



HAL
open science

Explorer la géochimie des océans archéens avec les Formations de fer rubanées (BIF) : apport des compositions isotopiques Hf-Nd-Pb

Quentin Aquila

► **To cite this version:**

Quentin Aquila. Explorer la géochimie des océans archéens avec les Formations de fer rubanées (BIF) : apport des compositions isotopiques Hf-Nd-Pb. Géochimie. Université Clermont Auvergne, 2024. Français. NNT : 2024UCFA0054 . tel-04780024

HAL Id: tel-04780024

<https://theses.hal.science/tel-04780024v1>

Submitted on 13 Nov 2024

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.

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

Collegium des Sciences Fondamentales

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

Thèse de doctorat

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Structure et évolution de la Terre et des autres planètes

par

Quentin AQUILA

Titulaire du Master Sciences de la Terre, des Planètes et de l'Environnement

Spécialité Magmas et Volcans

Explorer la géochimie des océans archéens avec les Formations de fer rubanées (BIF) : apport des compositions isotopiques Hf-Nd-Pb

Soutenue publiquement le 1^{er} juillet 2024 devant un jury composé de :

Catherine Chauvel

Nadine Mattielli

Bruno Dhuime

Régis Doucelance

Nicolas Olivier

Marion Garçon

Institut de Physique du Globe de Paris

Université Libre de Bruxelles

Université de Montpellier

Université Clermont Auvergne

Université Clermont Auvergne

Université Clermont Auvergne

Rapporteure

Rapporteure

Examineur

Président du Jury

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

Thèse réalisée à l'**Université Clermont Auvergne** au **Laboratoire Magmas et Volcans**

Unité Mixte de Recherche CNRS 6524 - IRD 163



Cette thèse (allocation doctorale et coûts de la recherche) a été financée dans le cadre du projet ERC Starting Grant 2019, N°852239 :

« **GoforISOBIF** : Probing the geochemistry of the first oceans with novel isotope proxies in Banded Iron Formations (BIFs) : new perspectives into early continental weathering, ocean oxygenation and mantle geodynamics » - Marion Garçon



European Research Council

Established by the European Commission

Remerciements

Ce manuscrit conclut mes années de thèse mais aussi, mes 8 années d'études à Clermont-Ferrand au Laboratoire Magmas et Volcans. Dans ces quelques lignes, je souhaite chaleureusement remercier tous les gens qui ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce manuscrit.

En premier lieu, je souhaite tout d'abord remercier sincèrement ma direction de thèse composée de **Marion Garçon** et **Nicolas Olivier**. Merci de m'avoir donné la chance de pouvoir apprendre à vos côtés dès mon stage de Master. Ce stage m'a permis d'adoucir et de trouver plutôt agréable ce confinement. Merci de m'avoir fait découvrir le monde passionnant des sédiments archéens et plus particulièrement des BIF avec ce sujet de thèse.

Je souhaite remercier les membres du jury **Catherine Chauvel**, **Nadine Mattielli**, **Bruno Dhuime** et **Régis Doucelance** d'avoir accepté d'évaluer et de discuter de mon travail. Merci à **Régis** d'avoir accepté de présider le jury. Merci à l'ensemble du jury dont la discussion après la présentation a permis d'améliorer certains articles de la thèse. Merci Catherine et Nadine pour votre rapport de pré-soutenance dont la lecture a été une vraie récompense.

Marion... Je te remercie d'avoir partagé ta rigueur analytique et proposé un sujet aussi challengeant. Merci, pour ta patience, nos discussions et pour ta bienveillance durant les périodes compliquées. Merci pour tous tes enseignements. Tu m'as offert une très grande liberté scientifique notamment sur le BIF de Isua, j'ai pris un grand plaisir dans l'écriture de cet article avec toi et Nico. Mais aussi la liberté sur les petits projets « ingénierie » pour les colonnes, les tests de contamination et la liberté d'utilisation d'un grand panel instrumental... Cela a été un vrai plaisir de travailler avec toi et d'aller à Los Angeles, merci beaucoup pour cette mission. Merci de m'avoir introduit dans la communauté du 143 et du 176. Merci beaucoup de m'avoir permis de participer à la Goldschmidt et à la RED'23. Enfin, je te remercie de m'avoir offert 6 mois supplémentaires de thèse qui ont été nécessaires afin d'aboutir au manuscrit et de finaliser le premier article. Je n'aurais pas pu espérer meilleure directrice de thèse...**Merci**

Thanks, **Pallabi**, for numerous discussions we had in clean lab. You were always enthusiastic to exchange some news. Hope to see you again. Thanks **Andrey B**, for many discussions and comments on paper as well as the thirty precious kilograms of BIF samples.

Merci **Philippe L.** d'avoir endossé le rôle de parrain de ma thèse.

Je souhaite remercier très chaleureusement les nombreuses personnes qui m'ont aidé dans les manips mais aussi pour votre amicalité, votre confiance et nos discussions. Merci **Mhammed**, **Claire**, **Federica**, **Chantal**, **Sylvaine**, **Clara**, **Delphine**, **Mathis**, **Mouhcine**, **Jean-luc P.** et **Emmy**. Tout a commencé avec toi **Mhammed** pendant mon stage de Master 2 et merci d'avoir très rapidement eu confiance en moi pour la fusion alcaline. Ce fut un réel plaisir de rediscuter avec toi lors d'un de tes passages au Labo. **Claire**, je me souviendrai encore de cet échantillon de goéthite puis de l'état du bol et de l'aspiration après son passage... Tu as été une merveilleuse rencontre et merci pour tout le travail et l'aide sur les échantillons durant toute la durée de ma thèse. **Chantal** tu gères la salle blanche d'une main de maître, merci pour le coup de main sur les colonnes Pb. Merci **Mouhcine** pour toutes les manips MC-ICPMS, de m'avoir formé aux mesures des compositions isotopiques de Pb mais aussi les petites mandarines que tu amenais le matin, les pauses clopes et cafés pendant le premier standard, nos nombreuses discussions et ton soutien

moral. Merci à **Jean-Luc P.** pour les créneaux ICP-MS, cette vieille bécane du 7500 va me manquer. **Mathis**, merci de m'avoir montré les subtilités du 8900. Merci **Clara** pour les nombreux sciages et broyages, et merci pour toutes nos soirées, tu fais désormais partie du cercle privilégié des amis de la fête. Merci **Sylvaine** pour les coups de main sur des articles difficiles à dénicher. Merci **Delphine** pour nos discussions, ton cadeau de livre et de nous avoir inclus avec Lukas dans ta nouvelle... Merci **Emmy** pour les nombreuses sessions MEB et MEB-FIB consacrées à la recherche du zircon perdu. Merci **Federica** pour les nombreuses sessions RAMAN perturbées par les « rayons cosmicas ». Je me souviendrai toute ma vie des châtaignes que je prenais en touchant la platine du microscope... à cause de ce maudit fauteuil qui me chargeait en électricité statique...

Merci à **Audrey C, Angélique, Gilles et Etienne T.** pour votre soutien dans les démarches administratives au sein du laboratoire et merci à **Emilie H** pour votre efficacité dans la démarche de mon dépôt de manuscrit de thèse.

Merci à **Marine, Pierre C, Caro, Pierre-Yves** alias « Pierre Yvre », **Ines T et Néo** pour tous les moments passés au bar, en pause café à 10h30 pétante, au badminton ou durant un gameboard. **Caro**, je ne doute pas un instant que ma bouture de chlorophytum est entre de très bonnes mains. On se retrouvera tous autour d'une sangria à Los Dos ! **Pierre-Yvre**, nos discussions vont me manquer.

Merci aux nombreuses personnes avec qui j'ai échangé des moments de discussions qui ont toujours été très instructifs. Merci **Régis** de tes enseignements qui ont débuté dès ma deuxième année de fac, mais aussi de ces longues discussions agrémentées par ton sens de l'humour dont seul toi a le secret. Ce furent des moments toujours très agréables.

Merci **Hervé Martin** pour tes cours passionnants durant mes études. Je ne pouvais pas espérer meilleur enseignant pour me transmettre sa passion de la Terre Précambrienne. **Lydie, Erwan, Emmanuel**, merci pour les anecdotes, les blagues et les conseils durant nos discussions devant le labo. **Lydie**, désolé d'avoir perturbé avec Lukas la sérénité de ton bureau avec nos blagues... mais je suis sûr que cela te manquera... ou pas ;) . Et vive les Licornes

Je tiens à remercier les nombreux doctorants passés ou en thèse au moment de la soumission de ce manuscrit.

Tout d'abord, les doctorants du J+1 de la thèse **Victoria, Adrien, Baptiste, Rigo, Tristan L. et Lukas**. Notre second bureau avec **Paul F.**, tu m'as accueilli avec Lukas dans ton bureau et j'ai eu la chance de partager des supers moments en salle blanche et au bar avec toi. Les voisins du bureau **Steve, Tristan E, Julie, Syro, Siddarth, Pauline, Garance et Amélie. Tristan E**, tes jeux de mots et ta bonne humeur constante vont me manquer. Merci aussi pour tes conseils sur le code, t'es le goat. Merci **Garance** pour tous les moments passés, les discussions, les vapotages, les soirées et ton soutien infaillible sur la dernière ligne droite. Merci à la belle relève des nouveaux doctorants **Manon et Thomas**, ainsi que respectivement **Clément et Agathe**. Je suis très heureux d'avoir eu la chance de vous côtoyer tous les quatre pendant ma dernière année de thèse. Merci **Thomas** pour cette blague extraordinaire (aka. L'ours bleu...). En échange, je te confie solennellement ma blague de la Naine, j'espère que tu la diffuseras dans le monde entier (conseil : le bain de bouche dans la poche sera nécessaire). Merci **Manon** pour ce moment de détente de tri minéralogique, mon seul regret est de ne pas avoir regardé un match de foot avec toi...par contre je reste à ta dispo pour faire du tri minéralo, un Yam's ou pour se faire virer du Captain.

Merci **Julien** d'être venu un moment dans notre bureau et d'être devenu mon rival du badminton.

La **Julaye**, le soleil de Clamart, la sœur d'artiste, la twerk-teacher du bombshell, shatta dancing girl (Shatta, Shatta, Shatta). Je me souviendrai de cette soirée bombshell, du déménagement de Lukas. Merci pour les barres de rires et pour ce fou rire légendaire que j'ai eu grâce à toi quand tu étais déchainée (la tentative musicale dans le couloir, TMTTC).

Je remercie aussi les deux compères **Rémy** et **Cyril**, les anciens du bureau 1.50. Pour tous les repas du midi ensemble dans le bureau 1.50 ou en extérieur... au grand M...aux arches dorées. Les moments passés à la Borée resteront gravés dans ma mémoire. Merci **Rémy** de servir si bien le café/thé, à ce niveau-là c'est un talent ! Je te remercie d'avoir contribué à ces soirées improvisées interminables sur le parking pour tester la solidité des suspensions, « en route pour l'Aveyron ». **Cyril**, je te promets de transmettre la démarche du Mont Mézenc aux futurs comparses de mes aventures.

Emmy... Je n'imiterai plus jamais la démarche de canard devant toi... ;) Merci grande Emmy et **Cames, Caelynn et Youlia** pour tous les moments jeux de société, repas (hanami !), aventure center, escape games et j'en passe... Merci **Emmy** de m'avoir remémoré durant le Cannibale que j'étais audacieux... mais finalement pas très courageux.

Guillaume... des 20 millions d'habitants de l'aire urbaine de New York (recensement 2024, source : NASA), tu es sans aucun doute mon New Yorkais préféré. Je te remercie des différents breuvages exquis que tu as produits, notamment le puissant clemencello Limonade de Miaow, et son successeur aux saveurs de pamplemousse le Château Latteuch. Si besoin d'étiquetage, tu sais que je suis là ! Merci pour les dégustations des cafés hawaïens, les streams et pour le pot de thèse. Merci d'avoir supporté mes troubles de concentration... Hâte de te revoir le Gui <3.

Roxane... (aka. la buse), ma comparse du sud-ouest, 9 ans se sont passés depuis notre rencontre. Tout à débiter par les soirées BDE au Verlaine puis au Corner coffee. Je ne compte pas tous les moments mémorables qu'on a passés ensemble, les soirées improvisées, les activités etc... (PS : je ne vais pas faire la liste des moments sinon c'est une discussion jusqu'à 5h du mat). Tu as été une co-bureau extraordinaire. Tu es surtout devenue une superbe amie. Tu es une formidable acolyte pour bitcher sur ADP, Pékin express et Koh-lanta. Au passage, essaie de t'améliorer dans le lancer des dés, je commence à me lasser de gagner à Marioparty superstars. Merci pour les semaines de vacances pépites à Bressols, merci à **Franck, Laurence, Nina** et **Tigrou** au passage. Je te remercie pour l'organisation de mon pot de thèse, c'était extra. Je sais que même au bout du monde tu passeras toujours à Clermont 1 fois par mois, donc je ne me fais pas de soucis pour te revoir.

Lukas... un géochimiste de pacotille n'est jamais en retard, pas plus qu'il n'est en avance. Le géochimiste arrive précisément à l'heure prévue. Le kouign-amann ne s'associe pas avec l'aligot... et pourtant quelle association. On a formé un duo très rapidement, toujours fourré dans les mauvais coups et les blagues. Je me souviendrai de ce duo de père Noël dans le Labo et des nombreux délires qu'on a pu avoir. Nos nombreuses heures en salle blanche à écouter du son à en faire trembler les murs, les moments repas et les afterworks au Rimbaud. Cette super semaine passée avec toi à LA et Vegas, mais aussi la semaine d'exobiologie à Bordeaux où on a produit de nombreuses répliques pépites. Merci pour mon pot de thèse, mon ami. Maintenant mon ami... voici venue l'heure de tirer l'épée ensemble ! Lukas réveille-toi ! Qu'importe le courroux, qu'importe la ruine et que l'aube soit rouge !

La thèse est un moment privilégié pour former de nouvelles amitiés au sein du Laboratoire, mais aussi un moment qui permet de consolider les amitiés qui l'ont précédé.

A ce titre, je souhaite remercier « les amis de la fête » **Quentin M, Jean et Jeremy**. Merci d'avoir toujours été présents. D'avoir partagé avec moi nos années de Master, les sorties terrains et nos vacances dans le Verdon. C'était un grand plaisir de faire de mon appart notre QG. Merci d'être venu me voir à Clermont pendant la thèse. A très vite les amis pour les prochaines aventures.

