1.17**	0.08	27.18	23.35	7.39	4.40	4.20	0.03	9.8	1039.9	0.30	57.8	192.0	296.1	8.6
BIC2-PL12-02	MIR	**bulk**	3449	**1.06**	0.07	**-1.80**	0.07	39.36	25.46	1.65	25.07	5.37	0.05	9.7	668.5	0.61	52.4	1218.1	538.6	3.6
BIC2-PL12-03	MIR	**bulk**	3448	**1.09**	0.05	**-1.80**	0.06	43.01	27.92	2.08	20.62	2.33	0.14	28.8	640.5	0.75	89.5	1626.7	1039.8	2.8
Fe-Mn-Si deposit																				
BIC2-PL12-PBT04	MIR	**bulk**	3411	**0.57**	0.07	**-0.46**	0.08	0.21	30.60	0.01	0.02	25.45	1.28	249.2	34210.2	0.12	72.7	0.7	3.8	2.3
BIC2-PL12-03	MIR	**FeOx/py**	3488	**0.44**	0.04	**-0.86**	0.06	9.81	35.15	0.38	2.11	nd	0.57	331.8	10453.5	23.78	219.7	111.1	4005.9	75.1
BIC2-PL12-04	MIR	**bulk**	3421	**-0.39**	0.07	**nd**	nd	1.05	2.94	0.19	0.05	84.92	0.23	36.9	663.4	3.14	15.0	0.3	110.4	4.4
BIC2-PL12-04a	MIR	**Feox**	3488	**-0.45**	0.05	**-0.26**	0.14	0.00	22.05	1.07	0.04	nd	0.24	113.9	377.5	1.93	116.1	0.3	298.9	1.3
BIC2-PL12-04b	MIR	**Fe-Si**	3488	**0.89**	0.03	**-0.59**	0.11	0.53	2.01	0.13	0.01	nd	0.15	71.8	56.9	1.06	4.3	0.1	26.7	0.0
BIC2-PL12-04c	MIR	**Fe-Si**	3488	**-0.22**	0.02	**-0.82**	0.04	0.34	1.19	0.45	0.01	nd	0.04	33.5	386.4	4.90	37.2	0.2	61.0	1.9
Basaltic substratum																				
BIC2-PL04-01	TAG	**bulk**	3692	**0.12**	0.07	**nd**	nd	0.12	6.82	0.01	0.01	nd	8.62	123.6	1447.8	49.84	0.6	0.2	0.6	178.2
BIC2-PL12-05	MIR	**bulk**	3062	**0.05**	0.07	**nd**	nd	0.09	6.14	0.01	0.01	49.86	6.76	133.2	1884.0	48.72	2.6	0.3	2.3	164.7
BIC2-PL12-05	MIR	**MnOx crust**	3488	**0.39**	0.08	**-0.71**	0.04	0.16	12.85	0.05	0.05		5.17	2448.3	35568.6	801.30	240.3	2.8	284.3	1002.0

5.5.3. Plume fall-out particles

Geochemical data of recovered sediment trap materials are shown in Table 5B.4. Because the mass fluxes measured for each cup represent an integration of sampled materials over a relatively short period of 14 days, we also calculated the fluxes and chemical compositions of each sediment traps integrating the entire duration of deployment. A more complete discussion of the geochemistry and copper and iron isotope systematics of these hydrothermal plume fall-out particles is presented in Djedjroh, 2022 (this thesis). Fe-normalized elemental concentrations of plume fall-out particles from TAG, such as Cu/Fe, Co/Fe, Mo/Fe and Pb/Fe are generally in the same order of magnitude compared than values measured for buoyant plume particles in the same area (Table 5B.4, Fig.5B.5a,c,e,f). Several differences in other ratios should be however noted: (i) Zn/Fe and Cd/Fe in buoyant plume particles are generally higher than in plume fall-out (Fig.5B.5b,d), while Mn/Fe and Ni/Fe are higher in plume fall-out particles (Fig.5B.5d,f); (ii) Co/Fe and Ni/Fe ratios for chimneys are both low relative to plume fall-out and buoyant plume particles (Tables 5B.2, 3 and 4).

5.5.4. Sediments

5.5.4.1. Lithology and granulometry

Sediment cores from the TAG hydrothermal field are mainly represented by a range of beige to brownish calcareous oozes made up of planktonic foraminiferal tests (e.g. Globigerinoides, Truncorotalia, Orbulina) variously enriched with hydrothermal-derived materials (mixed Fe–Mn oxyhydroxides, and atacamite). No visible signs of bioturbation are visible in these sediments. The definition of stratigraphic units in this work is based on color and sediment composition changes (details of the lithology and granulometry can be found in APPENDIX 1).

Core BIC2-PL07-CT1 from the NW of TAG active mound consist of fine-grained reddish Fe-oxyhydroxides in the upper part of the core (unit 1) overlying a layer of brown-beige carbonate ooze (unit 2). The cores of southern slope from Mound (cores BIC2-PL03-CT7 and

BIC2-PL03-CT9) includes two facies, carbonaceous silty brown Fe-oxides mud with silica in upper part (from 0–4 cm, unit 1) and mainly carbonate ooze in depth (unit 2). Grain size analysis display clay (36–41%) and silt (43–49%) fractions constantly close to silt (43–49%), which are both prevailing on sand fraction (14–20%). The macroscopic appearance of Core BIC2-KGS-13 collected at Mir Zone reveal a fine layer of brown Fe-oxyhydroxides with tan-colored pelagic clays in the uppermost 9 cm (unit 1). From 9 to 22 cm, lithology consists of beige carbonate ooze including siliceous clasts (unit 2), whereas downcore, we observe a coarser-grained unit made up of dark red manganiferous Fe-oxyhydroxides with siliceous fragments (unit 3). Unit 3 of core BIC2-KGS-13 seem to be similar to unit 1 of core BIC2-PL07-CT1. Core BIC2-KGS-09 sampled at Shimmering mounds is largely dominated by brown-beige carbonaceous ooze. Although lithology seems almost homogeneous with no visible color changes, grain size measurements show that in first 15 cm, clay fraction increases with depth, whereas silt fraction appear to decrease (unit 1). In unit 2 (20 - 25 cm), silt fraction tend to increase downward relative to clay. Reference (i.e. remote) core (core BIC2-KGS-11) displays a layer beige carbonate in the upper part (0 - 25 cm, unit 1), and a second layer in deeper with brown-beige carbonate ooze (unit 2). The latter unit appears similar to unit 2 of Shimmering (top of unit) and MIR mounds sediment cores, based on color and appearance.

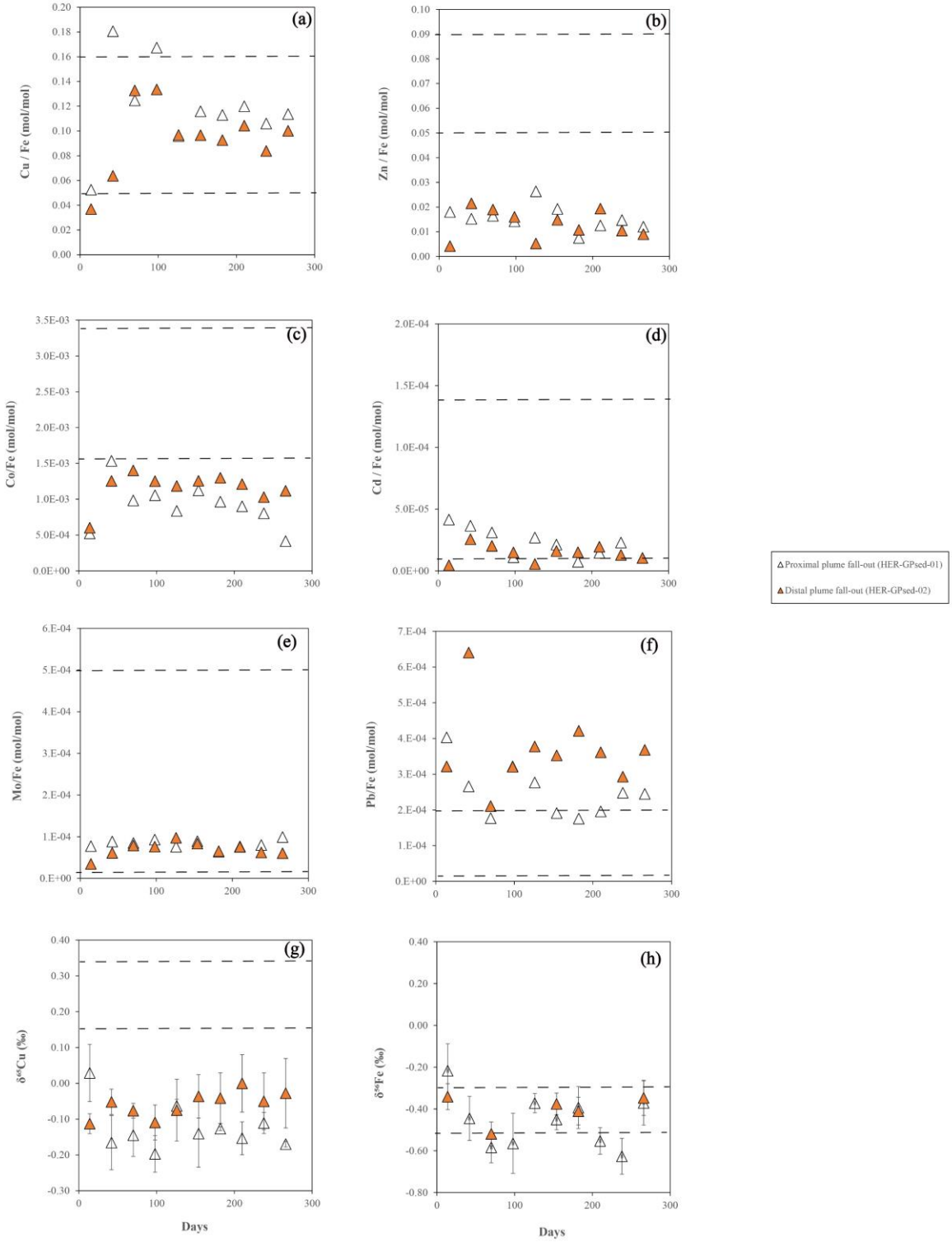


Figure 5B.5 : Plot of (a) Cu/Fe , (b) Zn/pFe, (c) Co/pFe, (d) Cd/Fe, (e) Mo/Fe, (f) Pb/Fe and (g) Cu and (g) Fe and isotope composition in plume particulates collected over a period of 266 days at the TAGHF. Dotted bar corresponds to composition of buoyant plume particles at TAG summit.

Table 5B.4 : Isotopic compositions, mass fluxes and distribution of Fe and the various components of the plume particles determined by geochemical calculations

Days	Depth	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd	Total	Ti	Al	Ba	Ca	Fe	Sr	Mo	Mg	Mn	P	V	Co	Cu	Zn	Pb	Cd	Cr	Ni	S
	(m)	‰	‰	‰	‰	ug/cm²/yr	ug/cm²/d																		
04-22-17 - 03/24//18	(HER-GPsed-01)																								
14	3680	**0.03**	0.08	**-0.22**	0.13	25.38	8.9E-06	2.6E-04	2.6E-05	1.2E-02	0.002	6.6E-05	2.9E-07	5.9E-04	4.2E-05	8.7E-05	3.3E-06	1.2E-06	1.3E-04	4.6E-05	3.2E-06	1.1E-07	2.5E-06	7.6E-07	7.4E-04
42	3680	**-0.17**	0.08	**-0.44**	0.11	12.08	1.8E-05	3.3E-04	3.0E-05	4.6E-04	0.014	7.9E-06	2.1E-06	3.3E-04	3.8E-05	1.6E-04	6.8E-06	2.2E-05	2.8E-03	2.4E-04	1.3E-05	5.9E-07	5.5E-06	1.1E-06	1.1E-02
70	3680	**-0.14**	0.06	**-0.58**	0.07	93.48	2.1E-05	5.2E-04	5.5E-05	1.1E-02	0.119	8.5E-05	1.7E-05	1.1E-03	1.3E-04	8.9E-04	3.4E-05	1.2E-04	1.7E-02	2.3E-03	7.8E-05	4.3E-06	3.5E-06	1.1E-06	6.3E-02
98	3680	**-0.20**	0.05	**-0.56**	0.14	33.98	3.2E-06	6.5E-05	6.5E-06	4.4E-04	0.007	5.5E-06	1.1E-06	3.1E-04	1.7E-05	1.5E-04	5.3E-06	7.4E-06	1.3E-03	1.1E-04	7.9E-06	1.5E-07	1.5E-06	1.6E-07	4.5E-03
126	3680	**-0.06**	0.02	**-0.37**	0.05	13.85	1.7E-05	1.0E-04	1.1E-05	1.6E-03	0.012	1.3E-05	1.5E-06	3.3E-04	3.0E-05	1.8E-04	6.8E-06	1.0E-05	1.3E-03	3.6E-04	1.2E-05	6.3E-07	2.7E-06	7.3E-07	5.9E-03
154	3680	**-0.14**	0.09	**-0.45**	0.05	94.57	2.9E-05	2.5E-04	2.4E-05	5.4E-03	0.050	4.3E-05	7.7E-06	6.0E-04	6.1E-05	4.8E-04	2.3E-05	5.9E-05	6.6E-03	1.1E-03	3.6E-05	2.2E-06	3.0E-06	1.1E-06	2.4E-02
182	3680	**-0.13**	0.01	**-0.39**	0.10	54.58	1.4E-05	2.6E-04	2.2E-05	3.9E-03	0.061	3.6E-05	6.6E-06	6.1E-04	4.2E-05	4.3E-04	1.9E-05	6.2E-05	7.8E-03	5.3E-04	3.9E-05	9.1E-07	3.3E-06	7.8E-07	2.3E-02
210	3680	**-0.15**	0.05	**-0.55**	0.06	36.75	1.1E-05	3.2E-04	6.5E-05	7.0E-03	0.044	4.9E-05	5.8E-06	7.6E-04	4.6E-05	5.0E-04	2.2E-05	4.2E-05	6.0E-03	6.5E-04	3.2E-05	1.3E-06	3.2E-06	1.0E-06	2.2E-02
238	3680	**-0.11**	0.03	**-0.63**	0.09	48.79	2.2E-05	4.5E-04	5.2E-05	7.9E-03	0.046	5.4E-05	6.3E-06	6.5E-04	9.0E-05	4.7E-04	2.8E-05	3.9E-05	5.6E-03	7.9E-04	4.2E-05	2.1E-06	4.8E-06	1.4E-06	2.0E-02
266	3680	**-0.17**	0.01	**-0.37**	0.11	59.48	1.1E-05	1.7E-04	1.7E-05	3.6E-03	0.023	3.2E-05	3.9E-06	4.8E-04	6.9E-05	3.9E-04	1.9E-05	1.0E-05	2.9E-03	3.2E-04	2.1E-05	4.8E-07	4.4E-06	9.0E-07	6.8E-03
04-22-17 - 03/24//18	(HER-GPsed-02)																								
14	3630	**-0.11**	0.03	**-0.34**	0.06	12213.6	0.011	0.180	0.007	7.652	0.903	0.047	5.4E-05	0.140	0.021	0.032	0.0029	0.0006	0.038	0.004	0.0011	8.2E-06	4.5E-04	0.0005	0.056
42	3630	**-0.05**	0.04	**-0.17**	0.08	8445.5	0.006	0.178	0.014	5.875	0.538	0.029	5.6E-05	0.107	0.023	0.021	0.0013	0.0007	0.039	0.014	0.0013	2.8E-05	3.6E-04	0.0004	0.163
70	3630	**-0.08**	0.02	**-0.47**	0.07	9777.2	0.004	0.132	0.009	3.975	2.079	0.023	2.8E-04	0.097	0.010	0.057	0.0013	0.0031	0.314	0.046	0.0016	8.5E-05	2.8E-04	0.0002	1.423
98	3630	**-0.11**	0.05	**-0.54**	0.08	4334.5	0.002	0.058	0.004	1.652	0.648	0.008	8.5E-05	0.044	0.007	0.022	0.0008	0.0009	0.099	0.012	0.0008	2.0E-05	1.5E-04	0.0001	0.276
126	3630	**-0.07**	0.09	**-0.53**	0.13	747.4	0.001	0.011	0.001	0.009	0.120	0.000	2.0E-05	0.011	0.002	0.009	0.0002	0.0001	0.013	0.001	0.0002	1.3E-06	5.0E-05	0.0000	0.037
154	3630	**-0.04**	0.06	**-0.21**	0.03	3010.1	0.002	0.067	0.006	2.633	0.609	0.018	8.7E-05	0.069	0.009	0.020	0.0008	0.0008	0.067	0.011	0.0008	2.0E-05	1.7E-04	0.0002	0.256
182	3630	**-0.04**	0.07	**-0.46**	0.04	9022.2	0.005	0.187	0.012	5.100	0.751	0.036	8.4E-05	0.123	0.017	0.020	0.0013	0.0010	0.079	0.009	0.0012	2.3E-05	3.3E-04	0.0003	0.287
210	3630	**0.00**	0.08	**-0.40**	0.05	6042.7	0.003	0.087	0.006	2.965	0.584	0.020	7.6E-05	0.074	0.010	0.016	0.0008	0.0007	0.069	0.013	0.0008	2.3E-05	2.0E-04	0.0002	0.336
238	3630	**-0.05**	0.08	**-0.25**	0.04	6592.3	0.003	0.100	0.007	2.995	0.896	0.022	9.6E-05	0.074	0.011	0.016	0.0010	0.0010	0.085	0.011	0.0010	2.3E-05	2.1E-04	0.0002	0.329
266	3630	**-0.03**	0.10	**-0.30**	0.08	2807.8	0.002	0.062	0.004	0.625	0.381	0.003	4.0E-05	0.036	0.007	0.009	0.0007	0.0004	0.043	0.004	0.0005	8.0E-06	1.4E-04	0.0001	0.123

Table 5B.4 : (Continued)

Days	FeO(OH)	Fe Volc	Fe Sulf	Residual FeOX
	%	%	%	%
04-22-17 - 03/24//18 (HER-GPsed-01)				
14	33.1	6.2	54.8	5.9
42	8.5	0.9	90.6	0.0
70	6.8	0.2	79.4	13.5
98	15.8	0.4	83.8	0.0
126	14.2	0.4	80.3	5.0
154	11.3	0.3	74.0	14.4
182	7.6	0.2	54.3	37.9
210	12.3	0.4	76.0	11.3
238	14.9	0.5	67.1	17.4
266	20.2	0.4	41.0	38.4
04-22-17 - 03/24//18 (HER-GPsed-02)				
14	71.11	18.51	10.38	0.00
42	54.66	23.54	21.80	0.00
70	18.50	76.73	4.76	0.00
98	24.26	71.56	4.18	0.00
126	41.27	53.95	4.78	0.00
154	37.69	53.99	8.32	0.00
182	29.48	59.72	10.80	0.00
210	26.37	67.67	5.96	0.00
238	32.79	57.34	9.87	0.00
266	40.57	49.36	10.07	0.00

5.5.4.2. Mineralogy

Sediments located at western and closest to the base of TAG active mound mounds (core BIC2-PL07-CT1), display a reddish color in the upper layer (unit 1), with mineralogy mainly dominated by amorphous Fe-oxyhydroxide material. X-ray diffraction and EDS element maps (Figs.5B.6a, b,c) confirm the presence of goethite, hematite, pyrite, chalcopyrite, siliceous material, carbonate ooze (calcite), clay, barite, Mn-oxyhydroxides, and Cu-oxychlorides (atacamite). SEM images of Fe-oxyhydroxide shows branched filaments resembling remnents of bacteria (Fig.5B.6b). The mineralogy in sediments from Southern mound (cores PL03CT7 & PL03CT9), consists mainly of calcite, quartz, plagioclase, amorphous Fe oxyhydroxides, clay and aragonite (APPENDIX 2). Amorphous silica occurs in TAG sediments and usually forms small, threads and intergrown globules, generally coated by thin Fe-oxyhydroxide layers (Fig.5B.6b,c). The sediment core from the Mir area have a wide variety of different mineralogical components (core BIC2-KGS-13). X-Ray diffraction and SEM analyses show a mineralogy composed of calcareous foraminifera, siliceous material, Fe-oxyhydroxides (goethite), Mn oxides (todorokite, birnessite), barite, sulfides (mainly pyrite and chalcopyrite), atacamite, and detrital Al-bearing minerals (Figs.5B.7a,b, APPENDIX 2). In these sediments, Cu is associated with sulfides, Fe-oxyhydroxides and, Mn oxides phases. Mineralogy at Shimmering Mound (core BIC2-KGS-09) are characterized by the dominance of carbonate ooze (calcite, aragonite) throughout the core and other minerals such as, nontronite, plagioclase, quartz, barite, Fe and Mn oxyhydroxides with minor Cu-sulfides phases such as, chalcopyrite (Figs.5B.8a, b,c). Calcite, Fe oxides, clay, apatite and volcanic clasts were detected in the reference core (core BIC2-KGS-11, APPENDIX 2).

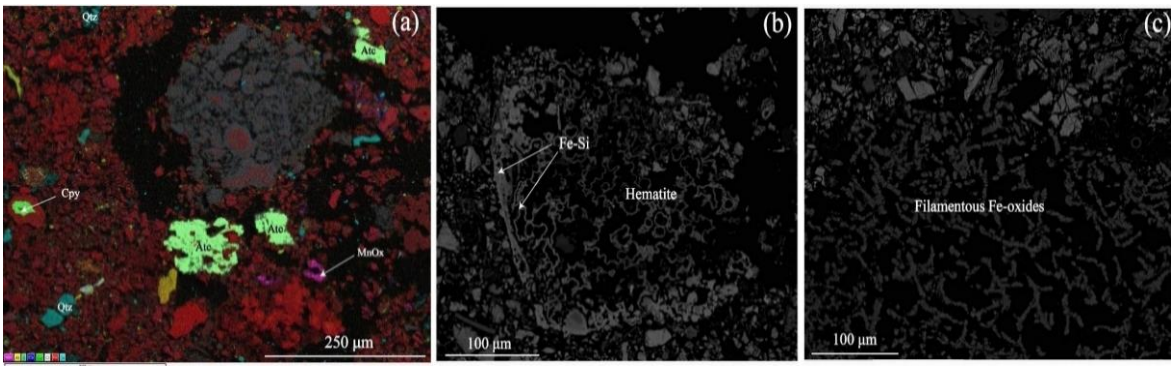


Figure 5B.6 : SEM Microphotography and EDS mapping between 0 and 2 cm depth (core BIC2-PL07-CT1,TAG active mound).(a) Chalcopyrite, atacamite, quartz, Mn-oxyhydroxides and clay in amorphous Fe-oxyhydroxides material dominant matrix ; (b) Image showing crystallised grains of hematite incorporating silica. (c) Branched filaments resembling remnents of bacteria indicating the possible importance of bacteria in the formation of these Fe-oxyhydroxides.

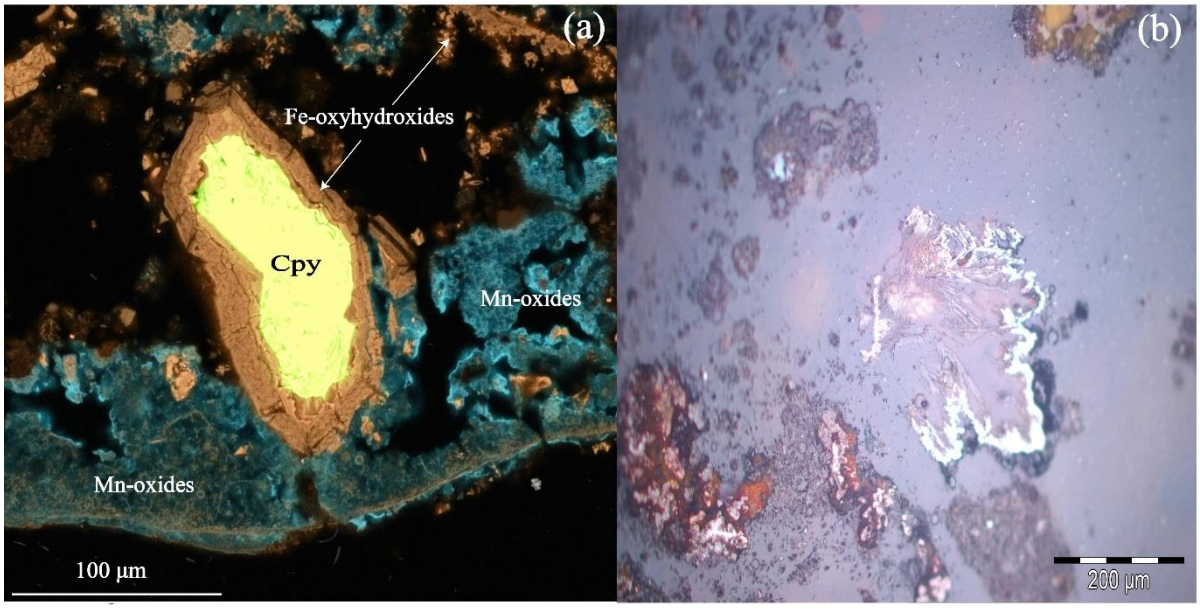


Figure 5B.7 : (a) SEM mapping of core BIC2-KGS-13 (MIR mounds) between 25-27cm in deeper showing coarse clast of chalcopyrite (between 100 and 150 µm) coated with Fe-oxyhydroxides which in turn are surrounded with Mn-oxides; (b) Photomicrographs of Cluster of barite in Fe-oxyhydroxides matrix within unit 3 of core BIC2-KGS-13.

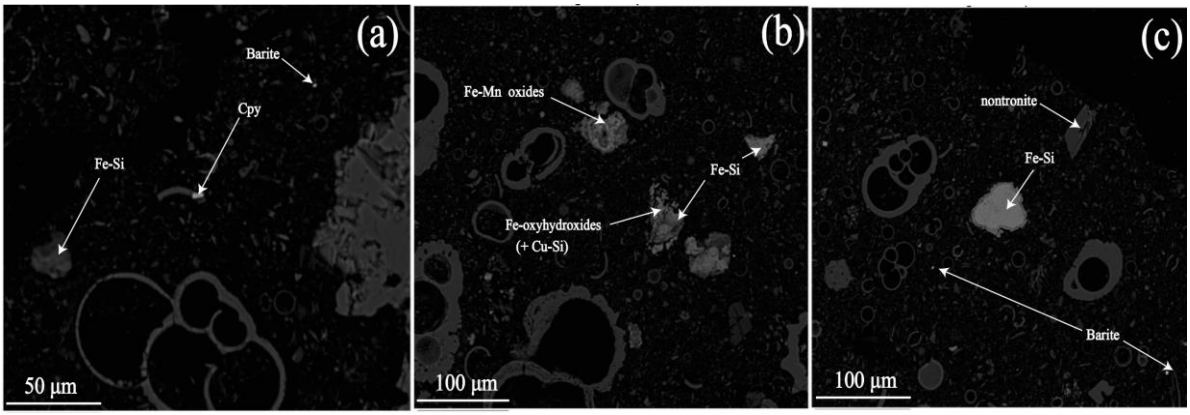


Figure 5B.8 : Images of punctual analysis by SEM in core BIC2-KGS-09 sample (25-30 cm, Shimmering Mounds) showing (a) barite, chalcopyrite and Fe-Si rich-particles (nm to µm); (b) Fe-Mn oxides, Fe-oxyhydroxides associated both copper and silica ; (c) nontronite, nanoparticles of barite as well as Fe-Si rich-particles (between 40 to 50µm).

5.5.4.3. Chemostratigraphy

The vertical distribution of major and trace elements within sediment cores are reported on a carbonate free basis (Table 5B.5). Compared to investigated sediment cores from the TAG district, the reference core (core BIC2-KGS-11, Fig.5B.9) displays the lowest concentrations of total sulfur (< 0.4 wt%), Si (4.5 -10 wt.%) and transition metals, such as Fe (1.2 - 2.6 wt%), Cu (< 110 ppm), Zn (< 80 ppm), Co (up to 39 ppm) and Pb (up to 22 ppm), and Mn (0.1 - 0.2 wt%)

The sediments collected at southern of TAG active mound (cores BIC2-PL03CT7 and BIC2-PL03CT9, Figs.5B.10, 11) display a range of concentrations in Mn (0.6 – 1.3 wt.%), S (0.8–1.1 wt.%), Fe (6.4 –16 wt.%), Cu (0.1–1.2 wt.%), Co (92–125 ppm), Zn (0.03–0.08 wt.%), Pb (52–119 ppm), Cd (2–5 ppm), Si (9.8–12.2 wt.%) and U (<5ppm). By comparison, the variations in the bulk geochemical analysis of proximal sediment at western of TAG active mound (core BIC2-PL07CT1, Fig.5B.12) showed higher Mn (0.04–1.6 wt.%), S (0.03–0.8 wt.%), Fe (26.1–48,9 wt.%), Cu (0.7–2.9 wt.%), Co (33–89 ppm), Zn (0.1–0.18 wt.%), Pb (69–224 ppm), Cd (<5 ppm) and U (8-15 ppm). The highest concentrations in these proximal

sediment cores are usually found in unit 1, except Mn and Al which are more enriched in unit 2.

In the sediment core recovered from the Mir zone (i.e. core BIC2-KGS-13, Fig.5B.13) also display a wide range of S (up to 0.4 wt.%) and transition metal concentrations: e.g. Fe (5.7 - 38 wt%), Cu (0.1 - 4.5 wt%), Zn (0.04 - 0.24 wt%), Si (7.9 -14.7 wt%), Co (up to 79 ppm) and Pb (up to 205 ppm), and U (2-10 ppm) with Mn contents being in the low range (0.2 - 0.6 wt%) compared to TAG proximal sediments cores. Metal contents in core BIC2-KGS-13 are higher in unit 3 than in units 1 and 2.

Core BIC2-KGS-09 from the Shimmering Mound (Fig.5B.14) is characterized by concentrations in S (up to 0.5 wt%), Fe (9.6 - 13.7 wt%), Cu (0.13 - 0.25 wt%), Zn (0.04 - 0.06 wt%), Co (up to 69 ppm), Pb (up to 61 ppm), U (up to 3ppm) and Mn (0.4 -0.6 wt%) lower than that those of TAG active mound and Mir sediments, except for Si (6.1 -12.6 wt.%) concentrations which vary within the same range of values than other cores. The patterns for the contents of Cu, Zn, and Co are similar in all lithologic units of core BIC2-KGS-09.

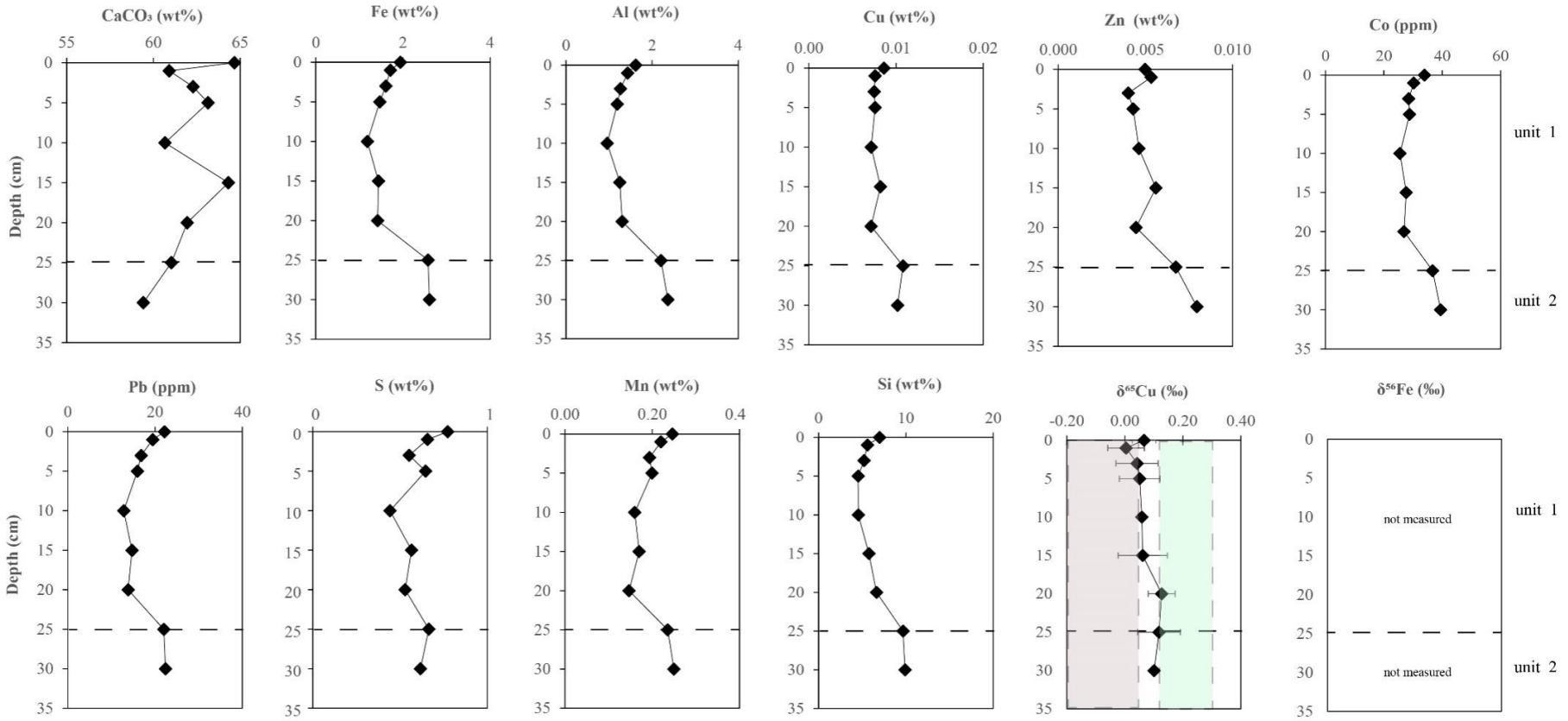


Figure 5B.9: Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-11 from 20km from TAGHF (3608m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$.

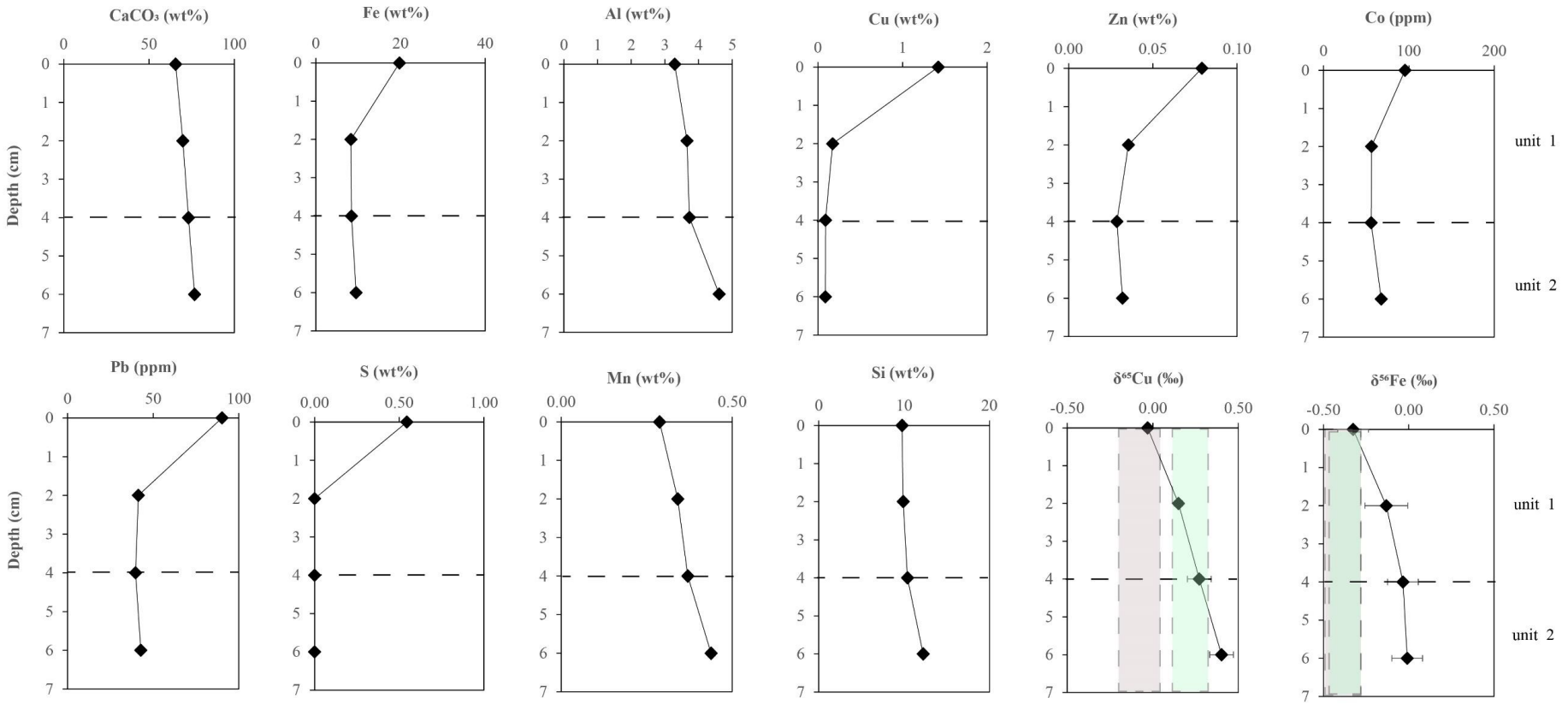


Figure 5B.10 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL03-CT7 from southern part of TAG active mound (3651m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$.

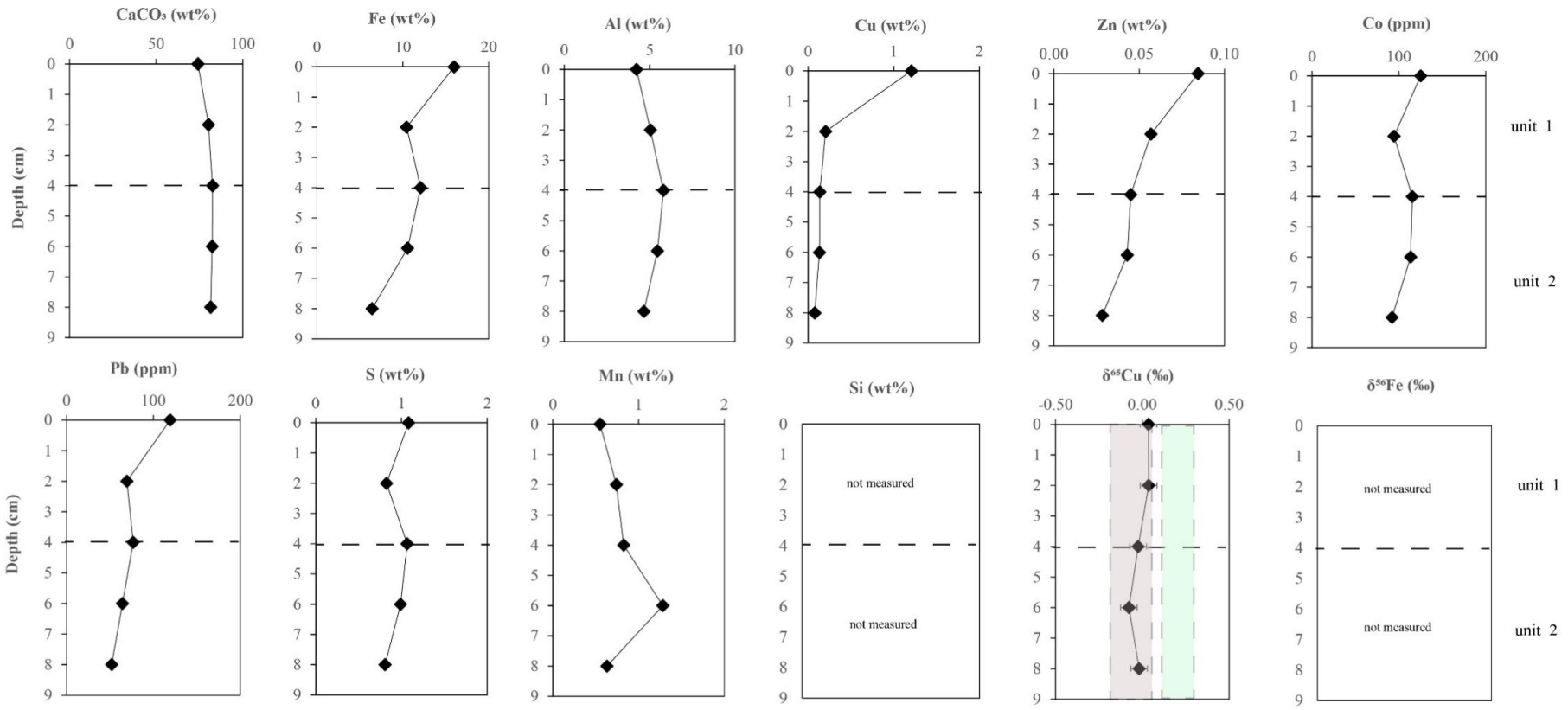


Figure 5B.11 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL03-CT9 from southern part of TAG active mound (3646 m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$.

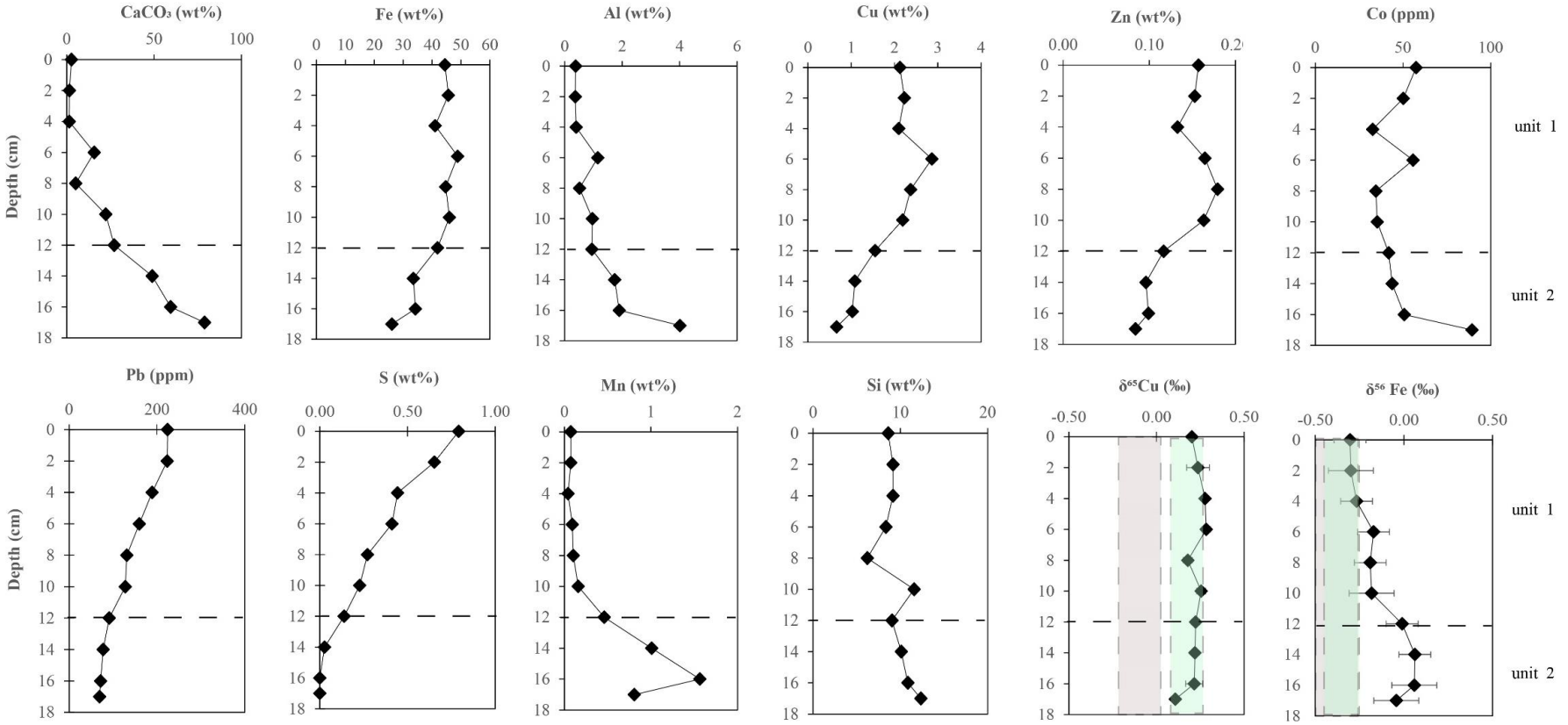


Figure 5B.12 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-PL07-CT1 from northern part of TAG active mound (3669 m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$.

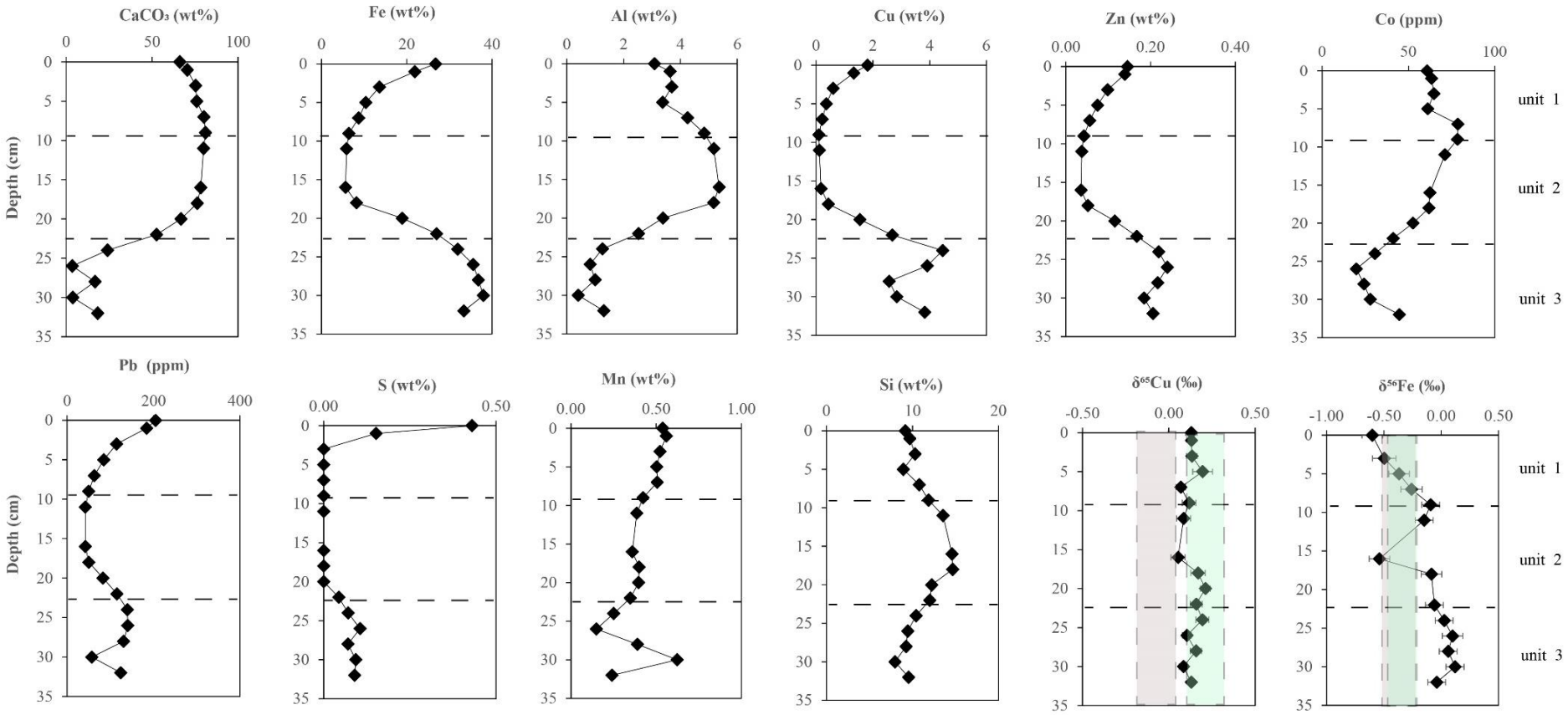


Figure 5B.13 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-13 from MIR mounds (3435 m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$.