Merci **Chloé, Antoine, Lucie, Quentin D. et Potty** pour les nombreuses soirées jeux, BBQ, sushis, bars, etc... **Chloé**, nos deux premières années d'études étaient riches en découvertes et soirées avec **Antoine**. On se souviendra notamment de l'anecdote du trajet de l'enfer à 20 km/h sur l'Aubrac sous le blizzard aveyronnais. Tous ces moments ont été précieux. Merci d'être toujours là, comme quoi 5 années à distance n'ont rien altéré à notre amitié.

Merci **Coline et Simon**, les amis de l'exobio', on se retrouve après les post-docs pour monter ensemble la UC ! On y croit !

Merci **Emmanuel, Michelle, Anna et Romain**. Merci Emmanuel de ton soutien indéfectible et de tes conseils.

Merci **Clément**, « le doubidinguo », « le C » d'être là depuis le Master 2, merci pour tous les moments déjà partagés, les sorties randos pique-niques de nuit sur les hauteurs de Clermont à contempler la plèbe Clermontoise, discuter philo et regarder les perséides. Simplement, merci d'être qui tu es.

A mes parents, ma famille,

Merci à mon entourage familial, **Denise, Danis, Patricia, Pedro, Didier, Karine, Carla et Léo**.
Merci aux amis-voisins, **Dédé et Mariette**.

Merci **Maman et Papa**, vous m'avez toujours soutenu dans mes choix de vie et de scolarité. Je ne vous remercierai jamais assez pour tout votre soutien durant mes années d'études. Merci pour les bons petits plats, les retours chaleureux dans l'Aveyron. Merci **Maman** pour ta présence, tes principes, tes mots et ta personnalité ambitieuse. Tu as toujours fait en sorte que je puisse réaliser mes rêves.

Merci à mes sœurs **Angélique et Morgane** et à ma petite nièce adorée **Heidi**,
Merci ma petite toutoune **Abby**.

A ma **grand-mère**... j'aurais tant aimé que tu sois présente pour le dénouement de mes études, mais tu es partie quelques semaines avant. Tu as été une mamie extraordinaire, j'emporte avec moi une part de ta mémoire. Je te dédie cette thèse, à ta formidable histoire de vie, ta résilience et l'amour que tu m'as donné.

Résumé :

Les Formations de fer Rubanées (BIF) sont des archives sédimentaires uniques pour étudier les océans primitifs de l'Archéen. Cependant, l'environnement de formation et les mécanismes en jeu dans la formation de ces sédiments chimiques riches en fer et en silicium sont peu contraints. Les BIF ont été très peu étudiés pour leurs compositions isotopiques en Nd-Hf alors qu'elles pourraient permettre d'apporter de nouvelles contraintes sur les sources hydrothermales et continentales alimentant les anciens océans. Pour mieux contraindre l'environnement de formation des BIF, j'ai combiné des aspects de terrains et une étude pétro-géochimique sur une succession sédimentaire de la ceinture de Barberton (3,25 Ga, Afrique du Sud). Le modèle de dépôt des BIF de Barberton implique un milieu de dépôt profond, au bas d'une pente et distal du continent. Cet environnement est perturbé ponctuellement par des dépôts gravitaires terrigènes (mafiques) caractéristiques d'un système sédimentaire d'éventail sous-marin profond. J'ai évalué si la signature géochimique de l'eau de mer (REE+Y, faibles HFSE) permettait d'indiquer la préservation des compositions isotopiques Hf-Nd-Pb primaires sur un BIF de la ceinture de Isua (3,7 Ga, Groenland). Le BIF de Isua montre des perturbations post-dépôts des compositions isotopiques Hf-Nd attribués à la présence d'apatites secondaires. Il a cependant préservé un âge ^{207}Pb - ^{206}Pb de 3810 ± 7 Ma hérité de zircons détritiques. Le spectre REE+Y typique de l'eau de mer ne garantit donc ni la préservation des compositions isotopiques Hf-Nd primaires de l'eau de mer, ni de l'absence de toute contamination terrigène. Enfin, j'ai exploré l'origine et la source du Nd et de l'Hf dans les BIF à l'échelle des bandes sur des échantillons provenant de la ceinture de Témagami (2,7 Ga, Canada). Les compositions isotopiques initiales en Nd-Hf des bandes de BIF de Témagami riches en Si montrent un découplage des deux systèmes isotopiques. A l'inverse, celles des bandes riches en Fe demeurent couplées en Nd-Hf. Les bandes riches en Si enregistrent une composition isotopique en Hf radiogénique provenant des eaux d'altérations des continents felsiques. A l'inverse, l'Hf et le Nd des bandes riches en Fe pourrait provenir principalement de l'hydrothermalisme sous-marin.

Mots-clés : BIF, océan archéen, environnement de formation, signature de l'eau de mer, compositions isotopiques Hf-Nd, sources hydrothermales et continentales.

Abstract:

The Banded Iron Formations (BIF) are unique sedimentary archives for studying the primitive oceans of the Archean. However, the environment of formation and the mechanisms involved in the formation of these iron- and silicon-rich chemical sediments are poorly constrained. The BIFs have been little studied for their Nd-Hf isotopic compositions, although they could provide new constraints on the hydrothermal and continental sources feeding the ancient oceans. To better constrain the BIFs environment of formation, I combined field observations with a petro-geochemical study on a sedimentary succession from the Barberton belt (3.25 Ga, South Africa). The deposition model of the Barberton BIFs involves a deep depositional environment, at the base of a slope and distal from the continent. This environment is occasionally disturbed by gravity-driven terrigenous deposits (mafic) characteristics of a deep-sea fan system. I evaluated whether the seawater geochemical signature (REE+Y, low HFSE) indicated the preservation of the primary Hf-Nd-Pb isotopic compositions in a BIF from the Isua belt (3.7 Ga, Greenland). The Isua BIF shows post-depositional disturbances in the Hf-Nd isotopic compositions attributed to the presence of secondary apatites. However, it preserved a ^{207}Pb - ^{206}Pb age of 3810 ± 7 Ma inherited from detrital zircons. Therefore, the REE+Y spectrum typical of seawater does not guarantee the preservation of the primary Hf-Nd isotopic compositions of seawater, nor the absence of any terrigenous contamination. Finally, I explored the origin and source of Nd and Hf in the BIFs at the scale of the bands on samples from the Témagami belt (2.7 Ga, Canada). The initial Nd-Hf isotopic compositions of the Si-rich bands of the Témagami BIFs show a decoupling of the two isotopic systems. Conversely, those of the Fe-rich bands remain coupled in Nd-Hf. The Si-rich bands record a radiogenic Hf isotopic composition originating from the weathering waters of felsic continents. Conversely, the Hf and Nd in the Fe-rich bands could mainly originate from submarine hydrothermalism.

Keywords: BIF, archean ocean, environment of formation, seawater signature, Hf-Nd isotopic compositions, hydrothermal et continental sources.

Sommaire

Remerciements	6
Résumé :	10
Abstract:	11
Introduction générale	17
Chapitre 1 - État de l'art	23
1. Le Précambrien	25
1.1. Les premiers continents	25
1.2. Le GOE et les changements induits dans l'hydrosphère-l'atmosphère précambrienne	28
2. Les Formations de fer rubanées (BIF)	30
2.1. Une archive temporelle et spatiale	30
2.2. Environnements de dépôt des BIF	33
2.3. La source du fer et du silicium dans les BIF	34
2.4. Les mécanismes de précipitation des BIF	36
2.5. L'alternance des bandes riches en fer et en silicium	38
3. La signature chimique des océans	39
3.1. Éléments traces : la signature de l'eau de mer et de l'hydrothermalisme	39
3.2. Les compositions isotopiques Hf-Nd	42
3.2.1. Introduction aux compositions isotopiques.....	42
3.2.2. Le découplage isotopique Hf-Nd dans les sédiments modernes.....	44
3.2.3. Le découplage isotopique Hf-Nd des BIF	47
Chapitre 2 - Méthodologie pour la caractérisation géochimique des BIF	53
1. Préparation des échantillons de BIF	55
2. Caractérisation élémentaire : Protocole, mesures & standards	57
2.1. Les éléments majeurs	57
2.2. Les éléments traces	60
2.2.1. Historique et contexte de la mesure	60
2.2.2. Méthodes de dissolution.....	61
2.2.3. Standards, blancs, duplicatas et matériel pour la dissolution.....	64
2.2.4. Protocole de dissolution pour les BIF	65
2.2.5. La mesure des concentrations en éléments traces sur ICP-MS	67
2.2.6. Traitement des données acquises par ICP-MS	70
2.2.7. Évaluation de la qualité des mesures de concentrations en éléments traces.....	75
3. Détermination des compositions isotopiques	76
3.1. La dilution isotopique (DI)	76
3.1.1. Principe.....	76
3.1.2. Conception et calibration des spikes mixtes au LMV	77

3.1.3. Estimation des précisions obtenues sur les rapports $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ grâce aux nouveaux spikes mixtes.....	79
3.2. Protocole pour la mesure des compositions isotopiques en Sm-Nd et Lu-Hf	85
3.2.1. Dissolution et ajout de spike dans les échantillons	85
3.2.2. La séparation et purification : chromatographie ionique sur colonne.....	86
3.2.3. Les blancs de chimie.....	92
3.3. Mesure des compositions isotopiques sur MC-ICPMS	93
3.3.1. Travaux préliminaires : lien entre concentration d'Hf et précision analytique.....	93
3.3.2. Mesure des compositions isotopiques en Hf.....	94
3.3.3. Mesure des compositions isotopiques en Lu	96
3.3.4. Mesures des compositions isotopiques en Nd.....	97
3.3.5. Mesure des compositions isotopiques en Sm	98
3.3.6. Mesure des compositions isotopiques en Pb.....	99
3.4. Évaluation de la qualité des données acquises	100
3.4.1. Compositions isotopiques en Hf et Nd.....	100
3.4.2. Compositions isotopiques en Pb	102
<i>Chapitre 3 - Environnement sédimentaire et influence terrigène des BIF de Barberton (3,25 Ga, Afrique du Sud).....</i>	105
<i>Abstract:</i>	107
<i>Introduction</i>	108
<i>2. Geological context.....</i>	110
<i>3. Material and Methods.....</i>	112
3.1. Sample preparation	112
3.2. Major element analysis	113
3.3. Acid digestion and trace element measurements	113
3.4. Laser Ablation for in-situ trace element contents.....	114
<i>4. Results</i>	116
4.1. Studied section and lithological units.....	116
4.2. Petrographic composition.....	120
4.2.1. Banded ferruginous chert (BFC)	120
4.2.2. Chert-plate conglomerate.....	122
4.2.3. Banded iron formations (BIF).....	123
4.2.4. Terrigenous-rich detrital sedimentary rocks	123
4.3. Major element compositions.....	124
4.3.1. Chemical sedimentary rocks	124
4.3.2. Detrital sedimentary rocks	126
4.5. Bulk trace element compositions.....	126
4.5.1. Chemical sedimentary rocks	126
4.5.2. Detrital sedimentary unit.....	128
4.6. In-situ trace element compositions.....	129
4.6.1. In-situ chemical sedimentary rocks.....	130
4.6.2. In-situ chert-plate conglomerate	131
4.6.3. In-situ terrigenous-rich sedimentary rocks.....	131
<i>5. A deep-water depositional system.....</i>	132
<i>6. Discussion.....</i>	136

6.1. Depositional environments for Lower Mapepe Formation and the origin of the chert-plate conglomerate.....	136
6.2. Nature of the terrigenous sources in the lower Mapepe Source	138
7. Conclusion.....	143
<i>Chapitre 4 – La signature de l’eau de mer dans un BIF de 3,7 Ga (Isua greenstone belt, Groenland).....</i>	<i>145</i>
Abstract:	149
1. Introduction	150
2. Geological Context.....	152
3. Material and Methods.....	154
3.1. Material	154
3.2. Methods	155
3.2.1. Magnetic separation to isolate individual mineral fractions.....	155
3.2.2. Scanning Electron Microscope (SEM) imaging.....	155
3.2.3. Major element compositions.....	156
3.2.4. Trace element concentrations.....	156
3.2.5. Isotopic compositions.....	157
4. Results	159
4.1. Petrographic observations.....	159
4.1.1. Thin sections.....	159
4.1.2. Reference material powder	161
4.2. Major elements.....	162
4.3. Trace elements	163
4.4. Pb, Lu-Hf and Sm-Nd isotopic compositions.....	164
4.4.1. Pb-Pb isotopic composition.....	164
4.4.2. Lu-Hf isotopic composition.....	166
4.4.3. Sm-Nd isotopic composition.....	167
5. Discussion.....	168
5.1. Standards are never perfect: The “nugget effect” of zircon and apatite might explain geochemical variability of the IF-G reference standard	168
5.2. Multiple radiogenic ages for the IF-G reference material: What do they mean?....	173
5.2.1. Depositional age of the BIF	173
5.2.2. Age of the detrital ‘phantom zircons’.....	174
5.2.3. Lu-Hf and Sm-Nd isochron ages	176
5.3. Is there a geochemical meaning for the extremely radiogenic initial Hf isotopic composition of the Isua BIF and its magnetite-rich fraction?	178
5.4. A word of caution about the use and meaning of ‘typical seawater trace element signature’	180
6. Conclusions	181
Acknowledgement	182

Chapitre 5 - Les BIF de Témagami (2,7 Ga, Canada) : un cas d'étude pour déterminer l'origine des bandes riches en fer et en silice.....	185
1. Les BIF de Témagami.....	187
1.1. Contraintes temporelles et conditions métamorphiques	187
1.2. Échantillons, préparation et analyses réalisées.....	188
2. Caractérisation pétro-géochimique des BIF de Témagami	189
2.1. Pétrographie des BIF	189
2.2. Éléments majeurs	191
2.3. Éléments traces	193
2.3.1. Contamination des BIF par du matériel terrigène	193
2.3.2. Préservation de la signature chimique de l'eau de mer	194
2.4. Compositions isotopiques en Hf-Nd	196
2.4.1. Âges Sm-Nd et Lu-Hf apparents	196
2.4.2. Compositions isotopiques initiales en Nd et Hf	197
3. Interprétations des résultats.....	199
3.1. Tendances linéaires dans les diagrammes Sm-Nd et Lu-Hf : peut-on parler d'« isochrones » ?	199
3.2. Simulation Monte-Carlo pour modéliser la potentielle non-cogénicité des bandes de BIF en Hf	201
3.2.1. Programme et exemple d'une simulation.....	201
3.2.2. La MSWD : Lien entre précision analytique et dispersion.....	204
3.2.3. Résultats des simulations Monte-Carlo	206
3.3. Comment expliquer la différence de compositions isotopiques initiales en Hf entre les différentes bandes de BIF ?	208
Conclusions générales & perspectives.....	215
Liste des références.....	220
Annexes.....	243
Annexes A	245
Annexes B	255
Annexes C.....	267
Annexes D	285
Résumé :.....	300