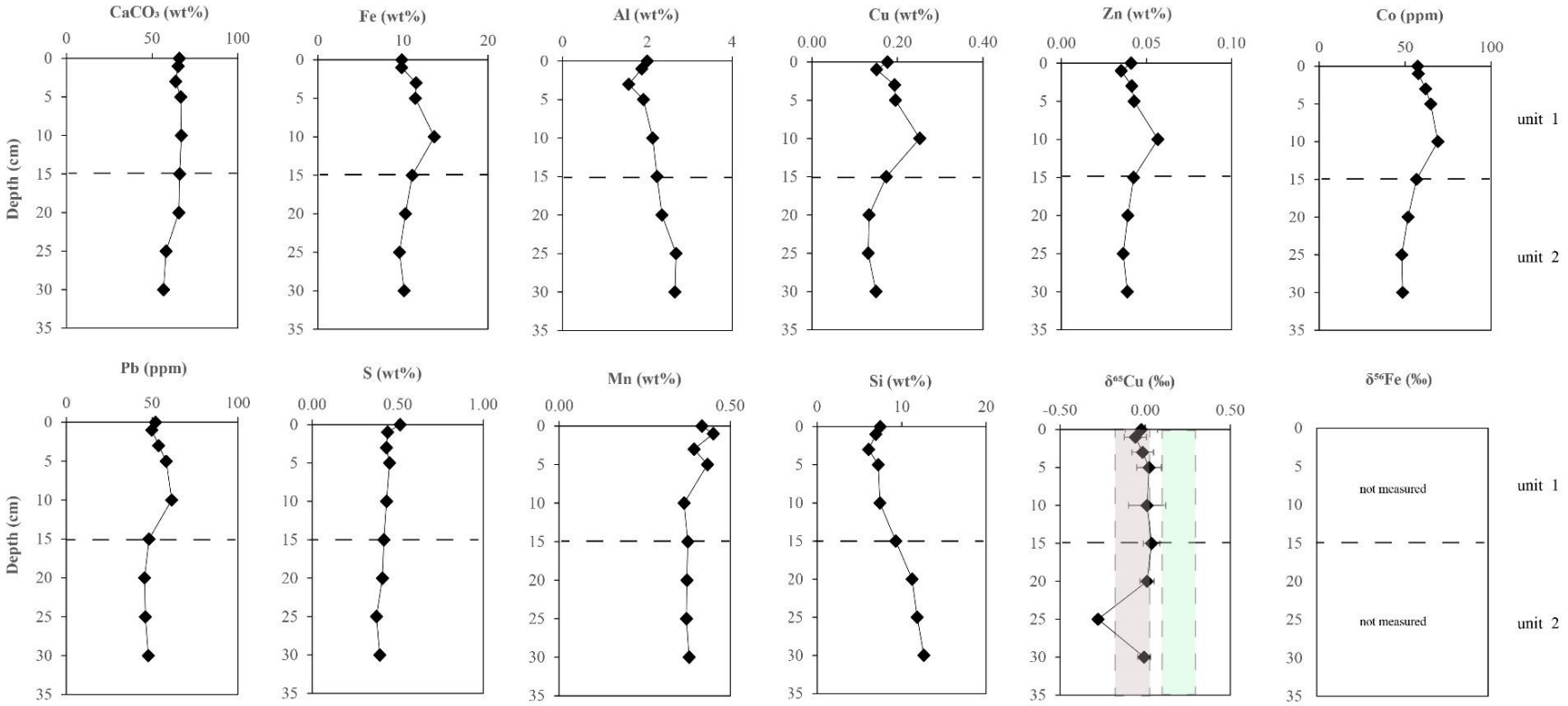


Figure 5B.14 : Geochemistry and isotopic downcore profiles in core BIC2-KGS-09 from Shimmering mounds (3431 m). Grey and green shading identifies plume fall-out and proximal buoyant plume particles, respectively. Concentrations are recalculated on « carbonate-free basis », except $CaCO_3$

Table 5B.5 : : Major and trace element geochemistry and isotopic compositions of studied sediments at TAG hydrothermal field (Carbonate-free basis)

Name	Depth	Unit	Al	Ba	Fe	Mn	Si	Ti	P	V	Cu	Zn	S	Co	Cr	Ni	Cd	Pb	K	Y	Mo	U	[TOC]	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Dating	Error	FeO(OH) Plume	Fe Sulf	Fe Lith	Residual FeO(OH)
	cm		wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	ppm	ppm	ppm	wt%	‰	‰	‰	‰	Yr BP	Yr BP	%	%	%	%
TAG Active Mound (Southern part)																																	
BIC2-PL-03-CT7-01	0-2	1	3.29	165.9	19.75	0.29	9.76	0.23	0.43	525.5	1.42	0.08	0.55	95.4	61.8	48.2	1.0	90.3	1.0	44.2	15.3	3.4	0.31	**-0.03**	0.02	**-0.33**	0.09			29.3	1.0	16.4	53.3
BIC2-PL-03-CT7-02	2-4	1	3.65	175.1	8.29	0.34	9.89	0.26	0.22	217.6	0.17	0.04	ld	56.3	63.8	61.6	1.2	41.3	1.0	52.1	6.8	2.3	0.16	**0.15**	0.02	**-0.13**	0.13			30.1	0.0	43.4	26.5
BIC2-PL-03-CT7-03	4-6	2	3.73	202.3	8.42	0.37	10.39	0.27	0.22	203.62	0.09	0.03	ld	55.8	57.9	66.6	1.7	39.7	1.0	59.2	7.2	2.4	0.18	**0.27**	0.07	**-0.03**	0.09			28.5	0.0	45.6	25.9
BIC2-PL-03-CT7-04	6-7	2	4.61	293.5	9.50	0.44	12.24	0.34	0.24	215.59	0.09	0.03	ld	67.6	74.3	84.9	2.2	42.8	1.3	70.7	7.9	2.7	0.12	**0.40**	0.07	**-0.01**	0.09			27.2	0.0	49.6	23.2
BIC2-PL-03-CT9-01	0-2	1	4.23	186.7	15.98	0.55	0.00	0.37	0.50	585.3	1.21	0.08	1.08	125.0	86.7	83.3	1.6	119.4	1.4	63.4	15.3	4.2	nd	**0.04**	0.05	nd	nd	3500	30	45.1	1.8	17.2	36.0
BIC2-PL-03-CT9-02	2-4	1	5.05	218.8	10.45	0.74	0.00	0.46	0.38	381.2	0.21	0.06	0.83	94.3	98.9	112.7	2.5	69.5	1.6	82.6	11.5	3.7	nd	**0.04**	0.05	nd	nd			50.9	1.6	33.0	14.5
BIC2-PL-03-CT9-03	4-6	2	5.81	258.0	12.08	0.83	0.00	0.56	0.44	412.8	0.14	0.05	1.07	115.4	119.7	118.5	3.7	76.8	1.7	97.8	12.4	4.2	nd	**-0.02**	0.05	nd	nd	5340	30	50.0	1.5	34.3	14.1
BIC2-PL-03-CT9-04	6-8	2	5.46	317.3	10.56	1.28	0.00	0.49	0.38	344.3	0.13	0.04	0.99	113.4	110.5	161.5	4.7	64.3	1.7	90.8	17.3	3.6	nd	**-0.08**	0.05	nd	nd			49.1	1.7	34.3	15.0
BIC2-PL-03-CT9-05	8-10	2	4.66	263.1	6.43	0.63	0.00	0.43	0.28	214.6	0.08	0.03	0.81	92.2	82.6	99.0	5.4	52.1	1.6	96.2	8.8	2.9	nd	**-0.02**	0.05	nd	nd	6820	30	59.1	2.3	49.6	0.0
TAG Active Mound (NW part)																																	
BIC2-PL-07-CT1-01	0-2	1	0.38	55.8	44.52	0.07	8.62	0.02	0.41	539.5	2.13	0.16	0.79	57.4	40.4	7.6	0.6	224.1	0.2	6.4	120.9	14.8	0.53	**0.20**	0.00	**-0.30**	0.09			13.9	1.7	0.3	84.0
BIC2-PL-07-CT1-02	2-4	1	0.37	45.1	45.66	0.07	9.16	0.02	0.41	502.9	2.23	0.15	0.65	50.1	38.0	7.7	0.6	223.6	0.2	6.0	122.5	14.9	0.52	**0.24**	0.06	**-0.30**	0.13			13.3	1.4	0.3	85.0
BIC2-PL-07-CT1-03	4-6	1	0.40	51.3	41.13	0.04	9.15	0.02	0.37	449.2	2.10	0.13	0.44	32.7	38.4	7.2	0.6	189.3	0.2	5.7	101.3	12.8	0.51	**0.28**	0.00	**-0.27**	0.09			13.3	1.1	0.4	85.2
BIC2-PL-07-CT1-04	6-8	1	1.15	91.5	48.87	0.09	8.34	0.08	0.48	621.8	2.86	0.16	0.41	55.7	57.2	18.6	0.9	159.9	0.3	12.1	115.9	13.8	0.41	**0.28**	0.02	**-0.17**	0.09			14.5	0.7	1.2	83.6
BIC2-PL-07-CT1-05	8-10	1	0.52	181.9	44.72	0.10	6.22	0.03	0.38	489.7	2.37	0.18	0.27	34.5	40.5	10.9	0.7	131.2	0.2	7.1	112.8	13.8	0.45	**0.18**	0.03	**-0.19**	0.09			12.8	0.6	0.5	86.1
BIC2-PL-07-CT1-06	10-12	1	0.96	210.7	45.99	0.16	11.57	0.06	0.43	549.11	2.19	0.16	0.23	35.3	45.7	16.5	1.3	127.9	0.3	12.5	119.1	13.5	0.34	**0.25**	0.03	**-0.18**	0.13	2310	30	13.9	0.4	1.0	84.7
BIC2-PL-07-CT1-07	12-14	2	0.94	243.1	41.92	0.46	9.04	0.06	0.35	523.7	1.55	0.12	0.14	41.9	39.7	24.9	1.0	91.3	0.4	13.0	92.6	11.8	0.32	**0.22**	0.02	**-0.01**	0.09			12.5	0.2	1.1	86.2
BIC2-PL-07-CT1-08	14-16	2	1.74	627.3	33.59	1.01	10.11	0.11	0.30	460.1	1.08	0.10	0.03	43.8	44.6	42.9	1.5	77.6	0.6	23.3	68.1	10.1	0.19	**0.22**	0.02	**0.06**	0.09	3310	30	12.9	0.0	2.4	84.6
BIC2-PL-07-CT1-09	16-17	2	1.90	781.9	34.25	1.57	10.86	0.13	0.32	478.3	1.03	0.10	ld	50.7	41.4	68.0	2.3	71.7	0.7	31.5	69.8	10.7	0.15	**0.22**	0.05	**0.06**	0.13			13.5	0.0	2.8	83.6
BIC2-PL-07-CT1-10	17-18	2	4.01	367.4	26.13	0.81	12.35	0.33	0.40	460.6	0.66	0.08	ld	89.3	84.5	80.5	5.2	69.3	1.2	74.8	44.5	7.5	0.12	**0.11**	0.01	**-0.04**	0.13	5430	30	22.0	0.0	9.3	68.7

Table 5B.5 : (Continued)

ame	Depth	Unit	Al	Ba	Fe	Mn	Si	Ti	P	V	Cu	Zn	S	Co	Cr	Ni	Cd	Pb	K	Y	Mo	U	[TOC]	δ⁶⁵Cu	2sd	δ⁵⁶Fe	2sd	Dating	Error	FeO(OH) Plume	Fe Sulf	Fe Lith	Residual FeO(OH)
	cm		wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	ppm	ppm	ppm	wt%	‰	‰	‰	‰	Yr BP	Yr BP	%	%	%	%
Mir Mounds																																	
BIC2-KGS-13-01	0-1	1	3.08	187.8	26.80	0.54	9.16	0.19	0.67	938.8	1.81	0.15	0.43	60.8	54.9	49.3	1.0	205.0	0.9	47.2	18.7	4.2	0.31	**0.13**	0.03	**-0.60**	0.09			36.6	0.5	5.3	57.5
BIC2-KGS-13-02	1-3	1	3.64	206.1	21.90	0.56	9.69	0.23	0.56	749	1.33	0.14	0.15	63.4	61.8	61.5	1.3	184.1	1.1	54.0	16.3	4.1	0.21	**0.13**	0.01	**nd**	nd	3100	30	37.6	0.2	7.9	54.3
BIC2-KGS-13-03	3-5	1	3.69	206.8	13.62	0.52	10.31	0.26	0.39	442.8	0.60	0.10	ld	64.8	66.9	66.4	1.5	114.8	1.1	60.0	11.7	3.2	0.13	**0.13**	0.03	**-0.50**	0.10			41.6	0.0	14.4	44.0
BIC2-KGS-13-04	5-7	1	3.37	192.9	10.41	0.50	8.92	0.23	0.32	335.5	0.36	0.08	ld	61.2	58.3	66.9	1.4	85.0	1.1	56.6	10.1	2.8	0.10	**0.20**	0.06	**-0.37**	0.09			44.3	0.0	16.8	38.9
BIC2-KGS-13-05	7-9	1	4.25	239.2	8.72	0.51	10.78	0.31	0.31	263.	0.21	0.06	ld	78.7	63.1	84.8	2.3	63.3	1.3	76.3	8.1	2.8	0.13	**0.07**	0.03	**-0.26**	0.09			49.9	0.0	26.4	23.7
BIC2-KGS-13-06	9-11	2	4.83	376.2	6.41	0.42	11.86	0.34	0.27	175.9	0.10	0.04	ld	78.5	69.0	82.4	2.7	50.2	1.6	85.1	4.3	2.5	0.10	**0.12**	0.04	**-0.09**	0.08			56.8	0.0	40.0	0.0
BIC2-KGS-13-07	11-16	2	5.18	847.2	5.89	0.39	13.54	0.32	0.23	152.9	0.12	0.04	ld	71.2	75.7	82.4	2.7	42.3	1.7	88.1	4.1	2.4	0.09	**0.09**	0.04	**-0.15**	0.08	9210	40	52.1	0.0	40.3	0.0
BIC2-KGS-13-08	16-18	2	5.36	1235.7	5.66	0.36	14.59	0.31	0.19	134.9	0.18	0.04	ld	62.5	69.7	74.2	2.6	42.5	1.8	84.8	4.2	2.3	0.11	**0.05**	0.04	**-0.54**	0.09			45.8	0.0	40.6	0.0
BIC2-KGS-13-09	18-20	2	5.17	1244.2	8.23	0.40	14.68	0.29	0.22	173.4	0.43	0.05	ld	61.9	61.5	67.4	2.0	50.7	1.8	78.5	7.1	2.8	0.11	**0.17**	0.04	**-0.09**	0.09			35.7	0.0	26.5	37.8
BIC2-KGS-13-10	20-22	2	3.38	789.5	18.95	0.40	12.23	0.19	0.29	304.3	1.54	0.12	ld	52.6	48.8	44.0	1.2	83.1	1.2	53.1	19.3	4.8	0.12	**0.21**	0.03	**nd**	nd			21.9	0.0	7.3	70.8
BIC2-KGS-13-11	22-24	3	2.52	753.2	27.02	0.35	12.01	0.14	0.31	300.5	2.69	0.17	0.04	41.2	46.3	33.2	0.9	115.4	0.9	35.4	25.0	6.0	0.16	**0.16**	0.03	**-0.06**	0.08	11760	30	16.9	0.1	3.9	79.2
BIC2-KGS-13-12	24-26	3	1.25	364.8	31.95	0.25	10.42	0.07	0.34	305.2	4.46	0.22	0.07	30.6	32.1	18.9	0.9	139.6	0.5	16.7	34.1	7.5	0.20	**0.19**	0.04	**0.03**	0.08			15.9	0.2	1.5	82.4
BIC2-KGS-13-13	26-28	3	0.82	252.9	35.60	0.15	9.45	0.04	0.34	249.1	3.92	0.24	0.11	19.8	25.0	11.0	0.6	140.5	0.4	10.9	28.5	9.3	0.26	**0.10**	0.03	**0.10**	0.09			14.3	0.3	0.8	84.6
BIC2-KGS-13-14	28-30	3	1.00	331.3	36.80	0.39	9.26	0.05	0.34	219.1	2.57	0.22	0.07	24.2	21.8	16.3	0.5	131.0	0.5	13.9	25.5	10.4	0.15	**0.16**	0.03	**0.06**	0.08			13.7	0.2	0.9	85.2
BIC2-KGS-13-15	30-32	3	0.40	187.8	37.98	0.62	7.95	0.02	0.34	214.7	2.84	0.18	0.09	27.9	14.8	15.8	0.5	57.3	0.3	7.3	33.3	8.8	0.39	**0.08**	0.02	**0.12**	0.08			13.6	0.2	0.3	85.9
BIC2-KGS-13-16	32-35	3	1.30	321.5	33.41	0.24	9.54	0.06	0.41	255.1	3.83	0.21	0.09	44.8	27.9	15.2	0.6	124.5	0.6	16.8	20.4	7.7	0.21	**0.13**	0.02	**-0.04**	0.08			18.4	0.2	1.4	80.0

Table 5B.5 : (Continued); nd = not determined; ld = below detection limit

Name	Depth	Unit	Al	Ba	Fe	Mn	Si	Ti	P	V	Cu	Zn	S	Co	Cr	Ni	Cd	Pb	K	Y	Mo	U	[TOC]	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	Dating	Error	FeO(OH) Plume	Fe Sulf	Fe Litho	Residual FeO(OH)
	cm		wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	ppm	ppm	ppm	wt%	‰	‰	‰	‰	Yr BP	Yr BP	%	%	%	%
Shimmering Mound																																		
BIC2-KGS-09-01	0-1	1	2.00	117.55	9.86	0.42	7.46	0.18	0.24	317.66	0.18	0.04	0.51	57.3	38.3	50.3	1.0	52.0	0.6	41.6	10.9	2.6		**-0.02**	0.10					34.9	1.8	13.6	49.7
BIC2-KGS-09-02	1-3	1	1.87	143.76	9.85	0.45	6.95	0.17	0.24	308.60	0.15	0.04	0.44	57.8	36.9	49.3	0.9	49.8	0.6	38.8	11.3	2.7		**-0.06**	0.07			4080	30	35.0	1.6	12.9	50.5
BIC2-KGS-09-03	3-5	1	1.56	132.41	11.54	0.39	6.10	0.15	0.26	369.34	0.19	0.04	0.43	62.0	31.7	44.6	0.9	53.9	0.5	35.5	12.2	2.8		**-0.01**	0.06					32.1	1.4	9.5	57.0
BIC2-KGS-09-04	5-10	1	1.91	193.58	11.46	0.43	7.23	0.17	0.26	359.38	0.20	0.04	0.45	65.0	36.2	49.8	1.1	58.2	0.6	42.2	12.5	2.6		**0.02**	0.07					32.8	1.3	11.0	54.9
BIC2-KGS-09-05	10-15	1	2.13	334.58	13.69	0.37	7.43	0.16	0.26	323.39	0.25	0.06	0.44	69.1	35.3	46.1	1.7	61.5	0.7	47.6	13.4	3.0		**0.01**	0.11			8280	30	27.2	1.0	8.6	63.2
BIC2-KGS-09-06	15-20	2	2.23	443.93	11.09	0.38	9.30	0.17	0.21	229.08	0.17	0.04	0.42	56.7	34.6	48.2	1.5	48.2	0.8	46.9	10.4	2.5		**0.04**	0.05					27.0	1.3	11.2	60.5
BIC2-KGS-09-07	20-25	2	2.35	665.95	10.29	0.37	11.23	0.18	0.19	194.15	0.13	0.04	0.41	51.7	36.3	47.5	1.3	45.6	0.8	47.9	8.6	2.4		**0.01**	0.04					26.6	1.4	13.0	59.0
BIC2-KGS-09-08	25-30	2	2.68	903.36	9.58	0.37	11.83	0.20	0.15	163.42	0.13	0.04	0.38	48.1	41.7	47.6	1.0	46.1	1.0	45.2	6.8	2.2		**-0.28**	0.02			14140	40	21.6	1.6	15.8	60.9
BIC2-KGS-09-09	30-31	2	2.65	981.92	10.13	0.38	12.62	0.20	0.15	166.05	0.15	0.04	0.40	48.6	42.5	41.6	0.8	47.9	1.0	47.1	6.7	2.2		**-0.01**	0.04					20.7	1.7	14.5	63.1
Reference core ~ 20km from TAGHF																																		
BIC2-KGS-11-01	0-1	1	1.62	117.72	1.94	0.25	6.97	0.12	0.10	74.10	0.01	0.00	0.39	34.0	24.5	36.2	0.9	22.1	0.6	36.3	2.1	1.3		**0.07**	0.04			4210	30	71.9	7.0	46.9	0.0
BIC2-KGS-11-02	1-3	1	1.43	103.57	1.71	0.22	5.58	0.11	0.09	66.64	0.01	0.01	0.33	30.2	23.0	31.4	0.8	19.4	0.5	31.2	1.8	1.1		**0.00**	0.06					71.2	7.5	46.9	0.0
BIC2-KGS-11-03	3-5	1	1.26	123.68	1.61	0.19	5.20	0.05	0.09	58.64	0.01	0.00	0.28	28.5	18.4	27.1	0.6	16.8	0.5	29.3	1.5	0.9		**0.04**	0.07					77.4	6.5	25.0	0.0
BIC2-KGS-11-04	5-10	1	1.19	104.24	1.47	0.20	4.52	0.09	0.09	55.09	0.01	0.00	0.32	28.8	17.9	30.6	0.8	16.0	0.4	29.5	1.9	1.0		**0.05**	0.07					83.5	8.1	46.5	0.0
BIC2-KGS-11-05	10-15	1	0.96	128.03	1.18	0.16	4.54	0.08	0.07	40.12	0.01	0.00	0.22	25.5	14.2	24.9	1.0	12.8	0.4	28.6	1.5	0.9		**0.06**	0.01			9500	30	84.4	7.3	49.1	0.0
BIC2-KGS-11-06	15-20	1	1.25	293.63	1.44	0.17	5.75	0.10	0.08	46.66	0.01	0.01	0.28	27.7	19.1	30.2	1.1	14.7	0.4	34.8	1.8	1.0		**0.06**	0.09					77.8	7.0	52.9	0.0
BIC2-KGS-11-07	20-25	1	1.30	404.94	1.42	0.15	6.62	0.10	0.07	44.60	0.01	0.00	0.26	26.9	20.0	27.6	0.9	13.8	0.5	32.3	2.2	1.0		**0.13**	0.05					72.1	7.1	53.7	0.0
BIC2-KGS-11-08	25-30	2	2.21	1008.60	2.58	0.24	9.67	0.16	0.08	78.32	0.01	0.01	0.33	36.7	32.1	37.9	1.0	22.0	0.8	43.4	4.4	1.4		**0.12**	0.07			9050	30	43.2	5.0	45.5	6.2
BIC2-KGS-11-09	30-35	2	2.37	1002.28	2.61	0.25	9.90	0.17	0.08	82.57	0.01	0.01	0.31	39.5	34.5	39.6	1.0	22.4	0.9	44.4	5.4	1.4		**0.10**	0.01					38.9	4.8	48.3	8.1

5.5.5. Cu-isotopes composition

Cu isotopic compositions for proximal buoyant plume range from 0.15 to 0.34‰, which is significantly higher than δ^{65}Cu values from plume fall-out particles (from −0.20 to +0.03‰), yielding an average of -0.10±0.03‰ (2 se, n=20). Both Cu pools are therefore slightly fractionated relative to the basaltic reservoir (Fig.5B.5g). The largest range of δ^{65}Cu is observed in sulfides deposits. Bulk chimneys (active and inactive) and Fe-Mn-Si deposit show a range of δ^{65}Cu values between -0.39 and 1.06‰ (Tab.5B.3) which is similar to the previously reported range of δ^{65}Cu values from submarine black smokers (Zhu et al., 2000; Rouxel et al., 2004b; Berkenbosch et al., 2015; Fan et al., 2021; Syverson et al., 2021, Djedjroh et al., submitted).

Reference core (core BIC2-KGS-11) displays homogenous Cu isotopic signatures (0.0-0.13‰; mean=0.07±0.08‰ ,2sd) indistinguishable from basaltic value at around 0‰ (Savage et al., 2015; Moynier et al., 2017). Sediment cores at southern of TAG active mound (cores BIC2-PL03-CT7 and BIC2-PL03-CT9) display variable δ^{65}Cu values (-0.08 to 0.4‰), whereas sediment core from western (core BIC2-PL07-CT1) has more restricted δ^{65}Cu values ranging from 0.11 to 0.28‰. Sediment core samples from the Mir zone (core BIC2-KGS-13) are characterized by δ^{65}Cu values from 0.05 to 0.21‰ (averaging 0.13±0.09‰, 2sd) which is similar to Cu isotopic values from core BIC2-PL07-CT1 from the NW sector of TAG Active Mound. By comparison, sediment core from Shimmering Mounds (core BIC2-KGS-09) exhibits homogeneous but lower δ^{65}Cu values (from -0.28 to 0.04‰; mean=-0.03±0.19‰, 2sd) with lightest isotopic values observed between 25 and 30 cm depth.

5.5.6. Fe-isotopes composition

Buoyant plume particles display a range of δ^{56}Fe values between -0.46 and -0.32‰, while total Fe have remarkably homogeneous δ^{56}Fe values (-0.21 ±0.02‰ 2se, n=3) (Fig.5B.5h). These values are within the range of δ^{56}Fe values for plume fall-out particles (from -0.63 to -0.22‰). Bulk active chimneys samples at TAG display a range of δ^{56}Fe values between -1.23 and -0.77‰, while bulk inactive chimneys yield lighter δ^{56}Fe values (down to -1.27‰ at TAG and down to -1.80‰ at MIR). Fe-Mn-Si deposit mainly composed of Fe-oxyhydroxides (BIC2-PL12-PBT04) collected on surface of mound displays a δ^{56}Fe value from -0.46±0.08‰. These

variations are in the similar range that δ^{56}Fe values from MAR active and inactive deposits reported in previously studies (Rouxel et al., 2004a; Rouxel et al., 2008a).

δ^{56}Fe values (-0.33 to -0.01‰) within sediment core from southern part of active mound (BIC2-PL03-CT7) is similar to δ^{56}Fe values (-0.30 to 0.06‰) from core BIC2-PL07-CT1 sampled at the western part of mound. In sediment core from Mir zone (core BIC2-KGS13), the heaviest and lightest values are recorded in unit 3 (-0.04 to 0.12‰), and units 1&2 (-0.60 to -0.09‰), respectively.

5.6. Discussion

5.6.1. Geochemical signature of exported vent material

In order to identify and quantify the contribution of hydrothermal-plume derived materials to seafloor sediments, it is important to constrain the geochemical signature of exported vent material. However, the determination of high-temperature hydrothermal fluid (i.e. end-member) composition is not sufficient since the behavior of vent-derived elements have contrasted solubility across the different stages of plume dispersal. We therefore used two combined approaches: i) evaluate the signatures of suspended plume particles produced during the early stages of hydrothemral fluid mixing with seawater; ii) evaluate the signature of plume fall-out, and their potential evolution through time. Since an important goal is to determine the composition of the sulfide component delivered to the sediment, we focused our discussion on transition metals (e.g. Cu, Zn, Cd, Co, Mo, Pb) which are prone to form insoluble sulfides in plume environments.

Using dMn concentrations are tracers of fluid-seawater mixing, pCu/pFe and pZn/pFe ratios in the close proximity of the vent orifice yield average values (pCu/pFe = 0.10 mol/mol ; pZn/pFe = 0.07 mol/mol) higher to end-member fluid composition (pCu/pFe = 0.02 mol/mol ; pZn/pFe = 0.01 mol/mol), determined at TAG (Chapter 3). Moreover, pCu/pFe ratios in buoyant plume particles (0.05 - 0.16 mol/mol) are in the range of values particles traps samples (0.04 - 0.18 mol/mol), whereas pZn/pFe ratios in plume fall-out (0.004 - 0.03 mol/mol) are relatively lower (0.004 - 0.03 mol/mol vs 0.05 - 0.09 mol/mol). These results are intriguing. First, the comparison between dissolved and particulate metal concentrations in the rising plume show that Cu, and to a lesser Zn are rapidly precipitated, while Fe remain in dissolved

pool, probably as soluble Fe-S complexes. Therefore, it is expected that plume fall out would be characterized by higher enrichment of Fe vs Cu and Zn due to continued Fe-sulfide precipitation. This is indeed the case for pZn/pFe ratios, but not for pCu/pFe which remain similar. This led to two important implications: i) initially precipitated Zn may be later redissolved during dispersal of the plume; ii) sinking particles are have contrasted composition relative to the bulk of plume (i.e. most of Fe-sulfides remain in suspension), at least 500m from the hydrothermal source. The later process is further confirmed by Fe isotope signatures more negative than end-member value (δ^{56}Fe = -0.22±0.04‰ 2sd) but similar between near-vent

Buoyant plume particles display positive δ^{65}Cu values ranging from 0.15 to 0.34 ‰, which slightly more positive compared to end-member δ^{65}Cu values (0.19±0.05‰2sd), In addition, the plume particles fall-out regardless of its depth and location relative to the hydrothermal source are isotopically homogeneous, (-0.20 to +0.03‰; $\delta^{65}Cu_{mean}$ = -0.09±0.02‰ 2 se, n=20), and closer to the basaltic values, and isotopically lighter than the proximal ascending plume particles. These observations suggest : (i) heterogeneous entrainment of hydrothermal particles as the result from both remobilization of chimneys particles (with δ^{65}Cu values more variable) in the turbulent area of the buoyant plume, as well as particles that precipitated directly from the hydrothermal fluid (globally close to 0 ‰); (ii) plume fallout collected in the sediment traps derived from a common hydrothermal source with very little hydrodynamic entrainment of chimneys pieces which are rapidly removed by sedimentation. This clearly indicates that subsurface and processes within chimneys have not significant impact on the δ^{65}Cu signatures of hydrothermally derived Cu exported (>up to 500 m from vent sources). Our interpretations globally imply that active chimneys pieces, which have relatively heavier Cu isotopic compositions, may provide a source of heavy Cu isotopes to the "ultra-proximal" buoyant hydrothermal plumes during hydrothermal fluid-seawater mixing.

An important question remaining is whether sediment traps received significant input of plume-derived Fe-oxyhydroxides. During the hydrothermal fluid-seawater mixture, the oxidation of Fe(II) to Fe(III) by the oxygen contained in the seawater results in the enrichment of the dissolved fraction in the light isotope (precipitation of Fe- oxyhydroxides enriched in heavy isotopes) (Severmann et al. 2004). Fe-isotopic composition of plume fall-out particles

does not show any enrichment in heavier Fe isotopes compared to fresh particles of buoyant plume, confirming that Fe-oxyhydroxides in particles traps resulting from sulfides oxidation have a minor contribution in the total fraction of Fe (Fig.5B.5h). Thus, the decrease of pZn/pFe ratios in plume fall-out compared to near vent particles can't be either attributed to the increase in pFe, due to a progressive oxidation of Fe (II) to Fe (III) under more alkaline and oxidizing conditions. This will also impact pCu/pFe in a similar manner, which is not observed.

As suggested by Feely et al. (1990a), the aggregation of Cu and Zn sulfide particles after venting can generate particles of hundreds of μm. It has also been shown that the particles formed with Fe, associated with sulfur, are generally smaller in size, and easily transferred into the plume, whereas copper and zinc sulfides form larger particles which precipitate rapidly near the vents (Feely et al., 1994). During export of hydrothermal plume, it is possible that differential sedimentation occurring between the large and dense minerals (sulfides) and small particles (Fe-oxyhydroxides), leading to a decreasing input of the sulfide to the particle load along the mixing zone.

The Mo content of buoyant plume particles tends to follow Cu concentrations (Fig.5B.2), confirming an affinity of Mo for high temperature Cu-sulfides (Fouquet et al., 1988; Hannington et al., 1991; Tivey et al., 1995). However, the main difference with Cu and other associated metals that are discussed below is that Mo occurs at relatively high concentrations in seawater, about 100 nM which is generally higher than end-member hydrothermal fluids. dMo concentration in proximal plume show significant removal of Mo from seawater (i.e; non-conservative behavior). In contrast, pMo is higher than seawater (from 0.4 nM to 129nM) which can only be explained by the contribution of both vent-derived Mo and seawater-derived Mo. At high dissolved sulfide concentrations, it has been shown that Mo can be remove from seawater by conversion of soluble molybdate (MoO_4^{2-}) to MoO_3S^{2-} and other subsequent thiomolybdates (such as MoS_4^{2-}) less soluble (Helz et al., 1996, Poulson et al., 2006).

As for pCu/pFe, pCo/pFe ratios in buoyant plumes (1.6×10^{-3} to 3.4×10^{-3} mol/mol) are globally close to values measured for plume fall-out particles (4×10^{-4} to 2×10^{-3} mol/mol) (Fig.5B.5c), and higher compared to pure fluid (pCo/pFe ~ 3×10^{-4} mol/mol). This may be explained by the co-precipitation of Co with chalcopyrite (Hannington et al., 1991; Metz and

Trefry, 2000; Schmidt et al., 2007). These results are in complete agreement with Seyfried and Ding, (1995) studies which demonstrated that the solubility of Cu, Co, Mo is mainly controlled by temperature due to the sharply decreasing solubility of chalcopyrite between 400 and 300°C.

pZn/Fe (0.004 to 0.03 mol/mol) and pCd/Fe (1 to 5×10^{-5} mol/mol) in plume fall-out are lower than in buoyant plume particles (pZn/Fe=0.05 - 0.09 mol/mol ; pCd/Fe= 0.07 - 0.14 mol/mol), whereas pPb/Fe ratios remain similar between these two sources. It has been demonstrated that Cd and Pb have affinity with Zn in hydrothermal vent particles (Trocine and Trefry, 1988; Metz and Trefry, 2000; Schmidt et al., 2007; Klevenz et al., 2011). As above-mentionned for Zn, our results suggest that Cd-rich particles can be redissolved during their export in the hydrothermal plume, while that Pb appears to be contained in more refractory particles.

Zn/Fe and Pb/Fe molar ratios in bulk chimneys are higher (up to one order of magnitude) than those of buoyant plume particles (Table 5B.3), reflecting occurrence of a larger amount of sphalerite (ZnS) that was precipitated together with galena (PbS) both in active (Zn and Pb up to 10.7wt.% and 491 ppm respectively) and inactive (Zn up to 25 wt.% and 1040 ppm respectively) chimneys.

5.6.2. Geochemical diversity of metalliferous sediments at TAG

Based on chemical composition, investigated sediment cores from the TAG district can be subdivided into three major groups. The first one (i.e. Core BIC2-PL07-CT1 and core BIC2-KGS-13) are characterized by the highest concentrations of Cu, Fe, Zn, Pb, Co, Cd, Mo, U, V and P but display the lowest concentrations of Al, Ti, Y, Cr, Ni and $CaCO_3$ (Tab.5B.6). This demonstrates more significant presence of hydrothermal sulfide material and/or products of its alteration compared to biogenic and volcanic inputs on these sedimentary units.

The second group (cores BIC2-PL03-CT7 and BIC2-PL03-CT9) displays concentrations significantly higher for lithogenic elements (e.g. Ti, Al, Y, Co, Cr, Ni, and K) with higher abundance of carbonate ooze ($CaCO_3$ = 66-83 wt%, Tab.5B.6). This same trend is observed in unit 2 of core BIC2-KGS-13 at MIR and core BIC2-PL07-CT1 at northwestern part of TAG mound. These observations suggest that the material in the sediments contains a significant contribution of detrital material (e.g. Volcanoclastic) and pelagic sediments.

The third group involves carbonate-rich cores (e.g. core BIC2-KGS-09 from Shimmering mounds) with the lowest concentrations of base and trace metals (on a carbonate-free basis). For example, the average Cu concentration (0.17wt%) is 2-fold lower relative to proximal sediment core at south of TAG (0.35wt%), and 10-fold lower relative to sediment core at west of TAG (1.82wt%) and sediments from MIR area (1.69wt%) (Tab.5B.6).

Table 5B.6 : Average geochemical composition of sediments studied at TAG hydrothermal field (Carbonate-free basis). N is the number of samples

	TAG Active Mound		MIR mound		TAG Active Mound		TAG Active Mound		Shimmering Mound		Reference core	
Core	BIC2-PL-07-CT1		BIC2-KGS-13		BIC2-PL-03-CT7		BIC2-PL-03-CT9		BIC2-KGS-09		BIC2-KGS-11	
Element	range (min-max)	avg.	range (min-max)	avg.	range (min-max)	avg.	range (min-max)	avg.	range (min-max)	avg.	range (min-max)	avg.
$CaCO_3$ (wt%)	1 -79	**26**	4 -81	**54**	66 -77	**71**	74 -83	**80**	57 -67	**64**	59 -65	**62**
Cu (wt%)	0.7-2.9	**1.82**	0.1-4.5	**1.69**	0.1-1.4	**0.44**	0.1-1.2	**0.35**	0.13-0.25	**0.17**	0.007-0.011	**0.01**
Fe(wt%)	26.1-48.9	**40.68**	5.7-38	**20.58**	8.3-19.8	**11.49**	6.4-15.9	**11.10**	9.6-13.7	**10.83**	1.18-2.61	**1.77**
Mn(wt%)	0.04-1.6	**0.44**	0.2-0.6	**0.41**	0.3-0.4	**0.36**	0.6-1.3	**0.81**	0.37-0.45	**0.40**	0.15-0.25	**0.20**
Zn (wt%)	0.1-0.2	**0.13**	0.04-0.2	**0.13**	0.03-0.08	**0.04**	0.03-0.08	**0.05**	0.04-0.06	**0.04**	0.004-0.008	**0.01**
Pb (ppm)	69-224	**137**	42-205	**102**	40-90	**54**	52-119	**76**	46-51	**51**	13-22	**18**
Cd (ppm)	1-5	**1.5**	1-3	**1.4**	1-2.2	**1.5**	2-5	**3.6**	1-2	**1.2**	0.64-1.14	**0.9**
Co (ppm)	33-89	**49**	20-79	**53**	56-95	**69**	92-125	**108**	48-69	**57.35**	26-39	**30.86**
Mo (ppm)	45-122	**97**	4-37	**17**	6.8-15.3	**9**	9-17	**13**	7-13	**10**	1-5	**3**
U (ppm)	8-15	**12**	2-10	**5**	2.3-3.4	**3**	2.9 - 4.2	**4**	2-3	**2.5**	0.9-1.4	**1.1**
P (wt%)	0.30-0.48	**0.39**	0.19-0.67	**0.35**	0.22-0.43	**0.28**	0.28-0.50	**0.40**	0.15-026	**0.17**	0.07-0.10	**0.08**
V (ppm)	449-622	**507**	135-939	**326**	204-525	**291**	215-585	**388**	163-369	**270**	40-83	**61**
Si (wt%)	6.2-12.4	**9.50**	7.9-14.7	**10.9**	9.8-12.2	**10.6**	nd	**nd**	6.1-12.6	**8.9**	4.5-9.9	**6.5**
Al (wt%)	0.37-4	**1.24**	0.40 -5.36	**3.1**	3.3-4.6	**3.8**	4.23-5.81	**5**	1.6-2.7	**2.2**	0.96-2.37	**1.51**
Ti (wt%)	0.02-0.33	**0.09**	0.02-0.34	**0.19**	0.23-0.34	**0.28**	0.37-0.56	**0.46**	0.15-0.20	**0.17**	0.05-0.17	**0.11**
Y (ppm)	6-75	**19**	7-88	**49**	44-71	**57**	63-98	**86**	36-48	**44**	29-44	**34**
Cr (ppm)	38-84	**47**	15-76	**50**	58-74	**64**	83-120	**100**	32-42	**37**	14-35	**23**
Ni (ppm)	7.2-80.5	**28**	11-85	**49**	48-85	**65**	83-122	**115**	42-50	**47**	25-40	**32**
K (wt%)	0.16-1.22	**0.42**	0.3-1.88	**1**	0.97-1.26	**1.1**	1.4-1.7	**1.60**	0.47-1	**0.74**	0.36-0.85	**0.55**
δ^{65}Cu (‰)	0.11-0.28	**0.22**	0.05-0.21	**0.13**	-0.03-0.4	**0.20**	-0.08-0.04	**-0.01**	-0.28 to 0.04	**-0.03**	0.00-0.13	**0.07**
δ^{56}Fe (‰)	-0.30 to 0.06	**-0.13**	-0.60 to 0.12	**-0.17**	-0.33 to -0.01	**-0.13**	nd	**nd**	nd	**nd**	nd	**nd**
N	10		16		4		5		9		9	

Our metalliferous sediments studied in this work have a chemical composition generally similar to those reported in literature for TAG (Metz et al., 1988; Mills and Elderfield, 1993, German et al., 1993; Peterson, 2000) and MIR (Peterson 2000, Murton et al., 2019; Dutrieux 2020) and other MAR hydrothermal fields as Logatchev (Gurvich et al. 1995a; Cave et al. 2002); Rainbow (Dias and Barriga, 2006), Krasnov (Rusakov et al., 2011). Metalliferous sediments at the TAG hydrothermal field are all enriched in metals (e.g. Fe, Cu, Mn, Zn and Co) above reference core (core BIC2-KGS-11) and North Atlantic pelagic values (Metz et al., 1988).

Biogenic calcareous ooze consisting of foraminifera and nanoplankton tests, have been well documented in the TAG district (Shearme et al., 1983). The sedimentation rates in our cores vary from 0.2 to 5.2 cm/ky and are within the range of sedimentation rates (<1 to 8 cm/ky) previously reported for undisturbed metalliferous sediments in TAGHF (Metz et al. 1988; Kuptsov 1993; Lukashina 1993; Bogdanov et al. 1994). Over the 2.3 ky time period represented in the top 12 cm of the core BIC2-PL07-CT1, sedimentation rate for Fe-oxyhydroxides rich sedimentary material has been ~5.2 cm/kyr, consistent with previous studies in the same area which reported ~8 cm/ka for a sedimentation enriched in vent-derived material (Metz et al., 1988). Although accumulation rate for unit 3 of core BIC2-KGS-13 has not been determined, it is logical to assume it must be close to values determined in core BIC2-PL07-CT1 (unit 1) due to their texture and chemical geochemical globally similar that we have already above-mentioned. In unit 2 of core BIC2-PL07-CT1 a period of relative quiescence in hydrothermal inputs has prevailed considering that carbonate horizons accounts for a relatively high 27-79 wt% of the total sediment deposited and that accumulation rates of material decreased up to ~ < 2 cm/kyr (Fig.5B.12). In general, maximum values are found in layers of proximal sediments containing significant hydrothermal-derived material deposited (i.e. cores BIC2-PL07-CT1 and BIC2-KGS-13 above-mentioned), whereas minimum values of accumulation rates are found in horizons enriched of biogenic and lithogenic materials [e.g. <1.6 cm/kyr (0- 24 cm) for core BIC2-KGS-11; ~1.5 cm/kyr (0- 10 cm) for core BIC2-PL03-CT9; ~2 cm/kyr (0- 24 cm) for core BIC2-KGS-13; ~2 cm/kyr (0-30 cm) for core BIC2-KGS-13] (Fig.5B.15). Sedimentation rate increases despite increased biogenic sediment input due to radiocarbon age inversion (e.g. core BIC2-KGS-11). This inversion may be explained by the supply of allochthonous or

autochthonous materiels (with ancient carbon) into the sedimentary column during deposition. It is possible that these particles derived from erosion from older deposits, then transported and incorporated to the area of deposition. These observations have been reported in previous studies in Late Holocene sediments from Lake Chapala, western Mexico (Zárate-del-Valle., 2011). Thus, accumulation rates of sediments vary significantly over time at TAGHF and is controlled by several factors: (i) nature of material accumulated (ii) intensity of hydrothermal activity and distance from hydrothermal vents source and variability of deep oceanic currents; (iii) deposition and horizontal transport of hydrothermal material and debris-flow deposits. The occurrence of sulfide-derived sediments underlying intercalated carbonate horizons at MIR (core BIC2-KGS-13) indicates that supply of sulfide material into this area also occurred during earlier hydrothermal cycles.

Interestingly, core BIC2-KGS-13 show a hiatus in hydrothermal input marked by a return to pelagic-dominant biogenic carbonate sedimentation at ~ 12 ky BP in good agreement with recent dating carried out in TAGHF, which have demonstrated a cessation of the hydrothermal activity at 12.6, 12.8 and 12.5 ky, at Rona mound, Mir mound and Shimmering mound, respectively (Dutrieux, 2020). This confirm synchronicity of the hydrothermal activity through these inactive mounds, indicating that a unique heat source below the ridge feeding several vents simultaneously (Dutrieux, 2020).

5.6.3. Lithogenic distribution in sediments

The overall Ti/Al ratio in our sediments is about 0.067±0.006 (2 sd, g/g) which is ranging between the average Ti/Al ratio of 0.131 from basalt (ODP Leg 158; Smith and Humphris, 1998) and the average Ti/Al ratio of 0.06 (g/g) from deep sea-clay (Martin and Whitfield, 1983). The strong correlation (r^2=0.91) between Al and Ti (Fig.5B.16a) on a carbonate-free basis result essentially from the mixing between lithogenic component, and hydrothermal component devoid of Al and Ti. Hence, this correlation is observed regardless of the location of the sediment core relative to active vent sources. It also shows that lithogenic materials derive from the same sources (i.e. with similar Ti/Al ratio). In contrast, examination of V versus Al relationships (Fig.5B.16b) show a strong departure from a simple mixing between hydrothermal and lithogenic pools, and reveals two patterns:

(i) On one hand, reference core (BIC2-KGS-11) with an overall V/Al≈0.003 g/g, which is identical, within uncertainty, to the V/Al ratio measured in volcanic rocks from at TAG (V/Al = 0.004 g/g) by Smith and Humphris (1998). This confirms that V is associated with volcanic materials. As shown in figure 5B.16b, V in samples of unit 2 of Core BIC2-KGS-13 may be also associated with volcanic materials and/or terrigenous clay material.

(ii) On the other hand, all other cores with V/Al ratios of about 0.003 to 0.14 (g/g) which are higher than the ratios measured in the lithogenic particles (Martin and Whitfield, 1983; Smith and Humphris,1998), and more consistent with the addition of plume-derived V associated with Fe oxyhydroxides (as discussed below in section 5.6).