Introduction générale

Aujourd'hui, les continents occupent 30 % de la superficie du globe terrestre et ont une composition felsique, riche en silice de l'ordre de 66 wt % (Rudnick & Gao, 2014). Les océans sont oxygénés, alcalins, et occupent les 70 % restant de la surface terrestre (Pinti, 2005). La Terre primitive archéenne (4 Ga – 2,5 Ga) était probablement très différente. La superficie couverte par les océans et les continents est le sujet d'intenses débats, tout comme leur composition chimique. Plusieurs études suggèrent que la croûte continentale archéenne était aussi felsique et autant étendue qu'aujourd'hui (e.g. Arndt & Davaille, 2013 ; Greber et al., 2017 ; Korenaga, 2021), tandis que d'autres proposent un changement majeur de volume et de composition, passant de lithologies principalement mafiques à felsiques vers ~3 Ga, potentiellement lié à l'apparition de la tectonique des plaques (e.g., Dhuime et al., 2015 ; Tang et al., 2016). Flament et al., (2013) suggèrent que la partie émergée des continents occupaient moins de 5 % de la surface terrestre entre 3,8 et 2,5 Ga. Comme l'hypsométrie des continents archéens était vraisemblablement plus faible et les marges continentales moins développées (Flament et al., 2013 ; Bindeman et al., 2018), les environnements de dépôt sédimentaires étaient aussi potentiellement différents de ceux que l'on connaît aujourd'hui. Les changements dans la nature et le volume des masses continentales émergées ont affecté le transfert global des éléments chimiques vers les océans (e.g. Kamber, 2010 ; Greber et al., 2017), influençant ainsi la chimie des océans et des sédiments qui s'y déposaient. Les premiers océans étaient plus chauds (26 à 50 °C), plus acides, très riches en fer (Fe) et en silicium (Si), et globalement anoxiques au moins jusqu'à la fin de la période archéenne (Pinti, 2005 ; Robert & Chaussidon, 2006 ; Planavsky et al., 2011 ; Lyons et al., 2014 ; Marin-Carbonne et al., 2014 ; Halevy & Bachan, 2017 ; Konhauser et al., 2017). Le refroidissement séculaire du manteau terrestre suggère que l'activité hydrothermale sous-marine était plus intense à l'Archéen et peut-être épisodique, liée à la remontée de superplumes. L'importance relative des contributions hydrothermales et continentales dans les océans archéens est encore sujet à débats (Bekker et al., 2010).

L'étude des roches archéennes permet d'apporter des contraintes uniques sur les conditions de surface et l'environnement de la Terre primitive. Les archives géologiques de la période archéenne sont rares mais accessibles sur le terrain. Elles se présentent sous la forme d'îlots de préservation appelés « cratons archéens ». Ces cratons sont composés presque systématiquement de ceintures de roches vertes, comprenant des roches volcaniques et sédimentaires contenues entre des plutons granitiques.

Parmi ces roches, les Formations de fer rubanées (BIF : Banded Iron Formations) constituent une des archives sédimentaires les plus intéressantes afin d'étudier les environnements de dépôt et les océans primitifs. Les BIF sont des sédiments chimiques uniques des périodes archéennes et protérozoïques, avec une archive géologique s'étalant de 3,7 Ga à 1,88 Ga. Ils ne sont plus formés dans les conditions physico-chimiques de l'océan moderne (Klein, 2005). Les BIF sont constitués d'une alternance de bandes millimétriques à centimétriques très riches en silicium (Si) et très riches en fer (Fe), probablement formées par la précipitation de Fe et de Si dissous dans l'eau de mer (Konhauser et al., 2017). Ils possèdent les caractéristiques chimiques typiques, notamment en éléments traces, de la signature de l'eau de mer influencée par des apports hydrothermaux sous-marin et parfois continentaux (Bolhar et al., 2004 ; Bau & Alexander, 2009 ; Friend et al., 2008 ; Viehmann et al., 2014). De nombreux questionnements persistent autour de la formation des BIF. La source du Fe est plutôt bien établie, l'attribuant à l'activité hydrothermale sous-marine plus intense à l'Archéen (Isley & Abbott, 1999 ; Jacobsen & Pimentel-Klose, 1988). La source majeure du Si est toujours questionnée entre l'altération continentale (Hamade et al., 2003 ; Frei & Polat, 2007 ; Wang et al., 2024) et l'apport l'hydrothermal (Mortlock et al., 1993 ; Y. Wang et al., 2009 ; Chakrabarti et al., 2012).

L'environnement de dépôt des BIF est aussi largement discuté. La présence d'une structure laminaire avec des bandes latéralement étendues et un contenu terrigène mineur traduisent un environnement de dépôt profond (> 200 m) (Gross, 1980 ; Trendall, 2002). Cependant, les BIF ne sont pas complètement isolés des apports continentaux car ils sont très souvent associés à des sédiments terrigènes comme les grès et les argilites. De nouvelles études apparaissent donc nécessaires pour mieux contraindre le milieu sédimentaire de leur mise en place et caractériser les influences et les signatures géochimiques terrigènes potentiellement enregistrées par ces dépôts chimiques.

D'un point de vue géochimiques, les BIF ont été très peu étudiés pour leurs compositions isotopiques en Nd-Hf alors qu'elles pourraient permettre d'apporter de nouvelles contraintes sur l'importance des contributions hydrothermales et continentales dans les océans archéens. L'existence d'un découplage des systèmes isotopiques Hf-Nd dans les sédiments chimiques et l'eau de mer moderne est directement reliée aux processus d'altération de larges surfaces continentales felsiques et émergées, i.e. nos continents actuels (Albarède et al., 1998 ; van de Flierdt et al., 2004, 2016 ; Rickli et al., 2009, 2010 ; Zimmermann et al., 2009 ; Vervoort et al., 2011 ; Garçon et al., 2013). L'existence d'un découplage des systèmes isotopiques Hf-Nd dans les BIF ayant préservés une signature primaire de l'eau de mer archéenne pourraient permettre de savoir si les terres continentales émergées étaient étendues et constituées de matériel granitique comme aujourd'hui. A l'inverse, si l'activité hydrothermale des océans archéens était très intense et/ou que les premiers continents émergés étaient petits et constitués de roches mafiques et juvéniles, alors le découplage des systèmes isotopiques Nd-Hf dans les BIF devrait être faible ou inexistant. A l'heure actuelle, seulement trois études reportent des compositions isotopiques Hf-Nd dans des BIF (Viehmann et al., 2014, 2018 ; Peng et al., 2023). Elles concluent toutes sur l'existence d'un fort découplage Nd-Hf avec des compositions isotopiques initiales en Hf extrêmement élevées pour l'Archéen ($\epsilon_{\text{Hf}}(t) > 20$). Les âges isochrones $^{176}\text{Lu}-^{176}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}-^{144}\text{Nd}$ obtenues par ces trois études sont concordants avec l'âge de dépôt présumé des BIF étudiés, mais ils sont très imprécis et associés à une grande dispersion des données. Une réévaluation de ces données isotopiques est donc nécessaire pour statuer sur la présence ou non d'un découplage Nd-Hf dans les BIF archéens.

Ma thèse a pour but d'apporter de nouvelles contraintes sur les environnements de dépôts, les conditions de surface et la composition chimique des continents et des océans au début de l'histoire de la Terre en s'appuyant sur l'enregistrement géochimique des BIF. Pour ce faire, j'ai mesuré les concentrations en éléments majeurs et traces et les compositions isotopiques en Lu-Hf et Sm-Nd d'environ 70 échantillons de BIF. Une grande part de ces échantillons ont aussi été analysés pour leurs compositions isotopiques en Pb. Seule une partie de ces compositions isotopiques sont interprétées et discutées dans ce manuscrit. Le reste fait l'objet des perspectives de ce travail de thèse.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la présentation des connaissances actuelles sur les conditions de surface au Précambrien, la signature chimique des premiers océans et les BIF. L'environnement de dépôt, la source du Si et du Fe, et les mécanismes de formation des BIF sont présentés dans le but de fournir au lecteur un état de l'art des connaissances sur ces dépôts sédimentaires atypiques. Dans ce chapitre, je détaille également les notions de découplage des systèmes isotopiques Hf-Nd observé dans les sédiments modernes et potentiellement dans les BIF.

Le second chapitre présente l'ensemble des méthodes utilisées pour caractériser les échantillons en éléments majeurs, traces et en compositions isotopiques Hf-Nd-Pb. Une première partie est dédiée à la préparation des échantillons (sciage, broyage...). Une seconde partie est dédiée à la caractérisation élémentaire des éléments majeurs par fusion alcaline et des éléments traces par voie humide. Une évaluation de la qualité des données y est associée. Une troisième partie est dédiée à la calibration des spikes mixtes qui ont été confectionnés et utilisés durant ma thèse pour la mesure des compositions isotopiques Hf-Nd des BIF. Il y est aussi présenté le protocole de dissolution des échantillons, de séparation sur des colonnes échangeuses d'ions et le traitement des données brutes acquises sur MC-ICP-MS. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation de la qualité des données isotopiques acquises au cours de ma thèse.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un site exceptionnel, inscrit au patrimoine mondial de l'humanité, appelé « tsunamite conglomerate » (Formation de Mapepe, 3,25 Ga, Afrique du Sud). Cette localité présente une succession sédimentaire remarquable, impliquant des sédiments chimiques (chert et BIF) et terrigènes (grès, conglomérats). L'analyse de ces faciès et notamment des structures sédimentaires permet de caractériser le milieu de dépôt et le type de système sédimentaire. Les analyses géochimiques effectuées (traces, majeurs) permettent quant à elles d'apporter des informations sur les facteurs environnementaux qui contrôlent la formation de ces sédiments chimiques, ainsi que sur la nature de leurs sources continentales. Ce chapitre fera l'objet d'une soumission prochaine à *Precambrian Research*.

Le quatrième chapitre de cette thèse s'intéresse à l'impact d'un métamorphisme de haut grade sur les compositions isotopiques Hf-Nd et Pb d'un BIF provenant de la ceinture de roches vertes de Isua (3,7 Ga, Groenland). J'ai réalisé une étude pétro-géochimique détaillée d'un échantillon qui est utilisé comme matériel de référence. Il s'agit du standard IF-G fourni par le SARM de Nancy (France). Ce standard a été considéré comme étant non affecté par la contamination terrigène avec une signature d'eau de mer « pure ». Les résultats montrent que l'échantillon est hétérogène granulométriquement engendrant un effet pépite et une mauvaise répétabilité des teneurs en éléments traces et des compositions isotopiques (Hf-Nd-Pb). Les systèmes isotopiques ^{176}Lu - ^{176}Hf et ^{147}Sm - ^{144}Nd sont perturbés par les événements post-dépôts avec notamment des compositions isotopiques en Hf très radiogéniques ($> 100 \text{ } \epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{Ga})}$) et l'impossibilité de résoudre un âge. Nous obtenons cependant un âge ^{207}Pb - ^{206}Pb bien défini à $3810 \pm 7 \text{ Ma}$ (MSWD = 1.06). Dans ce chapitre, nous discutons du contrôle minéralogique sur les compositions isotopiques en Nd-Hf-Pb de ce standard de BIF. Ce chapitre fera l'objet d'une soumission prochaine à GCA (*Geochimica and Cosmochimica Acta*).

Le cinquième chapitre se focalise sur les BIF de Témagami (2,7 Ga) qui sont considérés comme des BIF très faiblement affectés par le métamorphisme. De par la préservation de leur spectre d'eau de mer, ils sont considérés comme des archives de l'eau de mer Néoarchéenne. Nous proposons une étude géochimique haute résolution sur 4 échantillons de BIF de Témagami. Dix-neuf bandes ont été extraites et analysées pour leur contenu en majeurs, traces et compositions isotopiques en Hf-Nd. Pour mieux comprendre les résultats obtenus, j'ai effectué des simulations Monte-Carlo pour évaluer si différentes sources d'Hf pourraient expliquer les datations Lu-Hf et Sm-Nd imprécises, ainsi que la dispersion des données dans les diagrammes isochrones. Le but étant de caractériser l'origine continentale et/ou hydrothermale de l'Hf et du Nd dans les bandes riches en fer et en silice des BIF Archéens.

Enfin, cette thèse s'achève par un chapitre de conclusions et perspectives dans lequel je résume l'ensemble de mes résultats et les interprétations faites dans les différents chapitres précédents. Des perspectives sur d'éventuels travaux futurs y sont également présentés

Chapitre 1 - État de l'art

1. Le Précambrien

1.1. Les premiers continents

L'histoire de la Terre est divisée en 4 Éons géologiques : L'Hadéen, l'Archéen, le Protérozoïque et le Phanérozoïque. Le Précambrien est le Superéon regroupant les trois premiers Éons et comprend presque 90 % de l'histoire de la Terre (Fig.1). L'Hadéen s'étend du début de l'histoire de la planète de 4,568 Ga jusqu'à 4 Ga et est une période où très peu d'information géologique a été préservée. Les zircons sédimentaires de Jack Hills datés à 4,4 Ga dans le craton de Yilgarn (Australie) sont les plus vieux témoins de la présence d'une croûte continentale et d'un océan sur Terre (Wilde et al., 2001). L'Éon Archéen s'étend de 4 Ga à 2,5 Ga (Fig. 1). L'Archéen se caractérise par des îlots de préservation de roches appelés cratons Archéens. La structure des cratons Archéens comprend systématiquement deux ensembles : une suite de gneiss sodiques TTG (Tonalite, Trondhjemite et Granodiorite) et des ceintures de roches vertes comprenant des roches volcaniques mafiques/ultramafiques et des roches sédimentaires. La présence systématique de plusieurs lithologies majeures et uniques à l'Archéen tels que les TTG, les komatiites, les dépôts sédimentaires siliceux (cherts) et ferreux (Formations de fer rubanées, BIF) souligne des différences majeures de mécanismes et de processus physico-chimiques de la Terre, à la fois en surface et en profondeur.

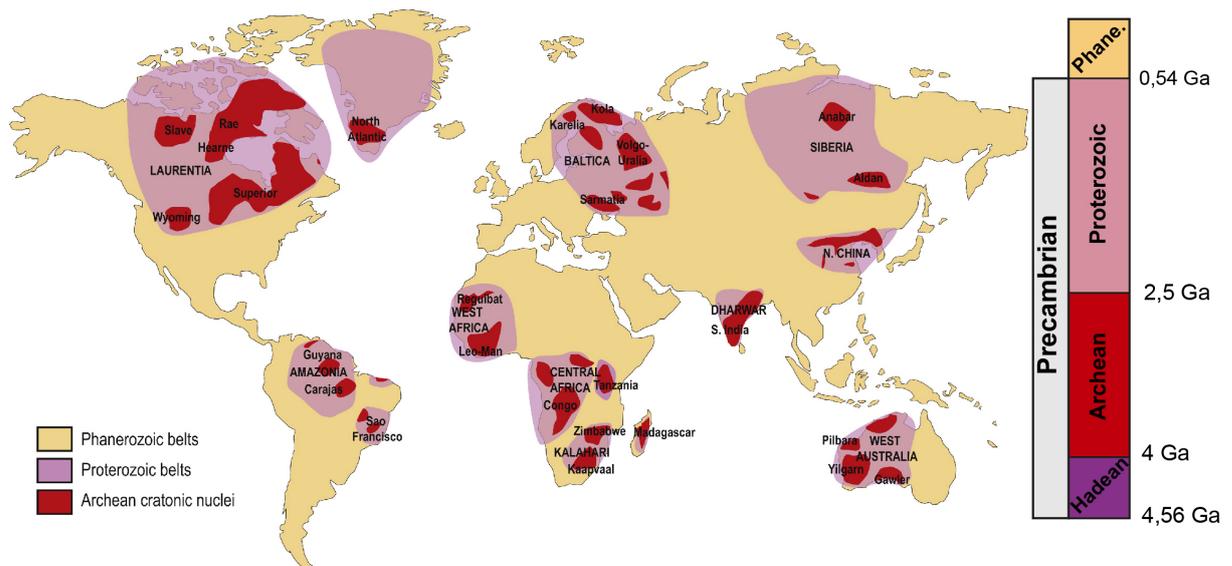


Figure 1. Carte des surfaces continentales présentant les zones de préservation des roches précambriennes. Carte modifiée, d'après Vanderhaeghe et al. (2019).

L'évolution de la croûte continentale au début de l'histoire de la Terre reste une question majeure en Sciences de la Terre. Plusieurs grandes questions sont encore débattues : (i) les mécanismes de croissance crustale, (ii) la façon dont la croûte s'est formée (de manière continue ou épisodique), (iii) sa composition, (iv) le volume des continents au cours du temps, et (v) l'émergence des continents. De nombreux modèles proposent que l'Archéen soit la période majeure de croissance crustale (Taylor & McLennan, 1985 ; Belousova et al., 2010 ; Voice et al., 2011 ; Dhuime et al., 2012 ; Pujol et al., 2013 ; Hawkesworth et al., 2017), avec au moins 50 % du volume actuel de croûte généré dès la fin de l'Archéen (Roberts & Spencer, 2015), soit de façon épisodique (Voice et al., 2011 ; Arndt & Davaille, 2013 ; Condie et al., 2018 ; Garçon, 2021), soit de façon continue (Dhuime et al., 2012 ; Cawood et al., 2013 ; Hawkesworth et al., 2013, 2017 ; Spencer, 2020). La composition de la croûte continentale archéenne est aussi débattue avec des études favorisant une composition plus mafique (Taylor & McLennan, 1985; Dhuime et al., 2015; Tang et al., 2016) ou aussi felsique que la croûte continentale moderne (i.e. 66 pds % ; Rudnick & Gao, 2014) (Greber et al., 2017 ; Keller & Harrison, 2020 ; Ptáček et al., 2020 ; Garçon, 2021). Les âges obtenus sur des zircons détritiques indiquent que le plus vieux des 5 supercontinents connus à la surface de notre planète – Superia/Sclavia - est daté à 2,7 Ga (Fig. 2) (Voice et al., 2011 ; Hawkesworth et al., 2013).

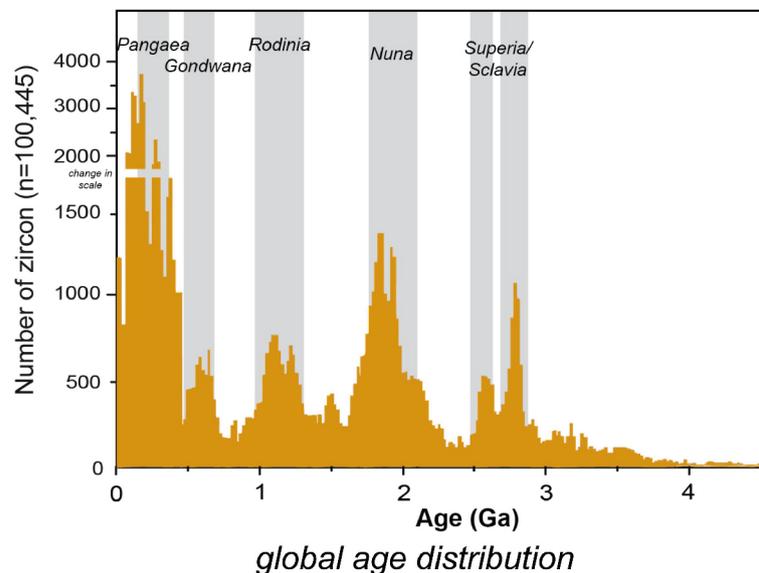


Figure 2. Figure extraite de Hawkesworth et al. (2020). Compilation de la distribution des âges de cristallisation des zircons détritiques (Voice et al., 2011). Les bandeaux gris représentent les périodes d'assemblage des supercontinents.

L'origine des pics de distribution des âges des zircons sédimentaires à des périodes spécifiques est très débattue. Si la distribution n'est pas biaisée, ils pourraient refléter les volumes de croûte continentale produits au cours du temps et donc une croissance crustale épisodique. Une autre hypothèse suggère que les pics seraient induits par un biais de préservation qui tendrait à préférentiellement préserver les zircons durant les périodes d'assemblage des supercontinents (Hawkesworth et al., 2009 ; Cawood et al., 2013).

La préservation des roches crustales et notamment des roches sédimentaires archéennes est sporadique et rare au-delà de > 3 Ga. Des hypothèses suggèrent que les continents n'étaient que ponctuellement émergés et de faible dimension, ne produisant que très peu de matériel terrigène. Il est évoqué qu'au-delà de 3,5 Ga, en lien avec un manteau terrestre plus chaud, l'activité volcanique était plus intense avec plus de panaches magmatiques engendrant l'émergence majoritairement de terres volcaniques mafiques de type Hawaï-Islande (Korenaga, 2021). La fraction de croûte continentale felsique (granitoïdes) serait restée majoritairement immergée jusqu'à 3,5 Ga. Ce modèle impliquerait que la surface de la Terre archéenne ait été dominée très largement par les océans avec des terres émergées de faible dimension et de composition majoritairement basaltique-komatiitique.

1.2. Le GOE et les changements induits dans l'hydrosphère-l'atmosphère précambrienne

La composition de l'atmosphère précambrienne est relativement complexe à contraindre, mais des études montrent que sa composition était drastiquement différente notamment avec l'absence d'O₂ avant 2,4 Ga (Fig. 3). La composition chimique de l'atmosphère archéenne était dominée par une plus forte concentration en CO₂ et en CH₄ permettant par effet de serre de contrebalancer une plus faible activité du soleil durant cette période et de maintenir une température entre 0 et 40 °C à la surface de la Terre (Catling & Zahnle, 2020). De manière générale, la composition de l'océan archéen était très différente de l'océan moderne avec une forte concentration en Si et en Fe dissous. La température de l'océan archéen est un sujet fortement débattu, avec des auteurs proposant soit une température entre 26-35 °C, soit une température très élevée de plus de 50 °C (Knauth & Lowe, 1978 ; Knauth, 2005 ; Kasting et al., 2006 ; Robert & Chaussidon, 2006 ; Jaffrés et al., 2007 ; Hren et al., 2009 ; Blake et al., 2010 ; Marin-Carbonne et al., 2014).

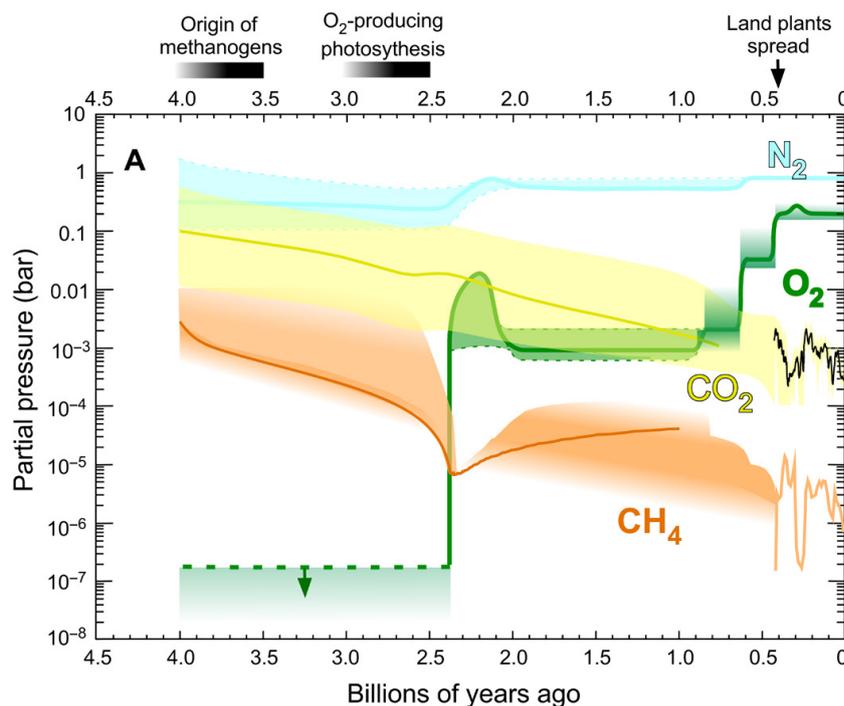


Figure 3. Évolution des principaux constituants de l'atmosphère depuis de 4 Ga à aujourd'hui figure extraite de Catling & Zahnle, (2020).

Un changement majeur a lieu durant la fin de l'Archéen et le début de l'Éon Protérozoïque (2,5 Ga - 0,54 Ga), c'est la crise de l'oxygène ou le Grand événement d'oxydation (GOE : Great Oxidation Event) à 2,4-2,1 Ga (Holland, 2006 ; Lyons et al., 2014).

Cet évènement marque une augmentation significative de l'oxygène libre (O_2) dans l'océan et son passage vers l'atmosphère où sa concentration a drastiquement augmenté passant de moins de 0,001 % durant l'Archéen à presque 1 % du niveau atmosphérique actuel d' O_2 après le GOE (Fig. 3) (Kump, 2008 ; Lyons et al., 2014). L'augmentation de l'oxygène atmosphérique s'est probablement produite de façon progressive par des oscillations (Gumsley et al., 2017). Les évidences de l'existence du GOE sont : (i) la présence des grains détritiques facilement oxydables (par ex : pyrite, uraninite...) dans les dépôts sédimentaires pré-GOE (Johnson et al., 2014) ; (ii) la disparition des fractionnements indépendants de la masse du soufre (MIF) post-GOE qui sont générés par des réactions photochimiques dans une atmosphère anoxique (Farquhar et al., 2000) ; (iii) après le GOE, les archives sédimentaires montrent l'apparition des niveaux rouges d'altération (red beds) et des premiers paléosols attestant d'une oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} en condition d'atmosphère oxydante (Rye & Holland, 1998). La cause la plus probable de cette accumulation d'oxygène dans l'atmosphère serait liée à une augmentation de l'activité photosynthétique des cyanobactéries (Brocks et al., 1999 ; Rasmussen et al., 2008 ; Buick, 2008). Campbell & Allen (2008) suggèrent que l'altération des chaînes de montagnes générées par les collisions liées à la formation des supercontinents (Fig. 2) aurait permis d'apporter des grands volumes de nutriments tels que le phosphore (P) aux océans amenant à une explosion de la vie photosynthétique. Cependant d'autres causes, notamment des origines géologiques (Gaillard et al., 2011 ; Andrault et al., 2018) impliquant par exemple un dégazage du manteau primitif induit par la transition par la mise en place de la tectonique des plaques moderne (Andrault et al., 2018).

Une des conséquences majeures de cette augmentation d'oxygène globale est un épisode de glaciation intense (Snowball Earth Event) qui suit le GOE : c'est la glaciation huronienne s'étalant de 2,4 à 2,1 Ga (Young, 2002, 2013 ; Warke et al., 2020). Une première hypothèse sur la cause de cette glaciation suggère une consommation partielle du méthane (CH_4) atmosphérique par oxydation avec l' O_2 libéré durant le GOE (Farquhar et al., 2000, 2001 ; Pavlov et al., 2000 ; Bekker et al., 2004) diminuant l'intensité de l'effet de serre de la Terre précambrienne. Une seconde hypothèse n'implique pas de causalité temporelle entre ces deux évènements mais suggère que la période de glaciation serait liée à la consommation du CO_2 dans l'érosion de large province basaltique (LIP : Large Igneous Provinces) (Melezhik, 2006). En effet, deux évènements de super-plume (super panache) ont vraisemblablement généré de larges volumes de roches magmatiques sur

des courtes périodes allant de 2,7 Ga à 2,4 Ga (Abbott & Isley, 2002). La consommation du CO₂ atmosphérique via l'érosion chimique des roches basaltiques mises à l'affleurement pourrait avoir entraîné une diminution de l'effet de serre (Melezhik, 2006).