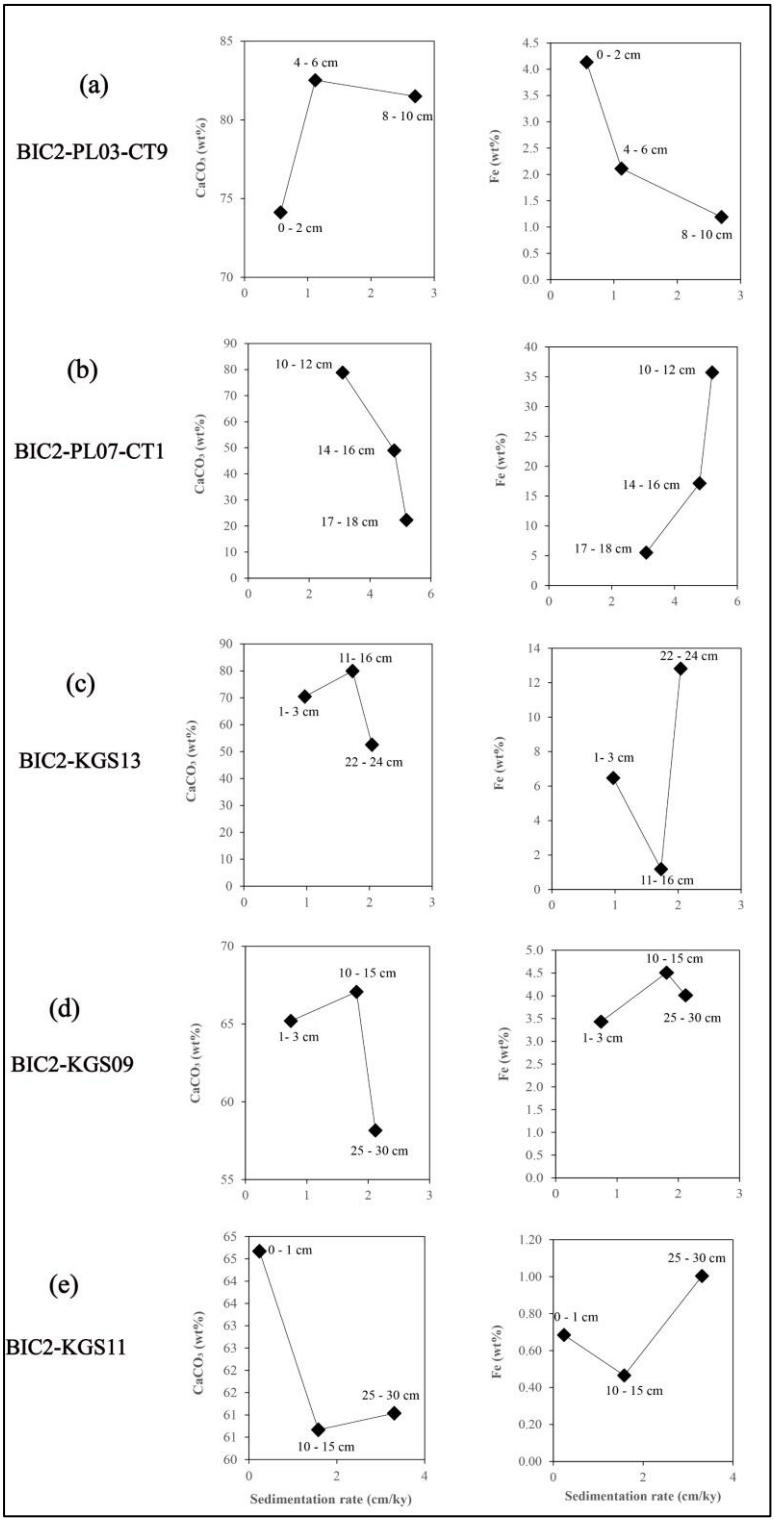


Figure 5B.15 : Plots showing evolution of Fe and $CaCO_3$ versus sedimentation rate of sediments in cm/ky as determined from ^{14}C dating. Sediment depths in cm reported on the plot follow the spacings listed in Table 5B.5. Fe concentrations are not corrected from carbonate contribution.

5.6.4. Silica

Study of Si versus Al relationships (Fig.5B.16c) reveals significant excess of Si relative to Al which cannot be explained solely by the input of lithogenic material.

For cores BIC2-PL03CT7 (Si/Al ≈ 2.72) and BIC2-KGS-13 (Si/Al ≈ 2.72, units 1&2), Si/Al ratios are similar to deep-sea clay (Si/Al ≈ 2.69 g/g; Martin and Whitfield, 1983) and volcanic rock (Si/Al ≈ 2.90 g/g; Smith and Humphris, 1998). In contrast, Core BIC2-KGS-09 yield an average Si/Al ratio (4.19 g/g), which also similar to Si/Al ratios (4.30 g/g) from reference core (core BIC2-KGS-11). Hence, these results suggest two type of lihogenic component with Si/Al ranging from 2.7 to 4.3. This could be explained by the fact that local background sediment has higher Si/Al, possibly explained by biogenic silica input.

Cores BIC2-PL07CT1 (unit 1) and BIC2-KGS-13 (unit 3) display the highest Si/Al ratios (from 6 to 20, g/g), compared with other cores, and clearly show an excess of Si, that we interpreted as being hydrothermal input. As suggested previously, elevated silica contents in hydrothermal deposits (Dymond et al. 1973; Migdisov et al. 1979; Dubinin and Volkov 1992), can result from silica precipitation from low temperature, diffuse hydrothermal venting. This precipitation may result in silicification of pre-existing iron-rich sediments (Alt, 1988; Hein et al., 2008) corresponding to those found in cores BIC2-PL07CT1 and BIC2-KGS-13, and hence may document a hydrothermal origin for the silicification.

5.6.5. Manganese and associated elements

Mn-oxyhydroxides do not precipitate (or very little) in close proximity to the vent due to very slow oxidation of Mn^{2+} (Haymon and Kastner, 1981; Cowen et al., 1986; Morgan, 2005; Luther, 2010; Klevenz et al. al., 2011), it remains predominantly in solution in hydrothermal plumes, at least over short distances and timescales. As reported in previous studies (Metz et al., 1988; German et al., 1993; Mills et al., 1993), sediment cores at TAG hydrothermal field, show significant enrichment in Mn. SEM analyses for these sediments (Cores BIC2-PL07-CT1 and BIC2-KGS-13) also revealed Mn oxides (todorokite, birnessite) as the principal mineral

phases hosting Mn. The origin of Mn in the sediments can be either from relatively distal plume fall-out, or from diffuse low-temperature venting which is also known to produce significant Mn enrichment (Pelleter et al., 2017, Gueguen et al., 2021).

It has been shown that Mn carrier phases can be extended to many other mineral phases different from those found in our samples, making it sometimes difficult examination of the nature and source of the mineral phases carrying Mn (Breier et al., 2012). Mn in our sediments is likely to occur in various forms: (i) Mn in volcanic materials; (ii) Mn oxyhydroxides phases freshly formed during aging and dispersing of the hydrothermal plume. The examination of Mn versus Al relationships (Fig.5B.16d) shows that all sediments cores yield a much larger enrichment in Mn (Mn/Al up to 0.6 g/g) well above crustal values (Mn/Al ≈ 0,012 ± 0,003 ;2 sd, g/g; Smith and Humphris, 1998), indicating a clear hydrothermal source for Mn. Mn/Fe ratios versus Ni/Fe and Co/Fe ratios (Fig.5B.16e and Fig.5B.16f) in bulk sediments are generally well correlated ($r^2 \sim 0.95$), with a similar trend than for core (BIC2-KGS-11) located further away from the TAG active mound (reference core). This suggests that the main Mn source in these samples could be the non-buoyant plume fall-out (i.e. Mn-oxyhydroxides phases) that experienced significant scavenging of Co and Ni in the water column. As expected, sinking plume particles recovered in sediment traps do not follow the general trend between Co, Ni and Mn because Co and Ni are essentially controlled by the precipitation of sulfide materials.

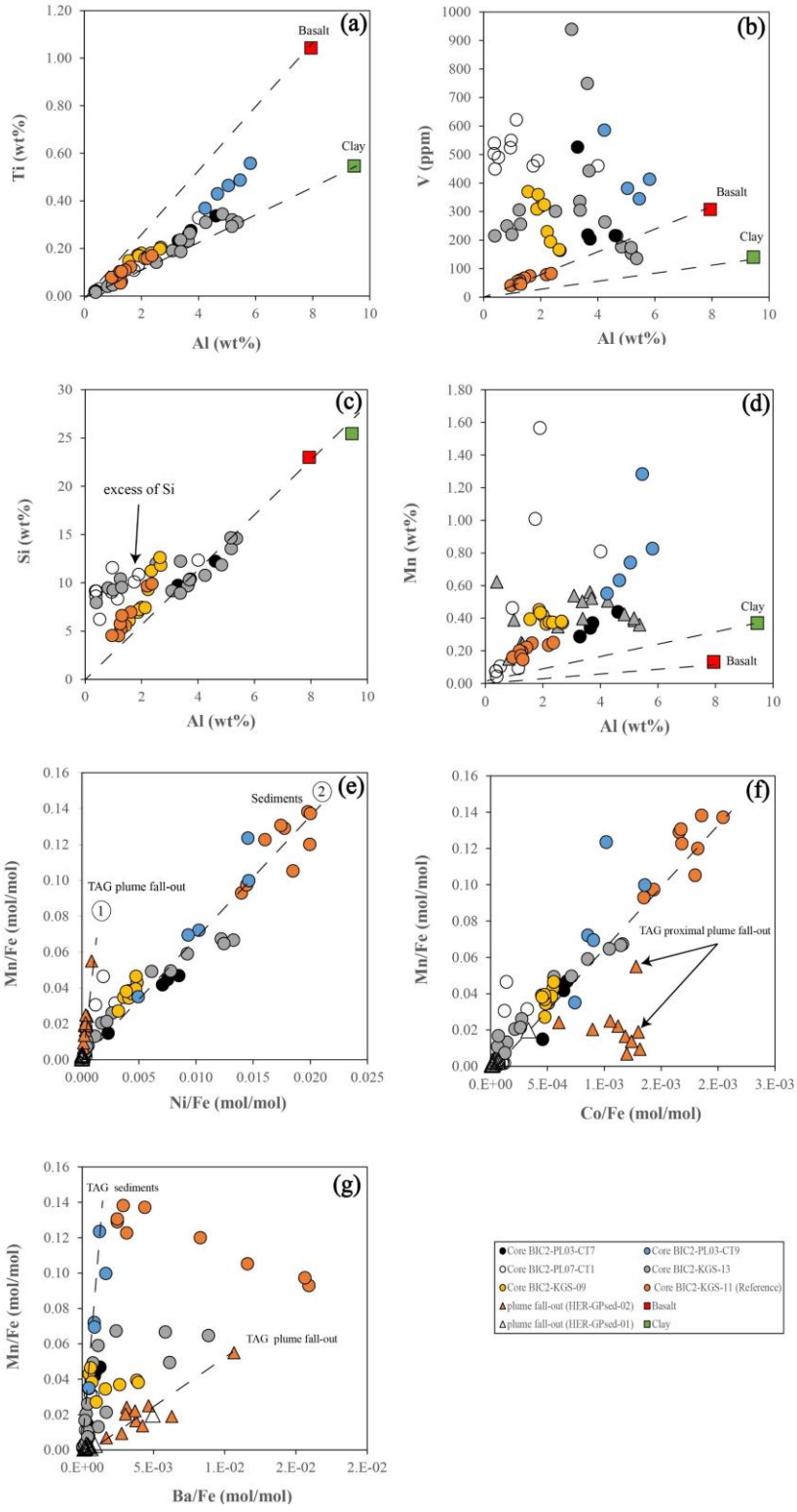


Figure 5B.16: Chemical compositions and elemental ratios of metalliferous sediments collected from TAGHF (a) Ti ; (b) V; (c) Si; (d) and Mn versus Al; Mn/Fe molar ratio versus (e) Ni/Fe molar ratio ; (f) Co/Fe molar ratio and Ba/Fe molar ratio.

Besides these features, sediment cores located near to TAG Active Mound (Core BIC2-PL03-CT7, BIC2-PL03-CT9 and BIC2-PL07-CT1) and plume particles fall-out specifically exhibit Ba geochemical affinity with Mn (Fig.5B.16g). As already mentioned in previous works, Ba is associated to Mn especially in hydrothermal sedimentary formations but not with Fe (Fisher and Puchelt 1972; Gurvich et al. 1979; Ruhlin and Owen, 1986; Cronan and Hodkinson, 1997). Thus, we favor a secondary origin for Mn in these samples probably related to low-temperature hydrothermal exhalations.

5.6.6. Determining primary vs secondary origins of Fe-oxyhydroxides

Both Fe-sulfides and Fe oxyhydroxides are precipitated as the buoyant plume evolves. Hence, hydrothermal sediments may host two types of Fe-oxydroxides: the one formed during Fe oxidation processes in plume environments, and the one formed during the weathering of Fe sulfides at the seafloor. Determing the relative contribution of each sources bear important implication on the importance of diagenetic reactions affecting the geochemistry of metalliferous sediments.

Previous studies have reported that oxyanions (i.e. P, V, As and Cr) are co-precipitated and scavenged (Trefry and Metz, 1989; Feely et al., 1991, 1996, 1998; Rudnicki and Elderfield, 1993) during Fe-oxyhydroxides formation, leading to constant molar ratios of P/Fe and V/Fe dependent on the local dissolved phosphate concentration (Feely et al., 1998). In the hydrothermal plume at TAG, both P and V were observed to be linearly correlated with pFe (German et al., 1991b), similar to the vent systems at Rainbow, EPR 9°50N and 5°S (Feely et al., 1994; Edmonds and German, 2004; Bennett et al., 2009; Breier et al., 2012). Hence, it is possible to determine the proportion of plume-derived Fe-oxyhydroxides using P and V enrichments (German et al., 1997; 2002; Bennett et al., 2009; 2011b; Rouxel et al., 2016, Djedjroh et al., submitted). The approach considers that Fe, V and P concentrations in bulk material reflect the combination of 4 main sources: (1) volcanic materials characterized by a strong correlation between Ti and Al (e.g. volcanic glass from the TAG hydrothermal mound), (2) Fe-oxyhydroxides formed through partial oxidation of Fe(II), scavenging oxyanions such as P and V with constant P/Fe and V/Fe ratios, (3) Fe-sulfide precipitates (pyrite/marcasite, pyrrhotite, chalcopyrite and sphalerite) enriched in Cu, Co, and Zn, (4) residual Fe-

oxyhydroxides formed through in-situ sulfide oxidation and/or products of the mound sulfides weathering falling by gravity.

The proportion of Fe, V and P being attributed to volcanic materials can be derived using Al concentrations, and known element/(Al or Ti) ratios for average igneous rocks reported elsewhere (Feely et al., 1998; Smith and Humphris, 1998). The proportion of Fe associated with sulfide can be determined using S concentrations (using molar Fe/S ratio of 0.5 for pyrite). It should be noted that S being very low in TAG district sediment (< 1.1 wt%) due to the strong oxidized facies of the sediments, sulfide contribution is minor. Residual Fe-oxyhydroxides (rFeOX) values were then calculated by subtracting components (1), (2) and (3) from the total sum of all fractions considered (i.e.100%). The contribution of each component is shown in Table 5.B.4 for plume fall-out particles and Table 5.B.5 for bulk sediments and was calculated according to the following equations:

$$\%Fe_{litho} = 100\times(Fe/Ti)_{lithogenic} \times [Al]_{sample}) / Fe_{Total} \quad (6)$$

Where $(Fe/Ti)_{lithogenic}$ = 7.44 g/g and represents known ratio for average igneous rocks reported elsewhere (Smith and Humphris, 1998),

$$\%FeO(OH)_{plume} = 100\times ([P]/[Fe]_{sample}) / ([P]/[Fe]_{neutrally\ buoyant\ plume}) \quad (7)$$

P concentrations in sediment which has been corrected for lithogenic contribution, with P/Ti = 0.065 g/g and P/Fe = 0.07g/g as previously determined by Feely et al. (1998) in neutrally buoyant plume.

$$\%Fe_{FeS} = 100\times(M_{Fe} /R_{Fe/S}) \times ([S] /M_S) / Fe_{Total} \quad (8)$$

with M_{Fe} = molar mass of Fe; $R_{Fe/S}$ = Fe/S molar ratio of 0.5 for pyrite, [S]=sulfur concentration; M_S= molar mass of sulphur; Fe_{Total} = concentration of total Fe.

In order to further assess the origin of Fe oxyhydroxides, we also applied Fe isotope systematics. Because only bulk samples were analyzed, $\delta^{56}Fe$ reflect mixing of at least three components: (i) volcanic materials with $\delta^{56}Fe$ values close to crustal values, (ii) Fe-oxyhydroxides with $\delta^{56}Fe$ values generally higher than source vent-fluids (Severman et al.,

2004), and (iii) sulfides which exhibit lighter Fe isotope signature relative to hydrothermal vent fluids (Bennett et al., 2009).

In the rest of the section below, we discuss Fe isotope and Fe speciation results for each sediment locations within the TAG district:

(1) In the southern part of TAG active mound, the metalliferous sediments (core BIC2-PL03-CT7) exhibits Al/Fe ratios (0.35 - 1.01 mol/mol) and δ^{56}Fe values (from -0.33 to -0.01‰) ranging between plume fall-out (Al/Fe = 0.13 - 0.52 mol/mol; δ^{56}Fe = -0.52 to -0.34‰) and lithogenic materials (Al/Fe = 2.13 mol/mol; δ^{56}Fe = +0.11 ± 0.04‰ 2sd, n = 43, Teng et al., 2013) values. In these sediments, δ^{56}Fe bulk composition are clearly related to the relative mixing between hydrothermal and volcanic materials, with heavier values that mirror an increase in the contribution of volcanic materials. Isotopically light Fe in the hydrothermal pool suggests a protoliths composed of Fe-sulfides (table 5B.5). Mass wasting may supply poorly sorted debris (i.e. oxidized sulfides) from the nearest edifices (Webber et al., 2015), and generate heterogeneous grain size resulting from admixtures of coarse-grained disseminated sulfides. Therefore, the dominant poorly sorted silt fraction (4–63 μm) and relatively minor well sorted clay component (0.1– 4 μm), with bimodal grain size distribution (Fig.5B.18a) suggest that these sediments may probably result both from plume fall-out (finer particles), and the erosion of submarine massive sulfides (coarse-grained). Result of Fe speciation, with the absence of Fe-sulfides and large proportion of plume-derived Fe-oxyhydroxides (Table 5.B.5) is consistent with this hypothesis. It is therefore unlikely that the entire sediment section represents a single turbidic flow with typical coarse-grained base and a fine-grained.

(2) Mineralogical analyses of sediment core at the northern part of TAG (Core BIC2-PL07-CT1) showed the predominance of amorphous Fe-oxyhydroxides material. Geochemical calculations indicate that plume-derived Fe-oxyhydroxides and lithogenic Fe contribute less than 15% and 10%, respectively, of the total Fe. Through mass balance, residual Fe-oxyhydroxides represent on average 84% of the total Fe, could be the result from the weathering of the sulfides at the seafloor. These sediments display heavier δ^{56}Fe values (-0.30 to +0.06‰) relative to plume particles (-0.46 to -0.32‰) which is not consistent with increase in the proportion of Fe-oxyhydroxides due to quantitative oxidation of primary Fe-sulfides. Grain-

size analysis (Fig.5B.18b) shows that unit 1 of these sediments is globally characterized by unimodal distribution (except layers 6-8 cm and 12-14 cm: bimodal distribution) comprising a dominant well sorted silt fraction (4-63µm; up to 71%), with clay and sand roughly at same proportions. The consistency of grain-size distributions of these fractions in the dominant silt layer seems indicated that this unit was mainly formed under a single sedimentary dynamic (e.g. plume fall-out or erosion of material from the mound having undergone homogeneous mechanical disintegration) favoring an almost homogeneous distribution of hydrothermal particles, with periodic supply of coarser sulfide-wasted material from nearby ore edifices. In unit 2 of core BIC2-PL07-CT1, grain size features change to bimodal distribution with particles poorly sorted. This change corresponds to increase in the proportion of lithoclastic materials and significant proportion of Fe-oxyhydroxides (69-85%), consistent with positive δ^{56}Fe values. These observations may be attributed to the deposition of pelagic sediment in period of relative quiescence in hydrothermal inputs, corresponding low contents Fe total (26-34wt%), with accumulation of hydrothermal non-buoyant plume fall-out of Fe- and Mn-oxyhydroxides.

(3) At the Mir, metalliferous sediments display strong dowcore geochemical variations. Unit 3 of core BIC2-KGS-13 share similarities with unit 1 of core BIC2-PL07-CT1 and consist of the largest quantities of oxidized sulfides (79-86%). Grain size analyses in these oxidized layers show that the sediments are very poorly sorted, with a polymodal grain size distribution (Fig.5B.18c) suggesting that initial sulfide materials may derived from dislocation and transport of sulfide chimney from the mound itself. SEM mapping confirm these observations in deep layer of the core (25-27cm) showing coarser clasts of sulfides (between 100 and 150 µm) probably more resistant to dissolution and mechanical disintegration and preserve the highest metal content (Fig.5B.7a). The occurrence of barite particles (Fig5B.7b) that occur in hydrothermal chimneys (Griffith and Paytan, 2012) provide another evidence.

In units 1&2 of core BIC2-KGS-13, δ^{56}Fe values (from -0.60‰ to -0.09‰) are more variable than unit 3, and sometimes systematically lighter than the hydrothermal fluid end-member values at TAG (δ^{56}Fe ~ -0.22‰). This result and the physical speciation of Fe confirm clearly mixing dominated by Fe-sulfides. In summary, mineralogic observation, topography (depression area) and geochemical methods reveal that the sediments at Mir zone are mainly related to physical sulfides mass wasting and oxidation. Mass wasting process is due to the

disintegration of chimney sulfides material of mounds nearby. Layers less enriched in hydrothermal materials (units 1&2) are as the result from lithogenic component supplied by constant collapse due to the steep topography. The presence of sulfide-derived sediments and/or the products of its alteration (unit 3) underlying intercalated carbonate layers indicates rather rapid burial sulfide-wasted material and effective isolation from dilution by biogenic and detrital material.

(4) Although, we did not determine δ^{56}Fe values at Shimmering Mound (core BIC2-KGS-09) geochemical calculations indicate that the Fe-oxyhydroxides plume-derived contribute on average 29% of total Fe, while residual Fe-oxyhydroxides represent on average 58% of total Fe. Lithogenic Fe is estimated at less than on average 15% of amount of total Fe in sediments. Grain size distribution is bimodal (Fig.5B.18d), and very close from that observed for other cores (i.e. BIC2-PL03-CT7, BIC2-PL03-CT9 and unit 2 of BIC2-KGS-13), suggesting for Shimmering Mound similar processes leading to the formation of metalliferous sediments. Exploration of Shimmering mound area during Hermine cruise (Fouquet et Pelleter, 2017) showed altered sulfides facies which is commonly called gossan (Herzig et al., 1991), which are the result of diagenesis and weathering in these environments. Thus, the mixed assemblage of coarse sands and particles finer in these sediments indicates that they were derived non-buoyant plume fall-out and from erosion of altered mound tops. In these environments, sulfide-rich hydrothermal mounds have been intensively weathered and produced a significant amount of Fe-oxyhydroxides material. During deposition, these hydrothermal inputs as well as Fe-oxyhydroxides which co-precipitated with oxyanions (Rudnicki and Elderfield 1993; Feely et al. 1994) were diluted by detrital and/or biogenic inputs such as fragments of volcanic rocks, clays and carbonates.

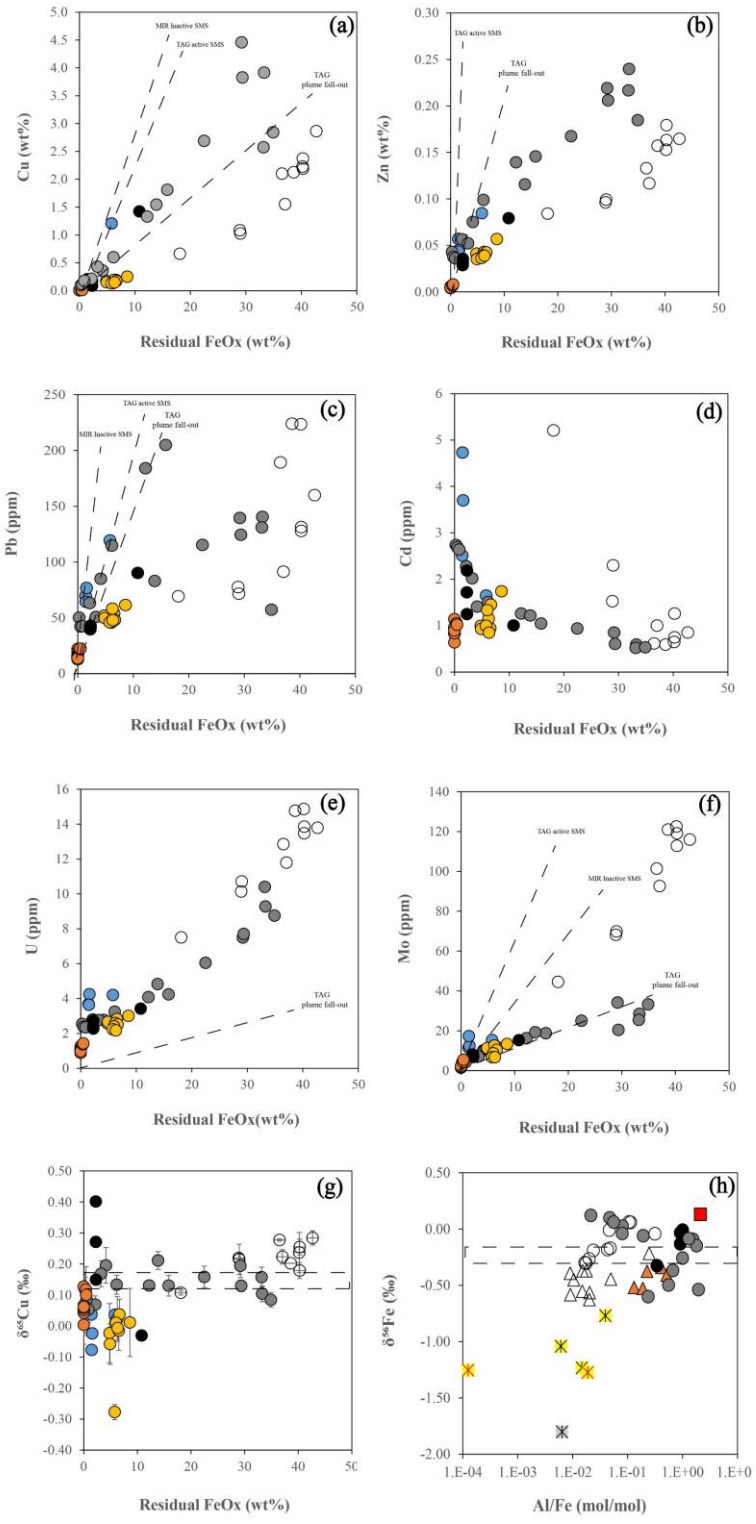


Figure 5B.17 : Chemical and isotopic compositions of metalliferous sediments collected from TAGHF (a) Cu ; (b) Zn; (c) Pb; (d) Cd; (e) U ; (f) Mo and (g) δ^{65}Cu values versus Residual Fe-oxyhydroxides; (h) δ^{56}Fe values versus Al/Fe molar ratio.

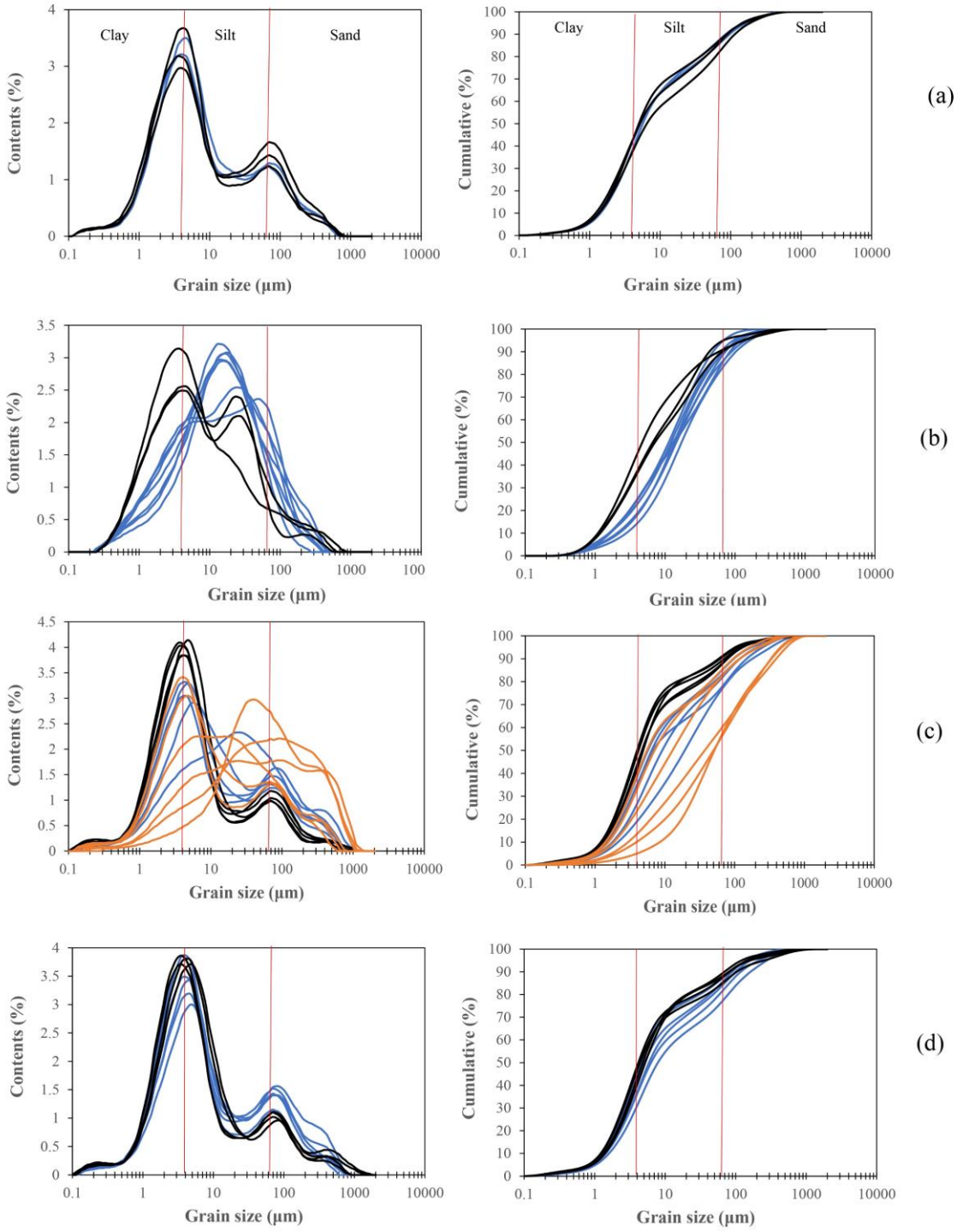


Figure 5B.18 : Grain size distribution for sediment cores. (a) Core BIC2-PL03CT9 ; (b) Core BIC2-PL07-CT1; (c) Core BIC2-KGS-13 ; (d) Core BIC2-KGS-09. Blue = Unit 1; Black = Unit 2 ; Orange = Unit 3

5.6.7. Fate of metals during sediment aging at the seafloor

As above-mentioned, concentration profiles for traces metals through the TAG district cores result from a combination of processes such as proximal plume fall-out, erosion and mass-wasting of sulfides and/or the products of its alteration and scavenging of trace metals from seawater. During burial of sediments, these can undergo diagenetic alteration leading in a dissolution of trace metals and their release in deep seawater. These alteration processes can be controlled by the penetration of oxic seawater into the sulfide-rich sediments at seafloor hydrothermal environments. In order to investigate the degree of diagenesis affecting metalliferous sediments shortly after deposition, as well as the elemental loss or gain during oxidation of sulfides, we determined the relationships between metal concentrations and the amount of Fe associated to residual Fe-oxyhydroxides, referred as rFeOx.

The examination of Cu versus residual FeOx relationships (Fig.5B.17a) in the sediment cores (except at Mir) reveals a strong correlation yielding Cu/rFeOx ratios (BIC2-PL03-CT7: r^2= 0.93; BIC2-PL03-CT9: r^2= 0.93; BIC2-PL07-CT1: r^2= 0.73 and BIC2-KGS-09: r^2= 0.52) systematically depleted by 2 to 10-fold relative to suspended and sinking sulfide plume particles. This indicates that Cu within these sediments has been probably lost in seawater by dissolution during weathering and oxidation. Hence, primary Fe-Cu-sulfides were replaced by Cu-rich Fe-oxides to Cu depleted Fe-oxides, depending on the degree of dissolution and oxidation. The presence of atacamite which were identified at 0-2cm confirm oxidation and dissolution of chalcopyrite, as already reported during these same processes (Bianchi and Longhi, 1973; Thompson et al. 1988; Hannington et al., 1990; Hannington, 1993). Although, previous studies have indicated that redox transformations among Cu(I) and Cu (II) species are the principal processes fractionating Cu isotopes in low-temperature natural systems (Zhu et al., 2002; Ehrlich et al., 2004; Mathur et al., 2005; Qi et al., 2019), these sediments had generally δ^{65}Cu values that were indistinguishable from particles plume and reference core (Fig.5B.17g). This reflects quantitative Cu(I) oxidation would have prevented any significant expression of Cu isotope fractionation during Cu loss from the sediment.

Cu/rFeOx ratios in Mir sediment core (core BIC2-KGS-13) range between plume particles at TAG summit and inactive chimneys values from Mir. These ratios are found close to particles plumes values at TAG summit and systematically depleted up to 1 order of magnitude relative

to bulk SMS. This is consistent with the significant proportion of residual Fe-oxyhydroxides (up to 85%) determinate within sediments. δ^{65}Cu values within sediments (+0.05 to +0.21‰) are in the range of δ^{65}Cu values of plume particles (-0.22 to +0.34‰) but lower than inactive SMS (+0.48 to +1.09‰). The relatively small range of variations confirms that Cu isotopes are not significantly fractionated during sulfides quantitative oxidation in seafloor hydrothermal systems.

Core BIC2-KGS-09 from nearby Shimmering mound displays lowest Cu/FeOx ratios relative to vent sources with homogeneous δ^{65}Cu values around of 0‰, except horizon between 25 and 30 cm in depth, which display an offset towards lightest isotopic values (-0.28±0.02‰). Considering that the old inactive sulfide deposits (i.e. chalcopyrite from massive sulfides) have lower and in most cases negative δ^{65}Cu values relative to active high temperature hydrothermal vents (Rouxel et al., 2004b, Djedjroh et al., submitted), we can assume that these negative values in Shimmering mound sediment core, are the result a rapid changes of Cu sources overtime. This source may be derived from erosion and mass-wasting of hydrothermal edifices at mound tops extensively weathered by exposure to seawater and therefore depleted in ^{65}Cu.

The strong correlation (r^2= 0.6-0.9) between Zn and residual Fe-oxyhydroxides concentrations confirms the occurrence of Zn-bearing phases (sphalerite /wurtzite) in the sediments. Molar ratios Zn/rFeOx are lower (up to 2 orders of magnitude) compared to plumes particles and bulk chimneys (Fig.5B.17b; Tab.5B.3), indicating that Zn is probably lost to the ocean leaving a residual gossan composed of Fe oxyhydroxides.

Distribution between Pb and residual Fe-oxyhydroxides illustrated in Fig.5B.17c, suggests that Pb is associated with Fe-oxides phases in sediments from TAGHF. There are 2 distinct geochemical groups in sediment core from Mir: (i) units 1 and 2 exhibits the highest contribution of Pb-rich material with higher Pb/rFeOx ratios > 0.6 $\times 10^{-3}$ (g/g) and (ii) unit 3 reflecting dilution by Fe-oxyhydroxides relatively depleted in Pb-bearing material with Pb/rFeOx ratios < 0.5 $\times 10^{-3}$ (g/g). These observations indicate probably two separate events that deposited (by mass-wasting or fall-out of particulate material from hydrothermal plume) sulfides and/or its alteration products with different mineralogy.

Although we have shown that Cd could be associated with Zn-sulfides in the proximal plume, examination of our sediments samples indicates that Cd concentrations are decoupled from Zn (Tab.5B.5) and residual Fe-oxyhydroxides (Fig.5B.17d). Cd concentrations are generally enriched in clay and silt fraction rich-horizons of the core, with a downcore distribution closely follows the variation in Al. This suggests that Cd is not present in oxidized sulfide particles but rather adsorbed onto other phases as clays minerals. These results are consistent with previous works which have reported that clay minerals can play key role in transporting Cd (Hao et al., 2020) and also constitute a significant sink for Cd under seawater conditions (Liu et al., 2018).

The variation of U with rFeOx in metalliferous sediments is described by a linear relationship (Fig.5B.17e). All sediments samples display U/rFeOx ratios (up to 4 $x10^{-5}$ g/g) approximately an order of magnitude larger compared to the neutrally-buoyant plume particles at TAG (1-5 x 10^{-6} g/g, German et at, 1991b). The settling of Fe-rich oxyhydroxides, therefore, cannot account for the input of seawater derived U to sediments layers. At TAG, the high U/Fe ratio in sediments containing sulfidic phases has been attributed to the uptake of seawater U into sulfide phases during oxidation processes resulting from seawater diffusion through the sediments after sulfide precipitation (German et al., 1993; Mills et al., 1993; German et al., 1995). Therefore, the discrepancy between the U/rFeOx ratio in the sediments and in the plume may be explained by post-depositional U enrichment that microbial mediation might be controlling (Mills et al., 1994), producing a homogeneous distribution of U throughout the sediment.

Relationship between Mo and residual FeOx in metalliferous sediments demonstrates a clear excess (Mo/rFeOx up to 3-fold) above our plume fall-out (0.5 to $1x10^{-4}$ g/g,Tab.5B.4) and neutrally-buoyant plume particles values at TAG (0.1 to 2 x 10^{-4} g/g, German et at, 1991b) (Fig.5B.17f), suggesting that Mo uptake from seawater is also occurring during sulfide oxidation. The highest U/rFeOx and Mo/rFeOx ratios occurring in core BIC2-PL07-CT1 are probably due to a more significant alteration by seawater penetration. Other cores displaying relatively lower ratios probably reflect either depleted in Mo-bearing material (Core BIC2-KGS-09), either conditions of preservation more favorable (e.g. input of detrital components

and the speed of burial of the sediments) which help to preserve from further oxidation (core BIC2-KGS-13).

5.6.8. Impact for diagenetic benthic input

The geochemical mass balance approach discussed above point to near quantitative alteration (i.e. oxidation) of sulfide minerals in the uppermost 17 cm of sediments in the TAG district. Based on age determination, this oxidation took place within a relative short time scale (<2,300 yr). We also demonstrated that sulfide protolith may derive from both i) plume fall-out, whose geochemistry was assessed through suspended particles and sediment traps analyses, and ii) dislocation and transport of sulfide deposits (i.e. mass wasting) which is prominent in sediment cores recovered at the base of now inactive mounds. In order to evaluate the reaction progress within the sediment column, we also investigated pore water geochemistry.

Previous studies showed that sediments porewaters in Mir zone fan located at ~400m from core BIC2-KGS-13 display significant enrichment in base metals (maximal values Fe=3052 µM, Mn =21.1 µM, Cu =49.2 µM) and Co =274 nM) compared to seawater (Dutrieux, 2020), which is comparable to concentrations measured in porewaters from other proximal sulfides rich-sediments studied in Mid-Atlantic Ridge (e.g. the southern sector of Snake Pit 23°N, Djedjroh et al., submitted). In contrast, porewaters of proximal sediments from TAG active mound (APPENDIX 3) display metals contents dissolved (Fe up to 2.41 µM, Mn up to 0.42 µM, Cu up to 0.39 µM, and Co up to 6.5 nM) sometimes lower from one to two orders of magnitude to those from Mir zone and Snake Pit areas. The much lower concentrations of dissolved metals in these porewaters are best explain by the oxic conditions encountered throughout the sediment section. Shipboard oxygen measurements yielded O_2 > 100µM up to 7-cm depth at TAG, while O_2 was completely consumed within the first cm at Snake Pit (Spedicato et al., 2020).

The pervasive presence of O_2 throughout the sediments at TAG is also revealed by the vertical profile of porewater U concentrations. Results (APPENDIX 3) show relatively constant U centration in porewater similar to overlying seawater at about 10 nM. It has been widely shown that U occurs in seawater as dissolved carbonate complexes of uranyl, which can be

reduced to insoluble UO_2 in anoxic marine environments, in particular in the presence of Fe(II) (Cochran et al., 1986 ; Klinkhammer, 1991). These observations indicate that seawater U has been able to diffuse into the sediments due to the strongly oxidized nature of the sediment (absence of relative Fe(II) phases). This therefore implies that sulfide alteration, which should provide an important source of Fe(II) to porewater (i.e. reductant for U reduction) already proceeded through complexion and is not recorded anymore in porewater chemistry. Hence, although geochemical mass balance reveals significant loss of Cu (and Zn , Pb) from bulk sediment during sulfide alteration, it cannot be directly assessed through porewater chemistry.

In core BIC2-PL07-CT1 recovered near TAG Active Mound, porewater Cu concentrations reach a maximum of 0.39 μM, which suggest continued dissolution of Cu-rich minerals. Because of the oxic nature of porewater (i.e. seawater-like U and dissolved Fe below detection), such increase of Cu may rather result from the dissolution of secondary Cu^{2+} phases rather than Cu-sulfides. Indeed, Cu-chlorine phase (atacamite) were identified in the sediments, which is formed when cuprous chlorides complexes and Cu^{2+} ions are released from sulfides during corrosion by acidic pore-fluids (Bianchi and Longhi, 1973, Hannington et al., 1993).

Shimmering mounds (APPENDIX 3) display maximal porewater metal concentrations lower that those proximal sediment cores from TAG active mound: Fe (> 1-fold), Mn (~ 2-fold), Cu (~ 10-fold) and Co (~ 3-fold). In those sediments, sulfides weathering is almost complete and metals are efficiently retained in the sold phase during oxic/sub-oxic diagenetic conditions. Although not measured, porewater pH may also become more alkaline due to the strong seawater influence, decreasing also metal solubility. Exploration of Shimmering mound area showed the occurrence of atacamite around some sulfide deposits, indicating to past high-temperature activity at the site (Fouquet et Pelleter, 2017). Weathering processes which occurred on this site, can be considered as similar to those affecting the sulfides on the slope (e.g. Cores BIC2-PL03-CT7 and BIC2-PL03-CT9) and base (e.g. Core BIC2-PL07-CT1) at TAG active mound. This process does not necessarily involve loss of all metals because it is possible that some (Cu, Ni and Co) are re-adsorbed on Mn oxides in the upper horizons of the gossan (Murray, 1975; Balistrieri and Murray, 1986). However, there are not yet constraints on sulfide protolith, the degree of element exchanges between sulfide weathering, Mn oxide scavenging and the seawater release.

To date, we have only a limited understanding of the rate of hydrothermal sulfide alteration at the seafloor. Although inactive sulfide mounds are generally covered by Fe and sometimes Mn oxyhydroxide crusts, the relative role of chemical vs. physical weathering and biotic vs. abiotic processes remain poorly constrained. This information would be however critical to model the geochemical impacts of mining SMS deposits on the seafloor, but also the potential of finding counceled sulfide ores beneath the alteration cap. This fundamental lack of knowledge makes it difficult to determine the endpoint of sulfide deposit at, or below the seafloor.

By extrapolating data obtained at pH 3 to pH 8, it was suggested that the lifetime of 8 μm chalcopyrite and pyrrhotite particles is on the order of years (Bilenker et al., 2016). However, no evidence shows that this change in pH will be linear overtime and will consider the precipitation of Fe-oxyhydroxides which can potentially coat the sulfide particles and slow (or even prevent) further oxidation beyond a certain thickness. These Fe-oxides and Fe-oxyhydroxides, with their ability to act as a sink for metals, would indicate to first order that it is unlikely that there will be any significant loss of metals (dissolution and release of major metals including Fe and Cu) into the seawater. However, it is known that mobilization may be possible where atacamite has been observed in sediment samples without substantial sulfides (Logatchev: Dekov et al., 2011; TAG and MIR: this study), showing limited transport of Cu away from sulfides. It exists another mechanism for metal release (i.e. galvanic reaction) which occur when two minerals with different rest potentials are in contact. In galvanic reactions, there is a mineral which behaves as an anode (with the lower rest potential) and is preferentially dissolved while the mineral which acts as a cathode (with the higher rest potential) is galvanically protected. Given that seafloor deposits include a variety of intimately associated sulfides, it is likely that the galvanic interaction between such minerals and inclusions can greatly increase the release of metals into the deep ocean through increased dissolution (Mehta and Murr, 1983; Kwong et al., 2003; Da Silva et al., 2003; Abraitis et al., 2004a; Li et al., 2006, Liu et al., 2008; Koleini et al., 2010; Heidel et al., 2013; Knight et al., 2018). Recent studies have tested these processes with pyrite, chalcopyrite, sphalerite, and mixtures thereof, with synthetic seawater under conditions similar to that of the seafloor at between 2 and 3 km depth (2 °C, pH 8.2), but under atmospheric pressure and equilibrated with air (Knight et al., 2018).

It was demonstrated that galvanic effects are evident in the polymineralic experiments, predominantly the cathodic protection of pyrite in all scenarios by the preferential oxidation of chalcopyrite (up to 600% faster compared with monomineralic chalcopyrite) and sphalerite (up to 300% faster compared with monomineralic sphalerite) (Knight et al., 2018). These observations suggest that chalcopyrite remains the largest geochemical concern for the in-situ mining of SMS deposits due to its continuous oxidation and Cu release, its preferential dissolution in galvanic reactions, and the known toxicity of Cu relative to other metals (e.g. Fe and Zn).

5.7. Conclusions

In this work, we applied major and trace element geochemistry, mineralogy analyses together with Cu- and Fe-isotope systematics to study the sources, post-depositional processes and metal preservation in the metalliferous sediments from TAGHF. Our sediments samples exhibit distinct mineralogical, granulometric, geochemical, and isotopically characteristics indicating origin of components, their deposit mechanisms, as well as diagenetic processes occurring after their deposition. Metals contents are higher in sediment cores collected at Mir Mounds in depression area and near the base of the TAG active mound in the northern part, where metals are supply by material derived from plume fall-out and mass wasting on the slopes of the hydrothermal mound, and are rapidly deposited and buried (and sometimes relatively preserved from further oxidation). In contrast, sediments from slope of mounds (southern from TAG and Shimmering mound) are depleted in metals due to extensive weathering by seawater both in-situ sulfides within sediments and those of tops mounds before deposition within sediments.

At TAG active mound, we have showed that Fe isotope fractionation in the buoyant hydrothermal plume occurs during the formation of Fe-sulfide precipitates. δ^{56}Fe values range from -0.63 ± 0.09‰ to -0.22 ± 0.13‰, systematically lower than their source hydrothermal vent-fluids (δ^{56}Fe = -0.22±0.04‰). Thus, Fe isotopic composition of particles plume fall-out from located up to 500 m from hydrothermal source indicates that the extent of Fe (II) oxidation is very limited in the vicinity of the vents and that most Fe (II) is oxidized later in the water column and/or within sediments on the seafloor. Using our approach to calculating speciation

of Fe, we have demonstrated that the materials oxidized occurring in most sedimentary units at TAG hydrothermal field mainly are the product from the oxidation of sulfides (within sediment and/or exported from oxidized mound nearby). These oxidized layers display δ^{56}Fe values up to 0.12 ± 0.08‰, thus higher than their hydrothermal vent source, consistent with fractionation during partial oxidation of Fe (II)aq to Fe (III)aq in seawater.