2. Les Formations de fer rubanées (BIF)

2.1. Une archive temporelle et spatiale

Les formations de fer rubanées ou Banded Iron Formation en anglais (BIF) sont des dépôts singuliers caractérisés par une alternance de bandes millimétriques à centimétriques riches en fer (Fe) et riches en silicium (Si). C'est cette alternance qui définit le terme de BIF. Les BIF sont des dépôts à haute valeur économique car ils forment la principale source du Fer pour notre société. Quelques photos de BIF sont présentées dans la Figure 4. Les trois échantillons sont composés d'une alternance de bandes grises, composées majoritairement de quartz, et de bandes soit noires (riches en magnétite) ou rouges (riches en hématite) en fonction de la nature de l'oxyde de Fer. Les bandes demeurent des mélanges, dans des proportions variables, de quartz et d'oxydes de Fer.



Figure 4. Échantillons macroscopiques de formations de fer rubanées (BIF) de gauche à droite provenant (a) du nord-est de la ceinture de roches vertes de Isua au Groenland (3,7 Ga) ; (b) de la ceinture de roches vertes de Barberton en Afrique du Sud (3,25 Ga) ; et (c) de la ceinture de roches vertes de Témagami au Canada (2,7 Ga). La barre noire représente une longueur de 5cm.

Les bandes des BIF sont généralement continues, mais très souvent déformées, tronquées par les évènements post-dépôts. L'archive spatiale actuelle des dépôts de BIF sur Terre montre qu'ils sont localisés sur tous les boucliers précambriens et sur la plupart des cratons archéens (Fig. 5a). La Figure 5a de Bekker et al. (2014) compile les principaux gisements de formation de Fer.

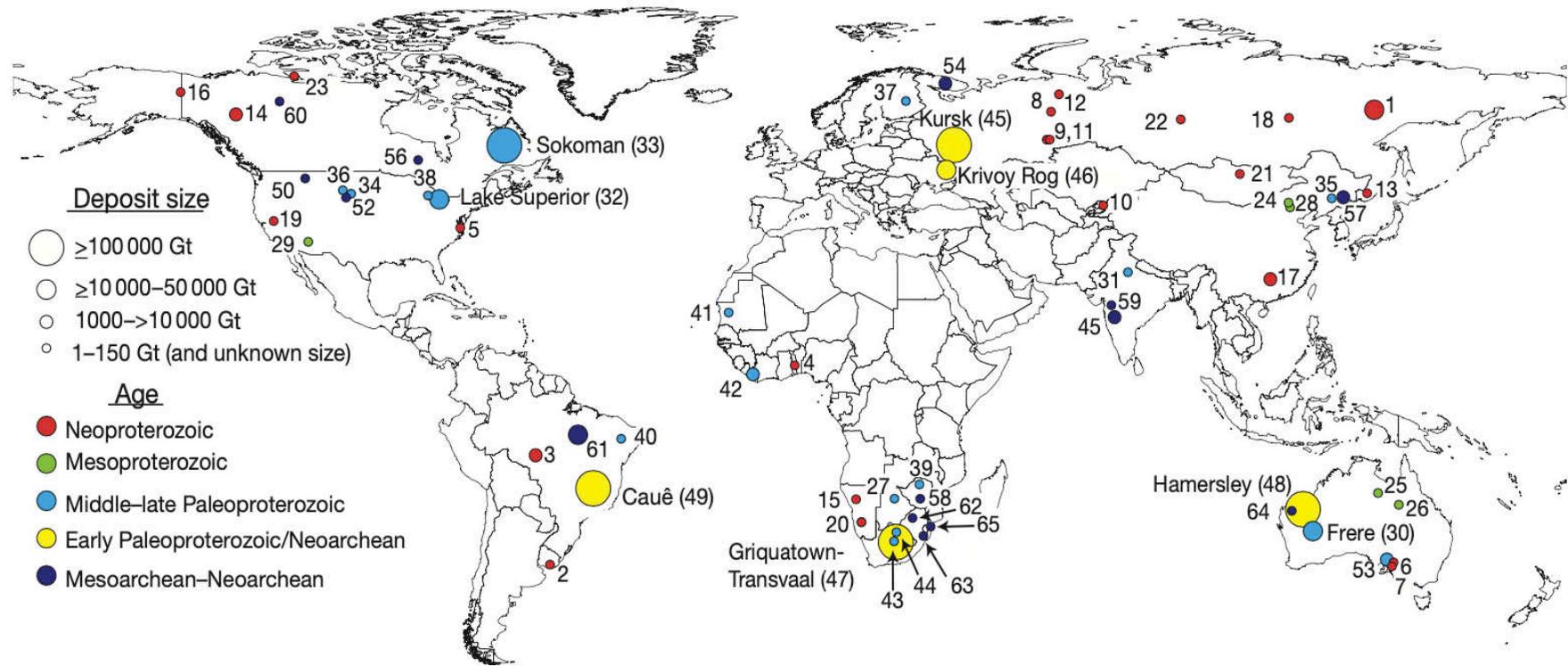


Figure 5. Carte de la distribution géographique et taille des principaux dépôts de Formation de Fer de Bekker et al. (2014). Les BIF Eoarchéens ($> 3,6$ Ga) de la ceinture de roches vertes de Nuvvuagittuq, de Saglek et de Isua au Groenland ne sont pas indiqués sur cette carte. Pour plus de détails sur les dépôts, notamment les localités correspondant aux numéros indiqués à côté des points, le lecteur est référé à la Figure 1 (p. 564) de l'article de Bekker et al. (2014).

L'archive temporelle préservée des BIF s'étend de 3,7 à 1,88 Ga (Klein, 2005 ; Bekker et al., 2010). Les âges de dépôt des BIF tels qu'illustrés dans la Figure 6 proviennent de datations indirectes, c'est à dire déterminés par rapport à des lithologies volcanoclastiques ou ignées situées stratigraphiquement au-dessus et/ou en dessous dont les âges de formation sont connus grâce à des datations U-Pb sur zircons. Dans certains cas, c'est l'âge minimum d'une population de zircon au sein d'un BIF ou des roches détritiques associées qui permet d'estimer l'âge maximum du dépôt du sédiment. Cependant, le bornage stratigraphique n'est pas systématiquement précis. La plus grande majorité des BIF se sont déposés aux alentours de 2.7-2,5 Ga (Fig. 6). C'est notamment durant cet intervalle que l'on trouve les dépôts les plus massifs comme les BIF de Hamersley (Australie), Cauê (Brésil) et Kursk (Russie) (Fig. 5) qui représentent des gisements économiques majeurs. Cette forte concentration de dépôts de BIF correspond à la période du GOE (Great Oxidation Event) entre 2,4 et 2,1 Ga (Lyons et al., 2014). Un grand nombre des dépôts situés à proximité du GOE ont un âge de dépôt pauvrement contraint, dans une gamme de plus ou moins 100-200 voir 300 Ma autour de cet événement majeur. Le timing de dépôt dans cet intervalle proche du GOE est cependant essentiel pour affiner la temporalité de l'activité mantellique et des conditions rédox de l'océan enregistrés par les BIF. On peut remarquer que quelques dépôts ferrugineux particuliers refont leur apparition à la fin du Protérozoïque (Cryogénien 720-635 Ma) conjointement avec des épisodes « Terre boule de neige » (Snowball Earth Event).

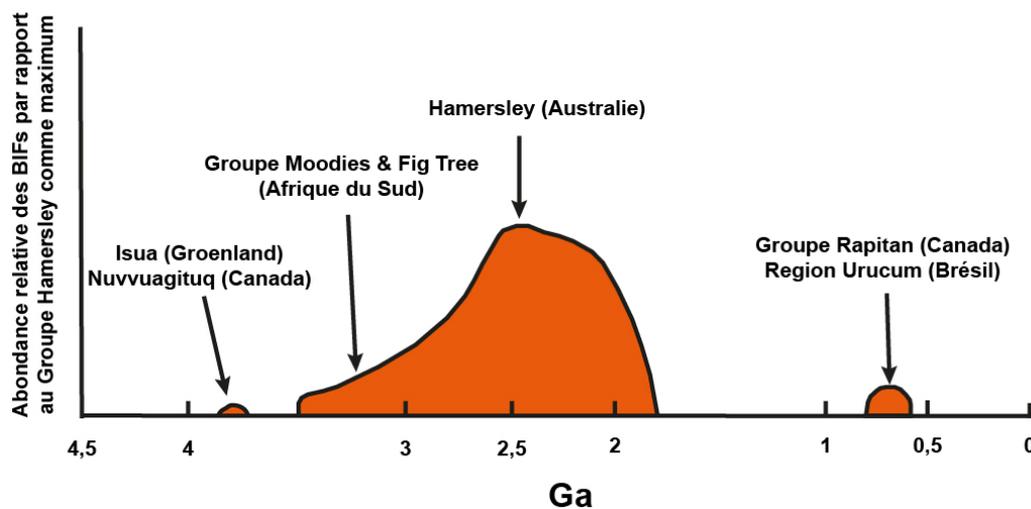


Figure 6. Diagramme schématisé modifié de Klein (2005) montrant l'abondance relative des BIF précambriens en fonction du temps. Les abondances relatives sont déterminées par rapport au plus gros volume de BIF sur Terre, celui du Groupe Hamersley.

Les plus vieux dépôts de BIF ont un âge de 3,7-3,8 Ga (Eoarchéen) et appartiennent au Craton Nord Atlantique et au Craton Supérieur. La plus grande quantité de BIF de Eoarchéen se trouve dans le complexe de gneiss d'Itsua au Sud-Ouest du Groenland (Craton Nord Atlantique) où des BIF affleurent massivement dans la partie Nord-Est de la ceinture de roches vertes d'Isua (Bolhar et al., 2004 ; Nutman et al., 2022). De façon bien plus restreinte, on retrouve des BIF d'âge Eoarchéen au Labrador (Canada) dans le bloc de Saglek (Formation Nulliak) rattaché au Craton Nord Atlantique (Komiya et al., 2015). Une autre séquence mineure de BIF d'âge Eoarchéen se trouve dans la ceinture de roches vertes de Nuvvuagittuq du Craton Supérieur (O'Neil et al., 2007 ; Mloszewska et al., 2012). De par leur répartition temporelle de 3,7 Ga à 1,88 Ga sur l'ensemble des zones les plus anciennes de la Terre, les BIF offrent une archive sédimentaire exceptionnelle de l'hydrosphère précambrienne et son interaction avec les autres réservoirs terrestres passés.

2.2. Environnements de dépôt des BIF

Pour des sédiments très anciens, les BIF ont préservé leur caractère lité, qui suggère un dépôt dans un environnement calme, non influencé par l'action des vagues de tempête, et donc une profondeur minimum d'eau d'au moins 100 m voir 200 m selon Gross (1980) et Trendall (2002). Gross (1980) a subdivisé les BIF en deux catégories selon leur environnement de dépôt. Les Superior-types, qui sont les dépôts de BIF interstratifiés par des dépôts de grès, d'argile ou de carbonate. Cette catégorie de BIF est associée à un environnement de dépôt peu profond, de plateau ou de talus continental (Fig.7).

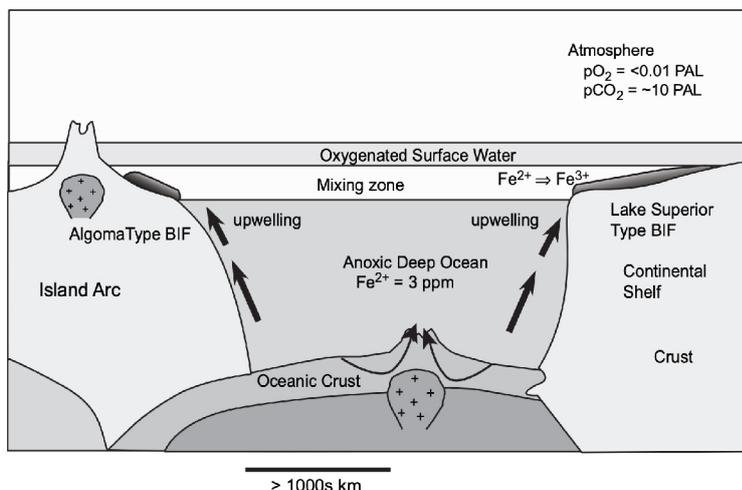


Figure 7. Figure extraite de Ohmoto et al. (2006) résumant les deux types d'environnement de dépôt des BIF. D'un côté, les BIF sont associés à des roches volcaniques (Algoma-type) et de l'autre, associés à des dépôts de grès, argiles et carbonates d'un plateau continental (Superior-type).

Les Algoma-types, qui sont des dépôts souvent associés aux roches volcaniques et aux dépôts hydrothermaux, tels que les VMS (volcanic massive sulfide deposit). L'essentiel

des BIF ayant un âge supérieur à 3 Ga (Bekker et al. 2014) constituent cette seconde catégorie, caractérisée par une absence de grains détritiques et une faible teneur en Aluminium (Trendall, 2002 ; Klein, 2005). Ces BIF sont ainsi associés à un environnement de dépôt éloigné des apports continentaux, donc distal et relativement profond influencé par un apport hydrothermal riche en Fer (Fig. 7). Les reconstructions environnementales des bassins dans lesquels se déposent les BIF se limitent généralement à un dépôt en bas d'une pente, dans une zone profonde (> 200m) et formant le faciès sédimentaire le plus distal du continent (Klein & Beukes, 1989; Krapež et al., 2003; Klein, 2005; Ohmoto et al., 2006; Beukes & Gutzmer, 2008; Planavsky et al., 2010; Bekker et al., 2014; Satkoski et al., 2015; Camacho et al., 2017; Konhauser et al., 2017; Rasmussen et al., 2017).

2.3. La source du fer et du silicium dans les BIF

Les BIF sont des roches sédimentaires constituées presque uniquement de fer (Fe) et de silicium (Si), que l'on nomme plus couramment silice (SiO_2) du fait de l'omniprésence du quartz. Les BIF témoignent donc d'un apport conséquent de Si et de Fe dans l'océan et de conditions physico-chimiques de l'océan précambrien très différentes de l'océan moderne. En milieu réducteur (anoxique) et acide (pH entre 0 et 6), le fer dissous se trouve sous forme Fe^{2+} qui est plus soluble que sa forme oxydée Fe^{3+} (Pinti, 2005). Cette solubilité accrue aurait permis au fer d'être transporté plus loin de sa source et de se concentrer en plus grande quantité dans l'océan précambrien qu'il ne l'est actuellement dans l'eau de mer ambiante. Sous l'effet d'un mécanisme d'oxydation, le fer dissous s'oxyde en Fe^{3+} (peu soluble) ce qui engendre la précipitation et la formation des dépôts ferrifères (Fig. 8).

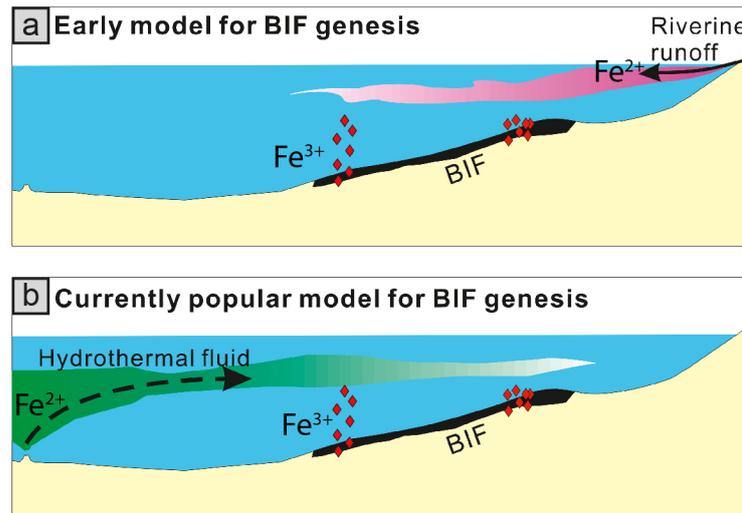


Figure 8. Schéma conceptuel modifié de Li et al. (2015) pour illustrer la source du fer à l'origine de la formation de BIF avec (a) le modèle où le Fer dissous (Fe^{2+} , très soluble) est apporté principalement par les systèmes fluviatiles dans une atmosphère anoxique jusqu'à un bassin anoxique. (b) le modèle aujourd'hui accepté où le fer dissous est relâché dans un bassin anoxique principalement par l'activité hydrothermale sous-marine ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Les losanges indiquent la précipitation et la sédimentation après oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} .

Au regard du nombre très important de publications portant sur ce sujet, la source du fer a suscité beaucoup de discussions. L'une des premières hypothèses fût l'altération des surfaces émergées dans des conditions d'atmosphère réductrice qui aurait générée un flux important de Fe^{2+} vers les océans précambriens (Fig. 8a) (Alexandrov, 1955 ; Gruner, 1922 ; James, 1954 ; Lepp & Goldich, 1964 ; Moore, 1918 ; Moore & Maynard, 1929 ; Sakamoto, 1950 ; Van Rise & Leith, 1911). Cependant, plusieurs dizaines d'années plus tard, Holland (1973) a évalué que les flux de fer transportés par les systèmes fluviatiles étaient clairement insuffisants pour expliquer les quantités de fer présentes dans les BIF. C'est la découverte des monts hydrothermaux aux îles Galapagos en 1977, sur lesquels des fumeurs noirs (black smokers) exhale des fluides très riches en fer, qui a remis en question la source du fer dans les BIF. Isley (1995) suggère qu'avec un manteau plus chaud à la limite Archéen-Protérozoïque (période avec le plus de dépôt de BIF), l'intensité de l'hydrothermalisme sous-marin devait être environ 3 fois supérieure à l'activité actuelle pour permettre l'évacuation de la chaleur de la Terre interne. Aujourd'hui la plupart des études convergent vers l'idée que la source du Fer dans les BIF précambriens est principalement d'origine hydrothermale (Fig. 8b) (Fryer, 1983 ; Jacobsen & Pimentel-Klose, 1988 ; Klein & Beukes, 1989, 1992 ; Derry & Jacobsen, 1990 ; Danielson et al., 1992 ; Bau & Moller, 1993 ; Bau et al., 1997 ; Isley & Abbott, 1999 ; Krapež et al., 2003 ; Simonson et al.,

2003 ; Y.Wang et al., 2009 ; Planavsky et al., 2010 ; Mundl-Petermeier et al., 2022 ; C. Wang et al., 2017, 2024).

Le silicium est l'autre élément majeur constituant les BIF et sa source est également discutée dans la littérature. Dans l'océan moderne, le silicium provient essentiellement de l'altération chimique des surfaces émergées. Sa forme dissoute est rapidement utilisée par les organismes tels que les diatomées, radiolaires et spongiaires formant le puit principal du silicium dans l'océan moderne (Frings et al., 2016). L'absence de ce cycle biogéochimique au précambrien implique des concentrations en Si dissous vraisemblablement plus importantes que dans l'océan moderne (Siever, 1992 ; Knauth & Lowe, 2003). Les deux sources du Si débattues sont soit (i) provenant de l'hydrothermalisme avec une intensité accrue au Précambrien (Fryer, 1983; André et al., 2006; Ohmoto et al., 2006; Heck et al., 2011; Chakrabarti et al., 2012) soit provenant de l'altération des surfaces émergées (James, 1954; Hamade et al., 2003; Frei & Polat, 2007; Alibert & Kinsley, 2016; Mundl-Petermeier et al., 2022; Peng et al., 2023; C. Wang et al., 2017, 2024). La source du silicium (Si) des BIF précambriens pourrait donc être un mélange d'apports continentaux et hydrothermaux dans des proportions qui restent encore à déterminer.

2.4. Les mécanismes de précipitation des BIF

La formation des BIF est paradoxale dans le sens où elle requiert à la fois des conditions réductrices (océans précambriens anoxiques) permettant le transport, la stabilité et la concentration du fer dans l'eau (sous sa forme réduite Fe^{2+} plus soluble que Fe^{3+}) et la nécessité d'un mécanisme d'oxydation qui engendre la précipitation des oxydes de fer constitutifs des BIF. Dans les océans modernes (oxygénés et alcalins), le Fe provenant des sources hydrothermales est rapidement oxydé en Fe^{3+} et précipité à proximité des fumeurs noirs sous forme d'hydroxyde de Fer : $Fe(OH)_3$. Les concentrations de Fer dissous dans les océans modernes sont donc très faibles, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas des océans précambriens anoxiques. Plusieurs hypothèses sur le mécanisme responsable de l'oxydation du fer dissous dans l'océan précambrien sont évoquées dans la littérature. Ils impliquent des mécanismes biologiques ou non-biologiques dans un océan complètement anoxique ou dans un océan stratifié dont les

eaux de surface sont périodiquement oxygénées (Cloud, 1973 ; Braterman et al., 1983 ; Bekker et al., 2014 ; Konhauser et al., 2007, 2017) :

- (1) L'O₂ libéré par l'activité photosynthétique (par ex. : cyanobactéries) dans les eaux peu profondes générant un océan stratifié avec des eaux de surface oxygénées.
- (2) L'oxydation métabolique, photoferrotrophique de bactéries anaérobies ne nécessitant pas d'O₂ libre donc un océan complètement anoxique.
- (3) La photo-oxydation du Fe²⁺ par les ultra-violet, ne nécessitant pas d'O₂ libre, donc un océan complètement anoxique.

Les mécanismes d'oxydation du fer à l'origine de la précipitation des BIF sont d'autant plus débattus que la minéralogie primaire de ces dépôts n'est pas vraiment connue. Le fer des BIF se trouve essentiellement dans la magnétite (Fe₃O₄) ou l'hématite (Fe₂O₃) qui définissent le faciès « oxyde » de James (1954). Il peut aussi se trouver dans des silicates de Fer [stipnomelane K(Fe²⁺, Mg, Fe³⁺)₈(Si, Al)₁₂(O, OH)₂₇·n(H₂O), minnésotaïte (Fe²⁺, Mg)₃Si₄O₁₀(OH)₂, greenalite (Fe)₃Si₂O₅(OH)₄, riebeckite Na²(Fe²⁺, Mg²⁺)₃Fe³⁺2Si₈O₂₂(OH)₂, grunérite Fe₇Si₈O₂₂(OH)₂] ou dans des carbonates de Fer sous forme de sidérite (FeCO₃) et d'ankérite (Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂). Plusieurs études suggèrent cependant que l'ensemble des minéraux riches en Fer présents dans les BIF aujourd'hui sont secondaires, provenant de multiples évènements de recristallisations durant la diagénèse et les épisodes métamorphiques (Klein, 2005 ; Bekker et al., 2014).

Deux hypothèses majeures ont été proposées sur la nature du précurseur des minéraux ferrifères. L'hypothèse la plus couramment évoquée est une co-précipitation de la silice et d'un oxyhydroxyde de Fe³⁺ [silica-associated Fe(III)-oxyhydroxide] formant après sédimentation une boue composée de particules de Fe(OH)₃-Si. Leur déshydratation lors de la diagénèse permettrait la formation d'hématite et de quartz (Ahn & Buseck, 1990 ; Konhauser et al., 2002 ; Beukes & Gutzmer, 2008 ; Kappler et al., 2005 ; Delstanche et al., 2009 ; Marin-Carbonne et al., 2014 ; Posth et al., 2014 ; Sun et al., 2015). La seconde hypothèse propose une sédimentation de greenalite Fe₃Si₂O₅(OH)₄ depuis la colonne d'eau comme précurseur des minéraux ferrifères. Puis, le dépôt de greenalite est cimenté par une boue siliceuse hydratée liée à la circulation de l'eau de mer riche en silice formant ainsi un ciment de chert (Rasmussen et al., 2015, 2016, 2017, 2024; Johnson et al., 2018; Muhling & Rasmussen, 2020).

2.5. L'alternance des bandes riches en fer et en silicium

L'une des caractéristiques principales des BIF réside dans l'alternance de bandes millimétriques à centimétriques plus ou moins enrichies en fer et en silice sur des dépôts qui mesurent parfois des centaines de mètres d'épaisseur. Cette alternance reflète un changement des conditions physico-chimiques ou biologiques de leur environnement de dépôt. Plusieurs hypothèses ont été évoquées pour expliquer cette superposition de bandes de fer et de silice. L'hypothèse la plus couramment évoquée est celle d'un lien direct avec un cycle biologique : par exemple des organismes ferrophototrophes oxydant le fer ou l'existence de périodes d'oasis d'oxygène générées par l'activité photosynthétique des cyanobactéries. L'alternance serait alors générée par une répétition de cycles de pullulation-déclin des organismes métabolisant le fer ou produisant de l'oxygène libre par photosynthèse oxygénique (Konhauser et al., 2005, 2017). Une autre hypothèse propose une précipitation continue de silice colloïdale associée à des remontées périodiques d'eaux ferrugineuses « upwelling » vers des eaux de surfaces oxygénées. Le mélange des eaux anoxiques ferrugineuses avec les eaux de surface oxygénées engendrerait la précipitation massive du Fe qui, par sédimentation, formerait une bande plus riche en Fer (Cloud 1968 ; Trendall & Blockley, 1970 ; Morris, 1993 ; Hamade et al., 2003 ; Klein, 2005). D'autres études ont tenté de relier le dépôt en bandes des BIF et les cycles de Milankovitch au Précambrien, identifiant ainsi une relation directe entre le climat et l'alternance des bandes (Ito et al., 1993 ; Lantink et al., 2019, 2022, 2023 ; Ledevin et al., 2019). Cette hypothèse est difficilement vérifiable car il n'existe pas, à l'heure actuelle, d'outils géochronologiques suffisamment précis pour dater une section de BIF au bas d'une succession stratigraphique et à son sommet pour explorer la vitesse de sédimentation des BIF. Enfin, une dernière hypothèse propose un modèle où la structure en bandes soit liée aux processus diagénétiques qui par désorption, déshydratation et compaction d'un dépôt de gel FeO(OH)-Si engendrerait une ségrégation en bandes (Ohmoto et al., 2006 ; Diekrup, 2019). Dans cette dernière hypothèse, le mécanisme de formation des bandes enrichies en fer et en silice est donc considéré secondaire, à l'image des gneiss rubanés issus des roches ignées.

3. La signature chimique des océans

3.1. Éléments traces : la signature de l'eau de mer et de l'hydrothermalisme

Les Terres Rares (REE ; Lanthanides) et l'Yttrium (Y) sont des éléments aux comportements similaires de par leurs masses atomiques voisines, leur valence (III) et leur rayon ionique décroissants (contraction des lanthanides). Néanmoins, certaines REE se comportent de façon singulière en milieu aqueux ou peuvent changer de valence dans des conditions redox, de pH, ou de température spécifique provoquant un découplage de leur comportement par rapport aux autres lanthanides. Ces différences de comportement se traduisent par des anomalies positives et négatives dans les spectres de REE normalisés à une composition de référence (Fig. 9). Pour l'étude des sédiments précambriens, la composition de référence la plus couramment utilisée est celle des sédiments fins terrigènes post-Archéens d'Australie (PAAS, Post-Archean Australian shale, Nance & Taylor, 1976) censée représenter la composition moyenne des produits d'érosion fins d'une croûte continentale post-archéenne. L'eau de mer moderne et ses précipités associés, les fluides hydrothermaux et les BIF sont caractérisés par des spectres de REE présentant des anomalies très singulières. La plupart des études (Bolhar et al., 2004 ; Bau & Alexander, 2009 ; Friend et al., 2008 ; Viehmann et al., 2014) s'accordent à dire que les BIF ont un spectre typique « d'eau de mer » et enregistrent donc la signature chimique des anciens océans. Ci-dessous sont décrites les anomalies remarquables des spectres de REE de l'eau de mer et des BIF.

Le cérium (Ce) est l'une de ces REE au comportement singulier. Il possède deux états de valence dans les conditions physico-chimiques connues sur Terre : le Ce(III) et le Ce(IV). C'est un élément sensible à l'état redox de l'environnement. Dans le cas d'un océan oxygéné tel que l'eau de mer moderne (Fig. 9 ; Océan Atlantique), le Ce(III) est oxydé en Ce(IV) qui est bien moins soluble que sa forme trivalente. Le Ce(IV) est préférentiellement adsorbé sur les particules en suspension, en particulier les oxydes de Fe-Mn précipitant dans la colonne d'eau (Masuzawa & Koyama, 1989 ; Sholkovitz et al., 1994). Cette précipitation appauvrit l'eau de mer en Ce par rapport aux autres terres rares trivalentes et génère une anomalie négative sur son spectre de REE (Figure 8) (German et al., 1995).