The δ^{65}Cu values of metalliferous sediments recovered at TAGHF range from -0.28 to 0.40 ‰ with an average of 0.11±0.04 ‰, 2se (n=44), in the δ^{65}Cu values range from suspended and sinking sulfide plume particles (from -0.22 to 0.34‰). These results, supported by evidences of sustained oxic conditions in porewater and near absence of sulfide minerals, are best explained by the quantitative alteration and oxidation of Cu-sulfide protolith, which would have prevented any significant expression of Cu isotope fractionation. Using geochemical mass balance approach, the loss of metals in oxidized sediments (e.g. Cu, Zn and Pb) could have been significant if the protolith had similar composition to plume particles. This hypothesis, however, remain underconstrained if chimney fragments debris, with larger range of geochemical signatures, contributed significantly to the protolith. However, we also show that even in completely oxidized facies, transition metals are efficiently retained in secondary phases (i.e. Cu-chlorides) and by adsorption onto Fe-Mn oxyhydroxides precipitates.

Examination of sediment cores from the TAGHF has shown considerable geochemical downcore variations, which mainly reflect variations in accumulation rate due to distinct mechanisms during sediment deposition such as, the nature of material (hydrothermal or non-hydrothermal) supplied to sediment, intensity of hydrothermal activity, distance from hydrothermal vents source and variability of deep oceanic currents, as well as deposition and horizontal transport of hydrothermal material.

Given that Cu have the potential to damage the local ecosystem in seafloor systems, the ultimate fate of hydrothermally released Cu remain an important topic. The possibility of later release of Cu from alteration of sulfide deposits and hydrothermal sediments, bears also important implication for global copper marine budget. Virtually, we show that the entire Cu flux escaping high-temperature deposits and entering the deep ocean through plume dispersal is efficiently precipitated, and later oxidized at the seafloor. Depending on the conditions, a

return flux into the deep ocean is possible, with a strong potential for having distinctive Cu isotope signatures relative to the initial hydrothermal input. Investigating early stages of sulfide-rich hydrothermal sediments show now shed light into this process.

5.8. Acknowledgments

We are grateful to chief scientists Y. Fouquet (Hermine cruise, 2017) and M.A. Cambon (BICOSE cruise 2, 2018), the Nautile pilots and the crews of the Nautile, as well as all the participants to these cruises who helped to obtain these samples and data. We thank Laetitia Leroy for technical assistance in the clean lab, Yoan Germain for HR-ICP-MS and Anne Trinquier for MC-ICP-MS analyses at Ifremer. We thank Anne-Sophie Alix for samples location and processing bathymetric maps and Philippe Fernagu for making of the polished sections. Many thanks are due to Audrey Boissier and Sandrine Chéron for XRF and XRD analyses, respectively. We thank Florian Besson for the videos and details of the dives made available to us. The work was funding by Ifremer through REMIMA project.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

5.9. References

Abraitis, P., Pattrick, R.A.D., Kelsall, G.H., Vaughan, D.J., (2004a). Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems. Mineral. Mag. 68, 343–351.

Alt J. C. (1988) Hydrothermal oxide and nontronite deposits on seamounts in the eastern Pacific. Mar. Geol. 81, 227–239.

Altorffer, V., (2019). Etude et compréhension des dépôts hydrothermaux inactifs du district TAG (Ride Médio-Atlantique, 26°N). Master thesis. Université du Québec à Chicoutimi.

Baconnais Isabelle, Rouxel Olivier, Dulaquais Gabriel, Boye Marie, (2019) Determination of the copper isotope composition of seawater revisited: A case study from the Mediterranean Sea, Chemical Geology, Volume 511, Pages 465-480.

Baker, E.T., Lavelle, J.W., and Massoth, G.J., (1985). Hydrothermal particle plumes over the southern Juan de Fuca Ridge. Nature 316 : 342-344.

Balistrieri L. S. and Murray J. W. (1986) The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides on metal adsorption. Geochim. Cosmochim. Acta 50, 2235–2243. Bender M, Broecker W, Gornitz V, Middel U, Kay K, Sun SS, Biscaye P (1971) Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. Earth Planet Sci Lett 12(4):425-433.

Bender M, Broecker W, Gornitz V, Middel U, Kay K, Sun SS, Biscaye P (1971) Geochemistry of three cores from the East Pacific Rise. Earth Planet Sci Lett 12(4):425-433.

Bennett, S.A., Achterberg, E.P., Connelly, D.P., Statham, P.J., Fones, G.R., German, C.R., (2008). The distribution and stabilisation of dissolved Fe in deep-sea hydrothermal plumes. Earth Planet. Sci. Lett. 270, 157–167.

Bennett, S.A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P.J., German, C.R., (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5°S Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta 73 (19), 5619–5634.

Bennett, S.A., Statham, P.J., Green, D.R.H., Le Bris, N., McDermott, J.M., Prado, F., Rouxel, O.J., Von Damm, K., German, C.R., (2011b). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9°50′N. Deep-Sea Res. I Oceanogr.Res. Pap. 58 (9), 922–931.

Berkenbosch, H.A., de Ronde, C.E.J., Paul, B.T. and Gemmell, J.B. (2015) Characteristics of Cu isotopes from chalcopyrite-rich black smoker chimneys at Brothers volcano, Kermadec arc, and Niuatahi volcano, Lau basin. Mineralium Deposita 50, 811-824.

Bianchi G. and Longhi P. (1973) Copper in seawater, potential-pH diagrams. Carros. Sei. 13, 853-864.

Bigalke M., Weyer S. and Wilcke W. (2010) Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. Environ. Sci. Technol. 44(14), 5496–5502.

Bilenker, L.D., Romano, G.Y., McKibben, M.A., (2016). Kinetics of sulfide mineral oxidation in seawater: implications for acid generation during in situ mining of seafloor hydrothermal vent deposits. Appl. Geochem. 75, 20–31.

Bogdanov YuA, Gurvich EG, Lisitzin AP, Isaeva AB, Ivanov GV, Krasnyuk AD (1995a) New cores of metalliferous sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge 26°N, 45°W) collected in BRAVEX/94 expedition. Doklady Rossiiskoi Akademii Nauk (Trans Russian Acad Sci) 345(2):219-222.

Bogdanov YuA, Gurvich EG, Lisitzin AP, Isaeva AB, Ivanov GV, Krasnyuk AD (1995d) Metalliferous sediment cores collected during BRAVEX-94 expedition.BRIDGE Newsletter 8:20-24.

Bonatti, E., (1975) Metallogenesis at oceanic spreading centers Ann. Rev. Earth. Planet. Sci., 3, 401-431.

Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., Wolf R., Lamothe P.J., Adams M., (2007) Separation of copper,

iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement, Chemical Geology, Volume 242, Issues 3–4, Pages 400-414.
Boström K, Peterson MNA (1969) The origin of aluminum-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. Mar Geol 7(5): 427-448.
Breier, J.A., Toner, B.M., Fakra, S.C., Marcus, M.A., White, S.N., Thurnherr, A.M., German, C.R., (2012). Sulfur, sulfides, oxides and organic matter aggregated in submarine hydrothermal plumes at 9°50′N East Pacific Rise. Geochim. Cosmochim. Acta 88, 216–236.
Calvo, G., Mudd, G., Valero, A., Valero, A., (2016). Decreasing ore grades in global metallic mining: a theoretical issue or a global reality? Resources 5, 1–14.
Cambon M.-A. (2018) BICOSE 2 cruise, RV Pourquoi pas ? https://doi.org/10.17600/18000004
Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P., Bowers, T.S., Edmond, J.M., Lawrence, J.R., Casey, J.F., Thompson, G., Humphris, S., Rona, P., and Karson, J.A., (1988). Chemistry of hot springs on the Mid-Atlantic Ridge. Nature 335: 514-519.
Cave RR, German CR, Thomson J, Nesbitt RW (2002) Fluxes to sediments underlying the Rainbow Hydrothermal plume at 36°14'N on the Mid-Atlantic Ridge. Geochim Cosmochim Acta 66:1905-1923.
Chapman J. B., Mason T. F., Weiss D. J., Coles B. J. and Wilkinson J. J. (2006) Chemical separation and isotopic variations of Cu and Zn from five geological reference materials. Geostand. Geoanal. Res. 30(1), 5–16.
Chéron S, Etoubleau J, Bayon G, Garziglia S, Boissier A (2016) Focus on sulfur count rates along marine sediment cores acquired by XRF Core Scanner. X-Ray Spectrometry 45:288–298.
Cochran, J.K., Carey, A.E., Sholkovitz, E.R., Surprenant, L.D., (1986). The geochemistry of uranium and thorium in coastal marine sediments and sediment pore waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 50(5): 663-680.
Cotte, L., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., Sarradin, P.M., Cathalot, C., Riso, R.D., (2015). A comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. Deep Sea Res. I 105, 186–194.
Cotte L., Chavagnac V., Pelleter E., Laës-Huon A., Cathalot C., Dulaquais G., Riso R.D., Sarradin P.-M., Waeles M., (2020) Metal partitioning after in situ filtration at deep-sea vents of the Lucky Strike hydrothermal field (EMSO-Azores, Mid-Atlantic Ridge, 37°N), Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 157.
Cowen JP, Massoth GJ, Baker ET (1986) Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. Nature 322(6075):169-171.
Cowen, J. P., Massoth, G. J., & Feely, R. A. (1990). Scavenging rates of dissolved manganese in a hydrothermal vent plume. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers 37(10): 1619-1637.
Cronan DS, Hodkinson RA (1997) Geochemistry of hydrothermal sediments from ODP Sites 834 and 835 in the Lau Basin, Southwest Pacific. Mar Geol 141: 237-268.
Da Silva, G., Lastra, M.R., Budden, J.R., (2003). Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena. Miner. Eng. 16, 199–203.
Dekov, V.M., Damyanov, Z.K., Kamenov, G.D., Bonev, I.K., Bogdanov, K.B., (1999). Native copper and alpha-copper-zinc in sediments from the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge, 26°N): nature and origin. Mar. Geol., 161(2-4): 229-245.
Dekov, V.M., Boycheva, T., Hålenius, U., Petersen, S., Billström, K., Stummeyer, J., Kamenov, G., Shanks, W., (2011). Atacamite and paratacamite from the ultramafichosted Logatchev seafloor vent field (14°45′ N, Mid-Atlantic Ridge). Chem. Geol. 286, 169–184.
Dekov, V.M., Rouxel, O., Asael, D., Halenius, U. and Munnik, F. (2013) Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin. Chem. Geol. 359, 136-149.
Dekov, V.M., Rouxel, O., Kouzmanov, K., Bindi, L., Asael, D., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Burgaud,

G. and Wälle, M. (2016) Enargite-luzonite hydrothermal vents in Manus Back-Arc Basin: submarine analogues of high-sulfidation epithermal mineralization. Chem. Geol. 438, 36-57.
DeMartin, B., Reves-Sohn, R., Canales, J.P., Humphris, S.E., (2007). Kinematics and geometry of detachment faulting beneath the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Geology 35, 711–714.
Dias, A.S., Barriga, F.J.A.S., (2006). Mineralogy and geochemistry of hydrothermal sediments from the serpentinite-hosted Saldanha hydrothermal field (36◦34′ N; 33◦26′) at MAR. Mar. Geol. 225, 157–175.
Dideriksen K., Baker J. and Stipp S. (2006) Iron isotopes in natural carbonate minerals determined by MC-ICP-MS with a ^{58}Fe-^{54}Fe double spike. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 118–132.
Djedjroh Y., Rouxel O., Cathalot C., Pastor L., Leroy L., Germain Y., Trinquier A., Boissier A., Cheron S., Pelleter E., Besson F., Cambon M.A. (2021) Copper isotope systematics in seafloor hydrothermal systems: A case study of TAG and Snake Pit fields, Mid-Atlantic Ridge, https://doi.org/10.7185/gold2021.7678.
Douville E., Charlou J. L., Oelkers E. H., Bienvenu P., Colon C. F. J., Donval J. P., Fouquet Y., Prieur D. and Appriou P. (2002) The Rainbow vent fluids (36 degrees 140N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. Chem. Geol. 184,37–48.
Dubinin AV, Volkov II (1992) Geochemistry of bottom sediments from the East Pacific Rise: general characteristics of metal-bearing matter. Litologiya i Poleznyye Iskopayemyye (Lithology and Mineral Resources) 6:3-24.
Dutrieux, A. (2020). Rise and fall of a hydrothermal system: A tale of metalliferous sediments (TAG hydrothermal field, MAR, 26°N).
Dymond J, Corliss JB, Heath GR, Field CW, Dasch EJ, Veeh HH (1973) Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean. Geol Soc Amer Bull 84(10):3355-3372.
Dymond J, Veeh HH (1975) Metal accumulation rates in the southeast Pacific and the origin of metalliferous sediments. Earth Planet Sci Lett 28(1):13-22.
Dymond J (1981) Geochemistry of Nazca plate surface sediments: An evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital, and hydrogenous sources. Geol Soc Amer Mem 154 :133-173.
Edmond, J.M., Measures, C.I., McDuff, R.E., Chan, L.H., Collier, R., Grant, B., Gordon, L.I. and Corliss, J.B. (1979) Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. Earth. Planet. Sci. Lett. 46, 1-18.
Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P. German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., (1995). Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (Eds.), Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication, London 87: 77-86.
Edmonds, H.N., German, C.R., Green, D.R.H., Huh, Y., Gamo, T., and Edmond, J.M., (1996). Continuation of hydrothermal fluid chemistry time series at TAG, and effects of ODP drilling.Geophysical Research Letters 23: 3487-3489.
Edmonds H. N. and German C. R. (2004) Particle geochemistry in the Rainbow hydrothermal plume, Mid-Atlantic Ridge. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 759–772.
Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A. and Matthews, A. (2004) Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. Chem. Geol. 209, 259– 269.
Elderfield H., R.J MacCaffrey, N Luedtke, M Bender, V.W (1981) Truesdale Chemical diagenesis in Narragansett Bay Sediments Am. J. Sci., 281, pp. 1021-1055.
Elderfield, H., Schultz, A., (1996). Mid-ocean ridges hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 24 (1), 191–224.

Fan Lei, Wang Guozhi, Holzheid Astrid, Zoheir Basem, Shi Xuefa, (2021) Sulfur and copper isotopic composition of seafloor massive sulfides and fluid evolution in the 26°S hydrothermal field, Southern Mid-Atlantic Ridge, Marine Geology, Volume 435.

Feely, R.A., Geiselman, T.L., Baker, E.T., Massoth, G.J., Hammond, S.R., (1990a). Distribution and composition of hydrothermal plume particles from the ASHES vent field at Axial Volcano, Juan de Fuca Ridge. J. Geophys. Res.: Solid Earth 95 (B8), 12855–12873.

Feely, R.A., Trefry, J.H., Massoth, G.J., Metz, S., (1991). A comparison of the scavenging of phosphorus and arsenic from seawater by hydrothermal iron oxyhydroxides in the Atlantic and Pacific Oceans. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 38 (6), 617–623.

Feely R.A., Gendron J.F., Baker E.T., & Lebon G.T. (1994). Hydrothermal plumes along the East Pacific Rise, 8°40' to 11°50'N: particle distribution and composition. Earth and Planetary Science Letters 128(1):19-36.

Feely RA, Baker ET, Marumo K, Urabe T, Ishibashi J, Gendron J, Lebon GT, Okamura K (1996) Hydrothermal plume particles and dissolved phosphate over superfast-spreading southern East Pacific Rise. Geochim Cosmochim Acta 60(13): 2297-2323.

Feely, R.A., Trefry, J.H., Lebon, G.T., German, C.R., (1998). The relationship between P/Fe and V/Fe ratios in hydrothermal precipitates and dissolved phosphate in seawater. Geophysical Research Letters 25.

Field, M.P., Sherrell, R.M., (2000). Dissolved and particulate Fe in a hydrothermal plume at 9°45 N, East Pacific Rise: slow Fe (II) oxidation kinetics in Pacific plumes.Geochem. Cosmochim. Acta 64 (4), 619–628.

Fisher K, Puchelt H (1972) Barium 56. Handbook of Geochemistry. Vol. II-3. Springer, Berlin, pp 56-A-1–56-O-22.

Fouquet, Y., G. Auclair, P. Cambon, and J. Etoubleau (1988), Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13°N the East Pacific Rise, Mar. Geol., 84(3–4), 145–178.

Fouquet Y., Pelleter E., Cathalot C. (2017). Campagne HERMINE - Hydrothermal Exploration and Research for Minerals in New Environments. N/O Pourquoi Pas ? 13 mars - 28 avril 2017. Rapport de la première campagne du Plan de travail.

Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, Dauphin P et al (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim Cosmochim Acta 43:1075–1090.

Fujii T., Moynier F., Abe M., Nemoto K. and Albarede F. (2013) Copper isotope fractionation between Aqueous compounds relevant to low temperature geochemistry and biology. Geochim. Cosmochim. Acta 110, 29–44.

Gajos N. A., Lundstrom C. C. and Taylor A. H. (2016) Spatially controlled Fe and Si isotope variations: an alternative view on the formation of the Torres del Paine pluton. Contrib. to Mineral. Petrol 171, 93.

Gente P., Mével c., Auzende J.M., Karson J.A. and Fouquet Y., (1991). An example of recent accretion on the Mid-Atlantic Ridge: The Snake Pit neovolcanic ridge (MARK area, 23°22'N)., Tectonophysics, 190., 1-29.

German, CR., A.P. Floor, M.P. Bacon, and I.M. Edmond, (1991b) Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge: radionuclide distributions, Earth Plane, Set Lett., 105, 170-181.

German, C.R., Higgs, N.C., Thomson, J., Mills, R., Elderfield, H., Blusztajn, J., Fleer, A.P., Bacon, M.P., (1993). A geochemical study of metalliferous sediment from the TAG hydrothermal mound, 26°08′N, Mid-Atlantic Ridge. Journal of Geophysical Research 98 (B6),9683–9692.

German, C.R., Barreiro, B.A., Higgs, N.C., Nelsen, T.A., Ludford, E.M., Palmer, M.R., (1995). Seawater-metasomatism in hydrothermal sediments (Escanaba Trough, northeast Pacific). Chemical Geologyv119 (1–4, 5), 175–190.

German, C.R., Bourles, D.L., Brown, E.T., Hergt, J., Colley, S., Higgs, N.C., Ludford, E.M., Nelsen,

T.A., Feely, R.A., Raisbeck, G., Yiou, F., (1997). Hydrothermal scavenging on the Juan de Fuca ridge: Th-230(xs), Be-10, and REEs in ridge-flank sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 61 (19), 4067–4078.
German, C.R., Colley, S., Palmer, M.R., Khripounoff, A., Klinkhammer, G.P., (2002). Hydrothermal plume-particle fluxes at 13°N on the East Pacific Rise. Deep-Sea Res. I Oceanogr. Res. Pap. 49 (11), 1921–1940.
German, C. and K. Von Damm (2006). Hydrothermal processes. The oceans & marine geochemistry (Treatise on geochemistry series, Vol.6), Elsevier: 181-222.
Goulding H. C., Mills Rachel A and Nesbitt R. W. (1998) Precipitation of hydrothermal sediments on the active TAG Mound; implications for ochre formation. In Modern ocean floor processes and the geological record. (eds. R A Mills and K. Harrison). Geological Society of London. pp. 201–216.
Graham, U.M., Ohmoto, H., (1994). Experimental study of formation mechanisms of hydrothermal pyrite. Geochem. Cosmochim. Acta 58 (10), 2187–2202.
Griffith E. M. and Paytan A. (2012) Barite in the ocean - occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. Sedimentology 59, 1817–1835.
Gueguen, B., Rouxel, O., Fouquet, Y., (2021). Nickel isotopes and rare earth elements systematics in marine hydrogenetic and hydrothermal ferromanganese deposits. Chem. Geol., 560: 119999.
Gurvich EG, Bogdanov YuA, Lisitzin AP (1979) Behavior of barium in present sedimentation during formation of metalliferous sediments of the Pacific Ocean. Geochemistry International 16(1):62-79.
Gurvich EG, Bogdanov YuA, Lukashin VN, Rudenko MV (1995a) Report of the group of geology and geomorphology. In: Report of Cruise 35 of R/V Akademik Mstislav Keldysh. IO RAS, Moscow
Gurvich E. G. (2006) Metalliferous sediments of the world ocean: fundamental theory of deep-sea hydrothermal sedimentation, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin Heidelberg New York.
Hannington, M.D., Hall, G.E.M., and Vaive, J., (1990). Acid pore fluids from an oxidizing sulfide deposit on the Mid- Atlantic Ridge: Implications for supergene enrichment of gold on the seafloor. Geological Society of America, Program with Abstracts 22: A42.
Hannington, M., P. Herzig, S. Scott, G. Thompson, and P. Rona (1991), Comparative mineralogy and geochemistry of goldbearing sulfide deposits on the midocean ridges, Mar. Geol., 101(1–4), 217–248.
Hannington, M.D., and Jonasson, I.R., (1992). Fe and Mn oxides at seafloor hydrothermal vents: In Skinner, H.C.W., and Fitzpatrick, R.W. (eds) Biomineralization Processes of Iron and Manganese. Catena Supplement 21: 351-370.
Hannington, M.D., (1993). The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. Can. Mineral. 31, 945–956.
Hannington, M., Galley, A.G., Herzig, P.M., and Petersen, S., (1998). Comparison of the TAG mound and stockwork complex with Cyprus-type massive sulfide deposits. In Herzig, P.M., Humphris, S.E., Miller, J., and Zierenberg, R.A., (eds) Proc. ODP, Sci. Results, College Station, TX 158: 389-415.
Hannington, M.D.; Poulsen, K.H.; Thompson, J.F.H.; Sillitoe, R.H. (1999) Volcanogenic gold in the massive sulfide environment. In Volcanic-Associated Massive Sulfide Deposits: Processes and Examples in Modern and Ancient Settings; Reviews in Economic Geology; Barrie, C.T., Hannington, M.D., Eds.; Society of Economic Geologists: Littleton, CO, USA; Volume 8, pp. 325–356.
Hannington M. D., Jamieson J. W., Monecke T., Petersen S. and Beaulieu S. E. (2011) The abundance of seafloor massive sulfide deposits. Geology 39, 1155–1158.
Hannington, M.D. (2013) The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. Earth. Planet.Sci. Lett. 374, 215-226.
Hao, W., Kashiwabara, T., Jin, R. et al. (2020). Clay minerals as a source of cadmium to estuaries. Sci

Rep 10, 10417.
Haymon R, Kastner M (1981) Hot spring deposits on the East Pacific Rise at 21°N: Preliminary description of mineralogy and genesis. Earth Planet Sci Lett 53:363-381.
Heidel, C., Tichomirowa, M., Junghans, M., (2013). Oxygen and sulfur isotope investigations of the oxidation of sulfide mixtures containing pyrite, galena, and sphalerite. Chem. Geol. 342, 29–43.
Hein J. R., Clague D. A., Koski R. A., Embley R. W. and Dunham R. E. (2008) Metalliferous sediment and a silica-hematite deposit within the Blanco fracture zone, Northeast Pacific. Mar. Georesources Geotechnol. 26, 317–339.
Helz, G.R., Miller, C.V., Charnock, J.M., Mosslemans, J.F.W., Pattrick, R.A.D., Garner, C.D., and Vaughan, D.J., (1996). Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence:Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 3631–3642.
Herzig P. M., Hannington M. D., Scott S. D., Maliotis G., Rona P. A. and Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the troodos ophiolite and on the mid-Atlantic ridge. Econ. Geol. 86, 1747–1755.
Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., and the Deep TAG Team, (1994). Detailed morphology and the Distribution of venting at the active TAG hydrothermal mound, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Eos 75: 660. (Abstract)
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., et al., (1995a). Proc. ODP, Init. Repts., 158: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., Alt, J.C., Becker, K., Brown, D., Brügmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J.B., Guerin, G., Hannington, .D., Holm, N.G., Honnorez, J.J., Itturino, G.J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A.-L., Rona, P.A., Smith, S., Sturz, A.A., Tivey, M.K., and Zhao, X., (1995b). The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. Nature 377: 713-716. Hunt, J.M., Hayes, E.E., Degens,
Humphris, S.E., Tivey, M.K., Tivey, M.A., (2015). The Trans-Atlantic Geotraverse hydrothermal field: A hydrothermal system on an active detachment fault. Deep Sea Res. Part II 121, 8–16.
Jeong, Hyeryeong & Ra, Kongtae & Choi, Jin. (2021). Copper, Zinc and Lead Isotopic Compositions of Various Geological and Biological Reference Materials. Geostandards and Geoanalytical Research. 45. 10.1111/ggr.12379.
Karson, J.A., Rona, P.A., (1990). Block-tilting, transfer faults, and structural control of magmatic and hydrothermal processes in the TAG area, Mid-Atlantic Ridge 26°N. Bulletin of the Geological Society of America 102, 1635–1645.
Kleinrock, M.C., and Humphris, S.E., (1996a). Structural asymmetry of the TAG rift valley: evidence from a near-bottom survey for episodic spreading. Geophysical Research Letters 23: 3439-3442.
Kleinrock, M.C., and Humphris, S.E., (1996b). Structural controls on the localization of seafloor hydrothermal activity at the TAG active mound, Mid-Atlantic Ridge. Nature 382: 149-153.
Klevenz, V., Bach, W., Schmidt, K., Hentscher, M., Koschinsky, A., & Petersen, S. (2011). Geochemistry of vent fluid particles formed during initial hydrothermal fluid-seawater mixing along the MidAtlantic Ridge. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 12(10).
Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R., (1991). Uranium in the oceans: Where it goes and why. Geochim. Cosmochim. Acta, 55(7): 1799-1806.
Knight R. D., Roberts S. and Cooper M. J. (2018) Investigating monomineralic and polymineralic reactions during the oxidation of sulphide minerals in seawater: Implications for mining seafloor massive sulphide deposits. Appl. Geochemistry 90, 63– 74.
Koleini, S.M.J., Jafarian, M., Abdollahy, M., Aghazadeh, V., (2010). Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulfate media: kinetic and surface studies. Ind. Eng. Chem. Res. 49, 5997–6002
Krasnov SG, Cherkashev GA, Stepanova TV, Batuyev BN, Krotov AG, Malin BV, Maslov MN,

Markov VF, Poroshina IM, Samovarov MS, Ashadze AM, Lazareva LI, Ermolaev IK (1995a) Detailed geological studies of hydrothermal fields in the North Atlantic. In: Parson LM, Walker CL, Dixon DR (eds) Hydrothermal vents and processes. Geol Soc London Spec Publ 87. Geol Soc London, London, pp 43-64

Krasnov SG, Poroshina IM, Cherkashev GA (1995b) Geological settings of high temperature hydrothermal activity and massive sulfide formation on fast- and slow-spreading ridges. In: Parson LM, Walker CL, Dixon DR (eds) Hydrothermal vents and processes. Geol Soc London Spec Publ 87. Geol Soc London, London, pp 17-32.

Kuksa K., Bich A., Cherkashov G., Firstova A., Kuznetsov V., Bel'tenev V., (2021) Mass-wasting processes input in proximal metalliferous sediments: A case study of the Pobeda hydrothermal fields, Marine Geology, Volume 438.

Kuptsov VM (1993) Geochronological studies of sediment cores by isotope methods. In: Lisitzin AP (ed) Hydrothermal systems and sedimentary formations of the Mid-Atlantic Ridge. Nauka, Moscow, pp 50-54.

Kwong, Y.T.J., Swerhone, G.W., Lawrence, J.R., (2003). Galvanic sulphide oxidation as a metal-leaching mechanism and its environmental implications. Geochem. Explor. Environ. Anal. 3, 337–343.

Lalou, C., Thompson, G., Arnold, M., Brichet, E., Druffel, E., Rona, P.A., (1990). Geochronology of TAG and Snake Pit hydrothermal fields, Mid-Atlantic Ridge: witness to a long and complex hydrothermal history. Earth Planet. Sci. Lett. 97, 113–128.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., and Rona, P.A., (1993a). New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites: TAG and Snakepit chronology revisited. Journal of Geophysical Research 98: 9705-9713.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Rona, P.A., and Thompson, G., (1995). Hydrothermal activity on a 105-year scale at a slow-spreading ridge, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26°N. Journal of Geophysical Research 100: 17,855-17,862.

Lalou, C., Reyss, J.L., and Brichet, E., (1998). Age of subbottom sulfide samples at the TAG active mound. In Herzig, P.M., Humphris, S.E., Miller, J., and Zierenberg, R.A., (eds) Proc. ODP, Sci. Results, College Station, TX 158: 111-117.

Li, Z., Heping, L., Liping, X., (2006). Galvanic interaction between galena and pyrite in an open system. Chin. J. Geochem. 25, 230–237.

Little S. H., Vance D., McManus J., Severmann S., Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope signatures in modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 212, Pages 253-273.

Liu, Q., Li, H., Zhou, L., (2008). Galvanic interactions between metal sulfide minerals in a flowing system: Implications for mines environmental restoration. Appl. Geochem. 23, 2316–2323

Liu, Y. et al. (2018) Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength. Chem. Geol. 483, 191–200.

Lisitzin AP, Bogdanov YuA, Gurvich EG (1990) Hydrothermal accumulations of ocean rift zones. Nauka, Moscow.

Lukashina NP (1993) Stratigraphy of Late Quaternary sediments and conditions of sedimentation within the rift valley of the Mid-Atlantic Ridge between 23° and 26°N. In: Lisitzin AP (ed) Hydrothermal systems and sedimentary formations of the Mid-Atlantic Ridge. Nauka, Moscow, pp 39-50

Luther III, G.W., (2010). The role of one- and two-electron transfer reactions in forming thermodynamically unstable intermediates as barriers in multi-electron redox reactions. Aquat. Geochem. 16, 395–420.

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

Martin, J.-M. and Whitfield, M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the

ocean. In: Trace metals in seawater. Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W. and Goldberg, E.D. (Editors), Plenum, New York. 265-296.
Mathur R, Ruiz J, Titley S, Liermann L, Buss H, Brantley S (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim Cosmochim Acta69 :5233-5246.
McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardie P., (1999) Rietveld refinement guidelines, Journal of Applied Crystallography, 32, 36-50.
McGregor, B.A., Harrison, C.G.A., Lavelle, J.W., and Rona, P.A., (1977). Magnetic anomaly patterns on Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Journal of Geophysical Research 82: 231-238.
Mehta, A.P., Murr, L.E., (1983). Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. Hydrometallurgy 9, 235–256.
Metz S., Trefry J. H. and Nelsen T. A. (1988) History and geochemistry of a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2369– 2378.Metz, S. & Trefry, J. H. (2000). Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta 64(13): 2267-2279.
Middleton J. L., Langmuir C. H., Mukhopadhyay S., McManus J. F. and Mitrovica J. X. (2016) Hydrothermal iron flux variability following rapid sea-level changes. Geophys.Res. Lett.
Migdisov AA, Bogdanov YuA, Lisitzin AP, Gurvich EG, Lebedev AI, Lukashin VN, Gordeev VV, Girin YuP, Sokolova EG (1979) Geochemistry of metalliferous sediments from the Southeast Pacific. In: Smirnov VI (ed) Metalliferous sediments of the Southeast Pacific. Nauka, Moscow, pp 122-200.
Mills, R., Elderfield, H., Thompson, J., (1993a). A dual origin for the hydrothermal component in a metalliferous sediment core from the Mid-Atlantic Ridge. Journal of Geophysical Research 98 (B6),9671–9682.
Mills, R.A.; Thomson, J.; Elderfield, H.; Hinton, R.W.; Hyslop, E. (1994) Uranium enrichment in Metalliferous sediments from the Mid-Atlantic Ridge. Earth Planet. Sci. Lett., 124, 35–47.
Mills, R.A., Elderfield, H., (1995a). Hydrothermal activity and the geochemistry of metalliferous sediments. American Geophysical Union Reference Shelf 91, 392–407.
Mills R. A., Clayton T. and Alt J. C. (1996) Low-temperature fluid flow through sulfidic sediments from TAG: modification of fluid chemistry and alteration of mineral deposits. Geophys. Res. Lett. 23, 3495–3498.
Monecke T., Köhler S., Kleeberg R., Herzig P., and Gemmell J.B., (2001) Quantitative Phase-analysis by the Rietveld Method using X-Ray Powder-Diffraction Data: Application to the Study of Alteration Halos Associated with Volcanic-Rock-Hosted Massive Sulfide Deposits. Canad. Min., 39, 1617-1633.
Morgan, J.J., (2005). Kinetics of reaction between O_2 and Mn (II) species in aqueous solutions. Geochim.Cosmochim. Acta 69, 35–48.
Mottl, M.J., McConachy, T.F., (1990). Chemical processes in buoyant hydrothermal plumes on the East Pacific Rise near 21°N. Geochim. Cosmochim. Acta 54 (7), 1911–1927.
Moynier, Frédéric & Vance, Derek & Fujii, Toshiyuki & Savage, Paul. (2017). The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 82. 543-600.
Murray J. W. (1975) The interaction of metal ions at the manganese dioxide solution interface. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 505–519.
Murton B. J., Lehrmann B., Dutrieux A. M., Martins S., Gil de la Iglesia A., Stobbs I. J., Barriga F. J. S., Bialas J., Dannowski A., Vardy M. E., North L. J., Yeo I. A. L. M., Lusty P. A. J. and Petersen S. (2019). Geological fate of seafloor massive sulphides at the TAG hydrothermal field (Mid-Atlantic Ridge). Ore Geol. Rev. 107, 903–925.
Nasemann P., Gault-Ringold M., Stirling C. H., Koschinsky A., Sander S. G., (2018). Processes affecting the isotopic composition of dissolved iron in hydrothermal plumes: A case study from the Vanuatu back-arc, Chemical Geology,Volume 476, Pages 70-84.
Palacios, C., Rouxel, O., Reich, M., Cameron, E.M. and Leybourne, M.I. (2011) Pleistocene recycling

of copper at a porphyry system, Atacama Desert, Chile: Cu isotope evidence. Mineralium Deposita 46, 1-7.
Pelleter, E., Fouquet, Y., Etoubleau, J., Cheron, S., Labanieh, S., Josso, P., Bollinger, C., Langlade, J., (2017). Ni-Cu-Co-rich hydrothermal manganese mineralization in the Wallis and Futuna back-arc environment (SW Pacific). Ore Geology Reviews, 87: 126-146.
Petersen S. (2000) The Geochemical and Mineralogical Evolution of the TAG Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge, 26°N. Technischen Universität Bergakademie Freiberg.
Petersen S., Krätschell A., Augustin N., Jamieson J. W., Hein J. R. and Hannington M. D. (2016) News from the seabed – Geological characteristics and resource potential of deep-sea mineral resources. Mar. Policy 70, 1–13.
Piper D,.Z.,Origin of metalliferous sediments of the East Pacific Rise, Earth Planet. Sci. Lett., 19, 75-82, (1973).
Pontér, S.; Sutliff-Johansson, S.; Engström, E.; Widerlund, A.; Mäki, A.; Rodushkina, K.; Paulukat, C.; Rodushkin, I. (2021) Evaluation of a Multi-Isotope Approach as a Complement to Concentration Data within Environmental Forensics. Minerals, 11, 37.
Popoola, S.O.; Han, X.; Wang, Y.; Qiu, Z.; Ye, Y.; Cai, Y. (2019) Mineralogical and Geochemical Signatures of Metalliferous Sediments in Wocan-1 and Wocan-2 Hydrothermal Sites on the Carlsberg Ridge, Indian Ocean. Minerals, 9, 26.
Poulson Rebecca L., Siebert Christopher, McManus James, Berelson William M. (2006) Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology; 34 (8): 617–620.
Purdy, G.M., Sempere, J.-C., Schouten, H., Dubois, D.L., and Goldsmith, R., (1990). Bathymetry of the Mid-Atlantic Ridge, 24°-31°N: A map series. Marine Geopysical Research 12: 247-252.
Qi, D.M., Behrens, H., Lazarov, M. and Weyer, S. (2019) Cu isotope fractionation during reduction processes in aqueous systems: evidences from electrochemical deposition. Contrib. Mineral. Petrol. 174.
Rickard, D., (1997). Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: the rate equation. Geochem. Cosmochim. Acta 61 (1), 115–134.
Ridley W. I. (2012) Weathering Processes. In Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070 –C pp. 191–201.
Rona, P.A., (1973). Marine geology. In McGraw-Hill Year Book of Science and Technology, McGraw-Hill, New York: 252-256.
Rona, P.A., McGregor, B.A., Betzer, P.R., Bolger, G.W., Krause, D.C., (1975). Anomalous water temperatures over Mid-Atlantic Ridge crest at 26°N. Deep Sea Res. 22, 611–618.
Rona, P.A., Klinkhammer, G., Nelsen, T.A., Trefry, J.H., and Elderfield, H., (1986). Black smokers, massive sulfides, and vent biota at the Mid-Atlantic Ridge. Nature 321: 33-37.
Rona, P.A., Bogdanov, Y.A., Gurvich, E.G., Rimski-Korsakov, N.A., Sagalevitch, A.M., Hannington, M.D., Thompson, G., (1993a). Relict hydrothermal zones in the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26° N, 45° W. J. Geophys. Res. 98, 9715–9730.
Rona, P.A., Hannington, M.D., Raman, C.V., Thompson, G., Tivey, M.K., Humphris, S.E., Lalou, C.,Petersen, S., (1993b). Active and relict sea-floor hydrothermal mineralization at the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge. Econ. Geol. 88, 1989–2017.
Rona, P.A., Petersen, S., Becker, K., Von Herzen, R.P., Hannington, M.D., Herzig, P.M., Lalou, C., and Thompson, G., (1996). Heat flow and mineralogy of TAG relict high-temperature hydrothermal zones: Mid- Atlantic Ridge 26°N, 45°W. Geophysical Research Letters 23: 3507-3510.
Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., (2004a). Subsurface processes at the Luck strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge: evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2295–2311.
Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N., (2004b) Copper isotope systematics of the Lucky Strike,

Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 99, no. 3, p. 585-600.
Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., (2008a). Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10°N. Chem. Geol. 252 (3–4), 214–227.

Rouxel, O., Shanks Iii, W.C., Bach, W., Edwards, K.J., 2008a. Integrated Fe- and S-isotope study of seafloor hydrothermal vents at East Pacific rise 9-10°N. Chem. Geol. 252 (3–4), 214–227.

Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J. and German, C.R. (2016) Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol. 441, 212-234.

Rudnicki, M.D., Elderfield, H., (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26°N, Mid-Atlantic Ridge. Geochem. Cosmochim. Acta 57 (13), 2939–2957.

Ruhlin DE, Owen RM (1986) The rare earth geochemistry of hydrothermal sediments from the East Pacific Rise: Examination of a seawater scavenging mechanism. Geochim Cosmochim Acta 50(3):393-400.

Rusakov, V.Yu., Shilov, V.V., Roschina, I.A., Kononkova, N.N., (2011). Accumulation history of the metalliferous and ore-bearing sediments of the Krasnov hydrothermal field (MAR 16◦38′ N) for the past 80 ka BP (part I). Geochem. Int. 49, 1208–1238.

Rusakov V. Y., Shilov V. V., Ryzhenko B. N., Gablina I. F., Roshchina I. A., Kuz'mina T. G., Kononkova N. N. and Dobretsova I. G. (2013) Mineralogical and geochemical zoning of sediments at the Semenov cluster of hydrothermal fields, 13°31′-13°30′ N, Mid-Atlantic Ridge. Geochemistry Int. 51, 646–669.

Sarradin, P.-M. ; Sarrazin, J. ; Allais, A. ; Almeida, D. ; Brandou, V. ; Boetius, A. ; Buffier, E. ; Coiras, E.; Colaço, A.; Cormack, A. (2007) Extreme Ecosystem Studies in the Deep OCEan: Technological Developments. In; IEEE; pp. 1–5.

Savage, P. S., F. Moynier, H. Chen, G. Shofner, J. Siebert, J. Badro, and I. S. Puchtel (2015) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation, Geochem. Persp. Lett., 1, 53–64.

Schaller, J., Weiske, A., Mkandawire, M., Dudel, E.G., (2010). Invertebrates control metals and arsenic sequestration as ecosystem engineers. Chemosphere 79,169-173.

Schmidt, K., A. Koschinsky, D. Garbe-Schönberg, L. M. de Carvalho, and R. Seifert (2007). Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev I hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation, Chem. Geol., 242(1–2), 1–21.

Scott, R.B., Rona, P.A., Mcgregor, B.A., Scott, M.R., (1974). The TAG hydrothermal field. Nature 251,301–302.

Sempéré, J.-C., Purdy, G.M., and Schouten, H., (1990). Segmentation of the Mid-Atlantic Ridge between 24°N and 30°40'N. Nature 344: 427-431.

Sempéré, J.-C., Lin, J., Brown, H.S., Schouten, H., and Purdy, G.M., (1993). Segmentation and morphotectonic variations along a slow-spreading center: The Mid- Atlantic Ridge (24°00'N-30°40'N). Marine Geophysical Research 15: 153-200.

Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., (2004). The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14′N. Earth Planet. Sci. Lett. 225 (1–2), 63–76.

Seyfried, J. W., and K. Ding (1995), Phase equilibria in subseafloor hydrothermal systems. A review of the role of redox, temperature, pH and dissolved Cl on the chemistry of hot spring fluids at mid-ocean ridges, in Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biologic and Geological

Interactions, Geophys. Monogr. Ser., vol. 91, edited by S. E. Humphris et al., pp. 248–273, AGU, Washington, D. C.
Shearme S, Cronan DS, Rona PA (1983) Geochemistry of sediments from the;TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge at latitude 26°N. Mar Geol 51(3/4):269-291.
Sherman, D.M. (2013) Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 85-97.
Slack, J.F., Grenne, T., Bekker, A., Rouxel, O.J., Lindberg, P.A., (2007). Suboxic deep seawater in the late Paleoproterozoic: Evidence from hematitic chert and iron formation related to seafloor-hydrothermal sulfide deposits, central Arizona, USA. Earth. Planet. Sci. Lett., 255(1-2): 243-256.
Smith, S. & Humphris, S. (1998). 17. Geochemistry of basaltic rocks from the TAG hydrothermal mound (26 08′N), mid-atlantic ridge. Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results. 158. 10.2973/odp.proc. sr.158.218.1998.
Spedicato, Adriana & Sánchez, Nuria & Zeppilli, Daniela & Pastor, Lucie & Menot, Lenaick. (2020). Meiofauna Community in Soft Sediments at TAG and Snake Pit Hydrothermal Vent Fields. Frontiers in Marine Science. 7. 10.3389/fmars.2020.00200.
Stein, C.A. and Stein, S. (1994) Constraints on hydrothermal heat flux through the oceanic lithosphere from global heat flow. J. Geophys. Res. 99, 3081-3095.
Syverson Drew D., Borrok David M., Niebuhr Spencer, Seyfried William E., (2021) Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 °C and 50 MPa, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 298, Pages 191-206.
Teng F. Z., Dauphas N., Huang S. C. and Marty B. (2013) Iron isotopic systematics of oceanic basalts. Geochim. Cosmochim. Acta 107, 12–26.
Thompson, G., Humphris, S.E., Schroeder, B., Sulanowska, M., and Rona, P.A., (1988). Active vents and massive sulfides at 26°N (TAG) and 23°N (Snake Pit) on the Mid-Atlantic Ridge. Canadian Mineralogist 26: 697-711.
Tivey, M.K., Humphris, S.E., Thompson, G., Hannington, M.D., and Rona, P.A., (1995). Deducing patterns of fluid flow and mixing within the active TAG mound using mineralogical and chemical data. Journal of Geophysical Research 100: 2527-2556.
Tivey, M.A., Schouten, K., Kleinrock, M.C., (2003). A near-bottom magnetic survey of the Mid-Atlantic Ridge axis at 26°N: implications for the tectonic evolution of the TAG segment. J. Geophys. Res. 108, 2277.
Trefry JH, Metz S (1989) Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of vanadium. Nature 342:531-533.
Trocine R.P. & Trefy J.H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Earth and Planetary Science Letters 88: 1-15.
Webber A. P., Roberts S., Murton B. J., Mills R. A. and Hodgkinson M. R. S. (2017) The formation of gold-rich seafloor sulfide deposits: Evidence from the Beebe hydrothermal vent field, Cayman Trough. Geochemistry, Geophys. Geosystems 18, 2011– 2027.
White, S.N., Humphris, S.E., Kleinrock, M.C., (1998). New observations on the distribution of past and present hydrothermal activity in the TAG area of the Mid-Atlantic Ridge (26°08'N). Mar. Geophys. Res. 20, 41–56.
Zárate-del-Valle, P.F., Ramírez-Sánchez, H.U., Fernex, F. et al. (2011) Radiocarbon age inversions and progression: source and causes in Late Holocene sediments from Lake Chapala, western Mexico. Environ Earth Sci 63, 1011–1019.
Zhu, X.K., O'Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S. and Rickard, D. (2000) Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. Chem. Geol. 163, 139-149.

Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., deWaal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K. and Salvato, B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47-62.

Chapitre 6 : Synthèse et Perspectives

Ce travail de recherche s'est focalisé sur la **composition isotopique du Cu comme traceur du cycle biogéochimique du Cu, à travers un continuum spatio-temporel allant des sources hydrothermales de haute température à l'eau de mer ouverte et incluant les carottes sédimentaires**. Cette thèse m'a permis d'établir un protocole analytique permettant d'étudier les isotopes stables du Cu au sein d'une variété d'échantillons géologiques. Compte tenu du challenge analytique que représente la mesure de haute précision de la composition isotopique du Cu dans l'eau de mer, la mise en place d'une méthode de purification sur colonne et d'analyse des isotopes du Cu fiable représente une partie non négligeable des apports analytiques de ce travail de thèse. L'application de ce protocole analytique nous a permis de détecter entre autres des phénomènes pouvant influencer le rapport ^{65}Cu / ^{63}Cu mesuré, à savoir la formation potentielle d'interférences d'hydrure de Zn sur les isotopes du Cu lors de l'utilisation du Zn comme étalon interne des solutions mesurées. Etant donné que le Fe constitue un élément majeur associé au Cu dans les systèmes hydrothermaux océaniques, nous avons aussi exploré en parallèle les variations isotopiques du Fe afin d'aider à caractériser les sources et processus qui entrent en jeu dans le cycle des métaux dans de tels environnements.

Plus spécifiquement, cette thèse m'a permis à travers une approche multi-traceurs d'examiner : (i) la composition isotopique des fluides et sulfures hydrothermaux des sites de TAG et Snake Pit (Cf. Chapitre 3), (ii) la géochimie isotopique du cuivre dans le panache de TAG (Cf. Chapitre 4), (iii) le contrôle diagenétique des variations isotopiques du cuivre dans les sédiments métallifères du site hydrothermal de Snake Pit (Cf. Chapitre 5), et une étude comparative de l'origine, des processus post-dépôts et de la conservation des métaux au sein des sédiments métallifères de trois sites distincts (actif : TAG, faiblement actif ou inactif : Mir et Shimmering Mounds) (Cf. Chapitre 5). Ce chapitre s'attache à établir une synthèse des résultats obtenus dans ces différentes études (Figure 6.1) en répondant à quatre questions en lien avec les objectifs évoqués en introduction de cette thèse.