En condition anoxique, le Ce reste sous forme trivalente et n'est pas découplé des autres terres rares voisines. La Figure 9 montre le spectre REE+Y de l'eau anoxique de la Mer Noire à 180 m de profondeur. En l'absence d'oxygène il n'y a pas d'anomalie en Ce dans cette eau. L'absence d'anomalie de Ce dans la plus grande majorité des BIF précambriens est un argument clé en faveur de l'anoxicité de l'océan au moment de la formation des BIF (Fryer, 1977 ; Bau & Moller, 1993 ; Bolhar et al., 2004 ; Bau & Alexander, 2009 ; Planavsky et al., 2010).

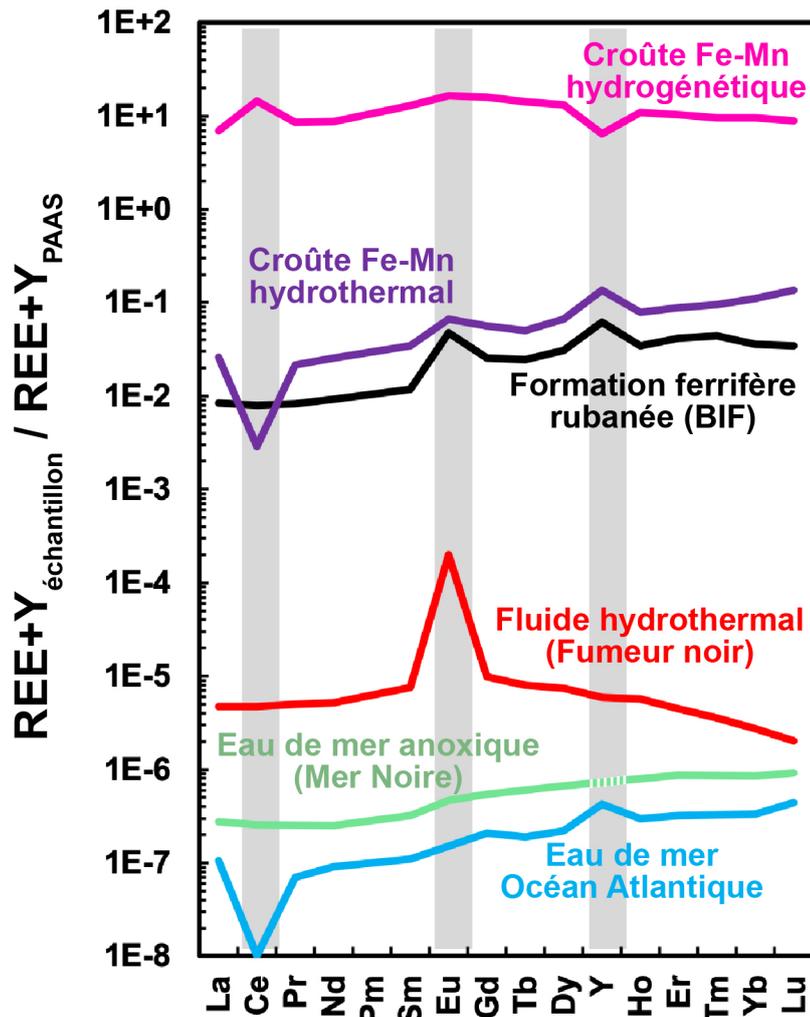


Figure 9. Spectres des teneurs en Terres Rares et en Yttrium normalisées au Post-Archean Australian Shales (PAAS ; Nance and Taylor 1976). Les anomalies en Ce, Eu et Y correspondent aux pics et aux dépressions relatifs à leurs éléments voisins. Les données pour l'eau de mer Atlantique oxygénée proviennent du TAG (Trans-Atlantic Geotraverse) à 3300 m de profondeur (Douville et al., 1999). Les données de l'eau de mer anoxique (Mer Noire) proviennent de German et al. (1991) ; celles du fluide hydrothermal (Fumeur noir, Broken Spur) de Bau (1999). Les données sur les croûtes Fe-Mn hydrothermales et hydrogénétiques modernes sont extraites de Bau et al., (2014) et celles du BIF correspondent à un BIF de Krivoy Rog (~2,5 Ga) de Viehmann et al. (2015).

L'analyse de la composition en REE+Y des fluides hydrothermaux de haute température (> 200 °C) de type « fumeur noir » tels qu'observés au niveau des rides médio-océaniques révèle une forte anomalie positive en Eu (Fig. 9). Cette forte concentration dans les fluides est expliquée par la réduction de l'Eu(III) à l'Eu(II) en condition anoxique, acide et de haute température (> 200 °C) telles que celles rencontrées dans les fumeurs noirs (Bau, 1991). La réduction de l'Eu lui permet d'être plus soluble dans les fluides que les autres REE+Y. Il est préférentiellement lessivé des plagioclases par le passage de l'eau de mer à haute température à travers la croûte océanique basaltique (Michard & Albarède, 1986 ; Michard, 1989 ; Bau & Moller, 1992 ; Bau, 1999). La quasi-totalité des BIF archéens présentent cette anomalie positive en Eu typique d'une forte contribution hydrothermale alors qu'elle est absente sur le spectre de l'eau de mer moderne (Fig. 9). L'océan précambrien serait donc enrichi en Eu par le biais des apports hydrothermaux sous-marins (Fryer, 1977, 1983).

D'autres anomalies sont très souvent observées dans les BIF et dans l'eau de mer moderne telles que les anomalies positives en Lanthane (La), Gadolinium (Gd), et Yttrium (Y) (Fig. 9). L'eau de mer serait légèrement enrichie en Lanthane et en Gadolinium du à la plus faible affinité de ces éléments en solution à se complexer sur les particules (De Baar et al., 1985a, 1985b ; De Baar et al., 1991 ; Kim et al., 1991 ; Lee & Byrne, 1992). L'anomalie positive en Y s'explique par la plus faible réactivité de cet élément chimique par rapport aux REE qui sont, quant à elles, piégées en grande quantité sur les oxydes Fe-Mn qui précipitent dans la colonne d'eau pour former les croûtes ferromanganèses. Cette plus faible réactivité de l'Y s'exprime logiquement par une anomalie négative sur le spectre de REE des croûtes et nodules de ferromanganèses (Bau et al., 1997, 2014 ; Bau & Dulski, 1999 ; Douville et al., 1999 ; Planavsky et al., 2010 ; Konhauser et al., 2017).

Enfin, les BIF, l'eau de mer et ses précipités associés, présentent un appauvrissement typique en LREE (terres rares légères, La-Gd) par rapport aux HREE (terres rares lourdes, Tb-Lu) (Fig. 9). Cette caractéristique serait liée à l'affinité plus forte des HREE à rester en solution par rapport aux LREE qui se lient plus facilement sur les particules en suspension telles que les oxydes Fe-Mn (Fig. 8) (Bau, 1991 ; Derry & Jacobsen, 1990 ; Bolhar et al., 2004).

La signature de l'eau de mer enregistrée par les BIF peut être impactée par une contamination de matériel terrigène. Le matériel terrigène ne présente pas les anomalies typiques de l'eau de mer et il est bien plus riche en éléments traces qu'un BIF. De ce fait la contamination par du matériel terrigène entraîne une augmentation générale du contenu en éléments traces et une atténuation des anomalies du spectre d'eau de mer des BIF.

Pour pouvoir caractériser la contamination des BIF, des indicateurs terrigènes sont souvent évoqués tel que le contenu en aluminium (Al), Titane (Ti), Zirconium (Zr), Niobium (Nb), Hafnium (Hf) et Tantale (Ta). Ces éléments sont faiblement concentrés dans l'eau de mer mais enrichis dans les roches crustales (granites, basaltes) et ont l'avantage d'être des éléments peu mobiles durant les processus post-dépôt (Rudnick and Gao, 2014). Les études se reposent sur la présence de ces éléments en faibles teneurs pour justifier l'absence d'une contribution terrigène dans les BIF (Friend et al., 2008 ; Bau & Alexander, 2009 ; Bolhar et al., 2015 ; Viehmann et al., 2014, 2015).

3.2. Les compositions isotopiques Hf-Nd

3.2.1. Introduction aux compositions isotopiques

Avant de faire état des problématiques et des connaissances actuelles les compositions isotopiques Hf-Nd des roches terrestres, il convient de (1) définir la notion de composition isotopique et (2) les notations ϵ_{Hf} et ϵ_{Nd} , ainsi que des corrections nécessaires à leurs interprétations.

Les compositions isotopiques en Hf et en Nd se rapportent aux rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ radiogéniques. Le ^{176}Hf est produit par la désintégration du ^{176}Lu avec un temps de demi-vie ($T_{1/2}$) de 37,1 Ga et le ^{143}Nd est produit par la désintégration du ^{147}Sm avec un temps de demi-vie de 106 Ga (Bouvier et al., 2008). Les rapports radiogéniques sont normalisés au CHUR (Chondritic Uniform Reservoir), c'est-à-dire à la composition des chondrites supposées représenter la composition moyenne de la Terre. Ce modèle de normalisation est adapté pour les éléments réfractaires lithophiles tels que les terres rares (Sm-Nd-Lu) et l'hafnium (Hf). En effet, les REE et l'hafnium sont lithophiles ce qui implique que, durant la différenciation planétaire (ségrégation Noyau-Terre Silicatée) la totalité du budget élémentaire des REE et de l'Hf s'est concentré dans le réservoir dit de « Terre Silicatée » (BSE : Bulk Silicate Earth, manteau + croûte terrestre). La normalisation des compositions isotopiques à celle d'un corps non-différencié comme les

chondrites est donc justifiée. Les rapports radiogéniques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vont dévier des rapports radiogéniques du CHUR à la quatrième voire à la troisième décimale. Ils sont multipliés par 10 000 afin de simplifier la lecture, d'où la définition des termes εHf et εNd selon les équations 3.2.A et 3.2.B.

Equation 3.2.A.

$$\varepsilon\text{Hf}_{(t)} = \left[\left(\frac{\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}^{\text{BIF}(t)}}{\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}^{\text{CHUR}(t)}}} \right) - 1 \right] \times 10\,000$$

Equation 3.2.B.

$$\varepsilon\text{Nd}_{(t)} = \left[\left(\frac{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}^{\text{BIF}(t)}}{\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}^{\text{CHUR}(t)}}} \right) - 1 \right] \times 10\,000$$

Lorsque l'on s'intéresse à des roches anciennes, les compositions isotopiques des échantillons et du CHUR doivent être recalculées au temps t de formation de la roche : $\varepsilon\text{Hf}_{(t)}$ et $\varepsilon\text{Nd}_{(t)}$. Ce calcul permet de s'affranchir de la contribution radioactive du ^{176}Lu et du ^{147}Sm qui se désintègrent respectivement en ^{176}Hf et ^{143}Nd depuis la formation de la roche. Pour faire cette correction sur les roches anciennes, il faut, à la fois mesurer les rapports radiogéniques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ aujourd'hui à t_0 , et les rapports père-fils $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Ce calcul se fait selon les équations 3.2.C. et 3.2.D. Avec les constantes de désintégrations λ_{Lu} de $1.867 \cdot 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ (Söderlund et al., 2004) et λ_{Sm} de $6,54 \cdot 10^{-12} \text{ a}^{-1}$ (Bouvier et al., 2008). Pour calculer les epsilons au temps t , les rapports radiogéniques du CHUR sont eux-aussi recalculés au temps t suivant les mêmes équations en utilisant les rapports chondritiques définis par Bouvier et al. (2008).

Equation 3.2. C.

$$\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}(t) = \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}(t_0) - \frac{^{176}\text{Lu}}{^{177}\text{Hf}}(t_0) \times (e^{-\lambda_{\text{Lu}} \times t} - 1)$$

Equation 3.2.D.

$$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}(t) = \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}(t_0) - \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}(t_0) \times (e^{-\lambda_{\text{Sm}} \times t} - 1)$$

3.2.2. Le découplage isotopique Hf-Nd dans les sédiments modernes

Les roches terrestres ignées crustales et mantelliques, modernes et anciennes, présentent des compositions isotopiques en Hf corrélées aux compositions isotopiques en Nd. Cette corrélation définit une tendance appelée la Terrestrial Array (Fig. 10a ; Vervoort et al. 1999, 2011). Elle est générée par un fractionnement similaire des rapports Lu/Hf et Sm/Nd au cours des processus magmatiques.

Les études de Patchett et al. (1984) ; Albarède et al. (1998) ; Vervoort et al. (1999), (2011) ; van de Flierdt et al. (2004), (2007) ; Chauvel et al. (2008) ; Bayon et al. (2009) sur des sédiments océaniques d'argiles terrigènes et de croûtes ferromanganèses (Fe-Mn) montrent un découplage des données de la « Terrestrial Array » avec des compositions isotopiques en Hf plus radiogéniques que celles attendues sur la « Terrestrial Array » pour une composition isotopique donnée en Nd. Le découplage des systèmes isotopiques Hf-Nd est maximum dans le cas des croûtes ferromanganèses (Fig. 10b) (précipité chimique de l'eau de mer). Ces dernières s'alignent sur une tendance dénommée la « Seawater Array » par Albarède et al. (1998). Quelques années plus tard, Godfrey et al. (2009), Rickli et al. (2009 ; 2010) et Zimmermann et al. (2009) fournissent des données sur la composition isotopique Hf-Nd de l'eau de mer et montrent des ϵ_{Hf} aussi radiogéniques que les croûtes ferromanganèses. Ces données complètent aujourd'hui la « Seawater Array » définie par Albarède et al. (1998). La variabilité des compositions isotopiques Hf-Nd observée dans l'eau de mer et les croûtes ferromanganèses de l'océan Pacifique, Indien et Atlantique est interprétée comme reflétant les compositions isotopiques des continents altérés c'est-à-dire la nature et les âges des roches altérées chimiquement sur les continents (Fig. 10b ; van de Flierdt et al., 2004, 2007, 2016). Par exemple, la source des ϵ_{Nd} et ϵ_{Hf} de l'océan Atlantique provient essentiellement de l'érosion des continents contenant des terrains anciens (cratons archéens) générant des ϵ_{Nd} très négatifs avec un découplage maximum en Hf par rapport à la « Terrestrial Array ». A l'opposé, l'océan Pacifique est bordé par des continents sur lesquels affleurent des roches principalement juvéniles et mafiques : les compositions isotopiques en Nd de l'océan pacifique sont donc moins négatives et le découplage à la « Terrestrial Array » moins prononcé (van de Flierdt et al., 2004). Cette hétérogénéité isotopique dans l'enregistrement des compositions de l'eau de mer des différents océans montre aussi que

le temps de résidence des REE et de l'Hf dans les océans modernes est plus court que le temps nécessaire à l'homogénéisation des océans (Piepgras & Wasserburg, 1980 ; Tachikawa et al., 1999 ; Rickli et al., 2009, 2010).