Par la suite, je discute des perspectives et orientations nouvelles ouvertes par cette étude, en particulier sur (i) l'évaluation des mécanismes de fractionnement des isotopes du Cu en subsurface et durant l'export dans le panache, (ii) le traçage isotopique du Cu lors de la dispersion du panache hydrothermal dans l'océan profond, (iii) la distribution du Cu dans les

différentes fractions de sédiments métallifères (hydrothermaux), et (iv) le devenir du Cu dans un scénario d'exploitation minière en haute mer.

6.1. Synthèse

6.1.1. Quelles sont les principaux processus contrôlant la systématique des isotopes du Cu dans les fluides de hautes températures, diffus, et sulfures hydrothermaux ?

Les valeurs de δ^{65}Cu (0,05‰ - 0,12‰) obtenues dans cette étude pour les basaltes sont conformes aux travaux antérieurs portant sur la systématique des isotopes du cuivre des basaltes et des météorites (Luck et al. 2003 ; Othman et al, 2006 ; Dekov et al., 2013 ; Liu et al., 2015 ; Savage et al., 2015), suggérant que le réservoir terrestre est proche de 0‰. Au cours de cette thèse nous avons examiné les compositions isotopiques du Cu au sein des fluides et sulfures hydrothermaux des sites de TAG et Snake Pit (dorsale médio-Atlantique, Chapitre 3). La phase particulaire (>90% du Cu total) des fluides hydrothermaux échantillonnés domine largement la spéciation physique du Cu sur tous les sites étudiés, confirmant une précipitation quantitative à proximité des édifices hydrothermaux dès les plus faibles dilutions du fluide par l'eau de mer.

Les valeurs de δ^{65}Cu mesurées dans les fluides hydrothermaux de haute température de TAG (δ^{65}Cu = 0,18 - 0,24‰ ; $\delta^{65}Cu_{moy}$ = 0,19 ± 0,05 ‰, 2se n=3) les plus représentatives des end-members ([Mg] minimum) sont globalement proches dans l'incertitude à celles du substrat basaltique (0,07 ± 0,10 ‰, 2sd). Ces résultats sont en accord avec les récentes études de Rouxel et al. (soumis) qui ont montré que les fluides hydrothermaux de haute température et les roches basaltiques à EPR 9°50'N (site Bio 9) possèdent des valeurs de δ^{65}Cu très proches, suggérant ainsi que l'altération à haute température du basalte ne produit pas de fractionnement significatif des isotopes du Cu. De même, les processus de séparation de phases qui avaient été évoqués pour expliquer la chlorinité des fluides hydrothermaux à TAG (Edmond et al., 1995) ne semblent pas produire des fractionnements isotopiques significatifs, comme cela avait déjà été mentionné à EPR 9°50'N (Rouxel et al. soumis). Il est en revanche important de mentionner que l'hypothèse d'une séparation de phases à TAG a été récemment remise en cause par Konn et al. (2022).

Contrairement à TAG, les fluides hydrothermaux à Snake Pit (i.e. Ruches) se caractérisent par une signature isotopique positive (δ^{65}Cu = 0,77- 0,92‰ ; $\delta^{65}Cu_{moy}$ = 0,87 ±

0,07, 2se n=4) par rapport au MORB. Des valeurs de δ^{65}Cu enrichies en isotopes lourds ont déjà été rapportées par des travaux antérieurs (Syverson et al., 2021, Rouxel et al., soumis) pour d'autres sites (Juan de Fuca Ridge, Bassin de Manus). Vu que les données de chlorinité des fluides au Snake Pit ne montrent pas de phénomène de séparation de phase en subsurface (Bischoff et Pitzer, 1989), et que des différences existent entre les fluides du complexe hydrothermal Les Ruches et Elan, nous proposons un mécanisme de fractionnement des isotopes du Cu issu de l'interaction entre le fluide hydrothermal ascendant, et les minéralisations hydrothermales en subsurface.

En premier lieu, nous avons conclu que la précipitation de sulfures riches en Cu (ex. chalcopyrite) en subsurface a très peu d'effets sur les valeurs de δ^{65}Cu des fluides. En effet, les modèles de précipitation de la chalcopyrite en subsurface (i.e. fractionnement de type Rayleigh, Syverson et al., 2021) nécessiteraient des degrés extrêmes d'élimination du Cu dissous pour expliquer les valeurs observées en δ^{65}Cu des fluides, qui ne concordent pas avec les concentrations observées (e.g. rapport Cu/Mn et Cu/Fe). Ainsi, obtenir un fractionnement isotopique du Cu significatif sans changement important des concentrations du Cu nécessite un couplage entre un processus de précipitation du Cu en profondeur lors de la remontée du fluide hydrothermal, suivi d'une remobilisation du Cu en subsurface. Nous proposons que les signatures isotopiques plus lourdes de δ^{65}Cu observées dans les fluides de Snake Pit seraient associées à ces processus de subsurface, intégrant la dissolution des minéraux secondaires riches en Cu (formés initialement à plus basse température lors de la circulation de l'eau de mer) et/ou la libération du ^{65}Cu à haute température lors du lessivage de sulfures de subsurface par le fluide hydrothermal. La première hypothèse est cohérente avec les travaux de Rouxel et al. (2004b) réalisés au niveau de la dorsale médio-océanique, qui ont avancé ce processus de transfert préférentiel du ^{65}Cu des minéraux secondaires de Cu aux fluides hydrothermaux de haute température afin d'expliquer les compositions isotopiques lourdes en Cu de la chalcopyrite tapissant l'intérieur des cheminées actives. Des mécanismes similaires ont été récemment proposé par Syverson et al. (2021) pour expliquer les valeurs élevées de δ^{65}Cu des fluides hydrothermaux (δ^{65}Cu jusqu'à +1,2‰) de la ride Juan de Fuca. La deuxième hypothèse est cohérente avec les résultats expérimentaux de Syverson et al. (2021) qui ont mis en évidence

des forts fractionnements isotopiques hors équilibre (jusqu'à 1,2‰) lors de la dissolution de chalcopyrite par un fluide hydrothermal à 350°C.

Outre ces processus susmentionnés, il convient de garder à l'esprit que la détermination des concentrations et rapports isotopiques du Cu dans les fluides hydrothermaux purs est particulièrement difficile puisqu'une quantité significative du Cu mesuré peut être contaminée par l'entrainement de particules issues des cheminées hydrothermales pendant l'échantillonnage.

Les principaux processus affectants les signatures isotopiques du Cu au sein des édifices hydrothermaux et le long des parois de cheminées sont : (i) la dissolution et l'oxydation des sulfures de Cu en périphérie des édifices et en contact avec l'eau de mer et (ii) la repricipitation de chalcopyrite au sein de la cheminée hydrothermale (zone refining), avec une source de Cu issue soit de la zone d'altération, ou provenant d'un lessivage de chalcopyrite primaire à plus haute température. Les valeurs lourdes de δ^{65}Cu (jusqu'à 2,6 ‰) mesurées pour les minéraux secondaires de Cu s'expliquent par l'altération et la reprécipitation de la chalcopyrite primaire. L'oxydation des sulfures de Cu génère des espèces du Cu (II) isotopiquement lourd en solution, puis précipite à partir de ce fluide des sulfures secondaires enrichis en isotopes lourds. Des processus identiques ont été suggérés pour justifier la composition isotopique de Cu plus lourde (δ^{65}Cu jusqu'à 5‰) des sulfures de Cu secondaires et les oxydes de Cu (Rouxel et al. 2004b). Les processus de lessivage des sulfures lors de la circulation du fluide hydrothermal, ainsi que les processus d'altération par l'eau mer sont tous susceptibles de favoriser la remobilisation du Cu enrichi en isotope lourd, et par bilan de masse, de mener à l'appauvrissement en isotopes lourds dans les sulfures massifs, cheminées inactives et dépôts de basse température exposés (δ^{65}Cu de - 0,39 à 0,69‰), contrastant ainsi avec les signatures isotopiques du fluide. Durant la formation et la maturation de l'édifice hydrothermal une série d'étapes de dissolution et précipitation de sulfures de Cu peut se produire à petite échelle le long des parois (Rouxel et al. Soumis). Ces mécanismes peuvent être également invoqués afin d'expliquer les valeurs plus positives (δ^{65}Cu > 0,5‰) enregistrées dans la chalcopyrite par rapport au fluide hydrothermal dans les édifices hydrothermaux de TAG et Snake Pit. Un tel mécanisme devrait néanmoins produire un réservoir équivalent de Cu plus léger au sein des édifices, ce qui n'a pas été clairement observé dans cette étude. Une approche à haute résolution spatiale et plus détaillée

des variations du Cu au sein des cheminées serait donc nécessaire mais hors de l'objectif principal de cette étude.

6.1.2. Existe-il un fractionnement isotopique du Cu durant son export du panache ultra-proximal jusqu'à sa chute dans la colonne d'eau sous forme de pluie de particules ?

L'étude des particules précipitées dans les zones de mélange entre les fluides hydrothermaux et l'eau de mer a permis de comprendre les mécanismes clés affectant la distribution des métaux et leur fractionnement isotopique. Une attention particulière a été portée en premier lieu sur l'analyse de potentiels impacts de la méthode de filtration (i.e. filtrés in-situ et ex-situ) sur la spéciation physique des métaux. Nos résultats obtenus au sein des fluides diffus et dilués au sein des habitats indiquent que le Cu particulaire domine la spéciation physique du Cu (ainsi que le Co) à la fois dans les échantillons filtrés in-situ et ex-situ, avec une plage de concentration particulaire quasiment similaire, tandis que des métaux comme le Fe et le Zn affichent des comportements plus contrastés entre les formes dissoutes et particulaires. Cela montre que la filtration à bord dans les navires peut impacter la répartition de la proportion des différentes phases (dissoute et particulaire) de la plupart des métaux de transitions (Fe, Zn, Cd, Pb), ce qui confirme les résultats obtenus par Cotte et al., (2015) au niveau du champ hydrothermal de Lucky Strike. Ainsi, la filtration in-situ doit être privilégiée pour une quantification plus précise de solutions dissoutes et phases particulaires de ces éléments.

Les compositions isotopiques du Cu enregistrées dans les habitats et le gradient de mélange (δ^{65}Cu de 0,62 à 0,90‰) au Snake Pit sont globalement identiques à celles des fluides purs (δ^{65}Cu =0,87±0,07‰, 2sd), démontrant ainsi que les processus de précipitation quantitative du Cu à proximité des sources hydrothermales n'engendrent pas de fractionnement significatif des isotopes du Cu. Le bilan de masse entre le cuivre particulaire et dissous permet de considérer que les valeurs isotopiques du Cu dans les particules sont une très bonne approximation de celle du fluide end-member pour ce site hydrothermal.

Au niveau du site actif de TAG, les signatures isotopiques du Cu des habitats et fluides diffus (δ^{65}Cu= 0,16 - 0,47 ‰) demeurent dans la plage des valeurs de δ^{65}Cu du fluide hydrothermal d'origine (δ^{65}Cu = 0,18 - 0,24‰). Ainsi, bien qu'appauvri, le Cu exporté par les

émissions de plus basse température à TAG n'exprime pas de fractionnement isotopique significatif par rapport aux sources d'évents, sachant que les valeurs de $\delta^{65}Cu$ les plus positives semblent correspondre à l'entrainement de petits fragments de cheminées ou dépôts hydrothermaux sur le plancher océanique.

L'analyse isotopique du Fe le long du gradient de mélange entre fluide hydrothermal et eau de mer à Snake Pit met en évidence des valeurs plus légères dans la fraction particulaire ($\delta^{56}Fe$ jusqu'à -0,52 ± 0,06‰) tandis que la fraction dissoute affiche des valeurs de $\delta^{56}Fe$ (jusqu'à -0,02 ± 0,09‰) relativement plus lourdes, indiquant clairement la précipitation de sulfures de Fe enrichis en isotopes légers (Bennett et al., 2009). De même, les compositions isotopiques légères en $\delta^{56}Fe$ observées dans les particules des habitats et du gradient de mélange du site actif de TAG peuvent être attribuées à ce même processus. La proportion du Fe particulaire est susceptible d'augmenter considérablement (jusqu'à ~73% du Fe total) pour des contributions plus importantes de l'eau de mer dans le mélange, avec des valeurs de $\delta^{56}Fe$ (jusqu'à 0,60‰) pour le Fe particulaire qui ont tendance à être plus positives que le fluide d'origine ($\Delta^{56}Fe$ jusqu'à 0,9‰), en accord avec le fractionnement isotopique du Fe pendant oxydation partielle de Fe(II)aq en Fe(III)aq lors du mélange du fluide hydrothermal par l'eau de mer (Severmann et al., 2004a).

L'étude des isotopes du Fe des fluides basses températures (< 10 °C) dans la zone de MIR, caractérisés par la présence de tapis bactériens et de dépôts enrichis en silice et d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse, montre des valeurs de $\delta^{56}Fe$ (entre -0,98 et -0,87 ‰) plus légères que celles des fluides plus chauds (<362 °C) à TAG ($\delta^{56}Fe_{moy}$ ~ - 0,22‰) associées à une proportion importante du fer particulaire (>99% du Fe total). Ces données sont cohérentes avec les valeurs négatives de $\delta^{56}Fe$ (de -1,5 et -0,3‰) obtenues au sein des tapis « froids » de Loihi (Rouxel et al., 2018), et s'interprètent par une oxydation presque complète d'une source de Fe (II) isotopiquement légère, produite lors de la précipitation en subsurface d'oxydes de Fe isotopiquement lourds. Une implication majeure de ces résultats est que des valeurs isotopiquement plus légères de $\delta^{56}Fe$ des dépôts riches en oxydes de Fe et de Mn devraient refléter des conditions plus oxydantes en subsurface, et donc impliquer une activité microbienne significative réalisant l'oxydation du Fe(II) en condition micro-aérophilique (Emerson et al., 1997).

Les valeurs de $\delta^{65}Cu$ des fluides diffus (<10°C) collectés à proximité des tapis microbiens au sommet de MIR ($\delta^{65}Cu_{moy}$= 0,38 ± 0,08‰ 2se, n=4) montrent des fractionnements isotopiques positifs ($\Delta^{65}Cu$ ~ 0,2‰) par rapport aux fluides chauds (T < 362 °C) du site actif de TAG. Ces signatures peuvent résulter d'un processus de remobilisation des produits d'altération de sulfures de Cu formés lors de l'infiltration d'eau de mer en subsurface.

Les dépôts d'oxyhydroxydes Fe et Mn collectés au sommet du mont MIR possèdent des valeurs de $\delta^{65}Cu$ (0,57 ± 0,07‰) proches dans l'incertitude à celles des fluides de basse température (<10°C) collectés à proximité des tapis microbiens. Quoique l'activité biologique puisse avoir un rôle prépondérant dans un environnement à basse température, affectant les concentrations de Fe et de S (par exemple, l'oxydation microbienne du H_2S et du Fe (II)) et les compositions isotopiques en Fe (Rouxel et al., 2018, Chapitre 3), celle-ci n'a probablement pas d'effets significatifs sur la composition en $\delta^{65}Cu$ par rapports aux effets d'adsorption du Cu sur les phases minérales.

Notre étude (Chapitre 4) portant sur le comportement du Cu exporté dans le panache hydrothermal ascendant (e.g. zone active de TAG) montre que dans la partie ultra-proximale (<1m), la phase particulaire représente la fraction majoritaire (> 90% du Cu total), tandis que dans la zone plus distale (100-500m de façon latérale) de la source hydrothermale, cette tendance peut s'inverser et laisser apparaitre une spéciation physique du Cu dominée par la fraction dissoute (> 95% du Cu total). Ces observations montrent que les particules contenant des sulfures de Cu peuvent être éliminées par sédimentation pendant la montée du panache, sans toutefois rejeter l'hypothèse d'un potentiel phénomène de redissolution oxydative du cuivre contenu dans les particules polymétalliques. Cette étude a également révélé que les particules du panache qui sédimentent sur le plancher océanique, indépendamment de leur profondeur et de leur localisation par rapport à la source hydrothermale, sont globalement homogènes d'un point de vue isotopique, et significativement plus légères isotopiquement que le fluide hydrothermal pur (différence jusqu'à 0,4 ‰). Le bilan de masse isotopique utilisant les données expérimentales du fractionnement isotopique entre Cu dissous et chalcopyrite, laisse penser que la fraction du Cu dissous, stabilisée et exportée des sources hydrothermales océaniques aurait une signature isotopique malgré tout moins lourde ($\delta^{65}Cu_{dCu}$ = 0,2 – 0,5‰) que celle des océans modernes ($\delta^{65}Cu$~0,7–0,9‰). Ces résultats encouragent la poursuite de

l'étude des isotopes du Cu comme traceur du Cu dissous s'échappant des panaches hydrothermaux en direction de l'océan profond.

6.1.3. Quel est l'origine du Cu dans les sédiments métallifères, et est-il possible de distinguer l'apport des métaux issus du panache et les métaux issus de la remobilisation des édifices hydrothermaux à proximité ?

L'un des objectifs principaux de cette thèse était d'explorer le potentiel isotopique du Cu pour tracer les différentes sources et processus de remobilisation du Cu au sein des sédiments métallifères hydrothermaux, qui jusque-là étaient difficiles à distinguer les unes des autres par les techniques classiques de minéralogie et géochimie élémentaire. Ainsi pour chaque site étudié, la géochimie des éléments majeurs et traces et les valeurs isotopiques du Cu et Fe des sédiments ont été comparées aux fluides d'évent à haute température et aux dépôts de sulfures. Nous avons montré que les sédiments de surface (jusqu'à 20 cm d'épaisseur) riches en sulfures situés dans le secteur nord de Snake Pit (Article 1) mettent en évidence une homogénéité remarquable par rapport aux édifices sulfurés à proximité, à la fois en termes de composition isotopique (δ^{65}Cu = 0,50 - 0,85 ‰), géochimique et granulométrique suggérant qu'ils proviennent d'une source bien mélangée issue directement des retombées de panache hydrothermal (δ^{65}Cu = 0,6 – 1,0‰).

L'étude des isotopes du Fe associée au bilan de masse géochimique du Fe a été très utile pour évaluer les multiples origines des composants d'oxyhydroxydes de Fe contenus au sein des sédiments métallifères pouvant être fortement oxydés en surface dans le secteur sud de Snake Pit. Nous avons pu distinguer : (i) les dépôts primaires de retombées de panache ; (ii) un apport (mass-wasting) des dépôts de sulfures à basse température ou altérés à proximité, (iii) les oxyhydroxydes de Fe issus de l'altération in situ de sédiments riches en sulfures initialement incorporés dans le sédiment (protolithe).

De façon générale, les sédiments métallifères des trois zones hydrothermales distinctes (i.e. près du mont actif TAG, Mir Mound et Shimmering Mound) examinés à différents niveaux de profondeur dans le champ hydrothermal de TAG (Article 2, en préparation) présentent un ensemble de caractéristiques minéralogiques, granulométriques, géochimiques et isotopiques

distinctes indiquant l'origine des composants, leurs mécanismes de dépôt, ainsi que les processus diagenétiques se produisant après leur dépôt.

Les teneurs en métaux sont plus élevées dans les carottes sédimentaires collectées à MIR mounds dans la zone de dépression et près de la base dans la partie nord du mont actif TAG, où les métaux sont fournis par des matériaux provenant des éboulis de pentes des monts et sont rapidement déposés et enterrés (et parfois relativement préservés d'une oxydation supplémentaire). En revanche, les sédiments situés sur la pente des monts (i.e. Shimmering Mound et partie sud de TAG active mound) sont appauvris en métaux en raison de l'altération importante par l'eau de mer, à la fois des sulfures in situ dans les sédiments et de ceux des sommets des monts avant leur dépôt dans les sédiments.

Les particules de panache indépendamment de leur profondeur et de leur emplacement par rapport à la source hydrothermale sont isotopiquement homogènes, ($\delta^{65}Cu_{moy}$= -0,10 ± 0,0 3‰ 2 se, n=20), et plus proches des valeurs basaltiques, et isotopiquement plus légères que les particules du panache ascendant proximal (0,15 à 0,34‰). Ces observations suggèrent : (i) un entraînement hétérogène des particules hydrothermales résultant à la fois de la remobilisation des particules de cheminées (avec des valeurs de $\delta^{65}Cu$ plus variables) dans la zone turbulente du panache flottant, ainsi que des particules qui ont précipité directement du fluide hydrothermal (globalement proche de 0 ‰); (ii) les particules retombées de panache collectées dans les pièges à sédiments sont issues d'une source hydrothermale commune avec très peu d'entraînement hydrodynamique des morceaux de cheminées qui sont rapidement éliminés par sédimentation.

Les variations du taux d'accumulation sont contrôlées au premier ordre par l'apport de sédiments biogéniques (carbonatés), mais l'accumulation nette du matériel hydrothermal semble être fonction du transport horizontal de matériaux hydrothermaux (mass wasting, apport gravitaire) plutôt que des variations de l'activité hydrothermale, ou la distance de la source des évents hydrothermaux.

Les particules du panache hydrothermal flottant (jusqu'à 500 m de la source hydrothermale) au mont actif TAG affichent des valeurs de $\delta^{56}Fe$ ($\delta^{56}Fe$ de -0,63 ± 0,09‰ à -0,22 ± 0,13‰) fractionnées par rapport aux fluides d'évents hydrothermaux ($\delta^{56}Fe$ ~ -0,22‰),

interprétées comme étant le résultat de la précipitation des sulfures de Fe. Ces résultats, ainsi que les signatures identiques (δ^{56}Fe de -0,46± 0,05‰ à -0,32 ± 0,05‰) du rapport Cu/Fe entre les particules précipitées à proximité de l'évent, et les particules retombants à plus de 500m de l'évent montrent que le Fe reste plus en suspension que le Cu au sein du panache hydrothermal lors de la dispersion. En d'autres termes, le Fe particulaire apporté aux sédiments n'enregistre pas un apport supplémentaire de sulfures de Fer (qui diminuerait le rapport Cu/Fe) ou d'oxyhydroxydes de Fe (qui impacterait le δ^{56}Fe) par rapport aux particules formées dans le panache proximal. Ceci laisse supposer que l'étendue de l'oxydation du Fe (II) est très limitée au voisinage des évents et que la plupart du Fe(II) est oxydée plus tard (ou de façon plus distal) dans la colonne d'eau et/ou dans les sédiments.

6.1.4. Y a-t-il un fractionnement significatif des isotopes de Cu pendant la diagenèse hydrothermale des sédiments et l'altération des minéraux sulfurés ?

Une fois enfouis, les sédiments métallifères peuvent être soumis à des processus d'altération post-dépôt. Nos observations à Snake Pit montrent que sulfures hydrothermaux, en particulier la pyrrhotite, subit une altération active le long de toute la carotte sédimentaire matérialisée par l'omniprésence de la goethite et la présence de Fe(II) des eaux interstitielles isotopiquement léger par rapport aux couches sédimentaires. La pénétration de l'eau de mer accentuée par une bioturbation importante et à l'appauvrissement en O_2 dû à l'oxydation du fer et des sulfures, (et potentiellement la reminéralisation de la matière organique), et l'appauvrissement en uranium dissous témoignent des conditions anoxiques (mais non sulfidiques) à suboxiques qui se développent dans les eaux interstitielles de ces sédiments.

Grâce à ce travail de thèse la composition isotopique du Cu des eaux interstitielles des sédiments hydrothermaux (cas des sédiments riches en Cu de Snake Pit) a été étudiée pour la toute première fois. Il a été mis en évidence une large gamme de signatures de δ^{65}Cu dans les eaux interstitielles (δ^{65}Cu de -2,17 à 1,72‰), associée à d'importants enrichissements en Cu et Mn indiquant deux principaux mécanismes diagenétiques dans les carottes sédimentaires à savoir : (1) la réduction des oxydes de Mn dérivés du panache et la libération des métaux traces associés dans les eaux interstitielles dans la partie supérieure, et (2) la dissolution de sulfures riches en Cu dans des conditions redox moins oxydantes dans la partie inférieure. Le fort

contraste des deux mécanismes dans toute la section sédimentaire, ainsi que l'importante hétérogénéité géochimique nous a permis d'invoquer un changement radical des conditions locales de dépôt, avec une présence importante de sulfures de Cu altérés à la base de la section sédimentaire, probablement dérivés d'éboulis du talus à proximité. Ainsi les isotopes du Cu sont des outils prometteurs pour l'examen des processus diagenétiques, tels que la réduction des phases porteuses du Cu (oxydes de Fe et Mn, matière organique) et les processus de diffusion du Cu dans l'eau de mer profonde impliqués dans l'altération des sulfures de Cu hydrothermaux.

Le calcul de la spéciation du Fe couplé aux compositions isotopiques en $\delta^{56}Fe$, démontre que les matériaux oxydés présents dans la plupart des unités sédimentaires du champ hydrothermal de TAG résultent principalement du produit de l'oxydation des sulfures. La diagenèse des sédiments métallifères peut engendrer une perte significative de métaux, en particulier le Zn, Cd et Pb, par rapport à leurs quantités initiales dans les particules retombées du panache et dans les cheminées, laissant des oxydes de Fe variablement appauvris en métaux, selon le degré de dissolution et d'oxydation lié à la pénétration de l'eau de mer.

Témoin d'une perte du Cu relativement mineure au sein des sédiments, les signatures isotopiques des sédiments hydrothermaux du champ hydrothermal de TAG ($\delta^{65}Cu$ de -0,28 à +0,40‰ ; $\delta^{65}Cu_{moy}$ = 0,11±0,04 ‰, 2se n=44) demeurent dans la plage des valeurs de $\delta^{65}Cu$ des sulfures issus du panache ascendant et des particules retombées du panache ($\delta^{65}Cu$ de -0,22 à +0,34‰). Ces résultats sont surprenants considérant que les processus d'altération des sulfures peuvent engendrer de forts fractionnements isotopiques (Zhu et al., 2002 ; Ehrlich et al., 2004 ; Rouxel et al., 2004b ; Mathur et al., 2005). Ceci est expliqué par le fait que les sulfures subissent une altération poussée (quantitative), et que le Cu perdu est probablement déjà sous

forme Cu(II), par exemple sous forme d'atacamite. Ce mécanisme diffère des processus précoces d'altération des sulfures identifiés au site de Snake Pit.

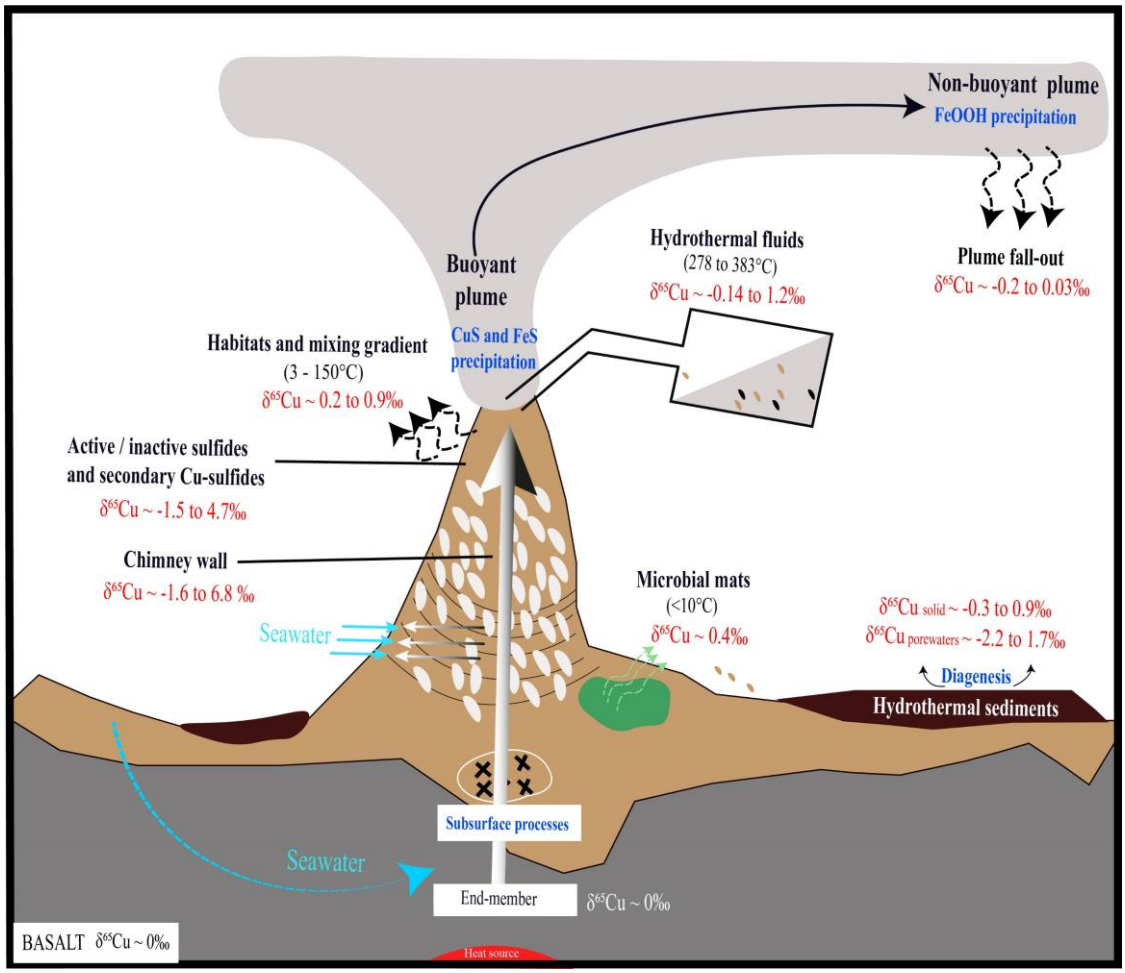


Figure 6.1: Schematic illustration showing Cu-isotopic compositions in seafloor hydrothermal systems. References: Hydrothermal fluids (Syverson et al., 2021; Rouxel et al., submitted; this study); hydrothermal sediments and porewaters (this study); Active/inactive sulfides and secondary Cu-sulfides (Rouxel et al., 2004b; Rouxel et al., submitted; this study); Chimney wall (Rouxel et al., submitted); Habitats, mixing gradient and microbial mats (this study); plume fall-out (this study).

6.1.5. Implications pour le bilan de masse isotopique océanique moderne du Cu

Des incertitudes sur l'estimation du temps de résidence du Cu dans les océans modernes ont été mentionnées dans l'introduction générale de ce manuscrit (Chapitre 1) en raison d'une mauvaise évaluation des sources et/ou puits du Cu. Au début de cette thèse les puits du Cu caractérisés dans les océans modernes se résumaient aux sédiments oxiques (nodules de Fe et de Mn), euxiniques et de marges continentales avec des compositions isotopiques (δ^{65}Cu ~ 0,3

‰) plus légères que celles des sources majeures connues (i.e. les rivières et les poussières atmosphériques) (Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014a, 2017). Étant donné que la valeur de δ^{65}Cu des océans modernes (~0,7 - 0,9‰) est statistiquement similaire à celle de la source principale connue (i.e. les rivières, δ^{65}Cu ~0,7‰) (Little et al., 2014a, Little et al., 2017), un flux d'entrée supplémentaire a été suggéré pour compenser tous les puits connus (Little et al., 2017). Ce déséquilibre isotopique a été mis en évidence en supposant que le bilan de masse du Cu dans les océans est à l'état stationnaire (c'est-à-dire que le flux entrant doit être égal au flux sortant). Les calculs présentés par Little et al. (2017) ont suggéré que cette source manquante non identifiée possèderait un flux total d'environ 9×10^8 mol/an et une valeur de δ^{65}Cu autour de 0‰, et devrait être issue d'un apport hydrothermal et/ou d'une dissolution partielle de particules dérivées du continent. Il a été récemment montré que l'altération des péridotites abyssales pouvait constituer un apport isotopiquement léger (δ^{65}Cu de -0,4‰ à -0,1‰, principalement autour de -0,1 ‰) avec un flux estimé à environ $7{,}4\times10^8$ mol/an (Liu et al., 2019), ce qui est proche de l'apport fluvial et correspond à peu près à la source requise (~9×10^8 mol/an ; Little et al., 2017). Ces auteurs ont toutefois précisé que ces estimations dépendent fortement des paramètres sélectionnés, tels que l'épaisseur de la croûte océanique, le taux de propagation, la fraction de péridotite dans la lithosphère exposée, la fraction de péridotite exposée soumise à l'altération, ainsi que l'échelle de temps d'altération. Dans une autre étude récente, Gueguen et al. (2022) ont identifié deux sources principales de Cu et Zn dans les croûtes de Fe et Mn dans l'Océan Pacifique : i) une source identique aux compositions isotopiques de Cu et Zn de l'océan profond actuel et ii) une source de Cu et Zn enrichie en isotopes légers (0,3 ‰ et 0,5 ‰ respectivement) pouvant être assimilée à une source hydrothermale impactant l'océan profond du Pacifique Sud au cours des 6 derniers Ma.

Ces études semblent donc suggérer que les sources hydrothermales du Cu, jusqu'à présent considérées comme négligeables en raison de leur élimination efficace via des processus de précipitation et de « scavenging » à proximité des évents (Trocine et Trefry, 1988 ; German et al., 1991, 2002 ; Cave et al., 2002 ; Hannington, 2013 ; Rouxel et al., 2016) peuvent impacter le cycle du Cu océanique. Des études ont indiqué que les composés organiques sont susceptibles de stabiliser le Cu par complexation, et augmenter ainsi le flux du Cu vers l'océan (Sander et Koschinsky, 2007, 2011 ; Sands et al., 2012 ; Powell, 2014 ; Kleint et al., 2015). Cette

stabilisation est supposée se produire dans la partie la plus diluée du gradient de mélange, puisque les composés organiques mis en jeu n'émanent pas du fluide hydrothermal lui-même mais d'émissions diffuses proches du fumeur (Bennett et al., 2011b ; Sander et Koschinsky, 2011). Nos travaux réalisés dans le panache ascendant de TAG (Chapitre 4) montrent que la spéciation physique du Cu est globalement dominée par la phase particulaire, avec une fraction infime du Cu (<1% du Cu total émis) demeurant sous forme dissoute ([DCu] entre 7 et 229 nM) au sein de la zone la plus diluée du gradient qui pourrait correspondre à cette part du Cu stabilisé. En considérant cette plage de valeurs comme représentative du niveau global, le flux global du Cu hydrothermal exporté en direction de l'océan serait compris entre 5×10^{4} et $2{,}1\times10^{8}$ mol.an^{-1} (avec un flux de fluide global variant entre $7{,}2\times10^{12}$ et 9×10^{14} kg.an^{-1}, Wolery et Sleep., 1976 ; Nielsen et al., 2006). Ces estimations de flux suggèrent que l'hydrothermalisme peut exercer un contrôle non négligeable (jusqu'à 12%) sur le bilan global de Cu dans les océans modernes, et répondre quantitativement à la source requise pour le bilan de masse océanique des isotopes de Cu (Tab. 6.1, Fig. 6.2).

D'après nos calculs, la contribution du Cu hydrothermal pourrait donc être supérieure aux apports atmosphériques ($5{,}4\times10^{7}$ mol.an^{-1}, Rudnick and Gao, 2003 ; Jickells et al., 2005 ; Little et al., 2017). La synthèse des données de flux et des compositions isotopiques en Cu des sources et des puits majeurs de Cu dans les océans modernes (Tab. 6.1) nous a permis de déterminer un temps de résidence océanique du Cu d'environ 2560 ans, ce qui se situe dans la plage de valeurs (2000-5400 ans) précédemment publiée dans la littérature (Boyle et al.,1977b ; Takano et al., 2014 ; Little et al., 2014a, 2017). Toutefois, les apports fluviaux (~42%) et l'altération des basaltes océaniques à basse température (~43%) représentent les principales sources de Cu dissous dans l'océan, ce sont donc leurs flux qui vont principalement contrôler l'apport de Cu aux océans. Il convient d'insister sur le fait que les flux des dépôts de poussières atmosphériques peuvent être parfois surestimés en raison des contributions anthropiques et de la solubilité du Cu considérée dans les poussières. Par exemple, les contaminations issues des activités anthropiques sont susceptibles d'expliquer les concentrations élevées de Cu dans les pluies japonaises utilisées dans l'étude de Takano et al., (2014) et les probables incertitudes générées sur leur contribution au bilan océanique global du Cu (Moynier et al., 2017). De plus, dans leur modèle du cycle océanique du Cu, ces mêmes auteurs ont invoqué un flux de poussière

beaucoup plus important (10×10^8 mol.an^{-1}), afin d'équilibrer leur flux de sortie (17×10^8 mol.an^{-1}) issu de calculs à l'état stationnaire. Cette dernière valeur est, elle-même similaire à la somme des puits de Cu considérée dans cette étude. Bien que la solubilité de la poussière minérale puisse être améliorée par la présence de ligands organiques (comme mentionné pour le Fe par Fishwick et al., 2014), Il a été rapporté (Little et al., 2017) que le flux d'apport de Cu maximal possible sur la base d'une estimation globale du dépôt de la poussière minérale et de la concentration de Cu dans la croûte continentale supérieure (35 ppm ; Rudnick et Gao, 2003) demeure inférieur (jusqu'à 5 fois) à celui proposé par Takano et al. (2014).

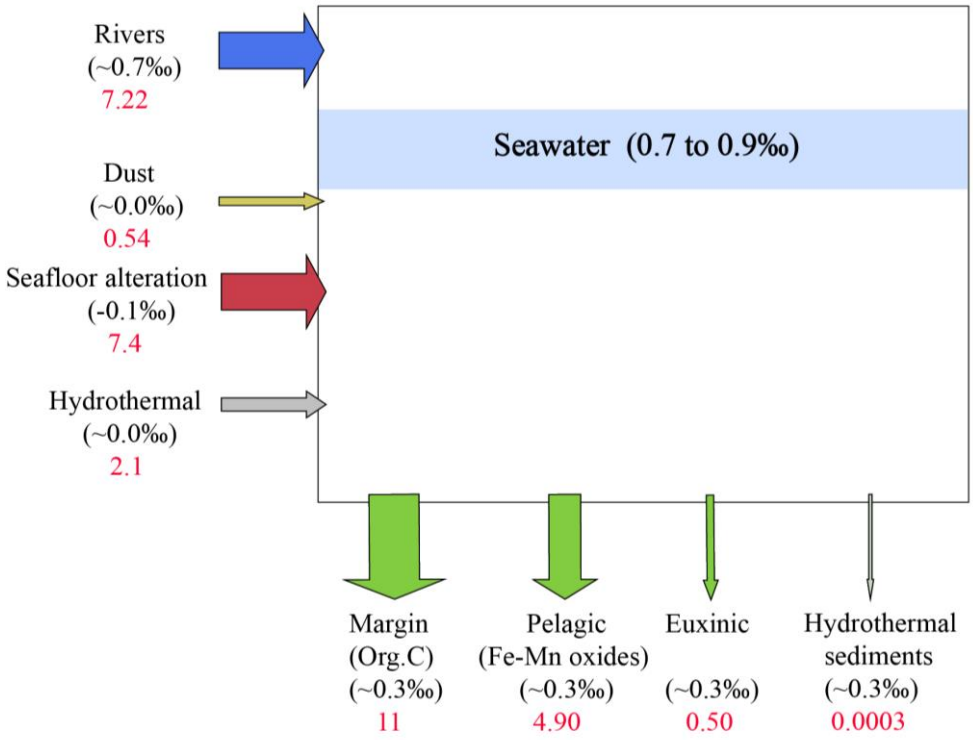


Figure 6.2 : Schematic summary of our current knowledge of the sources and sinks of Cu in the modern ocean and their flux values relevant to the overall marine budgets of Cu isotopes modified after Little et al. (2014a, 2017) and Liu et al., (2019), with the new estimate for hydrothermal input (this study). Flux estimates are in red, and are $\times10^8$ mol year^{-1} Cu. The arrows are scaled by flux magnitude and labelled and colored by isotope composition. The size and isotope composition of hydrothermal input are shown as a grey arrow on the left of the figure (see main text for details). Other data sources are given in Table 6.1.

Compte tenu de la forte solubilité du Cu (II) dans l'eau de mer, il est logique d'envisager un flux benthique de Cu issu des processus d'altération des sulfures hydrothermaux océaniques. Ces processus sont des analogues de ceux se déroulant au sein des dépôts cuprifères terrestres où la formation de minéraux de Cu enrichis en isotopes lourds s'accompagne d'un enrichissement relatif en isotopes légers dans les phases résiduelles (Fernandez et Borrok, 2009 ; Mathur et al. ,2009). En plus d'affecter le flux de Cu vers l'océan profond, l'altération oxydative des sulfures devrait donc probablement produire au minimum des plages de valeurs isotopiques similaires (jusqu'à ~5‰) à celles rapportées dans les phases chlorées de Cu(II) (ex : atacamite) généralement produites lors de l'altération des sulfures de Cu dans l'eau de mer (Rouxel et al., 2004b). Les mécanismes potentiels capables de générer la libération du Cu vers la colonne d'eau peuvent être explorés dans les eaux interstitielles des sédiments suboxiques où les phases porteuses du Cu (i.e. matière organique, oxydes de Fe et de Mn) sont réduites et susceptibles de diffuser dans l'eau de mer profonde (Klinkhammer, 1980 ; Elderfield et al., 1981 ; Sawlan and Murray, 1983 ; Heggie et al., 1987 ; Shaw et al., 1990). Des travaux effectués sur les sédiments d'eaux profondes du bassin central de l'océan Indien, influencés par l'hydrothermalisme ont démontré que le Cu pouvait s'associer très fortement aux phases d'oxydes de Fe (i.e. ferrihydrite, lépidocrocite, goethite, hématite, akaganéite et magnétite) dans les couches supérieures des sédiments altérés, et par conséquent ne pas contribuer de manière significative au flux global de Cu dans l'océan (Chakraborty et al., 2014). Ces résultats, ainsi que les notre, signifieraient donc que l'altération naturelle des sédiments métallifères au cours du vieillissement des sulfures dans les sédiments, affecte très peu le flux de Cu vers l'océan profond et sa signature isotopique. Le flux global maximal de Cu d'origine hydrothermale est estimé à 13 x 10^8 mol/an (Elderfield et Schultz, 1996), en considérant une concentration moyenne de Cu dans les fluides de 44 µM. Si 100% de ce flux est précipité autour des systèmes hydrothermaux sous la forme de sulfures, mais que seulement 1% est redissous (i.e. 1,3 x 10^7 mol/an) dans les océans profonds, le flux de Cu hydrothermal sera largement inférieur aux flux des poussières atmosphériques (~ 4 fois) et des apports fluviaux (~ 55 fois). Ces estimations indiquent clairement que ce flux de Cu ne dominera pas le Cu dissous océanique et sa composition isotopique (Tab.6.1).

Il convient néanmoins de souligner que les processus diagenétiques des sédiments métallifères peuvent représenter une source locale de Cu, avec des impacts potentiels pour les organismes benthiques associés aux sédiments. Bien que le Cu issu de l'altération des sulfures se retrouve piégé efficacement dans les oxydes de Fe, le Cu associé aux oxyhydroxydes de Mn, et caractérisé par des signatures isotopiques très légères, est facilement mobilisable, et peut diffuser à l'interface eau-sédiment. De plus, les résultats obtenus sur les sédiments riches en sulfures ne peuvent pas être directement applicables dans un contexte d'extraction minière des dépôts hydrothermaux qui impliquerait un relargage important de résidus miniers riches en Cu (le métal d'intérêt économique) sur le plancher océanique. Dans ce contexte, la libération du Cu labile pourrait être accentuée par une rétention moins efficace des oxyhydroxydes de Fe qui seraient présents en quantité moindre.

Table 6.1 : Table summarizing input and output fluxes of Cu to the oceans with best estimates of Cu isotope composition of each flux.

Inputs	**Mass flux (kg/yr)**	**References**	**Cu flux (mol/yr)**	**Cu flux (mol/yr)**	**References**	**δ^{65}Cu (‰)**	**δ^{65}Cu (‰)**	**References**
	Best estimate		Range	Best estimate		Range	Best estimate	
Global oceans				4.20×10^{12}	1	+0.7 to +1.2	0.90	2, 3
Rivers	3.7×10^{16}	4	6×10^{8} to 8.7×10^{8}	7.2×10^{8}	2,5, 6	+0.02 to +1.45	0.68	2
Dust*	4.5×10^{14}	7	5.4×10^{7}	5.4×10^{7}	8	-0.18 to +0.3	0.00	1
Hydrothermal fluids	3.0×10^{13}	9	5×10^{4} to $2.1\times10^{8**}$	$2.1\times10^{8**}$	this study	-0.14 to +1.2	0.3	10, 11, this study
Seafloor alteration of peridotite				7.4×10^{8}	12	-0.4 to -0.1	-0.10	12
Total input (mol/yr)				**1.72×10^{9}**			**0.28**	
Residence time of Cu in oceans (yrs)				2436				
Pelagic sediments (Fe–Mn oxides)	Mo: 9×10^{7} mol/year			4.9×10^{8}	1		0.3	1, 13
Margin sediments (Org.C)	1.1×10^{13}			1.10×10^{9}	13		0.3	1, 13
Euxinic sediments				5×10^{7}	14		0.3	1, 13
Hydrothermal sediments	1.13×10^{6}			2.7×10^{4}	15	-0.28 to +0.89	0.3	this study
Total output (mol/yr)				**1.64×10^{9}**			**0.30**	
Residence time of Cu in oceans (yrs)				2561				
Global oceans (kg)	1.35×10^{21}	16						
[Cu] in deep oceans (nmol/kg)	0.5 - 6	17, 18						
Best estimate of [Cu] in deep oceans (nmol/kg)	3.1	17, 18						

* Cu dust flux (mol/yr) entering oceans is calculated based on the assumption that only 27% of dust particles are effectively dissolved in seawater (Desboeufs et al.,2005).

** Data from this study (maximum value). References for Table 6.1 : (1) Little et al., (2014b) ; (2) Vance et al., (2008); (3) Boyle et al., (2012) ; (4) Berner and Berner (1996); (5) Gaillardet et al. (2003); (6) Boyle et al. (1977b); (7) Jickells et al. (2005) ; (8) Rudnick and Gao (2003) ; (9) Elderfield and Schultz (1996); (10) Syversen et al., (2021); (11) Rouxel et al., submitted ; (12) Liu et al., (2019); (13) Little et al., (2017); (14) Little et al., (2015); (15) Hannington et al., (2013); (16) Baumgartner et al. (1975) ; (17) Chester and Jickells (2012) ; (18) Bruland and Lohan (2003).

6.2. Perspectives

6.2.1. Evaluation des mécanismes de fractionnement des isotopes du Cu en subsurface

Des études supplémentaires, et en particulier des expériences de fractionnement isotopique fluide-minéral en condition hydrothermale, mais en système ouvert (ex : flow through experiment) sont indispensables afin de mieux interpréter les données isotopiques naturelles du Cu associé aux processus de subsurface dans les systèmes hydrothermaux océaniques. En particulier, il conviendrait de mieux caractériser les effets de « leaching » de la chalcopyrite en conditions hydrothermales, processus que nous avons proposé en contexte de subsurface pour expliquer les valeurs plus élevées en δ^{65}Cu des fluides hydrothermaux, mais aussi au sein des édifices eux-mêmes pour expliquer les valeurs élevées en δ^{65}Cu dans les parois de cheminées.

Il serait aussi important de réaliser une étude détaillée de la systématique des isotopes du Cu dans les zones minéralisées sous le plancher océanique, en particulier les sulfures massifs (ex : chalcopyrite et pyrite) et les zones de stockwerk. Ceux-ci ont été abondamment échantillonnés à TAG lors de la campagne de forage océanique ODP 158 (Humphris et al., 1995). Bien que non observés dans les fluides hydrothermaux mesurés à TAG, les processus de « zone refining » du Cu ont pu se produire durant la longue période de formation du mont, et donc laisser une signature isotopique. Une approche similaire peut également être proposée à Snake Pit qui a été foré lors de l'expédition ODP 106 (Detrick et al., 1986), bien que peu d'échantillons de minéralisations hydrothermales aient été récupérés.

6.2.2. Traçage isotopique du Cu lors de la dispersion du panache hydrothermal dans l'océan profond

La composition isotopique lourde de l'eau de mer est considérée comme le résultat de processus intra-océaniques probablement du fait d'un partitionnement isotopique entre un pool isotopiquement léger adsorbé sur des particules et un pool lourd dissous, fortement lié aux ligands organiques (Vance et al., 2008 ; Little et al., 2014a ; Ryan et al., 2014 ; Takano et al.,

2014 ; Thompson et Ellwood, 2014). Compte tenu des preuves de plus en plus abondantes sur la stabilisation du Cu dissous émanant des sources hydrothermales profondes (Sander et al., 2007 ; Powell, 2014), et son export à grande distance vers l'océan (Sander et al., 2007 ; 2011 ; Sands et al., 2012), des analyses isotopiques directes sur le Cu dissous s'échappant des panaches hydrothermaux en direction de l'océan profond sont désormais nécessaires. Les profils d'échantillonnage effectués durant la campagne HERMINE autour du site hydrothermal de TAG, en partant de la zone la plus proximale de la source jusqu'aux panaches les plus distaux sont des cibles idéales pour ce travail. Des travaux portant sur ces mêmes échantillons ont déjà permis d'étudier l'évolution du Fe dissous et particulaire du panache de TAG (González-Santana et al., 2020). L'utilisation des isotopes du Cu sur la fraction dissoute et particulaire permettra de mieux identifier les processus contrôlant la signature isotopique du Cu lors de son export dans le panache hydrothermal. Cette étude est également utile pour déterminer la valeur isotopique de la fraction labile du Cu associée à la matière organique en contexte hydrothermal, et de voir dans quelle mesure celle-ci diverge de la signature en δ^{65}Cu du Cu dissous de l'océan profond.

6.2.3. Distribution du Cu dans les différentes fractions des sédiments métallifères (hydrothermaux)

L'altération des dépôts de sulfures sur le plancher océanique est un processus naturel qui peut entraîner un enrichissement supergène résultant du remplacement des sulfures primaires par des minéraux secondaires et des chapeaux de fer (Hannington et al., 1988 ; Herzig et al., 1991 ; Ridley, 2012). Dans les sédiments hydrothermaux, le Cu peut être distribué dans différentes phases minérales, notamment les sulfures, les oxychlorures, et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Chapitre 5). La compréhension du devenir des complexes de Cu déposés dans les sédiments hydrothermaux et leur biodisponibilité est cruciale pour estimer les conséquences possibles de l'exploitation minière en haute mer. A l'instar du Fe (Poulton et al., 2005 ; Henkel, 2016), un sujet d'intérêt scientifique qu'il convient d'explorer dans les recherches futures concerne donc l'application d'une méthode d'extraction séquentielle sur les sédiments hydrothermaux étudiés dans cette thèse afin d'examiner la distribution des fractions porteuses du Cu (i.e. fractions réductibles, oxydées, organiques, etc) et les compositions isotopiques

associées. Ces recherches permettront de comprendre la spéciation et le devenir des complexes de Cu dans les sédiments affectés par l'altération, et d'évaluer plus finement le flux de Cu de chacune de ces fractions en direction de la colonne d'eau.

6.2.4. Devenir du Cu dans un scénario d'exploitation minière en haute mer : perspectives ouvertes à l'application des isotopes du Cu.

6.2.4.1. Modifications de la biodisponibilité du Cu et impact biologique

Dans un contexte d'exploitation minière en mer profonde, la libération de métaux biodisponibles (ex : Cu, Cd et Pb) et potentiellement toxiques pour la faune benthique, constitue une problématique préoccupante. Le Cu ne cesse de faire l'objet d'intérêt au sein de la communauté écotoxicologique des métaux en raison de ses effets délétères sur les organismes vivants à de très faibles concentrations et est très souvent utilisé comme exemple de métal pour explorer les effets négatifs qu'une perturbation du fond marin pourrait avoir sur le biote dominant (Mevenkamp et al.,2017 ; Brown et al., 2017a, b). La forme la plus toxique de Cu est l'ion libre (Cu^{2+}) ainsi que le Cu labile, principalement complexé de manière inorganique (CuX_{IN}) (ex : CuOH ou CuCl) (Caussy et al., 2003 ; Pearson et al., 2017) car ces deux formes de Cu sont considérées comme les plus biodisponibles par rapport au Cu complexé organiquement par un ligand (L) (i.e. Cu-L) (Buck et al., 2007 ; Baeyens et al., 2018). Au sein de l'eau de mer, la complexation du Cu est fortement contrôlée par L avec généralement plus de 99% de cuivre dissous (dCu) lié à L (Coale et Bruland, 1988 ; Moffett et Dupont, 2007). Cette complexation se caractérise par la stabilité thermodynamique du complexe métal-ligand et dépend de la disponibilité du L organique naturel (Whitby et al., 2018). Les impacts spécifiques aux sulfures hydrothermaux dans le cadre d'une exploitation minière peuvent se résumer globalement à la (i) destruction de l'habitat, (ii) la formation de nuages de particules (fines et/ou grossières), (iii) l'éradication directe et indirecte d'un certain nombre d'animaux et de micro-organismes présents sur le plancher océanique, et l'augmentation de la concentration de composés toxiques dans l'environnement (Dyment et al., 2014). Ces impacts sont étroitement liés à la toxicité du Cu et le cycle du Cu : (i) libération soudaine de dCu et L de l'eau interstitielle, avec des concentrations ([dCu] et [L]) élevées par rapport à l'eau de mer ; (ii) changements dans la disponibilité de L dans la colonne d'eau affectée par le panache en raison

de la modification des conditions biogéochimiques et (iii) les modifications de la disponibilité de L dans l'eau interstitielle dues à l'élimination ou au dépôt de sédiments, y compris les changements de la qualité ou de la quantité de matière organique dans certaines couches de sédiments (Paul et al., 2021).

Des travaux menés sur les eaux interstitielles profondes de deux provinces de nodules polymétalliques de l'océan Pacifique (le bassin du Pérou et la zone de Clarion-Clipperton), ont indiqué qu'il est peu probable que des processus tels que l'exploitation minière en haute mer provoquent un rejet de concentrations toxiques de Cu^{2+} à l'eau de mer (Paul et al., 2021). Bien sûr, la situation est bien différente en contexte hydrothermal car la perturbation de sédiments hydrothermaux riches en sulfures (naturels ou issus de rejets miniers) peut engendrer le relargage de forte concentration du Cu labile dans l'environnement (Cf. résultats à Snake Pit).

Il est aussi difficile de tirer une conclusion définitive par rapport à l'effet toxique ou limitant de Cu^{2+} sur la faune prédominante des grands fonds car : (1) les données de seuil manquent pour les espèces environnantes, et les données de [Cu^{2+}] peu de temps après une perturbation sont inexistantes ; (2) les évaluations de la toxicité peuvent varier fortement entre les espèces fauniques et les métaux (Brown et al., 2017b; Mestre et al.,2019); (3) les impacts peuvent être divers selon les espèces et le stade de vie (Mestre et al.,2019); (4) la macro- ou mégafaune et les adultes sont susceptibles d'avoir une plus grande résistance au Cu que les microbes et les larves, bien que certaines études (Klevenz et al., 2012) aient signalé que des microbes hydrothermaux pouvaient tolérer des teneurs de Cu allant jusqu'à 10 µM en produisant activement des ligands.

De nombreuses interrogations restent donc en suspens en ce qui concerne l'impact de l'extraction minière des dépôts sulfurés riches en Cu. Bien que les métaux dissous non organiquement complexés sont susceptibles d'être plus toxiques que les particules (Simpson et al., 2016), l'impact peut aussi dépendre de la réactivité des phases minérales considérées (ex. pyrrhotite vs chalcopyrite vs atacamite). Il a été constaté que les organismes filtreurs et dépositivores benthiques, pourraient être plus touchés par les (nano)particules ingérées que les autres organismes non filtreurs (Campana et al., 2012 ; Gomes et al., 2013). Alors que le Cu nanoparticulaire est absorbé plus lentement que le Cu^{2+}, des travaux montrent qu'il est excrété

plus lentement que le Cu^{2+}, restant donc plus longtemps dans les organismes (Gomes et al., 2011).

Des études sur les rapports isotopiques du Cu dans les environnements supergènes avec et sans bactéries (Mathur et al., 2005) ont indiqué un enrichissement distinct du $\delta^{65}Cu$ jusqu'à +3,0‰ en puits de Cu sur les surfaces des bactéries par rapport à la phase aqueuse. Navarrete et al. (2011) ont réalisé une autre étude sur l'adsorption de surface et ont démontré que les facteurs de fractionnement apparents ($\Delta^{65}Cu_{solution\text{-}solide}$) produits par les cellules bactériennes vivantes oscillent entre +0,20 et +2,60‰, et l'incorporation intracellulaire des bactéries vivantes mobilisait préférentiellement les isotopes légers du Cu avec un fractionnement beaucoup plus important des isotopes de Cu ($\Delta^{65}Cu_{solution\text{-}solide}$ de ~ +1,0 à +4,4‰). Les études des isotopes du Cu focalisées sur diverses espèces macrofauniques et communautés microbiennes collectées au niveau des sites hydrothermaux de TAG et Snake Pit durant Bicose 2 pourraient fournir des informations précieuses sur la mesure dans laquelle ces processus affectent les sources, l'étendue de l'absorption biologique et/ou du mélange océanique du Cu, et le cycle du Cu dans les environnements hydrothermaux situés au niveau des dorsales.

Des expériences ex-situ réalisées avec des carottes de sédiments simulant une perturbation des sédiments ont mis en évidence une diminution du pH dans les particules en suspension après l'impact (Koschinsky et al., 2001), suggérant que moins de Cu^{2+} pourrait être complexé par le carbone organique dissous au sein du panache formé par les particules de sédiments durant de l'exploitation minière en mer profonde. Ainsi, le niveau de Cu^{2+} et donc la toxicité dans les habitats d'eau profonde touchés pourrait augmenter en raison de la réduction des sites de liaison au Cu disponibles du ligand organique. Ainsi, une manière d'évaluer l'ampleur des modifications de l'équilibre biogéochimique par les activités minières, serait de conduire des expériences de perturbation ex-situ, avec des carottes sédimentaires issues des sites hydrothermaux explorés dans cette étude. Cela permettrait de savoir si le processus dominant sera une augmentation de [L] et donc une plus grande capacité de liaison ou une capacité de liaison réduite en raison d'un pH plus bas et d'une compétition avec d'autres métaux.

6.2.4.2. Piégeage du Cu sur les surfaces d'oxyde de Mn

En plus de la complexation organique, le piégeage sur des surfaces d'oxydes de Mn chargées négativement de particules dans le panache de sédiments constitue l'un des mécanismes fondamentaux d'élimination des métaux lourds tels que Cu^{2+} dans la colonne d'eau (Post, 1999 ; Koschinsky et al., 2003 ; Koschinsky and Hein, 2003 ; Sherman and Peacock, 2010), ce qui pourrait encore diminuer [Cu^{2+}] et donc la toxicité du Cu (Paul et al., 2021). En général, les particules d'oxydes de Mn sont plus abondantes dans le panache associé aux processus de perturbation et de remise en suspension des sédiments que dans la colonne d'eau non perturbée (Koschinsky et al., 2003). Le temps de séjour des particules d'oxydes de Mn dans la colonne d'eau peut varier en fonction de leur taille, et les nanoparticules et colloïdes d'oxydes de Mn peuvent se comporter comme CuX_{IN} avec une biodisponibilité plus importante que le Cu complexé organiquement. Ces observations indiqueraient donc que la biodisponibilité du Cu ne sera probablement pas diminuée par les nanoparticules et colloïdes d'oxydes de Mn, mais plutôt par les particules relativement plus grosses (≥ µm) (Koschinsky et al., 2003 ; Paul et al., 2021). Des récents travaux réalisés dans la zone de permis allemande ont montré que les concentrations de Cu dissous de l'eau de mer de fond 5 semaines après la perturbation de sédiments sont estimées à ~ 6,8 nM, montrant ainsi que le dCu semble avoir été largement éliminé de la colonne d'eau durant la sédimentation du panache (Paul et al., 2021). Bien qu'il ait été démontré que les particules retrouvées dans les sédiments métallifères proximaux des sites hydrothermaux actifs (ex. Snake Pit, Chapitre 5) pouvaient refléter les signatures géochimiques et isotopiques des particules « fraiches » qui se forment naturellement dans le panache hydrothermal, des études supplémentaires basées sur des expériences intégrant des stades chronologiques post-perturbation sont nécessaires pour mieux appréhender le(s) processus clé(s) contrôlant la spéciation du Cu et son temps de séjour dans les eaux de fond après la mise en place de panaches de particules générés par l'extraction minière.

6.3. Références bibliographiques

Baeyens, W. et al. (2018) In situ measurements of micronutrient dynamics in open seawater show that complex dissociation rates may limit diatom growth. Sci. Rep. 8, 1–11.

Baumgartner A., Reichel E. and Lee R. (1975) The World Water Balance: Mean Annual Global, Continental and Maritime Precipitation, Evaporation and Run-off. Elsevier Scientific Publishing Company.

Bennett, S. A., Rouxel, O., Schmidt, K., Garbe-Schonberg, D., Statham, P. J., & German, C.R. (2009). Iron isotope fractionation in a buoyant hydrothermal plume, 5 S Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta 73(19): 5619-5634.

Bennett, S. A., Statham, P. J., Green, D. R., Le Bris, N., McDermott, J. M., Prado, F., Rouxel, O., von Damm,K., & German, C. R. (2011b). Dissolved and particulate organic carbon in hydrothermal plumes from the East Pacific Rise, 9 50_ N. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **58**(9): 922-931.

Berner E. and Berner R. (1996) Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles. Prentice-Hall. Inc., Upper Saddle River, NJ.

Bigalke M., Weyer S. and Wilcke W. (2010a) Copper isotope fractionation during complexation with insolubilized humic acid. Environ. Sci. Technol. 44(14), 5496–5502.

Bischoff, J.L., Rosenbauer, R.J.: (1989) Salinity variations in submarine hydrothermal systems by layered double-diffusive convection. J. Geol. 97(5), 613–623.

Boyle E. A., Sclater F. R. and Edmond J. M. (1977b) Distribution of dissolved copper in the pacific. Earth Planet. Sci. Lett. 37(1),38–54.

Brown, A., Wright, R., Mevenkamp, L. & Hauton, C. A. (2017a) comparative experimental approach to ecotoxicology in shallow-water and deep-sea holothurians suggests similar behavioural responses. Aquat. Toxicol. 191, 10–16.

Brown, A., Thatje, S. & Hauton, C. (2017b). The effects of temperature and hydrostatic pressure on metal toxicity:Insights into toxicity in the deep sea. Environ. Sci. Technol. 51, 10222–10231.

Bruland, K. W. & Lohan, M. C. (2003) in Treatise on Geochemistry (eds Holland, H. D.& Turekian, K.).

Buck, K. N., Ross, J. R. M., Flegal, A. R. & Bruland, K. W. (2007). A review of total dissolved copper and its chemical speciation in San Francisco Bay, California. Environ. Res. 105, 5–19.

Campana, O., Simpson, S. L., Spadaro, D. A. & Blasco, J. (2012) Sub-Lethal Effects of copper to benthic invertebrates explained by sediment properties and dietary exposure. Environ. Sci. Technol. 46, 6835–6842.

Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C. & Ruedel, H. (2003). Lessons from case studies of metals:Investigating exposure, bioavailability, and risk. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **56**, 45–51.

Cave, R.R., German, C.R., J. Thomson, R.W. Nesbitt, (2002) Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36‡14PPN on the Mid-Atlantic Ridge, Geochim. Cosmochim. Acta66.1905-1923.

Chakraborty P., Sander S. G., Jayachandran S., Nath B. N., Nagaraju G., Chennuri K., Vudamala K., Lathika N., Mascarenhas-Pereira M. B. L., (2014). Fate of copper complexes in hydrothermally altered deep-sea sediments from the Central Indian Ocean Basin, Environmental Pollution, Volume 194, Pages 138-144.

Chester R. and Jickells T. (2012) Marine Geochemistry. Wiley-Blackwell.

Coale, K. H. & Bruland, K. W. (1988) Copper complexation in the Northeast Pacific. Limnol. Oceanogr. 33, 1084–1101.

Cotte, L., Waeles, M., Pernet-Coudrier, B., Sarradin, P.M., Cathalot, C., Riso, R.D., (2015). A

comparison of in situ vs. ex situ filtration methods on the assessment of dissolved and particulate metals at hydrothermal vents. Deep Sea Res. I 105, 186–194.
Dekov, V.M., Rouxel, O., Asael, D., Halenius, U. and Munnik, F. (2013) Native Cu from the oceanic crust: Isotopic insights into native metal origin. Chem. Geol. 359, 136-149.
Detrick, R.S., Honnorez, J., Adamson, A.C., Brass, G., Gillis, K.M., Humphris, S.E., Mevel, C., Meyer, P., Petersen, N., Rautenschlein, M., Shibata, T., Staudigel, H., Yamamoto, K., Wooldridge, A.L., (1986). Drilling the Snake Pit hydrothermal sulfide deposit on the Mid-Atlantic Ridge, lat 23°22′N. Geology, 14(12): 1004-1007.
Di Toro, D. M. et al. Biotic ligand model of the acute toxicity of metals. 1. Technical Basis. Environ. Toxicol.Chem. 20, 2383–2396 (2001).
Dyment, J., Lallier, F., Le Bris, N., Rouxel, O., Sarradin, P.M., Lamare, S., Coumert, C., Morineaux, M. and Tourolle, J. (2014) Environmental impacts of deep-sea mining / Les impacts environnementaux de l'exploitation des ressources minérales marines profondes. CNRS – Ifremer, p. 930.
Edmond, J.M., Campbell, A.C., Palmer, M.R., Klinkhammer, G.P. German, C.R., Edmonds, H.N., Elderfield, H., Thompson, G., and Rona, P., (1995). Time series studies of vent fluids from the TAG and MARK sites (1986, 1990) Mid-Atlantic Ridge: a new solution chemistry model and a mechanism for Cu/Zn zonation in massive sulphide orebodies. In Parson, L.M., Walker, C.L., and Dixon, D.R. (Eds.), Hydrothermal Vents and Processes. Geological Society Special Publication, London 87: 77-86.
Ehrlich, S., Butler, I., Halicz, L., Rickard, D., Oldroyd, A. and Matthews, A. (2004) Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu(II) and covellite, CuS. Chem. Geol.
Elderfield, H., Luedtke, N., McCaffrey, R. J., and Bender, M. (1981) Benthic flux studies in Narragansett Bay.Am. J. Sci. 281(6), 768–787.
Elderfield, H. and Schultz, A. (1996) Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 24, 191-224.
Emerson, D., Moyer, C., (1997). Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH. Appl. Environ. Microbiol., 61: 2681-2687.
Fernandez, A. and Borrok, D.M. (2009) Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. Chem. Geol. 264, 1-12.
Fishwick, M. P., P. N. Sedwick, M. C. Lohan, P. J. Worsfold, K. N. Buck, T. M. Church,and S. J. Ussher (2014), The impact of changing surface ocean conditions on the dissolution of aerosol iron, *Global Biogeochem. Cycles* **28**, 1235–1250.
Gaillardet J., Viers J. and Dupre´ B. (2003) Trace elements in river waters. Treatise Geochem. 5, 225–272.
German, C. R., Campbell, A. C., & Edmond, J. M. (1991). Hydrothermal scavenging at the Mid-Atlantic Ridge:modification of trace element dissolved fluxes. Earth and Planetary Science Letters 107(1): 101-114.
German C. R., Colley S., Palmer M. R., Khripounoff A., and Klinkhammer G. P. (2002) Hydrothermal Sediment trap fluxes: 138N, East Pacific Rise. Deep Sea Res. I 49, 1921-1940.
Gomes, T. et al. (2011) Effects of copper nanoparticles exposure in the mussel Mytilus galloprovincialis. Environ.Sci.Technol. 45, 9356–9362.
Gomes, T. et al. (2013) Genotoxicity of copper oxide and silver nanoparticles in the mussel Mytilus galloprovincialis. Mar. Environ. Res. 84, 51–59.
González-Santana, D., Planquette, H., Cheize, M., Whitby, H., Gourain, A., Holmes, T., Guyader, V., Cathalot, C., Pelleter, E., Fouquet, Y., Sarthou, G., (2020). Processes Driving Iron and Manganese Dispersal from the TAG Hydrothermal Plume (Mid-Atlantic Ridge): Results from a GEOTRACES Process Study. Frontiers in Marine Science, 7.
Gueguen, B., Rouxel, O., Fouquet, Y., (2022). Light Zn and Cu isotope compositions recorded in

ferromanganese crusts during the Cenozoic as evidence for hydrothermal inputs in South Pacific deep seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 333: 136-152.
Hannington, M.D., and S.D. Scott, (1988). Mineralogy and geochemistry of a hydrothermal silica-sulfide- sulfate spire in the caldera of Axial Seamount, Juan de Fuca Ridge, Can. Mineral., 26, 603-625.
Hannington, M.D. (2013) The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust. Earth. Planet.Sci. Lett. 374, 215-226.
Heggie, D., Klinkhammer, G., and Cullen, D. (1987). Manganese and copper fluxes from continental margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**(5), 1059–1070.
Henkel, S., Kasten, S., Poulton, S.W., Staubwasser, M., (2016). Determination of the stable iron isotopic composition of sequentially leached iron phases in marine sediments. Chem. Geol., 421: 93-102
Herzig P. M., Hannington M. D., Scott S. D., Maliotis G., Rona P. A. and Thompson G. (1991) Gold-rich sea-floor gossans in the troodos ophiolite and on the mid-Atlantic ridge. Econ. Geol. 86, 1747–1755.
Huang, J., Liu, S.A., Gao, Y.J., Xiao, Y.L. and Chen, S. (2016a) Copper and zinc isotope systematics of altered oceanic crust at IODP Site 1256 in the eastern equatorial Pacific. J. Geophys. Res.-Solid Earth 121, 7086-7100.
Humphris, S.E., Herzig, P.M., Miller, D.J., Alt, J.C., Becker, K., Brown, D., Brugmann, G., Chiba, H., Fouquet, Y., Gemmell, J.B., Guerin, G., Hannington, M.D., Holm, N.G., Honnorez, J.J., Iturrino, G.J., Knott, R., Ludwig, R., Nakamura, K., Petersen, S., Reysenbach, A.L., Rona, P.A., Smith, S., Sturz, A.A., Tivey, M.K., Zhao, X., (1995). The internal structure of an active sea-floor massive sulphide deposit. Nature, 377(6551): 713-716.
Jickells T., An Z., Andersen K. K., Baker A., Bergametti G., Brooks N., Cao J., Boyd P., Duce R. and Hunter K., et al. (2005) Global iron connections between desert dust, 1072 ocean biogeochemistry, and climate. *Science* **308**(5718), 67–71.
Kleint, C., Kuzmanovski, S., Powell, Z., Bühring, S. I., Sander, S. G., & Koschinsky, A. (2015). Organic Cu-complexation at the shallow marine hydrothermal vent fields off the coast of Milos (Greece), Dominica (Lesser Antilles) and the Bay of Plenty (New Zealand). Marine Chemistry, 173, 244–252.
Klevenz, V., Sander, S. G., Perner, M. & Koschinsky, A. (2012). Amelioration of free copper by hydrothermal vent microbes as a response to high copper concentrations. Chem. Ecol. 28, 405–420.
Klinkhammer, G. P. (1980). Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal results. *Earth Planet. Sci. Lett.* **49**(1), 81–101.
Konn C., Donval J.P., Guyader V., Germain Y., Alix A.-S., Roussel E., Rouxel O., (2022) Extending the dataset of fluid geochemistry of the Menez Gwen, Lucky Strike, Rainbow, TAG and Snake Pit hydrothermal vent fields: Investigation of temporal stability and organic contribution, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers,Volume 179.
Koschinsky, A. et al. (2001) Experiments on the influence of sediment disturbances on the biogeochemistry of the deep-sea environment. Deep. Res. Part II 48, 3629–3651.
Koschinsky, A., Winkler, A. & Fritsche, U. (2003). Importance of different types of marine particles for the scavenging of heavy metals in the deep-sea bottom water. Appl. Geochem. 18, 693–710.
Koschinsky, A., Hein, J.R., (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. Mar. Geol.198, 331–351.
Little, S. H., D. M. Sherman, D. Vance, and J. R. Hein (2014a), Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe–Mn crusts, Earth Planet. Sci. Lett., 396, 213–222.
Little S. H., Vance D., Lyons T. W. and McManus J. (2015) Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: Insights from modern oxygen-deficient settings. Am. J. Sci. 315(2), 77–119.
Little S. H., Vance D., McManus J., Severmann S., Timothy W. Lyons, (2017). Copper isotope

signatures in modern marine sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 212, Pages 253-273.
Liu, S.-A., J. Huang, J. Liu, G. Wörner, W. Yang, Y.-J. Tang, Y. Chen, L.-M. Tang, J.-P. Zheng, and S.-G. Li (2015), Copper isotopic composition of the silicate Earth, Earth Planet. Sci. Lett., 427, 95–103.
Liu, S. A., Liu, P. P., Lv, Y. W., Wang, Z. Z., & Dai, J. G. (2019). Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn cycles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 257, 191–205.
Luck JM, Othman DB, Barrat JA, Albarède F (2003) Coupled 63Cu and 16O excesses in chondrites. Geochim Cosmochim Acta 67 :143–151.
Mathur, R.; Ruiz, J.; Titley, S.; Liermann, L.; Buss, H.; Brantley, S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 69, 5233–5246.
Mathur, R., Titley, S., Barra, F., Brantley, S., Wilson, M., Phillips, A., Munizaga, F., Maksaev, V., Vervoort, J., and Hart, G., (2009), Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits: Journal of Geochemical Exploration, v. 102, no. 1, p. 1-6.
Mestre, N. C. et al. (2019) Are shallow-water shrimps proxies for hydrothermal-vent shrimps to assess the impact of deep-sea mining? Mar. Environ. Res. 151, 104771.
Mevenkamp, L. et al. (2017) Hydrostatic pressure and temperature affect the tolerance of the free-living marine nematode Halomonhystera disjuncta to acute copper exposure. Aquat. Toxicol. 192, 178–183.
Moffett J. W. and Dupont C. (2007) Cu complexation by organic ligands in the sub-arctic NW Pacific and Bering Sea. Deep Sea Res. Part I 54(4), 586–595.
Moynier, Frédéric & Vance, Derek & Fujii, Toshiyuki & Savage, Paul. (2017). The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 82. 543-600.
Navarrete, J.U.; Borrok, D.M.; Viveros, M.; Ellzey, J.T. (2011) Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 75, 784–799.
Nielsen, S. G., Rehkämper, M., Teagle, D. A., Butterfield, D. A., Alt, J. C., & Halliday, A. N. (2006). Hydrothermal fluid fluxes calculated from the isotopic mass balance of thallium in the ocean crust. Earth and Planetary Science Letters 251(1): 120-133.
Othman B., Luck JM, Bodinier JL, Arndt NT, Albarède F. (2006) Cu–Zn isotopic variations in the Earth's mantle.Geochim Cosmochim Acta 70 :46.
Paul, S.A.L., Zitoun, R., Noowong, A. et al. (2021) Copper-binding ligands in deep-sea pore waters of the Pacific Ocean and potential impacts of polymetallic nodule mining on the copper cycle. Sci Rep 11, 18425.
Pearson, H. B. C., Comber, S. D. W., Braungardt, C. & Worsfold, P. J. (2017) Predicting copper speciation in estuarine waters: Is dissolved organic carbon a good proxy for the presence of organic ligands? *Environ. Sci. Technol.* **51**, 2206–2216.
Post, J.E., (1999). Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and en-vironmental significance. Proc. Natl. Acad. Sci. USA96, 3447–3454.
Poulton, S.W., Canfield, D.E., (2005). Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. Chem. Geol., 214(3-4): 209-221
Powell, Z.D., (2014). Voltammetric Studies on the Stability Constant of Dissolved Copper in Hydrothermal Vent Fluids, PhD thesis. University of Otago, New Zealand.
Ridley W. I. (2012) Weathering Processes. In Volcanogenic Massive Sulfide Occurrence Model: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5070 –C pp. 191–201.
Rouxel, O., Fouquet, Y., and Ludden, J. N., (2004b) Copper isotope systematics of the Lucky Strike,

Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge: Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, v. 99, no. 3, p. 585-600.
Rouxel, O., Toner, B.M., Manganini, S.J. and German, C.R. (2016) Geochemistry and iron isotope systematics of hydrothermal plume fall-out at East Pacific Rise 9 degrees 50 ' N. Chem. Geol. 441, 212-234.
Rouxel, O., Toner, B.M., Germain Y., Glazer B., (2018). Geochemical and iron isotopic insights into hydrothermal iron oxyhydroxide deposit formation at Loihi Seamount, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 220, Pages 449-482.
Rudnick R. and Gao S. (2003) Composition of the continental crust. *Treatise Geochem*. **3**, 1242 1–64.
Ryan BM, Kirby JK, Degryse F, Scheiderich K, McLaughlin MJ (2014) Copper isotope fractionation during equilibration with natural and synthetic ligands. Environ Sci Tech 48:862–866.
Sander, S. G., Koschinsky, A., Massoth, G., Stott, M., & Hunter, K. A. (2007). Organic complexation of copper in deep-sea hydrothermal vent systems. Environmental Chemistry 4(2): 81-89.
Sander, S. G. and Koschinsky, A. (2011). "Metal flux from hydrothermal vents increased by organic complexation." Nature Geoscience 4(3): 145-150.
Sands, C.M., Connelly, D.P., Statham, P.J., German, C.R., (2012). Size fractionation of trace metals in the Edmond hydrothermal plume, Central Indian Ocean. Earth Planet. Sci. Lett. 319–320, 15–22.
Savage, P. S., F. Moynier, H. Chen, G. Shofner, J. Siebert, J. Badro, and I. S. Puchtel (2015) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation, Geochem. Persp. Lett., 1, 53–64.
Sawlan, J. J., and Murray, J. W. (1983). Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**(2), 213–230.
Severmann, S., Johnson, C.M., Beard, B.L., German, C.R., Edmonds, H.N., Chiba, H., Green, D.R.H., (2004a). The effect of plume processes on the Fe isotope composition of hydrothermally derived Fe in the deep ocean as inferred from the rainbow vent site, Mid-Atlantic Ridge, 36°14′N. Earth Planet. Sci. Lett. 225 (1–2), 63–76.
Shaw, T. J., Gieskes, J. M., and Jahnke, R. A. (1990) Early diagenesis in differing depositional environments:The response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**(5), 1233–1246.
Sherman, D.M., Peacock, C.L., (2010). Surface complexation of Cu on birnessite (δ-MnO2): controls on Cu in the deep ocean. Geochim. Cosmochim. Acta74, 6721–6730.
Simpson, S. L. & Spadaro, D. A. (2016) Bioavailability and chronic toxicity of metal sulfide minerals to benthic marine invertebrates: Implications for deep sea exploration, mining and tailings disposal. Environ. Sci. Technol. 50, 4061–4070.
Syverson Drew D., Borrok David M., Niebuhr Spencer, Seyfried William E., (2021) Chalcopyrite-dissolved Cu isotope exchange at hydrothermal conditions: Experimental constraints at 350 °C and 50 MPa, Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 298, Pages 191-206.
Takano, S., Tanimizu, M., Hirata, T. and Sohrin, Y. (2014) Isotopic constraints on biogeochemical cycling of copper in the ocean. Nature Communications 5.
Thompson, C.M., Ellwood, M.J., (2014). Dissolved copper isotope biogeochemistry in the Tasman Sea, SW Pacific Ocean. Mar. Chem. 165, 1–9.
Tourolle, J. (2014) Environmental impacts of deep-sea mining / Les impacts environnementaux de l'exploitation des ressources minérales marines profondes. CNRS – Ifremer, p. 930.
Trocine R.P. & Trefy J.H. (1988). Distribution and chemistry of suspended particles from an active hydrothermal vent site on the Mid-Atlantic Ridge at 26°N. Earth and Planetary Science Letters 88: 1-15.
Vance D, Archer C, Bermin J, Perkins J, Statham PJ, Lohan MC, Ellwood MJ, Mills RA (2008) The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. Earth Planet Sci Lett 274:204–213.
Whitby, H., Posacka, A. M., Maldonado, M. T. & van den Berg, C. M. G. Copper-binding ligands in

the NE Pacific. Mar. Chem. 204, 36–48 (2018).
Wolery, T. J., and N. H. Sleep (1976), Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges, J.Geol., 84, 249–275.
Zhu, X.K., Guo, Y., Williams, R.J.P., O'Nions, R.K., Matthews, A., Belshaw, N.S., Canters, G.W., deWaal, E.C., Weser, U., Burgess, B.K. and Salvato, B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47-62.

Annexe 1 – Lithologie simplifiée des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG

Appendix 1 – Simplified lithology of metalliferous sediments from TAG Hydrothermal Field

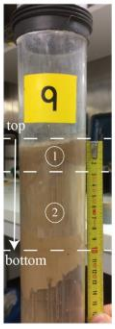
Core BIC2-PL03-CT7 (TAG Active Mound - Southern)

carbonateous silty brown Fe-oxides mud with silica

beige carbonate ooze with trace of Fe-oxides

cm Radiocarbon dating

Core BIC2-PL03-CT9 (TAG Active Mound - Southern)



carbonateous silty brown Fe-oxides with silica

beige carbonate ooze

cm Radiocarbon dating

0 — 3500 ± 30 yr BP

2

4 — 5340 ± 30 yr BP

6

8 — 6820 ± 30 yr BP

10

Core BIC2-PL07-CT1 (TAG Active Mound - Northern)

fine-grained red-brown Fe-oxyhydroxides mud with silica and atacamite

transition layer to carbonates includes Mn-oxide patches

brown-beige carbonate-rich layer

cm Radiocarbon dating

0

10 — 2310 ± 30 yr BP

12

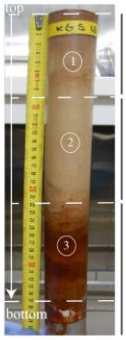
14 — 3310 ± 30 yr BP

16

17 — 5430 ± 30 yr BP

18

Core BIC2-KGS-13 (Mir Mounds)



brown Fe-oxyhydroxide fine with tan-colored pelagic clays, color is increasingly becoming lighter to the bottom

beige carbonate ooze including siliceous clasts

dark red manganiferous Fe-oxyhydroxides with siliceous fragments

cm Radiocarbon dating

0 — 3100 ± 30 yr BP

3

11 — 9210 ± 40 yr BP

16

22 — 11760 ± 30 yr BP

24

Core BIC2-KGS-09 (Shimmering Mounds)

brown-beige carbonate ooze

brown-beige carbonate ooze gradually becoming rich in clay particles with depth

cm Radiocarbon dating

0 — 4080 ± 30 yr BP

3

10 — 8280 ± 30 yr BP

15

25 — 14140 ± 40 yr BP

30

Core BIC2-KGS-11 (Reference core)

beige carbonate

brown-beige carbonate ooze

cm Radiocarbon dating

0 — 4210 ± 30 yr BP

1

10 — 9500 ± 30 yr BP

15

25 — 9050 ± 30 yr BP

30

Annexe 2 – Identification des minéraux par diffraction des rayons X des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG

Appendix 2 – X-ray Diffraction Mineral Identification of metalliferous sediments from TAG Hydrothermal Field

Name	Depth	Core Depth	Unit	goethite	plagioclase	clay	quartz	calcite	aragonite
	cm	m		%	%	%	%	%	%
TAG Active Mound (Southern)									
BIC2-PL-03-CT7-01	0-2	3651	1		2		2	89	
BIC2-PL-03-CT7-02	2-4	3651	1		3		2	90	
BIC2-PL-03-CT7-03	4-6	3651	2		4		2	89	
BIC2-PL-03-CT7-04	6-7	3651	2		3		2	90	
BIC2-PL-03-CT9-01	0-2	3646	1		3	10	2	82	n.d.
BIC2-PL-03-CT9-02	2-4	3646	1		1	<5	2	87	2
BIC2-PL-03-CT9-03	4-6	3646	2		1	<5	1	87	3
BIC2-PL-03-CT9-04	6-8	3646	2		1	<5	1	87	4
BIC2-PL-03-CT9-05	8-10	3646	2		4	<5	1	84	3
TAG Active Mound (Northernwestern)									
BIC2-PL-07-CT1-01	0-2	3669	1	88			7	3	
BIC2-PL-07-CT1-02	2-4	3669	1	93			6	n.d.	
BIC2-PL-07-CT1-03	4-6	3669	1	95			4	n.d.	
BIC2-PL-07-CT1-04	6-8	3669	1	65			6	28	
BIC2-PL-07-CT1-05	8-10	3669	1	82			5	9	
BIC2-PL-07-CT1-06	10-12	3669	1	57			4	38	
BIC2-PL-07-CT1-07	12-14	3669	2	45			3	50	
BIC2-PL-07-CT1-08	14-16	3669	2	18			2	76	
BIC2-PL-07-CT1-09	16-17	3669	2	14			2	81	
BIC2-PL-07-CT1-10	17-18	3669	2	3			1	84	
MIR Mounds									
BIC2-KGS-13-01	0-1	3435	1	n.d.		<5	2	92	
BIC2-KGS-13-02	1-3	3435	1						
BIC2-KGS-13-03	3-5	3435	1	n.d.		<5	2	91	
BIC2-KGS-13-04	5-7	3435	1	n.d.		<5	1	90	
BIC2-KGS-13-05	7-9	3435	1	n.d.		<5	2	91	
BIC2-KGS-13-06	9-11	3435	2	n.d.		<5	2	91	
BIC2-KGS-13-07	11-16	3435	2	n.d.		<5	2	92	
BIC2-KGS-13-08	16-18	3435	2	n.d.		<5	3	92	
BIC2-KGS-13-09	18-20	3435	2	n.d.		<5	3	92	
BIC2-KGS-13-10	20-22	3435	2	n.d.		<5	3	91	
BIC2-KGS-13-11	22-24	3435	3	n.d.		<5	4	91	
BIC2-KGS-13-12	24-26	3435	3	28		11	2	45	
BIC2-KGS-13-13	26-28	3435	3	68		18	4	5	
BIC2-KGS-13-14	28-30	3435	3	51		8	3	26	
BIC2-KGS-13-15	30-32	3435	3	73		14	2	6	
BIC2-KGS-13-16	32-35	3435	3	41		10	5	40	

(Continued)

Name	Depth	Core Depth	Unit	goethite	plagioclase	clay	quartz	calcite	aragonite
	cm	m		%	%	%	%	%	%
MIR Mounds									
BIC2-KGS-15-01	0-1	3437	1	<1			2	83	
BIC2-KGS-15-02	1-3	3437	1	<1			2	85	
BIC2-KGS-15-03	3-5	3437	1	<1			2	82	
BIC2-KGS-15-04	5-7	3437	1	<1			1	79	
BIC2-KGS-15-05	7-9	3437	1	<1			1	80	
BIC2-KGS-15-06	9-14	3437	2	<1			2	80	
BIC2-KGS-15-07	14-19	3437	2	<1			2	91	
BIC2-KGS-15-08	19-21	3437	2	<1			3	91	
BIC2-KGS-15-09	21-23	3437	2	<1			3	93	
BIC2-KGS-15-10	23-25	3437	3	14			2	67	
BIC2-KGS-15-11	25-27	3437	3	54			1	3	
BIC2-KGS-15-12	27-29	3437	3	58			1	9	
BIC2-KGS-15-13	29-30	3437	3						
Shimmering Mound									
BIC2-KGS-09-01	0-1	3431	1		<1	<5	2	90	3
BIC2-KGS-09-02	1-3	3431	1		<1	<5	2	91	3
BIC2-KGS-09-03	3-5	3431	1		<1	<5	2	91	4
BIC2-KGS-09-04	5-10	3431	1		<1	<5	2	92	3
BIC2-KGS-09-05	10-15	3431	1		<1	<5	2	93	2
BIC2-KGS-09-06	15-20	3431	2		5	<5	3	89	<1
BIC2-KGS-09-07	20-25	3431	2		1	<5	3	92	<1
BIC2-KGS-09-08	25-30	3431	2		4	<5	5	88	<1
BIC2-KGS-09-09	30-31	3431	2		1	<5	4	90	<1
Reference core ~ 20km from TAGHF									
BIC2-KGS-11-01	0-1	3608	1		<1		2	84	
BIC2-KGS-11-02	1-3	3608	1		<1		2	91	
BIC2-KGS-11-03	3-5	3608	1		1		2	92	
BIC2-KGS-11-04	5-10	3608	1		2		5	90	
BIC2-KGS-11-05	10-15	3608	1		<1		1	92	
BIC2-KGS-11-06	15-20	3608	1		2		3	92	
BIC2-KGS-11-07	20-25	3608	1		1		2	91	
BIC2-KGS-11-08	25-30	3608	2		2		4	90	
BIC2-KGS-11-09	30-35	3608	2		2		2	92	

Annexe 3 – Géochimie des eaux interstitielles des sédiments métallifères du champ hydrothermal TAG

Appendix 3 – Geochemistry of porewaters of metalliferous sediments from TAG Hydrothermal Field

Name	Depth	Mg	S	Ca	K	Sr	Li	B	Mo	U	Rb	Al	Si	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Ba	NH_4	TA	Nitrate
	cm	mM	mM	mM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	nM	µM	mM	µM
IAPSO %RSD		***3.5***	***3.8***	***2.2***	***6.3***	***5.0***	***5.2***	***5.2***	***7.3***	***8.5***	***2.1***												
LOD		***0.06***	***0.09***	***0.09***	***0.00***	***0.21***	***0.06***	***18.13***	***0.77***	***0.03***	***3.14***	***0.36***	***7.88***	***0.02***	***0.30***	***0.38***	***9.62***	***7.19***	***0.26***	***16.83***			
TAG Active Mound (Southern)																							
BIC2-PL03-CT9-S0	0	53.1	27.6	9.8	11.6	93.1	21.7	436.5	87.3	12.0	1304.2	0.4	29.9	0.01	0.04	0.50	12.7	64.9	0.4	104.3	1.28	2.54	25.2
BIC2-PL03-CT9-01	1	51.2	26.8	10.0	11.3	99.6	27.5	561.6	86.2	10.1	1668.5	93.4	62.9	0.10	0.34	6.50	68.8	386.1	2.4	159.7	3.30	2.22	26.5
BIC2-PL03-CT9-02	2	51.0	26.0	10.1	11.5	100.4	29.1	590.5	89.8	11.3	1751.8	162.6	66.3	0.19	0.68	2.94	40.5	244.0	3.8	169.0	1.28	1.92	24.7
BIC2-PL03-CT9-03	3	51.8	26.3	9.9	11.4	99.4	27.6	500.1	95.2	12.3	1632.2	50.8	59.8	0.08	0.24	1.40	27.1	101.9	1.8	168.8	3.74	2.25	21.2
BIC2-PL03-CT9-04	4	52.5	26.8	10.1	10.8	101.0	31.5	542.0	95.7	11.4	1785.5	39.2	76.4	0.21	2.41	2.09	91.5	55.4	1.8	172.8	7.89	2.31	22.7
BIC2-PL03-CT9-05	5	51.5	26.3	10.7	10.5	100.8	32.2	601.3	90.6	11.3	1721.3	491.1	73.6	0.42	1.95	2.04	38.0	185.7	10.0	241.5	17.70	n.d.	21.1
BIC2-PL03-CT9-06	6	51.9	26.5	10.1	11.2	99.3	33.3	547.8	90.5	12.3	1749.0	92.8	85.9	0.09	0.35	0.93	13.4	41.4	2.5	187.1	2.47	2.35	19.4
BIC2-PL03-CT9-07	7	53.4	27.3	10.0	10.9	97.5	31.3	555.5	87.4	10.3	1706.6	61.0	94.5	0.07	0.23	0.85	19.4	56.3	1.9	185.7	1.40	2.06	18.2
TAG Active Mound (Northernwestern)																							
BIC2-PL07-CT1-ES	0	53.4	27.5	9.8	11.8	89.8	21.7	360.5	85.6	11.8	1292.2	0.3	30.0	0.15	0.07	1.26	11.6	68.3	0.5	98.0	n.d.	2.30	n.d.
BIC2-PL07-CT1-01	1	50.0	26.2	10.3	11.9	95.6	22.9	605.6	82.3	8.7	1639.5	258.0	63.8	0.21	0.72	4.37	20.6	221.7	4.1	248.2	n.d.	n.d.	20.9
BIC2-PL07-CT1-02	2	50.1	25.8	9.8	12.0	99.6	23.6	639.6	90.3	11.1	1809.2	46.9	82.7	0.05	0.21	0.61	8.7	190.8	1.2	188.1	1.1	n.d.	24.2
BIC2-PL07-CT1-03	3	50.7	25.7	9.8	12.4	95.7	22.9	614.0	92.8	11.5	1733.3	23.2	98.7	0.02	0.09	0.53	15.4	249.9	0.8	198.5	5.9	n.d.	25.8
BIC2-PL07-CT1-04	4	51.2	26.6	10.1	12.0	92.3	22.3	583.2	93.2	11.4	1685.5	36.6	110.4	0.05	0.14	0.67	12.8	228.0	1.1	213.4	4.9	n.d.	25.4
BIC2-PL07-CT1-05	5	51.4	27.0	10.2	11.1	98.1	23.5	614.6	96.3	12.0	1793.7	38.6	114.9	0.03	0.19	0.75	8.7	242.0	1.0	221.9	2.8	2.94	25.5
BIC2-PL07-CT1-06	6	50.0	26.1	10.0	12.4	94.0	22.8	594.3	92.6	11.4	1712.6	35.2	128.1	0.03	0.13	0.59	9.8	301.8	1.0	216.5	5.0	n.d.	26.7
BIC2-PL07-CT1-07	7	51.1	26.8	10.2	11.8	93.9	23.1	587.1	90.6	11.6	1706.1	95.9	118.5	0.19	0.31	2.69	11.8	338.4	1.7	238.9	5.6	n.d.	29.0
BIC2-PL07-CT1-08	8	48.5	25.7	10.2	12.7	93.1	24.5	611.6	87.8	10.7	1706.7	299.1	109.9	0.21	1.02	1.54	16.4	210.8	4.9	300.7	5.7	n.d.	34.1
BIC2-PL07-CT1-09	9	49.3	26.0	10.8	12.2	90.1	22.9	575.2	79.4	8.3	1612.4	287.4	112.7	0.26	0.78	1.89	18.3	259.7	4.5	426.9	5.8	2.86	29.3
BIC2-PL07-CT1-10	10	48.9	26.0	9.9	12.3	97.6	23.6	594.9	96.6	11.9	1776.7	36.1	114.5	0.02	0.15	0.54	20.4	199.1	1.0	269.6	3.4	n.d.	29.2

(Continued)

Name	Depth	Mg	S	Ca	K	Sr	Li	B	Mo	U	Rb	Al	Si	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Y	Ba	NH_4	TA	Nitrate
	cm	mM	mM	mM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	nM	µM	mM	µM
TAG Active Mound (Northernwestern)																							
BIC2-PL07-CT1-11	11	50.8	26.1	10.3	11.8	94.8	23.6	593.8	90.0	10.4	1721.1	135.4	116.8	0.12	0.38	0.99	11.0	192.4	2.5	279.4	8.4	n.d.	36.3
BIC2-PL07-CT1-12	13	50.7	26.6	10.6	11.6	92.3	23.4	555.0	86.0	10.0	1717.5	271.3	119.3	0.17	0.79	0.84	13.6	160.2	4.0	284.9	6.5	n.d.	30.6
BIC2-PL07-CT1-13	15	51.1	26.9	10.2	11.8	93.5	24.8	537.7	87.0	9.7	1758.3	42.2	127.0	0.04	0.13	1.29	8.0	98.3	1.1	263.0	1.4	n.d.	31.8
BIC2-PL07-CT1-14	17	51.6	27.0	10.3	11.6	92.5	24.1	524.4	85.9	9.6	1725.7	79.3	125.3	0.06	0.24	0.84	9.0	99.4	1.6	256.8	6.8	2.74	28.0
Shimmering Mound																							
BIC2-MTB11-ESA	0	54.6	28.8	9.9	10.7	93.8	24.8	397.9	97.5	12.32	1302.5	0.3	16.3	0.04	0.07	0.17	10.8	11.3	1.0	43.6	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-1A	1	56.1		10.0		90.3	27.2	504.5	80.2	8.98	1444.6	110.6	51.7	0.10	5.97	1.69	21.9	30.9	8.4	143.9	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-1B	2	56.1	29.0	10.1	10.5	89.5	26.7	503.0	79.7	8.84	1436.5	114.5	52.8	0.07	1.15	1.53	22.5	30.5	8.3	143.6	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-2A	3	56.9	28.4	9.8	10.8	90.0	26.8	534.5	80.3	8.95	1459.5	26.0	63.9	0.03	0.32	0.99	16.3	29.6	2.7	114.1	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-2B	4	55.9	28.3	9.8	11.3	88.7	26.4	523.5	79.8	8.83	1435.6	25.3	70.0	0.03	0.35	1.07	15.2	31.4	2.7	113.1	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-3A	5	55.8	28.0	10.1	11.0	89.6	28.4	540.4	78.3	9.20	1439.1	183.1	69.9	0.11	1.98	2.54	27.7	29.1	13.6	215.3	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-3B	6	55.5	27.9	10.0	11.2	89.4	28.4	527.0	78.3	9.37	1435.1	183.1	74.5	0.11	1.98	2.47	27.2	32.4	13.7	206.6	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-4A	7	56.5	28.3	10.1	10.9	88.5	26.4	501.9	77.4	9.34	1426.7	131.1	77.2	0.08	1.46	1.95	33.8	21.0	10.0	177.8	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-4B	8	56.8	28.6	9.9	10.8	88.4	26.9	509.7	77.8	9.08	1421.9	127.6	76.5	0.08	1.35	1.90	29.8	19.3	9.7	172.1	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-5A	9	57.5	28.7	10.0	10.7	88.0	26.0	497.8	78.2	8.85	1427.7	48.0	83.3	0.04	0.59	0.87	12.9	15.3	4.0	144.4	n.d.	n.d.	n.d.
BIC2-MTB11-5B	10	55.9	27.3	9.7	11.1	94.2	26.6	508.6	83.1	9.74	1446.1	43.0	80.7	0.03	0.56	0.90	13.6	14.7	4.1	150.0	n.d.	n.d.	n.d.

Annexe 4 – Publications, communications et enseignements

Appendix 4 – Publications, communications and teaching activities

Nos travaux ont donné lieu à la rédaction de deux articles dont un soumis à publication. Une présentation orale et deux communications par poster ont été également réalisées.

Publications

- **Djedjroh Y.,** Cathalot C., Pelleter E., Rouxel O. (2022). Diagenetic control of Copper isotope variations in Metalliferous Sediments from the Snake Pit Hydrothermal Field, 23°N, Mid-Atlantic Ridge (soumis).
- **Djedjroh Y.,** Rouxel O., Cathalot C., Pelleter E., Leroy L., Germain Y., Trinquier A., Boissier A., Cheron S., Pastor L., Cambon M.A. A comparative study of the origin, post-depositional processes and metal preservation in the metalliferous sediments: A case study of the TAG hydrothermal field 26°N, Mid-Atlantic Ridge (en préparation).

Conférences

Goldschmidt Conference 2021, Lyon, France (En ligne).

- **Djedjroh Y.** Rouxel O., Cathalot C., Pastor L., Leroy L., Germain Y., Trinquier A., Boissier A., Cheron S., Pelleter E., Besson F., Cambon M.A. (2021) Copper isotope systematics in seafloor hydrothermal systems: A case study of TAG and Snake Pit fields, Mid-Atlantic Ridge (Talk + Poster)

Goldschmidt Conference 2019, Barcelona, Spain.

- **Djedjroh Y.** Rouxel O., Cathalot C., Pastor L., Besson F., Germain Y., Boissier A., Cheron S., Pelleter E., Cambon M.A. (2019) Copper isotope systematics of hydrothermal sediments, case study of the TAG and Snake Pit fields, Mid-Atlantic Ridge (Poster).
- Pastor L., Rouxel O., Besson F., Germain Y., Boissier A., Cheron S., Hubert M., **Djedjroh Y**., Cathalot C., Pelleter E., Roussel E., Cambon Bonavita M-A & Menot L. (2019) What Happens to Hydrothermal Sediment? A Diagenetic Study along the Mid-Atlantic Ridge (Poster).

- Rouxel O, Schlicht L, Kutovaya A, McDermott J, Samin A, **Djedjroh Y**, Germain Y & Leroy L. (2019) Geochemical Mass Balance during Hydrothermal Alteration of Subseafloor Volcanic Rocks at Brothers Volcano, Kermadec Arc (Poster).

AGU Fall Meeting 2019, San Francisco, USA.

- Cathalot, C. *; Rinnert, E.; Scalabrin, C.; Donval, J. P.; Guyader, V.; Jorry, S.; Gaillot, A.; Guérin, C., Sr.; **Djedjroh, Y**.; Fouquet, Y.; Leroy, L.; Feuillet, N.; Billant, G. (2019) Acoustic and Geochemical Anomalies in the Water Column around the Newly Formed Volcano offshore Mayotte Island (Oral)

Enseignements et vulgarisation scientifique

- Forum des doctorants, IUEM, Plouzané, France, **Djedjroh Y.** (25-04-2019), Au coeur des systèmes hydrothermaux (Oral).
- GDR 2026 Hydrates de gaz, pôle numérique Brest-Iroise, Plouzané, France, 12-09-2019, **Djedjroh Y**., Giunta T., Environnement des sorties de fluides (Atelier de présentation).
- Enseignements et encadrements des étudiants en Master 2 dans le module « Sciences et Société » à l'IUEM de Brest sur la possibilité d'exploiter les sulfures polymétalliques dans les systèmes hydrothermaux océaniques.
- Vulgarisation scientifique en direction du grand public dans une web-série (https://www.youtube.com/watch?v=t95ashstKCA)
- Intervention sur Africa 24 dans le cadre du développement du projet de Terres Rares en Angola par la société minière australienne Pensana metals (https://youtu.be/CSBsNm8M6u0).

Campagne

Participation à la campagne MAYOBS 4 coordonnée par l'IPGP et l'IFREMER (du 17 au 31 Août 2019) au sein de l'équipe géochimie.

Organismes impliqués : IPGP-IPGS-IFREMER- BRGM

Objectif : documenter la crise sismo-volcanique au large de l'ile de Mayotte

Annexe 5 – Poster GOLDSCHIMDT 2019

Appendix 5 – Poster GOLDSCHIMDT 2019

Abstract #823

COPPER ISOTOPE SYSTEMATICS OF HYDROTHERMAL SEDIMENTS, CASE STUDY OF THE TAG AND SNAKE PIT FIELDS, MID-ATLANTIC RIDGE

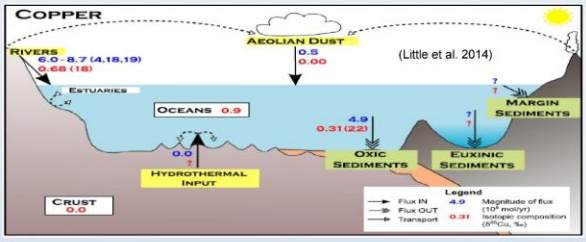
YANNICK DJEDJROH[1]*OLIVIER ROUXEL[1], CECILE CATHALOT[1], LUCIE PASTOR[2], FLORIAN BESSON[1], YOAN GERMAIN[1], AUDREY BOISSIER[1], SANDRINE CHERON[1], EWAN PELLETER[1], MARIE ANNE CAMBON[2]

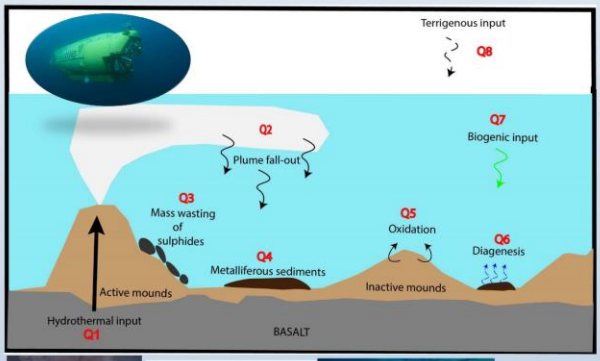
[1] Geo-Ocean, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6539, F-29280 Plouzané, France (*correspondence: djedjroh.yannick@yahoo.fr)

[2] BEEP, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6197, F-29280 Plouzané, France

1- INTRODUCTION

Seafloor Hydrothermal systems play an important role in the biogeochemical cycles of metals in deep sea environments. Copper (Cu) has gained renewed interest in marine biogechemical studies because it is an important base metal in seafloor sulfide deposits, and may be either biologically essential or toxic to biological organisms. Recently, it has been proposed that most of the Cu originally mobilized by high-temperature hydrothermal systems is retained in the crust as subseafloor mineralization or seafoor deposits, never reaching the ocean (Hannington, 2013). Here, we evaluate the importance of metalliferous sediment diagenesis and associated benthic Cu input. This work focuses on sediments cores and pore waters which were collected in the Mid-Atlantic Ridge, at TAG and Snake Pit hydrothermal fields during the BICOSE 2 cruise.





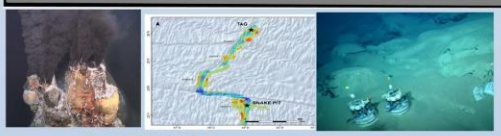
Our goal is to apply Cu isotope systematics to understand the fate of Cu in seafoor hydrothermal systems, within a temporal and spatial continuum from its imput from hot springs and export in the water column, to precipitation in metalliferous sediments.

Q1: What are the main subsurface processes controlling Cu isotope systematics in high-T vent fluids ?

Q2, Q3 & Q4: Is there significant variability of Cu isotope composition in hydrothermal fluids and sulfides which could inform us about the origin of Cu in metalliferous sediments, and the distinction between plume-derived Cu and Cu eroded from nearby sulfide mounds?

Q5 & Q6: Is there significant fractionation of Cu isotopes during hydrothermal sediment diagenesis and aging of sulfide minerals at the seafloor, and benthic flux of Cu from metalliferous sediments, resulting in significant contribution of Cu biogeochemical cycling in the deep sea?

Q7 & Q8: Do terrigenous and biogenic inputs contribute to the Cu-isotope variability in the metalliferous sediments, and in the deep sea?



2- METHODS

- Core sediments were sampling with the Nautile submarine
- Major/trace element analysis by X-Ray Fluorescence for solid phases
- Mineralogical phases were identified using X-Ray Diffraction
- Geochemical composition of pore waters by ICPMS
- δ^{65}Cu on metalliferous sediments by MC-ICPMS

3- RESULTS & DISCUSSION

- At TAG, the strong enrichment of Cu in metalliferous sediments and porewaters is not associated with an increase in sulphide minerals. Hence, sulphide minerals initially present must have been oxidised to Fe-oxyhydroxides either before or after sediment deposition.
- Cu, Fe, Zn and S concentrations in core PL14-CT01 (Snake Pit) are higher, and this enrichment is due to the presence of sulfides minerals.
- The average Cu isotope compositions in both cores (PL07 CT01 and PL14-CT01) is 0.4‰, and within the range of vent fluid and/or sulfide δ^{65}Cu values of Mid-Altantic Ridge, Manus Back arc Basin and EPR9°50'N (Figure 1). This suggests that metalliferous sediments may be the result of either plume fall-out or mass-wasting and erosion of primary submarine massive sulfides or chimneys.
- Results show that Cu isotopes are not significantly fractionated during quantitative seafloor oxidation processes. Considering the expected large range of δ^{65}Cu in sulphide deposits, sediments are likely derived from plume fall-out.

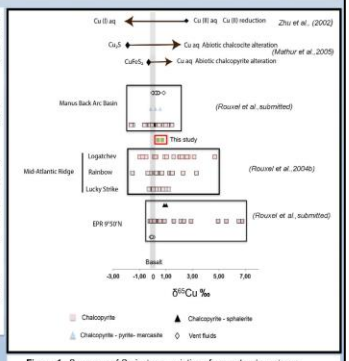
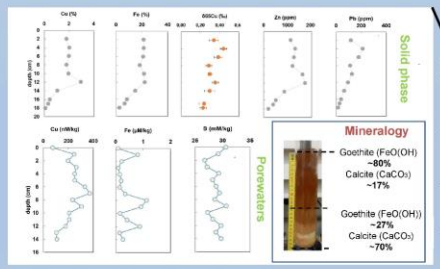
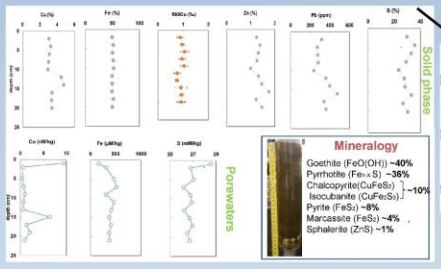


Figure 1 Summary of Cu isotope variations from naturals systems

TAG (PL07 CT01)



SNAKE PIT (PL14 CT01)



4- PERSPECTIVES

- Future studies will need to focus on the Cu isotopic composition of high-temperature vent fluids and sulfides at TAG and Snake Pit hydrothermal fields for better constrain the processes which involve Cu-isotopic variations.
- Cu-isotopes and Cu- speciation in hydrothermal plumes, including particulate and dissolved pools, as a function of distance from the hydrothermal source will be investigated.

5- REFERENCES

Little, S.H., Vance, D., Walker-Brown, C. and Landing, W.M. (2014) The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 125, 673-693.

Hannington The role of black smokers in the Cu mass balance of the oceanic crust, Earth and Planetary Science Letters, 374, 2013, 215-226.

Mathur, R. et al., 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 5233–5246.

Rouxel, O., Fouquet, Y., Ludden, J.N., 2004b. Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. Econ. Geol. 99 (3), 585–600.

Zhu, X.K., et al., 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 47–62.

This project was funded by the French Research Institute for Exploitation of the Sea (IFREMER) through REMIMA project.

Annexe 6 – Poster GOLDSCHIMDT 2021

Appendix 6 – Poster GOLDSCHIMDT 2021

Abstract #7678

Copper isotope systematics in seafloor hydrothermal systems: A case study of TAG and Snake Pit fields, Mid-Atlantic Ridge

YANNICK DJEDJROH[1]* OLIVIER ROUXEL[1], CECILE CATHALOT[1], LUCIE PASTOR[2] , LAETITIA LEROY[1], YOAN GERMAIN[1], ANNE TRINQUIER[1], AUDREY BOISSIER[1], SANDRINE CHERON[1], EWAN PELLETER[1], FLORIAN BESSON[1], MARIE ANNE CAMBON[2]

[1] Geo-Ocean, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6539, F-29280 Plouzané, France (*correspondence: djedjroh.yannick@yahoo.fr)

[2] BEEP, Univ Brest, CNRS, IFREMER, UMR 6197, F-29280 Plouzané, France

1- INTRODUCTION

Seafloor hydrothermal systems play an important role in the biogeochemical cycles of metals in deep sea environments. Copper (Cu) is a metal of economic interest with potentially toxicity to deep sea biological organisms. Due to its complex geochemical behavior in deep-sea environments, it remains unclear to determine the contribution of hydrothermal vents to the oceanic budget of Cu. This work focuses on samples which were collected in the Mid-Atlantic Ridge, at the TAG (26°N) and Snake Pit (23°N) hydrothermal fields during BICOSE 1&2 cruises (Ifremer).Here we present a comprehensive dataset of Cu isotope composition of high-temperature vents (fluids and sulfide deposits), low-temperature diffuse vents, hydrothermal plume fall-out and metalliferous sediments.

Our objectives are thus to :

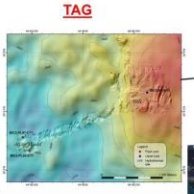
- Understand the fate of Cu from its input from hot springs, export in the water column (through hydrothermal plume dispersal), to precipitation in metalliferous sediments.
- Is there significant variability of Cu isotope composition in hydrothermal fluids and sulfides which could inform us about the origin of Cu in metalliferous sediments, and the distinction between plume-derived Cu and Cu eroded from nearby sulfide mounds ?
- Is there significant fractionation of Cu isotopes during hydrothermal sediment diagenesis?

2- METHODS

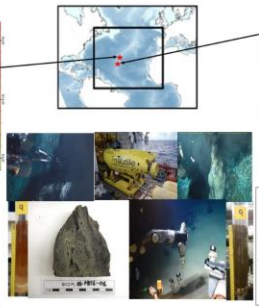
- Samples were colllected with the Nautile Subsmarine
- Major/trace elements analysis by X-Ray Fluorescence / HR-ICPMS
- Mineralogical phases were identified using X-Ray Diffraction and SEM
- δ^{65}Cu on samples by MC-ICPMS

$$\delta^{65}Cu = \left[\frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{sample}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{NIST976}} - 1\right] \times 1000$$

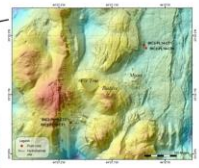
TAG



- TAG area is located on older sedimented crust a few km from the spreading axis, and is one of the most intensively studied seafloor hydrothermal systems.
- TAG Active Mound is a mature site, less than 50,000 years old (Lalou et al., 1995)
- A series of five locations was drilled on the TAG Active Mound (ODP Leg 158)



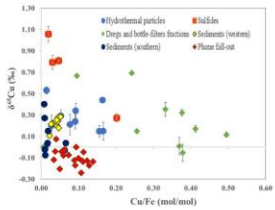
SNAKE PIT

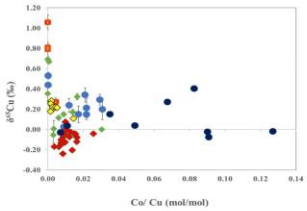


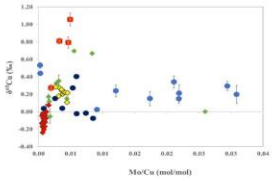
- Snake Pit site is atop a large volcanic ridge (40 km long, up to 600 m high) in the axial zone of the rift valley
- It was discovered on the Mid-Atlantic Ridge during ODP Leg 106
- Compared to TAG, Snake Pit hydrothermal field is very young (~ 4000-5000 years old ; Lalou et al., 1993a)

3- RESULTS & DISCUSSION

3.1. Cu isotope variations at TAG hydrothermal field

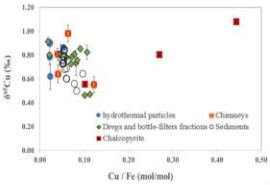


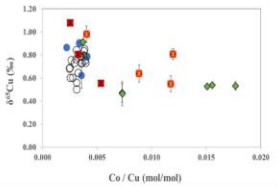


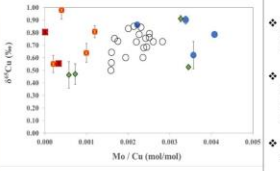


- X-ray diffraction and SEM had detected pyrite, atacamite (and minor chalcopyrite), but the mineralogy of core sediments is mainly dominated by amorphous Fe-oxyhydroxide material.
- The presence of atacamite in sediments is explained by sulfide oxidation (e.g. chalcopyrite) and likely results from diagenetic reaction within the sediments at ambient bottom temperatures (Hannington 1993).
- Sediments reflect a combination of plume fall-out and mass-wasting of sulphidic material and/or the products of its alteration.
- Results show that Cu isotopes are not significantly fractionated during quantitative seafloor oxidation processes.

3.2. Cu isotope variations at Snake Pit hydrothermal field

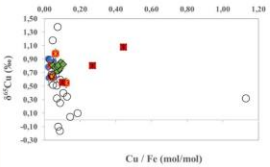


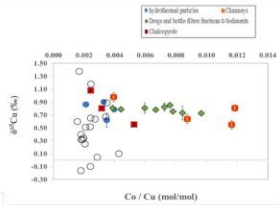


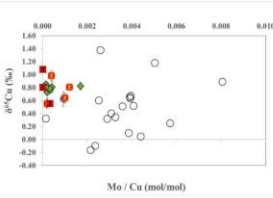


Moose site

- Metalliferous sediments are composed of a significant amount of sulfide material (pyrrhotite, chalcopyrite/isocubanite, pyrite, marcasite, sphalerite).
- These sediments show a remarkable homogeneity compared to high temperature hydrothermal fluids and nearby sulfide deposits, in terms of geochemical composition.
- Cu-isotopes are not significantly fractionated from source to sink.
- Sediments may be the result of either hydrothermal buoyant plume fall-out or mass-wasting of chimneys, well-mixed with almost same mineralogy.

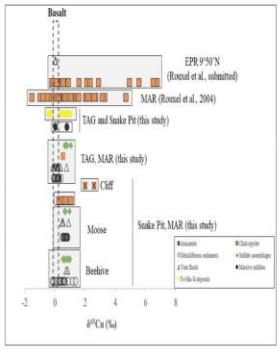






Beehive site

- Upper parts of sediment cores from Beehive are composed of oxidized sulfide material (Fe-oxyhydroxides).
- Both negative and positive values are recorded for these sediment cores (δ^{65}Cu from -0.17 to 1.37 ‰).
- Considering that the old inactive sulfide deposits (chalcopyrite from massive sulfides) have lower and in most cases negative δ^{65}Cu values relative to active high temperature hydrothermal vents (Rouxel et al., 2004, this study), these observations may be interpreted as rapid changes of Cu sources.
- probably from events that deposited sulfides with different mineralogy (perhaps by mass mass-wasting and/or plume fall-out).



REFERENCES

Hannington M (1993) The formation of atacamite during weathering of sulfides on the modern seafloor. Can Mineral 31:945–956

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Arnold, M., Thompson, G., Fouquet, Y., and Rona, P.A., 1993a. New age data for Mid-Atlantic Ridge hydrothermal sites : TAG and Snakepit chronology revisited. Journal of Geophysical Research 98 : 9705-9713.

Lalou, C., Reyss, J.-L., Brichet, E., Rona, P.A., and Thompson, G., 1995. Hydrothermal activity on a 105- year scale at a slow-spreading ridge, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge 26°N. Journal of Geophysical Research 100: 17,855-17,862.

Rouxel O.; Fouquet Y.; Ludden J. N., Copper isotopes systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the mid-atlantic ridge. Economic Geology 2004, 99, 585-600

This project was funded by the French Research Institute for Exploitation of the Sea (IFREMER) through REMIMA project

Annexe 7 – Informations additionnelles

Appendix 7 – Supplementary information

Table S1: Major and trace element concentrations and Fe, Cu isotope ratios of active and inactive chimneys and related deposits

Name	bulk/ picked	Type*	Lat	Long	Si*	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr
						wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Snake Pit, Beehive Site																										
BIC2-PL15-PBT-04a	bulk	Active	23.3685	-44.9520	<0.05	34.13	41.83	3.01	0.72	3.57	< 0.01	0.29	0.06	135	42.2	29.9	0.27	112	20.9	162	<0.05	0.09	0.36	0.08	1.36	838
BIC2-PL15-PBT-04b	picked	Active	23.3685	-44.9520		14.33	21.94	11.08	0.14	2.15	0.02	0.46	0.04	104	24.5	7.94	1.35	260	2.49	7.9	<0.05	0.03	0.27	0.03	0.69	593
BIC2-PL17-PBT-04a	bulk	Active	23.3683	-44.9518	0.05	35.69	45.66	2.07	0.39	2.99	0.04	0.21	0.07	123	27.2	15.7	0.05	229	42.7	101	<0.05	1.72	1.15	0.04	1.50	742
BIC2-PL17-PBT-04b	picked	Active	23.3683	-44.9518		38.40	42.75	13.12	0.18	0.01	< 0.01	0.06	0.06	94	35.6	9.74	0.40	395	1.89	3.4	<0.05	0.05	<0.1	0.03	0.12	10.8
BIC2-PL17-PBT-04c	picked	Active	23.3683	-44.9518		18.97	1.84	0.33	0.01	19.84	0.07	7.59	< 0.01	111	13.3	0.35	<0.02	9.7	0.30	1.9	<0.05	0.13	0.45	0.11	0.12	3225
Snake Pit, Moose Site																										
BIC2-PL13-01a	bulk	Inactive	23.3697	-44.9507		25.48	38.55	2.50	0.16	0.06	0.06	1.41	0.03	229	59.0	5.96	0.31	331.5	23.57	44.5	16.4	1.573	15.4	0.266	34.95	11.2
BIC2-PL14-01a	bulk	Inactive	23.3689	-44.9507	12.39	26.22	23.09	2.61	19.60	0.08	0.07	0.02	0.02	73	67.6	596	11.12	495.7	20.63	1424	2.5	0.703	2.57	0.283	1.165	9.0
BIC2-PL17-PBT-02-01a	picked	Active	23.3690	-44.9508		25.94	13.91	1.93	0.20	18.63	< 0.01	0.60	< 0.01		17.0	9.22	1.24	210	6.77	28.5	0.5	0.52	0.40	0.04	0.40	2451
BIC2-PL17-PBT-02-01b	bulk	Active	23.3690	-44.9508	0.11	24.16	10.96	1.82	0.19	18.70	< 0.01	0.60	< 0.01	54	17.3	9.18	0.13	216	5.42	28.7	0.3	0.5	0.3	0.0	0.2	2358
BIC2-PL17-PBT-02-01	picked	Active	23.3690	-44.9508		36.64	43.95	5.07	4.13	1.55	< 0.01	1.15	0.07	103	48.5	160	11.68	252	29.5	314	<0.05	0.05	0.48	0.10	1.59	1858
BIC2-PL17-PBT-02-02	bulk	Active	23.3690	-44.9509	0.14	30.42	39.00	1.81	2.98	2.15	< 0.01	0.11	0.01	67	77.0	142	1.4	148	31.1	312	1.2	0.07	0.63	0.11	0.59	254
BIC2-PL18-01b	bulk	Inactive	23.3689	-44.9509	3.79	33.55	37.40	2.34	14.41	0.02	0.17	0.02	0.02	58	104.6	504	14.1	20.91	30.11	1996	2.0	0.56	2.72	0.99	0.87	2.5
BIC2-PL18-02a	bulk	Inactive	23.3691	-44.9509	6.89	34.74	22.36	0.36	29.85	0.04	0.13	0.02	0.03	57	327.1	872	28.0	42.46	46.84	2911	2.8	0.82	2.84	1.13	1.04	2.8
BIC2-PL20-01b	bulk	Inactive	23.3686	-44.9509	5.66	33.56	30.89	27.43	2.56	0.02	0.02	0.02	0.00	67	135.5	22	3.63	560.2	20.22	144.8	2.3	2.21	2.52	0.16	0.49	3.0
BIC2-PL20-01	picked	Altered	23.3686	-44.9509		0.40	35.27	1.16	0.11	0.30	0.67	0.60	0.06	2988	3426.3	0.67	<0.02	18.00	178.4	1942	6.6	28.62	385	0.17	4.65	233
Snake Pit, Cliff Site																										
BIC2-PL20-02	bulk	Inactive	23.3684	-44.9528	0.25	39.64	37.66	27.58	0.27	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01	50	4.2	8.40	1.21	990.0	61.86	79.8	1.2	20.18	2.34	0.01	0.41	1.0
BIC2-PL20-04	bulk	Inactive	23.3684	-44.9534	16.92	24.50	14.09	0.26	25.86	0.03	0.11	< 0.01	0.02	72	97.4	758	51.80	4.50	44.21	3793	3.4	0.60	2.12	0.94	0.85	3.8
BIC2-PL20-PBT-04a	bulk	Active	23.3683	-44.9532	0.58	41.39	36.23	2.20	6.89	< 0.01	0.24	0.05	0.04	223	47.9	244	3.94	1.09	87.85	669.0	1.2	2.22	213	0.46	1.92	21.3
BIC2-PL20-PBT-04b	picked	Active	23.3683	-44.9532		27.13	37.64	0.78	4.13	0.02	< 0.01			46	50.2	169	6.40	0.03	26.09	277.6	0.8					2.3
BIC2-PL20-TiG3	picked	Active	23.3683	-44.9532		33.45	32.61	1.29	6.30	< 0.01	0.04	0.02	0.03	78	32.9	179	21.54	1.03	122	724.2	0.7	0.30	52.36	0.08	2.44	4.2
BIC2-PL20-02a	picked	Altered	23.3684	-44.9528		0.00	0.02	1.43	0.00	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	112	0.5	0.07	<0.02	0.18	1.39	4.5	0.1	0.40	1.27	0.01	0.09	0.3
BIC2-PL20-02b	picked	Altered	23.3684	-44.9528		0.99	16.46	14.95	0.24	0.02	< 0.01	0.24	0.09	629	8.7	35.39	<0.02	3.69	61.13	787.8	<0.05	42.90	41.81	0.13	1.47	21.3
BIC2-PL20-03a	bulk	Fe-Si deposit	23.3684	-44.9533	1.55	0.47	48.54	0.98	0.22	0.43	0.12	0.34	0.02	7524	5300	2.36	0.33	71.8	1132	1248	11.7	24.25	710	0.32	27.94	142
BIC2-PL20-03b	picked	Fe-Si deposit	23.3684	-44.9533		0.35	38.95	1.05	0.12	0.48	0.48	0.83	0.10	4199	9374	0.92	0.27	113	196	1570	32.8	29.99	752	0.44	8.57	419

Sample description, location and mineralogy are reported in Table 5; *Si determined by XRF, all other elemental concentrations determined by HR-ICPMS; Ti < 0.01 wt% for all samples.

Table S2: Major and trace element concentrations, Fe, Cu, C and N isotope ratios, and mineralogy of metalliferous sediments at Snake Pit

Name	section (cm)		Layer	[TOC]	[N]	Si*	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	Ti	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr	Li	Y	Tl	B	Ba	Hf	Nb	Th	W	Zr	La	Ce	Eu	Nd	Lu	Sm	Yb
	top	bot		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LOD							0.0023	0.0004	0.00001	0.00002	0.0006	0.0010	0.0002	0.01	0.00004	0.8	0.2	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01	0.04	0.00	0.05	0.01	0.07	0.34	0.03	0.01	0.01	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NE Snake Pit à 100m au N d'ELAN																																													
BIC2-PL-14-CT1-01	0	2	I	0.41	0.07	0.78	26.8	49.2	2.96	1.02	0.13	0.40	0.51	0.04	0.006	1234	113	30.91	6.27	96.5	102	301	4.54	6.29	92.83	0.42	7.93	47	0.46	0.70	7.07	105.07	8.40	0.04	0.14	0.02	0.47	1.92	0.33	0.35	0.05	0.36	0.01	0.09	0.05
BIC2-PL-14-CT1-02	2	4	I	0.21	0.03	0.59	30.6	48.8	2.98	1.11	0.08	0.29	0.43	0.03	0.008	705	108	34.29	3.27	108	76	256	4.17	4.33	54.57	0.30	5.84	18	0.32	0.48	7.21	64.33	3.23	0.03	0.06	0.01	0.22	1.35	0.22	0.25	0.04	0.26	0.01	0.07	0.04
BIC2-PL-14-CT1-02	2	4	I				23.2	43.3	2.73	1.07	0.06	0.07	0.29	0.05	0.006	775	124	36.22	3.89	91.9	71	241	3.53	3.81	60.60	0.32	5.59	23	0.51	0.42	6.21	88.36	3.08	0.04	0.06	0.02	0.26	2.17	0.20	0.22	0.03	0.22	0.01	0.05	0.04
BIC2-PL-14-CT1-03	4	6	I	0.23	0.04	1.21	29.8	49.4	2.99	1.10	0.08	0.58	0.48	0.03	0.007	929	98	33.28	6.21	110	79	259	4.76	4.92	71.90	0.36	7.34	20	0.40	0.59	6.53	73.97	3.89	0.04	0.08	0.02	0.39	1.68	0.28	0.30	0.04	0.31	0.01	0.08	0.05
BIC2-PL-14-CT1-04	6	8	I	0.37	0.05	0.69	25.1	48.2	2.81	0.98	0.09	0.18	0.39	0.04	0.006	1282	102	27.76	6.50	91.7	94	273	4.31	5.06	94.71	0.47	6.76	23	0.47	0.79	6.33	109.35	4.99	0.04	0.07	0.03	0.28	1.53	0.36	0.38	0.05	0.37	0.01	0.09	0.06
BIC2-PL-14-CT1-05	8	10	I	0.38	0.06	0.86	20.7	49.5	2.79	0.74	0.15	0.12	0.46	0.04	0.007	1810	73	19.95	6.94	79.5	106	242	4.23	5.93	123.60	0.55	7.83	34	0.74	0.99	4.34	184.86	7.42	0.07	0.08	0.03	0.29	2.96	0.50	0.51	0.07	0.48	0.01	0.11	0.08
BIC2-PL-14-CT1-06	10	12	II	0.40	0.06	1.33	24.3	47.8	4.25	1.07	0.11	0.14	0.42	0.04	0.007	1582	102	31.46	5.66	123	103	346	5.70	6.26	116.48	0.46	12.12	29	0.60	0.87	7.29	129.83	6.76	0.05	0.06	0.03	0.38	2.18	0.41	0.44	0.06	0.45	0.01	0.12	0.08
BIC2-PL-14-CT1-06	10	12	II				22.5	39.1	4.42	1.01	0.04	0.10	0.26	0.03	0.007	1474	131	31.73	11.41	133	108	380	5.24	6.52	130.74	0.43	8.38	18	0.60	0.72	7.51	101.74	4.01	0.03	0.07	0.03	0.43	1.22	0.32	0.37	0.05	0.35	0.01	0.09	0.06
BIC2-PL-14-CT1-07	12	14	II	0.35	0.05	1.14	23.7	47.9	4.53	1.21	0.11	0.35	0.51	0.04	0.014	1873	104	34.94	8.13	132	109	379	6.36	7.55	139.24	0.55	12.28	32	0.76	1.06	8.08	136.38	6.86	0.11	0.08	0.03	0.44	3.08	0.45	0.49	0.08	0.52	0.01	0.12	0.09
BIC2-PL-14-CT1-08	14	16	III	0.32	0.05	0.64	28.1	45.9	3.11	1.50	0.08	0.18	0.28	0.03	0.006	1428	134	41.47	9.28	73.3	111	394	4.57	7.70	120.38	0.38	10.74	20	0.28	0.75	10.89	78.35	3.22	0.04	0.04	0.01	0.30	1.76	0.32	0.29	0.07	0.36	0.01	0.10	0.06
BIC2-PL-14-CT1-09	16	18	III	0.45	ND	1.16	22.4	47.6	3.02	0.92	0.12	0.24	0.47	0.05	0.014	1948	88	25.53	6.16	69.0	109	338	5.88	7.30	147.33	0.57	13.91	33	0.76	1.10	6.77	143.98	7.07	0.07	0.09	0.03	0.38	2.81	0.47	0.53	0.09	0.55	0.01	0.14	0.10
BIC2-PL-14-CT1-09	16	18	III				17.5	37.5	2.73	0.87	0.04	0.13	0.36	0.06	0.010	1293	97	26.39	4.78	65.7	91	434	5.66	6.09	100.39	0.53	8.76	34	0.78	0.72	6.39	87.47	5.19	0.03	0.06	0.02	0.32	1.51	0.39	0.39	0.06	0.35	0.01	0.08	0.06
BIC2-PL-14-CT1-10	18	20	III	0.27	ND	1.07	27.6	47.1	3.25	1.19	0.09	0.33	0.41	0.04	0.017	1355	98	35.29	7.86	83.6	96	343	6.45	6.54	113.87	0.62	11.99	22	0.67	0.89	7.52	89.79	4.58	0.07	0.08	0.01	0.35	3.02	0.35	0.41	0.07	0.44	0.01	0.12	0.09

Table S2: (continued)

Name	section (cm)		Layer	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	δ^{57}Fe	2sd	δ^{13}C (TOC)	δ^{15}N	Mineralogy %					
	top	bot		‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	gth	cpy/iso	pyrro	mar	sph	pyr
NE Snake Pit à 100m au N d'ELAN																	
BIC2-PL-14-CT1-01	0	2	I	0.79	0.04	-0.43	0.09	-0.62	0.12	-27.11	0.66	33	12	40	2	4	5
BIC2-PL-14-CT1-02	2	4	I	0.75	0.04	-0.43	0.09	-0.63	0.12	-26.40	0.55	21	14	49	4	2	7
BIC2-PL-14-CT1-02	2	4	I	0.68	0.05	-0.42	0.05	-0.60	0.12								
BIC2-PL-14-CT1-03	4	6	I	0.73	0.04	-0.42	0.09	-0.66	0.12	-25.81	0.62	25	10	50	6	2	6
BIC2-PL-14-CT1-04	6	8	I	0.73	0.04	-0.42	0.09	-0.55	0.12	-25.62	1.21	39	9	40	4	<1	5
BIC2-PL-14-CT1-05	8	10	I	0.76	0.04	-0.46	0.09	-0.58	0.15	-25.43	1.31	54	7	31	2	<1	4
BIC2-PL-14-CT1-06	10	12	II	0.56	0.04	-0.47	0.09	-0.62	0.12	-25.02	1.26	43	12	31	3	1	6
BIC2-PL-14-CT1-06	10	12	II	0.50	0.06	-0.44	0.05	-0.57	0.12								
BIC2-PL-14-CT1-07	12	14	II	0.50	0.05	-0.45	0.11	-0.59	0.16	-25.42	2.10	44	13	25	4	1	10
BIC2-PL-14-CT1-08	14	16	III	0.60	0.16	-0.45	0.08	-0.65	0.12	-24.57	1.37	39	15	26	3	2	11
BIC2-PL-14-CT1-09	16	18	III	0.68	0.05	-0.34	0.08	-0.49	0.12	-26.78	ND						
BIC2-PL-14-CT1-09	16	18	III	0.60	0.05	-0.43	0.05	-0.64	0.12								
BIC2-PL-14-CT1-10	18	20	III	0.60	0.09	-0.47	0.08	-0.65	0.12	-24.66	ND	40	11	35	4	5	5

Table S2: (continued)

Name	section (cm)		Layer	[TOC]	[N]	Si*	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	Ti	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr	Li	Y	Tl	B	Ba	Hf	Nb	Th	W	Zr	La	Ce	Eu	Nd	Lu	Sm	Yb
	top	bot		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LOD							0.0023	0.0004	0.00001	0.00002	0.0006	0.0010	0.0002	0.01	0.00004	0.8	0.2	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01	0.04	0.00	0.05	0.01	0.07	0.34	0.03	0.01	0.01	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BIC2-PL-14-CT9-01	0	2	I	0.28	0.05	0.76	23.0	44.5	2.72	0.95	0.10	0.22	0.38	0.03	0.006	1085	139	30.54	2.00	91.6	107	293	4.23	6.24	88.20	0.37	6.89	41	0.53	0.59	7.37	98.97	6.08	0.03	0.11	0.02	0.28	1.44	0.29	0.27	0.04	0.27	0.01	0.08	0.05
BIC2-PL-14-CT9-02	2	4	I	0.22	0.04	0.89	25.3	45.6	3.07	0.96	0.07	0.11	0.40	0.02	0.007	831	139	31.73	2.35	100.1	86	246	4.32	4.90	67.32	0.30	7.03	21	0.54	0.52	7.08	77.31	3.41	0.03	0.09	0.02	0.22	1.31	0.24	0.24	0.04	0.26	0.01	0.07	0.04
BIC2-PL-14-CT9-03	4	6	I	0.23	0.05	0.84	22.7	42.4	2.61	0.87	0.07	0.30	0.33	0.03	0.007	947	115	29.05	1.62	93.4	85	247	6.65	5.72	77.59	0.34	13.36	22	0.52	0.58	6.04	85.95	4.10	0.03	0.38	0.02	0.35	1.34	0.29	0.29	0.04	0.31	0.01	0.08	0.05
BIC2-PL-14-CT9-04	6	8	I	0.33	0.06	0.70	27.6	53.8	3.26	1.20	0.09	0.15	0.32	0.03	0.006	1444	159	35.87	3.12	104	124	338	5.01	6.52	115.13	0.50	7.60	29	0.70	0.80	8.40	142.11	5.02	0.03	0.08	0.04	0.43	1.60	0.40	0.40	0.05	0.42	0.01	0.10	0.06
BIC2-PL-14-CT9-05	8	10	I	0.36	0.06	0.84	21.3	45.4	2.92	0.91	0.08	0.13	0.36	0.03	0.007	1417	113	26.85	4.11	84.3	102	271	4.20	5.97	112.99	0.43	7.26	26	0.72	0.78	5.89	134.55	4.28	0.04	0.06	0.03	0.47	1.53	0.36	0.34	0.05	0.38	0.01	0.10	0.06
BIC2-PL-14-CT9-06	10	12	II	0.28	0.05	1.02	21.5	43.8	4.83	1.09	0.10	0.13	0.35	0.04	0.010	1689	129	33.99	3.44	147	117	403	6.10	7.58	135.32	0.50	9.57	32	0.75	0.93	8.39	133.01	5.97	0.04	0.07	0.03	0.49	1.98	0.43	0.43	0.07	0.47	0.01	0.12	0.08
BIC2-PL-14-CT9-07	12	14	III	0.26	0.04	0.74	25.4	44.7	3.14	1.26	0.07	0.13	0.27	0.03	0.008	1376	167	37.73	9.82	76.6	115	406	5.53	9.21	118.96	0.37	9.24	21	0.51	0.75	10.56	97.48	3.28	0.03	0.04	0.02	0.42	1.69	0.31	0.29	0.07	0.36	0.01	0.09	0.06
BIC2-PL-14-CT9-08	14	16	III	0.23	0.04	1.00	23.9	45.3	2.67	1.19	0.08	0.19	0.36	0.03	0.012	1423	151	35.66	4.01	72.7	114	351	6.18	7.75	117.07	0.47	10.38	23	0.83	0.80	9.30	105.59	3.72	0.05	0.06	0.02	0.39	2.11	0.32	0.32	0.06	0.34	0.01	0.09	0.07
BIC2-PL-14-CT9-09	16	18	III	0.27	0.04	0.96	22.2	44.4	3.04	1.00	0.09	0.18	0.31	0.04	0.012	1510	120	31.31	7.60	71.1	113	350	6.05	7.72	134.88	0.51	10.93	27	0.69	0.87	8.18	123.93	4.80	0.05	0.06	0.03	0.43	2.23	0.36	0.39	0.07	0.42	0.01	0.11	0.07

Table S2: (continued)

Name	section (cm)		Layer	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	δ^{57}Fe	2sd	δ^{13}C (TOC)	δ^{15}N	Mineralogy %					
	top	bot		‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	gth	cpy/iso	pyrro	mar	sph	pyr
BIC2-PL-14-CT9-01	0	2	I	0.73	0.04	-0.43	0.08	-0.60	0.12	-28.56	0.33	34	8	41	7	2	6
BIC2-PL-14-CT9-02	2	4	I	0.83	0.04	-0.39	0.08	-0.54	0.12	-27.39	-0.73	30	11	48	2	1	7
BIC2-PL-14-CT9-03	4	6	I	0.85	0.07	-0.40	0.08	-0.57	0.12	-27.41	-0.90	36	8	47	2	<1	7
BIC2-PL-14-CT9-04	6	8	I	0.79	0.07	-0.41	0.08	-0.60	0.12	-26.47	0.30	43	9	38	2	<1	7
BIC2-PL-14-CT9-05	8	10	I	0.84	0.07	-0.45	0.08	-0.65	0.12	-25.93	0.31	48	9	33	4	<1	6
BIC2-PL-14-CT9-06	10	12	II	0.64	0.07	-0.41	0.08	-0.58	0.12	-25.61	0.16	50	14	24	2	<1	8
BIC2-PL-14-CT9-07	12	14	III	0.75	0.07	-0.43	0.08	-0.58	0.12	-25.52	0.93	40	9	33	5	2	11
BIC2-PL-14-CT9-08	14	16	III	0.73	0.07	-0.41	0.08	-0.59	0.12	-27.89	-0.33	50	9	28	2	<1	11
BIC2-PL-14-CT9-09	16	18	III	0.69	0.07	-0.43	0.08	-0.65	0.12	-25.41	1.26	41	11	30	7	<1	9

Table S2 : (continued)

Name	section (cm)		Layer	[TOC]	[N]	Si*	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	Ti	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr	Li	Y	Tl	B	Ba	Hf	Nb	Th	W	Zr	La	Ce	Eu	Nd	Lu	Sm	Yb
	top	bot		wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
LOD							0.0023	0.0004	0.00001	0.00002	0.0006	0.0010	0.0002	0.01	0.00004	0.8	0.2	0.01	0.06	0.01	0.08	0.01	0.04	0.00	0.05	0.01	0.07	0.34	0.03	0.01	0.01	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SW Snake Pit à 200m S des ruches																																													
BIC2-PL-19-CT1-01	0	2	I	0.83	0.10	5.07	1.55	39.0	2.17	0.34	1.14	2.92	2.40	0.20	0.112	5400	412	1.58	4.19	56.6	129	489	19.47	13.16	584.28	2.68	55.13	283	3.18	9.28	1.08	220.48	54.94	0.48	0.65	0.39	1.18	20.14	3.86	4.77	0.36	4.23	0.12	1.07	0.80
BIC2-PL-19-CT1-02	2	4	I	0.94	0.11	4.40	1.45	41.0	2.27	0.38	0.52	1.70	1.59	0.22	0.059	6078	227	1.15	4.52	52.8	140	493	9.37	12.75	664.72	3.50	33.05	286	3.34	8.44	1.01	179.72	77.88	0.30	0.67	0.49	1.36	14.18	4.55	5.08	0.31	4.33	0.10	0.99	0.66
BIC2-PL-19-CT1-03	4	6	I	0.84	0.10	3.53	1.99	41.0	3.29	0.36	0.56	2.01	1.85	0.23	0.073	6031	283	1.32	3.92	58.6	144	504	10.66	13.26	674.93	3.48	38.88	266	3.68	8.95	1.15	235.61	71.24	0.33	0.67	0.47	1.52	15.80	4.66	5.18	0.34	4.57	0.10	1.06	0.71
BIC2-PL-19-CT1-04	6	8	I	0.78	0.09	3.98	2.26	39.1	3.96	0.30	0.58	2.57	2.17	0.25	0.100	5645	342	1.22	6.08	61.0	151	536	13.47	17.08	637.90	3.80	47.83	222	4.29	10.31	0.89	174.59	58.95	0.43	0.80	0.54	1.30	20.17	5.29	6.18	0.42	5.43	0.12	1.29	0.84
BIC2-PL-19-CT1-05	8	10	I	0.87	0.09	4.72	1.11	39.6	1.55	0.30	0.53	3.48	2.65	0.31	0.137	5698	364	0.90	6.91	51.6	189	1048	15.09	25.32	703.41	5.36	62.84	200	5.67	13.11	0.42	210.63	53.45	0.58	1.07	0.74	1.52	26.47	7.16	8.88	0.52	7.40	0.26	1.75	1.11
BIC2-PL-19-CT1-06	10	11	II	0.82	0.09	1.75	3.41	47.5	3.77	0.61	0.20	1.12	0.99	0.15	0.027	9505	90	1.23	8.34	76.9	205	2197	4.70	15.64	592.58	2.00	22.82	112	1.99	6.74	1.11	152.39	19.58	0.17	0.35	0.30	1.26	8.40	2.86	4.14	0.37	3.58	0.11	0.91	0.70
BIC2-PL-19-CT1-07	11	12	II	0.99	0.10	1.73	5.42	42.8	5.23	0.56	0.18	0.89	0.92	0.14	0.015	10142	25	1.70	14.69	92.1	243	1250	2.94	16.04	731.60	1.75	20.32	105	1.65	4.33	1.61	120.47	13.35	0.11	0.27	0.22	1.36	6.42	1.95	2.32	0.27	2.39	0.07	0.61	0.44
BIC2-PL-19-CT1-08	12	13	II	0.95	0.11	0.71	7.66	42.0	6.08	0.56	0.19	0.72	0.96	0.15	0.013	10174	19	2.13	13.04	116.3	300	844	3.40	18.51	933.25	1.73	24.02	106	1.54	2.91	2.23	111.69	12.36	0.10	0.27	0.22	1.48	6.39	1.57	1.82	0.19	1.81	0.04	0.43	0.28
BIC2-PL-19-CT1-09	13	14	II	0.82	0.09	0.69	6.74	42.9	4.37	0.53	0.19	0.56	0.90	0.14	0.017	10978	19	1.73	14.86	87.8	378	732	2.44	34.14	851.79	1.56	29.96	117	1.38	2.45	2.05	115.08	11.98	0.11	0.25	0.20	1.36	6.33	1.39	1.59	0.17	1.50	0.03	0.36	0.22
BIC2-PL-19-CT1-10	14	15	III	0.56	0.07	0.61	15.8	38.6	6.41	0.45	0.15	0.80	0.86	0.14	0.025	7298	19	5.28	8.64	175.9	426	617	14.69	63.21	816.88	1.39	41.77	88	1.20	1.59	4.29	96.50	9.24	0.13	0.25	0.18	2.42	7.50	0.96	1.24	0.12	1.10	0.02	0.27	0.16
BIC2-PL-19-CT1-11	15	16	III	0.77	0.09	0.55	23.8	37.7	7.98	0.36	0.12	1.14	0.83	0.15	0.045	5467	19	7.87	21.56	323.6	466	440	4.25	68.35	497.00	1.59	39.83	72	1.13	1.10	5.67	70.21	9.93	0.17	0.39	0.22	3.00	9.94	0.78	1.05	0.08	0.85	0.02	0.21	0.12
BIC2-PL-19-CT1-12	16	17	III	0.71	0.10	1.31	33.2	24.5	17.71	0.33	0.02	1.17	0.58	0.06	0.032	506	18	20.09	78.56	583.3	74	462	6.17	20.75	34.40	1.48	12.54	21	0.70	0.33	9.58	10.10	9.06	0.14	0.28	0.26	0.73	6.42	0.45	0.78	0.02	0.42	0.01	0.10	0.04
BIC2-PL-19-CT3-01	0	2	I	0.86	0.10	5.93	2.93	40.2	1.85	0.34	1.47	1.70	1.44	0.13	0.156	4459	360	3.50	6.67	60.3	111	298	25.22	13.00	502.96	2.29	68.77	140	2.63	9.05	1.65	182.70	19.77	0.57	0.81	0.27	1.16	23.35	3.37	4.38	0.37	4.02	0.12	1.06	0.80
BIC2-PL-19-CT3-01	0	2	I				4.58	41.6	1.95	0.39	0.55	0.64	0.73	0.11	0.077	3920	284	4.40	2.54	49.5	139	323	10.86	11.53	469.79	1.54	37.19	101	1.95	5.12	2.20	193.65	15.54	0.28	0.47	0.20	1.04	12.13	2.38	2.75	0.21	2.53	0.06	0.64	0.45
BIC2-PL-19-CT3-02	2	4	I	1.01	0.11	3.52	2.10	43.8	2.31	0.32	0.70	0.87	0.90	0.12	0.074	5027	221	1.02	5.72	54.4	136	302	13.00	12.49	490.12	2.12	37.65	119	2.00	6.86	0.96	192.04	19.30	0.30	0.52	0.27	1.43	14.10	3.19	3.65	0.29	3.36	0.09	0.81	0.60
BIC2-PL-19-CT3-03	4	6	I	0.93	0.11	3.30	3.03	43.1	4.30	0.34	0.55	0.92	0.90	0.13	0.080	5103	293	1.33	7.86	75.7	140	332	11.99	12.13	539.25	2.55	39.41	97	2.36	7.52	1.07	163.45	19.61	0.35	0.64	0.33	1.35	14.93	3.84	4.41	0.34	3.93	0.09	0.94	0.62
BIC2-PL-19-CT3-04	6	8	I	0.85	0.09	4.32	1.98	40.4	3.60	0.27	0.61	1.25	1.10	0.16	0.117	5004	472	0.93	8.65	84.3	129	374	14.10	15.73	588.17	3.44	51.32	111	3.18	9.91	0.59	136.58	22.62	0.46	0.91	0.47	1.41	20.30	5.27	6.17	0.43	5.40	0.13	1.26	0.82
BIC2-PL-19-CT3-04	6	8	I				2.17	42.6	3.67	0.28	0.52	0.90	0.85	0.11	0.112	4717	666	1.10	7.84	87.8	137	393	14.21	17.15	617.11	3.13	51.16	97	3.20	8.95	0.62	203.06	17.71	0.41	0.75	0.41	1.23	18.79	4.54	5.38	0.38	4.74	0.11	1.21	0.71

Table S2 : (continued)

Name	section (cm)		Layer	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd	δ^{57}Fe	2sd	δ^{13}C (TOC)	δ^{15}N	Mineralogy %				
	top	bot		‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	‰	gth	cpy/iso	pyrro	mar	sph	pyr
SW Snake Pit à 200m S des ruches																	
BIC2-PL-19-CT1-01	0	2	I	0.63	0.04	-0.35	0.09	-0.54	0.12	-24.87	3.14	98	n.d.		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-02	2	4	I	0.52	0.04	-0.40	0.09	-0.57	0.14	-24.38	3.18	87	n.d.		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-03	4	6	I	0.32	0.04	-0.38	0.13	-0.51	0.12	-24.38	3.31	96	2		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-04	6	8	I	0.60	0.04	-0.46	0.09	-0.65	0.12	-24.01	3.80	92	1		n.d.		2
BIC2-PL-19-CT1-05	8	10	I	0.89	0.04	-0.51	0.09	-0.78	0.12	-22.27	4.12	85	1		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-06	10	11	II	0.51	0.04	-0.22	0.09	-0.33	0.12	-23.70	3.03	98	1		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-07	11	12	II	0.40	0.04	-0.33	0.16	-0.52	0.14	-24.69	2.80	96	3		n.d.		n.d.
BIC2-PL-19-CT1-08	12	13	II	0.34	0.04	-0.34	0.09	-0.49	0.13	-24.83	2.67	91	2		n.d.		4
BIC2-PL-19-CT1-09	13	14	II	0.25	0.04	-0.20	0.09	-0.32	0.12	-24.41	3.09	91	2		n.d.		4
BIC2-PL-19-CT1-10	14	15	III	0.04	0.05	-0.33	0.09	-0.51	0.12	-25.56	2.48	78	7		n.d.		10
BIC2-PL-19-CT1-11	15	16	III	0.10	0.10	-0.42	0.09	-0.71	0.12	-25.27	2.41	47	25		n.d.		16
BIC2-PL-19-CT1-12	16	17	III	0.32	0.04	-0.66	0.10	-1.09	0.12	-26.05	2.12	2	51		10		31
BIC2-PL-19-CT3-01	0	2	I	0.67	0.04	-0.54	0.09	-0.82	0.29	-25.23	3.96	94	n.d.				
BIC2-PL-19-CT3-01	0	2	I	0.60	0.05	-0.42	0.05	-0.64	0.12								
BIC2-PL-19-CT3-02	2	4	I	0.65	0.04	-0.41	0.09	-0.59	0.13	-25.23	3.88	97	1				
BIC2-PL-19-CT3-03	4	6	I	-0.17	0.04	-0.33	0.09	-0.46	0.12	-24.78	3.74	96	2				
BIC2-PL-19-CT3-04	6	8	I	-0.10	0.04	-0.39	0.09	-0.60	0.12	-23.94	4.19	89	3				
BIC2-PL-19-CT3-04	6	8	I	-0.13	0.07	-0.47	0.05	-0.62	0.12								

SiO_2 determined by XRF, all other elemental concentrations determined by HR-ICPMS

Table S3 : Granulometric determination, reported as percentile (D10, D50, D100) and repartition between clay, silt and sand fractions

Name	Top	Clay	Silt	Sand	Dx (10)	Dx (50)	Dx (90)
	cm	< 4µm	4-63µm	>63µm	µm	µm	µm
BIC2-PL-14-CT1-01	0	35	62	3	2.24	7.3	96.1
BIC2-PL-14-CT1-02	2	18	50	32	2.54	7.91	211
BIC2-PL-14-CT1-03	4	33	57	10	2.67	8.37	211
BIC2-PL-14-CT1-04	6	27	56	18	1.76	24.1	68.6
BIC2-PL-14-CT1-05	8	28	59	12	2.64	7.97	52
BIC2-PL-14-CT1-06	10	25	65	10	3.08	9.21	115
BIC2-PL-14-CT1-07	12	43	54	3	2.26	7.36	177
BIC2-PL-14-CT1-08	14	22	54	24	3.01	9.06	83.9
BIC2-PL-14-CT1-09	16	37	53	9	1.81	5.29	81.3
BIC2-PL-14-CT1-10	18	36	55	8	2.43	7.53	78.8
BIC2-PL-19-CT3-01	0	18	76	6	1.5	16	27.6
BIC2-PL-19-CT3-02	2	33	66	2	1.78	5.23	104
BIC2-PL-19-CT3-03	4	29	69	2	1.6	17.6	69.6
BIC2-PL-19-CT3-04	6	15	72	14	1.64	18.5	182
BIC2-PL-19-CT3-05	8	17	61	22	1.72	19	30.5
BIC2-PL-19-CT3-06	10	24	59	17	1.74	19	53.6

Table S4 : Major and trace element concentrations, and Fe, Cu isotope ratios, of separated grain size fraction of selected metalliferous sediment sections at Snake Pit

Sample Name	Type*	Fraction	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	Ti	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr	B	Ba	Ce	Eu	Hf	La	Li	Lu	Nb	Nd	Sc	Sm	Th	Tl	W	Y	Yb	Zr	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
		%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	‰	‰	‰	‰
BIC2-PL-14-CT1-02	MB		19.45	47.10	2.33	0.64	0.03	0.66	0.20	0.03	0.01	1421	100	17.1	4.6	49.1	102.7	208.4	3.7	3.1	110	0.4	16.1	7.1	61.39	3.30	0.37	0.03	0.04	0.28	0.50	0.01	0.10	0.26	6.40	0.06	0.04	4.45	0.46	0.41	0.04	1.83	**0.64**	0.05	**-0.43**	0.07
	Total	100	23.20	43.30	2.73	1.07	0.06	0.07	0.29	0.05	0.01	775	124	36.2	3.9	91.9	71.2	241.1	3.5	3.8	61	0.3	5.6	23.3	88.36	3.08	0.22	0.03	0.04	0.20	0.51	0.01	0.06	0.22	5.97	0.05	0.02	6.21	0.26	0.42	0.04	2.17	**0.68**	0.05	**-0.42**	0.05
	<15 µm	19	8.12	47.63	1.01	0.28	0.02	1.52	0.15	0.04	0.01	2382	26	3.2	3.0	18.3	146.4	231.9	5.1	4.1	190	0.7	14.7	10.0	107.00	4.55	0.65	0.04	0.06	0.47	0.78	0.01	0.18	0.40	6.11	0.09	0.08	0.86	0.75	0.59	0.06	3.06	**0.50**	0.05	**-0.44**	0.05
	15-63 µm	57	21.41	45.96	2.75	0.64	0.03	0.52	0.18	0.03	0.01	1416	106	18.6	6.2	53.9	102.7	202.3	3.8	3.0	108	0.4	21.3	6.6	54.73	3.25	0.33	0.03	0.04	0.25	0.49	0.01	0.10	0.23	6.50	0.05	0.04	4.24	0.47	0.38	0.04	1.78	**0.72**	0.05	**-0.39**	0.05
	>63µm	24	23.96	49.59	2.38	0.91	0.02	0.30	0.30	0.02	0.00	676	147	24.6	2.1	62.4	68.4	205.0	2.5	2.7	51	0.2	5.2	6.1	41.08	2.45	0.23	0.03	0.03	0.21	0.30	0.00	0.04	0.22	6.44	0.05	0.01	7.81	0.22	0.31	0.03	0.98	**0.58**	0.05	**-0.51**	0.05
BIC2-PL-14-CT1-06	MB		16.35	45.25	1.76	0.45	0.12	0.59	0.17	0.03	0.01	1699	90	9.9	8.2	26.9	107.6	267.7	2.8	3.0	131	0.4	11.7	30.1	73.34	6.04	0.39	0.03	0.04	0.38	0.46	0.01	0.07	0.29	5.86	0.07	0.04	4.13	0.46	0.44	0.04	1.67	**0.52**	0.05	**-0.39**	0.07
	Total	100	22.47	39.08	4.42	1.01	0.04	0.10	0.26	0.03	0.01	1474	131	31.7	11.4	132.6	107.6	380.2	5.2	6.5	131	0.4	8.4	18.0	101.74	4.01	0.37	0.05	0.03	0.32	0.60	0.01	0.07	0.35	5.24	0.09	0.03	7.51	0.43	0.72	0.06	1.22	**0.50**	0.06	**-0.44**	0.05
	<15 µm	20	6.08	46.48	0.86	0.23	0.01	1.45	0.13	0.04	0.01	2127	18	1.1	4.4	5.8	124.8	286.9	3.3	3.4	168	0.6	13.0	34.7	113.15	8.30	0.61	0.04	0.04	0.57	0.64	0.01	0.10	0.38	5.37	0.09	0.05	1.17	0.47	0.55	0.04	2.29	**0.55**	0.05	**-0.38**	0.05
	15-63 µm	68	16.57	45.33	1.85	0.43	0.01	0.41	0.17	0.03	0.01	1739	77	9.7	9.0	28.4	105.8	257.7	2.4	2.9	133	0.3	12.4	21.3	72.45	5.96	0.36	0.03	0.04	0.35	0.44	0.01	0.07	0.27	5.77	0.07	0.03	3.40	0.45	0.44	0.04	1.62	**0.51**	0.05	**-0.39**	0.05
	>63µm	12	32.04	43.00	2.69	0.88	0.92	0.22	0.25	0.03	0.00	777	282	25.6	9.9	52.4	90.0	294.1	3.8	2.6	61	0.2	6.1	73.0	13.43	2.77	0.23	0.03	0.02	0.25	0.27	0.00	0.02	0.23	7.26	0.06	0.01	13.19	0.49	0.28	0.02	0.94	**0.52**	0.05	**-0.39**	0.05
BIC2-PL-14-CT1-09	MB		19.21	43.88	1.07	0.40	0.02	0.66	0.20	0.02	0.01	1585	105	10.3	11.4	16.4	110.8	221.4	5.5	3.6	145	0.4	15.8	7.3	40.39	6.34	0.41	0.04	0.06	0.30	0.59	0.01	0.09	0.29	5.23	0.07	0.04	6.48	0.59	0.45	0.04	2.53	**0.58**	0.07		
	Total	100	17.48	37.49	2.73	0.87	0.04	0.13	0.36	0.06	0.01	1293	97	26.4	4.8	65.7	90.8	434.1	5.7	6.1	100	0.5	8.8	34.0	87.47	5.19	0.39	0.06	0.03	0.39	0.78	0.01	0.06	0.35	6.10	0.08	0.02	6.39	0.32	0.72	0.06	1.51	**0.60**	0.05	**-0.43**	0.05
	<15 µm	10	8.65	44.85	0.57	0.19	0.01	1.71	0.15	0.02	0.02	2622	29	1.4	8.5	5.0	158.2	228.7	7.8	4.7	190	0.6	24.7	8.6	99.27	7.65	0.73	0.05	0.08	0.53	0.85	0.01	0.13	0.48	6.27	0.11	0.07	2.64	0.77	0.59	0.05	3.51	**0.62**	0.09		
	15-63 µm	54	21.39	41.96	1.10	0.41	0.02	0.72	0.20	0.02	0.02	1760	102	11.1	15.1	17.2	120.8	248.5	5.4	3.8	139	0.5	17.6	8.3	47.58	6.52	0.49	0.04	0.06	0.35	0.68	0.01	0.11	0.33	5.90	0.08	0.05	6.70	0.61	0.48	0.05	2.76	**0.60**	0.06	**-0.39**	0.05
	>63µm	36	18.78	46.57	1.16	0.45	0.02	0.29	0.21	0.02	0.01	1044	130	11.5	6.7	18.3	83.1	178.9	5.0	3.0	142	0.2	10.6	5.4	13.72	5.72	0.21	0.03	0.04	0.15	0.39	0.00	0.05	0.18	3.95	0.06	0.02	7.20	0.51	0.36	0.03	1.92	**0.55**	0.07	**-0.37**	0.05

Table S4 : Continued

Sample Name	Type*	Fraction	S	Fe	Cu	Zn	Ca	Al	Mg	K	Ti	P	Mn	Cd	Au	Co	Mo	Pb	Ni	U	V	Rb	Cr	Sr	B	Ba	Ce	Eu	Hf	La	Li	Lu	Nb	Nd	Sc	Sm	Th	Tl	W	Y	Yb	Zr	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
		%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	‰	‰	‰	‰
	MB		1.60	45.37	1.06	0.38	0.51	1.47	0.67	0.04	0.11	4768	480	1.7	4.7	56.5	166.0	349.0	16.3	10.2	654	1.8	57.4	24.3	113.87	11.16	3.69	0.28	0.41	3.11	2.24	0.09	0.75	3.55	10.54	0.92	0.29	0.78	1.39	6.48	0.62	18.56	**0.61**	0.06	**-0.63**	0.07
	Total	100	4.58	41.63	1.95	0.39	0.55	0.64	0.73	0.11	0.08	3920	284	4.4	2.5	49.5	139.3	323.3	10.9	11.5	470	1.5	37.2	101.1	193.65	15.54	2.75	0.21	0.28	2.38	1.95	0.06	0.47	2.53	7.80	0.64	0.20	2.20	1.04	5.12	0.45	12.13	**0.60**	0.05	**-0.42**	0.05
BIC2-PL-19-CT3-01	<15 µm	18	1.49	50.00	0.99	0.32	0.03	2.42	0.27	0.08	0.06	6016	273	1.2	8.9	40.7	168.1	396.4	10.3	10.0	721	4.3	35.2	12.8	112.00	19.57	4.70	0.24	0.32	3.75	2.99	0.07	0.97	3.58	8.36	0.82	0.52	0.47	1.60	5.22	0.50	14.88	**0.65**	0.08	**-0.52**	0.05
	15-63 µm	47	1.94	47.61	1.09	0.34	0.05	0.76	0.23	0.03	0.04	5594	237	2.0	5.7	43.3	159.6	375.1	6.8	9.3	637	1.8	34.6	10.8	108.79	9.81	2.84	0.19	0.20	2.55	1.45	0.06	0.51	2.60	6.70	0.62	0.30	0.86	1.37	4.37	0.39	10.15	**0.65**	0.06	**-0.57**	0.05
	>63µm	35	1.22	40.25	1.05	0.46	1.35	1.93	1.45	0.03	0.23	3066	907	1.6	1.3	82.2	173.9	292.0	31.8	11.4	646	0.5	98.7	47.9	121.91	8.73	4.31	0.43	0.73	3.53	2.93	0.14	0.97	4.79	16.74	1.36	0.15	0.83	1.31	9.92	0.97	31.55	**0.54**	0.06	**-0.76**	0.05
	MB		1.50	45.59	1.96	0.31	0.79	2.69	2.00	0.07	0.25	5115	746	1.0	5.0	83.2	165.2	400.5	31.3	15.6	726	3.1	106.4	41.9	123.11	16.58	6.13	0.46	0.78	4.27	5.01	0.13	1.18	5.14	13.72	1.38	0.45	0.49	1.49	9.73	0.90	32.71	**-0.21**	0.07	**-0.50**	0.06
	Total	100	1.88	44.66	3.11	0.29	0.40	0.99	1.11	0.12	0.10	4928	582	1.0	4.6	89.9	144.4	371.4	25.5	16.4	603	2.8	54.0	102.5	223.65	17.37	5.05	0.33	0.32	4.203	2.94	0.09	0.72	4.56	9.37	1.08	0.38	0.5718	1.21	7.771	0.7	14.2	**0.02**	0.05		
BIC2-PL-19-CT3-04	<15 µm	28	0.88	43.79	1.36	0.25	0.04	2.50	0.35	0.12	0.09	5494	641	0.6	3.8	77.8	145.0	414.7	13.2	11.4	666	6.0	38.7	14.5	117.06	24.63	6.66	0.351	0.43	5.003	4.07	0.1	1.14	4.97	7.7	1.20	0.69	0.2171	1.51	7.357	0.7	19.52	**-0.27**	0.05	**-0.47**	0.05
	15-63 µm	53	1.92	53.04	2.39	0.37	1.03	2.77	2.52	0.06	0.30	5842	871	1.3	6.8	96.6	197.2	457.3	36.8	18.7	861	2.4	132.3	51.8	140.03	15.34	6.55	0.53	0.93	4.55	5.50	0.15	1.27	5.75	15.46	1.57	0.42	0.63	1.70	11.42	1.04	38.89	**-0.33**	0.08	**-0.54**	0.05
	>63µm	18	1.27	27.52	1.67	0.23	1.29	2.80	3.04	0.03	0.33	2506	556	0.9	1.9	53.9	106.5	220.9	43.9	13.1	442	0.7	137.6	56.5	85.38	7.95	4.20	0.424	0.90	2.39	5.12	0.12	1.01	3.72	18.1	1.15	0.16	0.4944	0.87	8.666	0.8	35.7	**0.20**	0.06	**-0.46**	0.05
	MB		4.52	43.14	2.73	0.49	0.12	1.01	0.36	0.06	0.07	4064	140	3.8	10.9	88.0	193.1	530.4	9.8	13.1	587	3.5	39.1	15.0	98.45	13.01	5.23	0.26	0.32	4.49	2.44	0.09	0.74	4.08	7.89	0.95	0.51	1.05	1.14	6.88	0.57	14.39	**0.15**	0.07	**-0.44**	0.06
	Total	100	8.61	39.06	4.75	0.45	0.23	0.43	0.42	0.08	0.05	2773	102	3.7	13.5	146.4	154.9	426.3	13.8	12.2	386	2.4	24.4	40.1	126.64	11.97	3.74	0.20	0.19	3.40	1.62	0.06	0.50	3.05	6.29	0.70	0.30	2.56	0.75	5.66	0.42	8.52	**0.12**	0.05	**-0.41**	0.05
BIC2-PL-19-CT3-06	<15 µm	15	0.95	40.46	1.42	0.41	0.04	2.50	0.36	0.22	0.10	4824	226	1.0	22.5	31.2	167.9	546.2	12.7	12.5	722	11.7	46.4	16.2	98.28	39.64	10.46	0.39	0.55	7.73	6.97	0.12	1.89	6.91	9.34	1.49	1.25	0.44	1.43	9.59	0.85	25.04	**0.05**	0.05	**-0.25**	0.05
	15-63 µm	54	2.57	44.85	2.15	0.50	0.06	0.79	0.25	0.05	0.06	4835	139	3.7	9.9	60.0	202.3	613.3	7.7	13.2	706	3.0	38.2	10.4	99.22	11.42	5.36	0.27	0.30	4.73	1.96	0.10	0.71	4.35	8.24	1.04	0.55	0.55	1.32	7.40	0.63	14.27	**0.14**	0.05	**-0.41**	0.05
	>63µm	31	9.67	41.92	4.40	0.51	0.27	0.68	0.58	0.01	0.07	2409	103	5.2	7.3	164.5	191.1	384.7	12.1	13.4	321	0.5	37.6	22.5	98.26	3.27	2.58	0.17	0.24	2.60	1.17	0.05	0.27	2.30	6.68	0.54	0.09	2.20	0.70	4.77	0.35	9.68	**0.22**	0.11	**-0.58**	0.05

Table 5S: Major and trace element concentrations, and Fe, Cu isotope ratios, of separated grain size fraction of selected metalliferous sediment sections at Snake Pit

Name	Section (cm)		Layer	Acetate	NH_4	Nitrate	S	Mg	K	Ca	Sr	Li	B	Mo	U	Rb	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Ni	Y	Ba	δ^{65}Cu	2sd	δ^{56}Fe	2sd
	top	bot.		µM	µM	µM	mM	mM	mM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	‰	‰	‰	‰
LOD							0.1	0.1	0.00	0.1	0.2	0.06	18	0.8	0.03	3.1	0.36	7.9	0.02	0.3	0.007	0.50	0.38	9.6	0.26	16.8				
BIC2-PL14 : Snake Pit NE (Lat 23,370; Long -44,951; Depth 3519 m)																														
BIC2-PL14-CT1-S01	0	1	I				26.0	49.8	11.8	10.0	100	23.15	559	158	16.82	1400	16.90	55.8	0.08	148	0.135	0.55	9.34	19.1	1.18	218.1			**-1.10**	0.07
BIC2-PL14-CT1-S02	1	2	I				26.1	50.7	11.7	9.9		23.80	562	295	10.78	1435	6.29	72.2	0.11	299	0.009	1.53	1.94	21.2	0.91	164.6			**-1.01**	0.04
BIC2-PL14-CT1-S05	2	5	I				26.1	51.5	11.7	9.8	99	23.45	605	318	6.24	1411	1.47	90.0	0.17	450	0.006	2.30	2.77	23.5	0.78	194.7			**-1.16**	0.05
BIC2-PL14-CT1-S07	5	7	I				25.9	52.6	11.1	10.0	101	23.71	616	349	5.23	1443	2.55	101	0.34	512	0.011	0.24	2.56	10.4	0.81	230.4			**-1.06**	0.05
BIC2-PL14-CT1-S09	7	9	I				25.5	50.2	12.0	10.0	99	23.39	653	234	5.48	1414	8.76	94.9	0.31	291	0.014	1.60	7.26	13.6	0.98	261.8				
BIC2-PL14-CT1-S11	9	11	II				25.8	50.9	11.9	9.8	99	23.41	628	339	3.65	1414	3.60	97.4	0.37	446	0.010	0.22	4.33	15.0	0.83	262.2			**-1.36**	0.04
BIC2-PL14-CT1-S13	11	13	II				25.7	51.0	11.7	10.0	100	23.43	641	355	5.18	1422	1.14	105	0.42	406	0.009	0.15	3.70	9.4	0.77	258.0			**-1.35**	0.06
BIC2-PL14-CT1-S15	13	15	III				25.8	51.1	12.0	9.8	99	23.40	612	390	6.40	1442	0.51	100	0.45	361	0.097	0.59	1.68	7.3	0.74	243.2			**-1.36**	0.06
BIC2-PL14-CT1-S17	15	17	III				26.1	50.7	12.1	9.8	98	22.88	584	454	7.11	1436	3.25	99.1	0.56	397	0.020	0.41	2.74	30.5	0.84	274.2			**-1.61**	0.05
BIC2-PL14-CT1-S19	17	19	III				25.5	50.0	11.8	10.0	101	24.05	690	371	6.06	1471	49.64	107.8	0.73	357	0.031	0.69	2.52	13.2	2.26	275.4			**-1.39**	0.04
BIC2-PL14-CT1-S21	19	21	III				25.8	51.0	11.8	9.9	100	23.61	671	401	6.05	1488	13.75	116.3	0.75	362	0.014	2.95	1.71	10.9	1.22	271.8				
BIC2-PL14-CT5-S0	-1	0		0.0	7.2	9.7	27.4	51.5	11.5	9.8	96	24.02	398	96	14.35	1314	0.16	42.7	0.02	0.2	0.042	0.43	2.80	9.8	0.73	102.7				
BIC2-PL14-CT5-S01	0	1		36.4	67.7	17.3	26.0	49.4	11.4	10.0	104	23.98	659	201	19.41	1461	61.43	64.2	0.12	178	0.027	0.45	3.76	8.3	2.39	208.7				
BIC2-PL14-CT5-S03	1	3		ND	ND		25.7	46.3	11.8	10.6	102	24.48	675	717	11.35	1533	353.44	69.7	0.56	195	0.167	1.21	12.06	22.1	11.47	337.2				
BIC2-PL14-CT5-S04	3	4		57.8	100	11.0	25.8	50.4	11.5	10.1	102	23.52	699	287	6.65	1447	64.26	89.7	0.21	400	0.029	1.17	2.53	5.7	2.44	236.7			**-1.19**	0.04
BIC2-PL14-CT5-S05	4	5		41.0	118	19.7	25.7	49.4	11.8	10.1	101	23.61	673	318	4.66	1430	76.40	97.4	0.25	422	0.034	1.04	1.51	14.7	2.87	254.3			**-1.24**	0.04
BIC2-PL14-CT5-S06	5	6		73.0	125	25.0	25.5	49.5	11.7	10.1	102	23.53	756	226	6.42	1449	54.25	85.8	0.23	364	0.029	0.41	4.26	5.7	2.23	281.4			**-1.36**	0.04
BIC2-PL14-CT5-S07	6	7		39.2	126	31.0	25.6	51.2	11.7	9.8	101	23.44	711	321	4.59	1449	30.65	89.5	0.41	403	0.019	1.48	1.03	9.8	1.52	257.9			**-1.21**	0.09
BIC2-PL14-CT5-S09	7	9		69.8	140	24.6	25.5	49.4	11.7	10.1	102	23.84	731	268	5.40	1475	128.80	100.3	0.39	371	0.051	1.81	2.02	10.4	4.13	310.4				
BIC2-PL14-CT5-S13	9	13		18.8	147	26.4	25.8	50.5	12.0	9.8	99	23.12	668	377	5.09	1430	29.53	111.2	0.37	375	0.016	1.73	1.97	8.6	1.53	258.2			**-1.37**	0.09
BIC2-PL14-CT5-S15	13	15		47.8	133	13.9	25.4	49.0	11.8	10.2	102	23.83	659	359	7.19	1478	164.99	105.9	0.60	331	0.063	0.68	2.93	13.0	5.05	278.6			**-1.43**	0.04
BIC2-PL14-CT5-S15max	15	15					25.5	48.9	12.3	9.8	101	23.33	672	386	7.16	1467	2.28	110.3	0.45	342	0.007	2.75	1.00	11.3	0.86	251.0				

Table 5S: (continued)

Name	Section (cm)		Layer	Acetate	NH_4	Nitrate	S	Mg	K	Ca	Sr	Li	B	Mo	U	Rb	Al	Si	Mn	Fe	Cu	Zn	Co	Ni	Y	Ba	$\delta^{65}Cu$	2sd	$\delta^{56}Fe$	2sd
	top	bot.		µM	µM	µM	mM	mM	mM	mM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	nM	nM	nM	nM	‰	‰	‰	‰
BIC2-PL19 Snake Pit SW (Lat 23,368; Long -44,953; Depth 3500 m)																														
BIC2_PL19-CT2-ES	-1	0					26.4	50.3	12.7	9.5	94	23.05	378	99	13.94	1316	0.15	34.0	0.08	0.0	0.06	0.21	12.28	7.4	0.73	60.8				
BIC2_PL19-CT2-S01	0	1					24.7	46.5	14.2	9.2	97	24.20	528	39	5.21	1472	0.97	56.8	5.47	0.1	3.87	1.63	279.80	17.4	0.80	105.3	**-0.79**	0.03		
BIC2_PL19-CT2-S02	1	2					26.5	53.8	11.8	9.8	93	25.00	556	33	5.14	1465	1.70	88.7	12.17	0.2	16.29	1.36	660.49	26.6	0.83	118.3	**-2.17**	0.02		
BIC2_PL19-CT2-S03	2	3					28.1	56.4	10.6	10.0	93	25.19	545	22	5.91	1448	1.23	93.6	13.96	0.6	24.78	0.79	541.66	22.7	0.74	112.8	**-0.65**	0.04		
BIC2_PL19-CT2-S04	3	4					27.5	55.1	11.1	10.0	92	25.33	535	13	5.53	1408	0.53	105.8	12.21	42.8	6.76	1.14	237.25	21.6	0.71	104.4	**0.21**	0.01		
BIC2_PL19-CT2-S05	4	5					27.4	56.0	10.9	10.0	93	25.22	526	12	5.90	1413	1.01	106.9	9.66	76.6	4.87	1.02	156.15	20.4	0.79	103.7	**0.39**	0.04	**-1.59**	0.04
BIC2_PL19-CT2-S06	5	6					27.4	55.2	10.9	10.1	93	25.61	532	12	6.66	1447	4.30	114.5	7.64	85.9	3.74	0.74	137.91	17.7	0.84	109.6	**0.59**	0.01	**-1.87**	0.06
BIC2_PL19-CT2-S07	6	7					27.5	54.0	11.4	9.9	92	25.30	514	13	7.74	1460	2.65	114.6	6.26	98.2	3.38	0.99	144.91	14.7	0.82	104.4	**0.69**	0.01	**-2.00**	0.05
BIC2_PL19-CT2-S08	7	8					26.3	53.2	12.2	9.8	91	24.68	506	11	7.05	1447	9.61	115.1	5.58	89.5	5.11	0.69	149.14	15.4	1.16	107.9	**0.98**	0.02	**-2.34**	0.14
BIC2-PL19-CT1-ES	-1	0		0.0	3.1	16.3	28.1	54.7	10.6	10.1	94	25.90	430	108	13.01	1388	0.00		0.00	0.00	0.09		0.00	29.5	0.26	72.3				
BIC2-PL19-CT1-S01	0	1	I	25.4	5.4	4.5	26.3	52.8	11.0	10.4	98	28.06	673	83	5.79	1587	42.33		8.60	0.7	2.77	4.42	103.33	83.7	2.85	154.2	**-0.16**	0.01		
BIC2-PL19-CT1-S02	1	2	I	26.4	7.2	1.2	26.2	52.8	11.3	10.1	99	26.39	673	90	5.40	1608	51.70		14.07	0.7	10.44	4.25	277.17	234.6	2.42	188.9	**-1.33**	0.20		
BIC2-PL19-CT1-S03	2	3	I	33.0	4.2	0.6	27.4	47.5	11.6	10.3	100	27.49	651	99	5.36	1613	27.55		13.67	0.5	38.62	2.57	350.51	88.6	1.31	193.6	**-0.88**	0.09		
BIC2-PL19-CT1-S04	3	4	I	29.8	9.9	1.2	26.3	52.9	11.4	10.1	96	26.43	667	92	4.43	1581	17.84		12.16	0.6	49.55	4.76	268.96	325.3	1.10	205.6	**-1.36**	0.03		
BIC2-PL19-CT1-S05	4	5	I	45.7	5.1	1.3	26.5	51.8	11.4	10.2	97	27.20	699	102	4.41	1634	33.61		11.34	0.4	43.65	2.81	233.34	97.9	1.67	208.2	**-0.72**	0.10		
BIC2-PL19-CT1-S06	5	6	I	26.4	6.3	1.0	26.0	53.6	11.1	10.3	98	27.15	658	96	5.28	1576	116.40		10.77	12.2	16.79	2.83	229.62	97.1	3.73	216.6	**0.63**	0.08		
BIC2-PL19-CT1-S07	6	7	I	43.8	6.9	2.0	26.2	52.5	11.1	10.5	96	27.63	668	51	5.85	1590	76.65		9.56	10.0	14.57	2.98	211.08	134.5	2.60	206.3	**0.95**	0.02		
BIC2-PL19-CT1-S08	7	8	I	nd	nd	nd	24.8	51.0	10.7	11.4	99	27.66	723	73	6.49	1587	847.69		9.27	19.2	6.470	3.14	189.04	71.6	20.68	349.6	**1.72**	0.04		
BIC2-PL19-CT1-S09	8	9	I	51.9	8.9	3.5	26.1	54.1	11.3	10.4	94	26.17	637	78	6.96	1574	114.88		8.94	22.7	7.689	3.71	179.35	77.3	3.64	189.6	**1.22**	0.04		
BIC2-PL19-CT1-S10	9	10	I	54.0	15.3	6.4	26.5	49.8	11.4	10.7	96	28.02	642	81	7.96	1673	279.29		8.80	28.8	9.804	4.99	178.07	96.7	7.17	224.7	**1.53**	0.05		
BIC2-PL19-CT1-S11	10	11	II	25.7	10.6	2.7	27.2	55.6	10.9	10.3	91	25.35	499	97	0.30	1446	68.56		2.86	572	2.805	15.00	229.07	64.4	2.43	136.7	**1.04**	0.25	**-0.37**	0.11
BIC2-PL19-CT1-S12	11	12	II	30.8	10.6	4.6	27.4	53.5	10.8	10.4	93	25.87	496	99	0.19	1450	68.01		2.75	577	1.091	15.22	233.43	120.9	2.64	136.3	**0.90**	0.05	**-0.36**	0.08
BIC2-PL19-CT1-S13	12	13	II	47.1	14.8	2.9	27.3	53.8	11.0	10.4	92	26.82	521	78	0.23	1449	72.55		1.92	739	0.368	18.18	245.99	77.9	2.80	121.8			**-0.40**	0.05
BIC2-PL19-CT1-S14	13	14	II	nd	nd	nd	27.0	54.4	10.9	10.3	94	26.33	502	87	0.14	1463	45.99		2.29	680	0.711	18.08	252.59	168.6	1.90	137.1			**-0.42**	0.04
BIC2-PL19-CT1-S15	14	15	III	45.5	19.9	4.9	26.6	54.9	10.8	10.5	94	26.04	516	82	0.43	1448	204.30		2.67	589	1.885	17.53	243.88	74.9	5.41	145.9	**0.67**	0.08	**-0.43**	0.15
BIC2-PL19-CT1-S16	15	16	III	44.5	19.1	4.3	27.0	49.6	10.9	11.1	94	26.17	519	106	0.67	1427	214.42		2.23	769	0.912	20.60	274.72	41.0	5.26	161.9	**0.21**	0.04	**-0.37**	0.03
BIC2-PL19-CT1-S17	16	17	III	25.5	14.0	2.9	28.2	49.3	11.1	10.7	93	26.36	484	135	0.89	1434	159.85		1.99	787	3.428	30.67	248.05	87.0	4.51	132.9	**0.41**	0.06	**-0.34**	0.07
BIC2-PL19-CT1-S18	17	18	III	47.7	15.4	2.3	27.0	56.2	10.8	10.2	93	25.36	501	144	0.81	1404	139.28		2.34	733	1.733	83.31	252.18	262.0	5.03	203.4	**0.28**	0.09	**-0.44**	0.11

Table 6S: Correlation matrix for all sediment core sections presented in this study

Name	R^2 vs Cu	R^2 vs Zn	R^2 vs Fe	R^2 vs Mn	R^2 vs Al	R^2 vs Ca	R^2 vs Y
Si*	0.05	0.47	0.14	0.75	0.68	0.85	**0.86**
S	0.06	0.65	0.08	0.37	0.48	0.57	**0.81**
Fe	0.39	0.37	**1.00**	0.02	0.22	0.07	0.09
Cu	**1.00**	0.05	0.39	0.11	0.00	0.07	0.05
Zn	0.05	**1.00**	0.37	0.23	0.53	0.44	0.59
Ca	0.07	0.44	0.07	0.51	0.50	**1.00**	0.66
Al	0.00	0.53	0.22	0.30	**1.00**	0.50	0.75
Mg	0.01	0.53	0.14	0.30	**0.96**	0.53	0.78
K	0.00	0.65	0.18	0.21	**0.83**	0.38	0.76
Ti	0.02	0.59	0.17	0.68	0.66	0.81	**0.84**
P	0.00	0.43	0.05	0.01	0.26	0.15	0.32
Mn	0.11	0.23	0.02	**1.00**	0.30	0.51	0.61
Cd	0.00	**0.90**	0.19	0.19	0.52	0.45	0.66
Au	**0.88**	0.06	0.44	0.06	0.01	0.02	0.02
Co	**0.91**	0.02	0.34	0.13	0.00	0.08	0.10
Mo	0.07	0.18	0.06	0.05	0.05	0.00	0.01
Pb	0.01	0.08	0.01	0.01	0.12	0.00	0.12
Ni	0.03	0.39	0.13	0.55	0.48	**0.82**	0.59
U	0.17	0.26	0.20	0.01	0.11	0.01	0.03
V	0.00	0.61	0.11	0.10	0.42	0.29	0.52
Rb	0.00	0.68	0.19	0.43	**0.81**	0.46	0.90
Cr	0.01	0.70	0.19	0.47	0.68	0.73	0.78
Sr	0.03	0.53	0.11	0.27	0.76	0.53	0.73
Mn	0.11	0.23	0.02	1.00	0.30	0.51	0.61
P	0.00	0.43	0.05	0.01	0.26	0.15	0.32
Tl	0.04	0.73	0.05	0.29	0.48	0.49	0.73
B	0.24	0.27	0.01	0.45	0.33	0.51	0.60
Ba	0.02	0.39	0.10	0.27	0.73	0.38	0.66
Li	0.03	0.59	0.13	0.51	**0.82**	0.51	**0.94**
Hf	0.01	0.63	0.16	0.63	0.75	0.79	**0.91**
Nb	0.01	0.71	0.20	0.57	0.74	0.63	**0.90**
Th	0.00	0.71	0.23	0.40	**0.82**	0.43	**0.87**
W	0.06	0.60	0.21	0.04	0.35	0.18	0.30
Y	0.05	0.59	0.09	0.61	0.75	0.66	**1.00**
Zr	0.01	0.70	0.18	0.58	0.78	0.74	**0.92**
La	0.03	0.60	0.10	0.58	0.74	0.55	**0.98**
Ce	0.02	0.61	0.11	0.56	0.77	0.55	**0.98**
Eu	0.04	0.59	0.08	0.52	0.70	0.60	**0.97**
Nd	0.03	0.61	0.10	0.57	0.75	0.58	**0.99**
Lu	0.04	0.52	0.08	0.49	0.77	0.53	**0.93**
Sm	0.03	0.61	0.10	0.58	0.75	0.61	**0.99**
Yb	0.04	0.60	0.09	0.55	0.74	0.66	**0.99**

DOCTORAT SCIENCES BRETAGNE DE LA MER LOIRE ET DU LITTORAL

UBO Université de Bretagne Occidentale

Titre : Traçage isotopique du cycle biogéochimique du Cuivre dans les systèmes hydrothermaux océaniques

Mots clés : systèmes hydrothermaux océaniques, MC-ICPMS, sulfures, panache hydrothermal, sédiments hydrothermaux, cycle géochimique du Cu.

Résumé : Ce travail de recherche focalisé sur les sites hydrothermaux de TAG et de Snake Pit, examine le cycle géochimique du Cu depuis (i) son émission par les sources hydrothermales de haute température jusqu'à (ii) son export dans le panache hydrothermal, et (iii) sa précipitation dans les sédiments métallifères. Notre étude en lien avec les données d'autres études acquises dans différents contextes a permis de montrer que : (i) les valeurs plus lourdes de δ^{65}Cu dans les fluides hydrothermaux de Snake Pit (δ^{65}Cu = 0,87±0,07‰) par rapport au site actif de TAG (δ^{65}Cu = 0,19±0,05‰) reflètent les réactions de subsurface dont la dissolution des minéraux secondaires riches en Cu et l'enrichissement en ^{65}Cu du fluide de haute température lors de son ascension dans la zone de décharge ; (ii) les fractionnements des isotopes du Cu les plus importants (jusqu'à 7‰) sont enregistrés lors de la recristallisation des sulfures de Cu au sein des édifices hydrothermaux et le long des parois de cheminées ; (iii) le Cu précipite quantitativement à proximité (< 1m) des sources, puis est exporté avec une signature isotopique similaire aux fluides purs ; (iv) les isotopes du Cu fractionnent très peu lors de la précipitation de Cu en subsurface au sein des monts hydrothermaux faiblement actifs (ex. MIR, district de TAG). Nous démontrons également que : (i) les isotopes du Cu tracent les sources du Cu dans les sédiments riches en sulfures situés dans le secteur nord-est de Snake Pit ; (ii) les eaux interstitielles dans les sédiments hydrothermaux fortement oxydés du secteur sud-ouest de Snake Pit affichent une large gamme de variations de δ^{65}Cu (de -2,17 à 1,72‰) ; (iii) les signatures δ^{65}Cu des sédiments riches en oxyhydroxydes de Fe ayant subi une altération poussée (ex : district de TAG) ne sont pas significativement fractionnées par rapport aux particules de sulfures du panache hydrothermal. Cette thèse ouvre de nouvelles perspectives sur la compréhension des processus contrôlant potentiellement les valeurs de δ^{65}Cu dans les systèmes hydrothermaux des dorsales médio-océaniques et l'export de Cu dans l'océan profond.

Title : Isotopic constraints on the biogeochemical cycling of copper in seafloor hydrothermal systems

Keywords : seafloor hydrothermal systems, MC-ICPMS, sulfides, hydrothermal plume, hydrothermal sediments, geochemical Cu cycle

Abstract : This research focused on the TAG and Snake Pit hydrothermal sites, examines the geochemical cycle of Cu from (i) its emission from high-temperature hydrothermal springs to (ii) its export in the hydrothermal plume, and (iii) its precipitation in metalliferous sediments. Our study in connection with data from other studies acquired in different settings showed that: (i) the heavier δ^{65}Cu values in the Snake Pit hydrothermal fluids (δ^{65}Cu = 0.87±0.07‰) compared to the TAG active site (δ^{65}Cu = 0.19±0.05‰) reflect subsurface reactions including dissolution of secondary Cu-rich minerals and ^{65}Cu enrichment of the high-temperature fluid during it ascends through the discharge zone ; (ii) the largest Cu isotope fractionations (up to 7‰) are recorded during recrystallization of Cu sulfides within hydrothermal edifices and along the chimney walls; (iii) Cu precipitates quantitatively near (< 1m) sources, then is exported with an isotopic signature similar to pure fluids ; (iv) Cu isotopes fractionate very little during subsurface Cu precipitation within weakly active hydrothermal mounds (e.g. MIR, TAG district). We also demonstrate that (i) Cu isotopes trace Cu sources in sulfide-rich sediments located in the northeastern Snake Pit area; (ii) porewaters in highly oxidized hydrothermal sediments in the southwestern Snake Pit area display a wide range of δ^{65}Cu signatures (from -2.17 to 1.72‰); (iii) δ^{65}Cu signatures of Fe-oxyhydroxide-rich sediments that have undergone extensive (quantitative) weathering (e.g. TAG district) are not significantly fractionated relative to sulfide particles within the hydrothermal plume. This thesis work paves the way to new perspectives on understanding the processes potentially controlling δ^{65}Cu values in mid-ocean ridge hydrothermal systems and Cu export to the deep ocean.