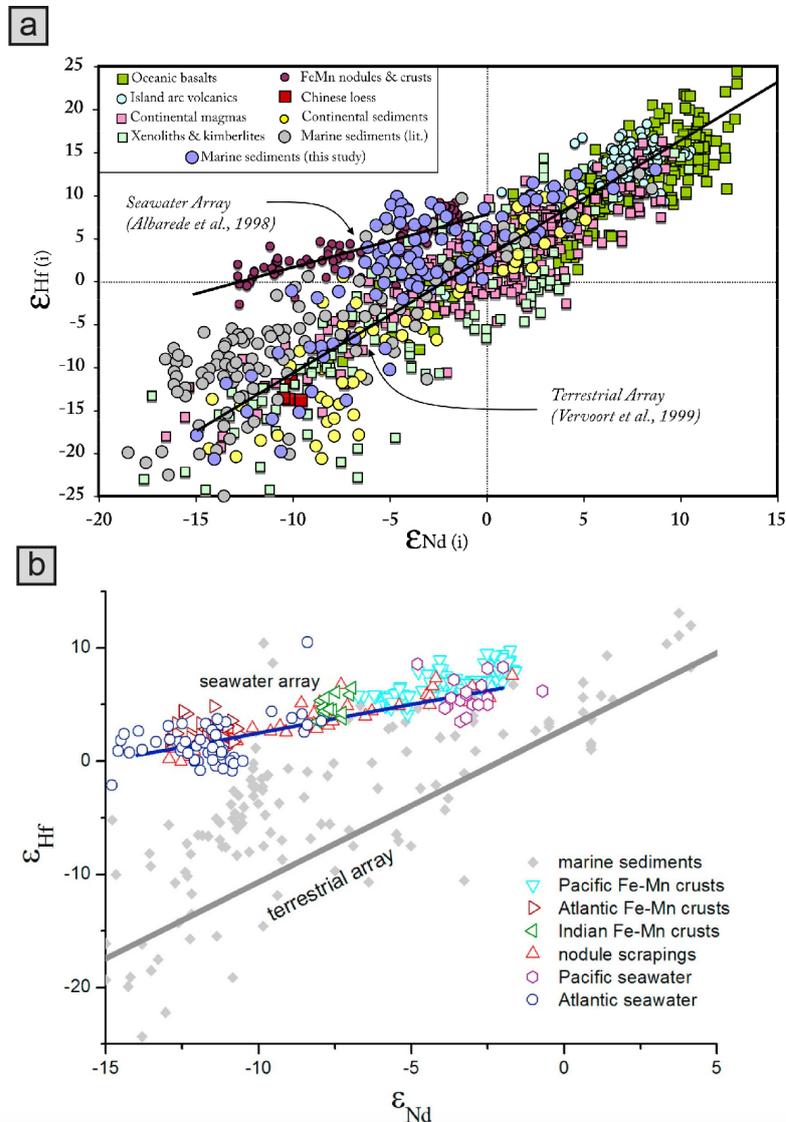


Figure 10. (a) Diagramme extrait de Vervoort et al. (2011) présentant les compositions isotopiques initiales en Hf vs. Nd des roches ignées crustales et mantelliques. La tendance définie par les roches ignées correspond à la « Terrestrial Array » (Tendance Terrestre : $\epsilon_{\text{Hf}} = 1,55\epsilon_{\text{Nd}} + 1,21$ redéfinie dans Vervoort et al., 2011). Les échantillons présentant la déviation la plus marquée de la « Terrestrial Array » sont les croûtes et les nodules ferromanganèses qui s'alignent sur une tendance appelée la « Seawater Array » (Tendance de l'eau de mer : $\epsilon_{\text{Hf}} = 0,55\epsilon_{\text{Nd}} + 7,1$; Albarède et al., 1998). (b) Diagramme extrait de Chen et al. (2011) présentant une compilation des compositions isotopiques de sédiments marins détritiques, des croûtes et nodules ferromanganèses des différents océans et de l'eau de mer du Pacifique et de l'Atlantique (van de Flierdt et al., 2004 ; Rickli et al., 2009, 2010 ; Zimmerman et al., 2009). L'eau de mer et les croûtes ferromanganèses s'alignent sur la Seawater Array. La variabilité des compositions isotopiques de l'eau de mer et des croûtes ferromanganèses sur la Seawater Array s'explique par l'âge et la nature des sources des surfaces émergées (van den Flierdt et al., 2004, 2007, 2016).

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer le découplage des systématiques isotopiques Hf-Nd. Dans tous les cas, ces hypothèses s'appuient sur la notion de « zircon effect » (l'effet zircon) introduit par Patchett et al. (1984). Une première hypothèse suggère que ce découplage est généré par l'apport éolien (particule en suspension dans l'air) des continents vers l'océan (Albarède et al., 1998 ; Pettke et al., 2002 ; Rickli et al., 2010 ; Chen et al., 2013). Le découplage par transport éolien s'expliquerait par un appauvrissement en minéraux lourds durant le transport en suspension. Un minéral lourd en particulier serait responsable de ce découplage isotopique dans les sédiments océaniques : le zircon ($ZrSiO_4$). Le zircon est très résistant à l'altération mécanique et chimique et est un minéral ubiquiste dans les granitoïdes et les roches volcanoclastiques riches en silice. Il contient des grandes quantités d'Hf, d'U et de HREE (terres rares lourdes). Il est la phase minérale majeure qui contrôle le budget Hf dans un granitoïde. De plus, sa composition fortement non-radiogénique (faible rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ car faible rapport $^{176}Lu/^{177}Hf$ et donc peu de contribution radioactive au cours du temps) est contrebalancé par les autres minéraux du granitoïde avec des rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$ plus élevés générant au cours du temps des rapports plus radiogéniques $^{176}Hf/^{177}Hf$ (plus élevés que celui du zircon). L'appauvrissement en zircon des particules transportées en suspension atmosphérique engendre un déséquilibre de la représentativité initiale des compositions isotopiques en Hf du matériel source. Les sédiments éoliens, dépourvus de zircons, sont donc caractérisés par des ϵHf élevés (Pettke et al., 2002 ; Rickli et al., 2010) qui contribueraient au découplage des compositions isotopiques Hf-Nd dans les argiles océaniques, dans les croûtes ferromanganèses et dans l'eau de mer (Seawater Array).

Une seconde hypothèse explique les compositions très radiogéniques en Hf de l'eau de mer par l'altération chimique préférentielle des phases à forts rapports Lu/Hf tel que l'apatite, le sphène, le grenat et le tri minéralogique pendant le transport des sédiments sur les continents (Bayon et al., 2006 ; van de Flierdt et al., 2007 ; Carpentier et al., 2009 ; Godfrey et al., 2009 ; Chen et al., 2011 ; Garçon et al., 2013 ; Rickli et al., 2013 ; Merschel et al., 2017 ; Rahlf et al., 2021). Garçon et al. (2013) montrent que les sédiments de fond de rivières enrichis en minéraux lourds, et plus particulièrement en zircons, sont moins radiogéniques en Hf que les sédiments en suspension qui seront préférentiellement transportés vers le fond des bassins océaniques. Le découplage des compositions

isotopiques en Nd-Hf dans les sédiments en suspension transportés par les rivières est d'autant plus grand que la distance de transport est longue suggérant l'importance du tri minéralogique dans le processus de découplage. Les compositions isotopiques en Hf de la charge en suspension augmentent avec la distance de transport traduisant le tri progressif des zircons par sédimentation dans le lit de la rivière. La diminution progressive de la taille des grains au cours du transport par tri sédimentaire est reliée à une augmentation des compositions isotopiques en Hf sans modification significative de celles du Nd. Cette augmentation des compositions isotopiques en Hf du matériel transporté est maximum à l'embouchure des rivières. Cette observation permet d'expliquer le découplage observé dans les argiles océaniques par un effet zircon en le reliant au tri sédimentaire continentale. Enfin, le très fort découplage des systèmes isotopiques Hf-Nd dans l'eau de mer et les croûtes ferromanganèses reflèterait la partie dissoute du matériel continental altéré chimiquement (i.e. les eaux d'altérations continentales) (Albarède et al., 1998).

3.2.3. Le découplage isotopique Hf-Nd des BIF

Les sédiments chimiques modernes tels que les croûtes ferromanganèses enregistrent les compositions isotopiques en Hf-Nd de l'eau de mer en s'alignant sur la « Seawater Array ». Ils ont la signature la plus découplée en Hf-Nd par rapport à la « Terrestrial Array ». Les BIF qui possèdent toutes les caractéristiques élémentaires, notamment le spectre de REE, de précipités d'eau de mer, pourraient avoir enregistré la composition isotopique en Hf-Nd des anciens océans.

En faisant l'hypothèse que le système isotopique Sm-Nd n'était pas perturbé par des événements post-dépôts, Wang et al. (2024) ont très récemment compilé les compositions isotopiques initiales en Nd publiées dans la littérature pour les BIF âgés de 1,8 à 3,7 Ga (Fig. 11). Les $\epsilon\text{Nd}_{(t)}$ positifs des BIF formés entre 2,3 et 3,7 Ga sont interprétés comme reflétant une source du Nd dominée par l'altération hydrothermale de la croûte océanique juvénile. Cette interprétation peut fonctionner si les continents émergés ont une composition isotopique en Nd bien distincte de celle de la croûte océanique. C'est le cas aujourd'hui puisque la composition isotopique en Nd moyenne de la croûte continentale supérieure (UCC) est estimée à $\epsilon\text{Nd} = -10,3 \pm 2,4$ (2SD) (Chauvel et al., 2014) alors que la croûte océanique moderne est juvénile et donc très radiogénique (ϵNd moyen

des MORBs = +8.8 ; Chauvel et al., 2008). Cependant, ce n'était pas nécessairement le cas à l'Archéen comme le suggère les compositions isotopiques moyennes en Nd des sédiments terrigènes (Garçon, 2021). Ces dernières tendent à montrer que la composition isotopique moyenne en Nd des continents archéens émergés était plutôt chondritique. La source du Nd dans les océans précambriens reste donc peu contrainte, elle pourrait être à la fois d'origine continentale et/ou hydrothermale.

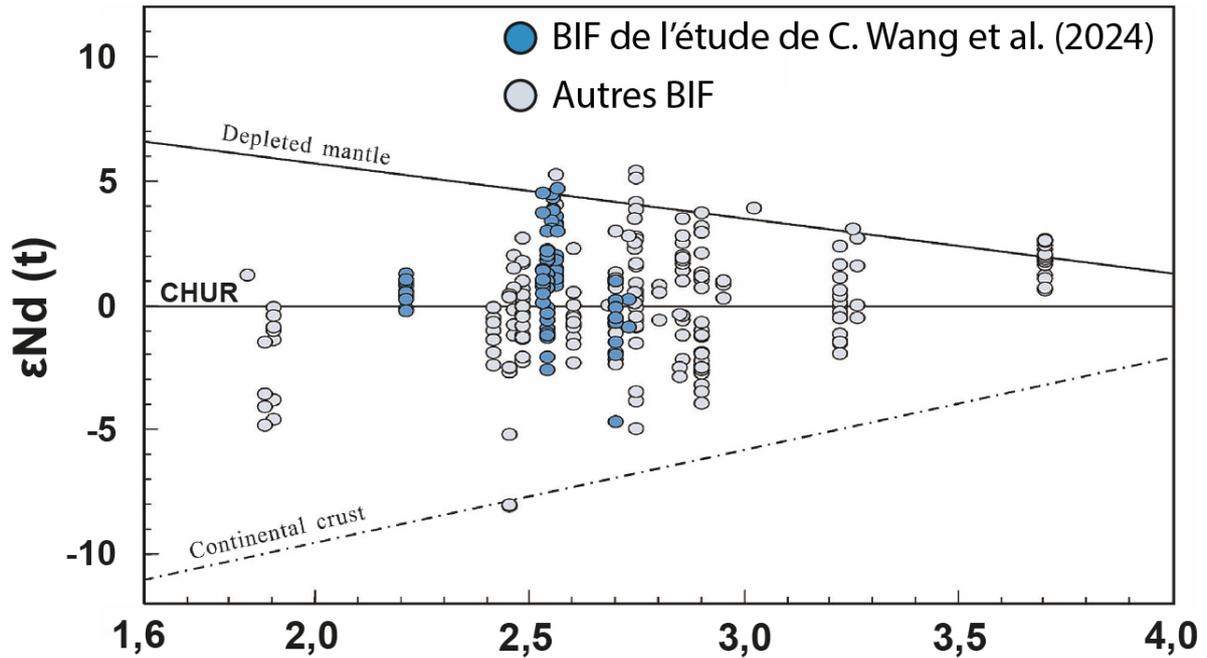


Figure 11. Figure extraite et modifiée de la compilation récente de Wang et al. (2024) des compositions isotopiques en Nd publiées dans la littérature pour les BIF. Les points bleus font référence à leur étude sur le Craton Nord Chinois.

A la différence des compositions isotopiques en Nd, les études reportant des compositions isotopiques conjointes en Nd et en Hf dans les BIF sont très restreintes. En effet, les très faibles quantités d'Hf et les rapports père-fils élevés font de ces analyses un véritable challenge analytique. A ma connaissance, seulement trois études reportent des analyses de compositions isotopiques en Hf conjointes à celles du Nd (Fig. 12 ; Viehmann et al., 2014 ; Viehmann, 2018 ; Peng et al., 2023). Les échantillons de BIF analysés par Viehmann et al. (2014), (2018) et Peng et al., 2023 proviennent, respectivement, de Témagami (Canada ; 2,7 Ga), de Krivoy Rog (Ukraine, 2,6 Ga) et de Zhalanzhangzi (Chine, 2,51 Ga) et donnent des âges Sm-Nd et Lu-Hf cohérents dans leurs erreurs avec les âges de dépôt attendus. Cette cohérence entre les âges stratigraphiques et géochronologiques

est utilisée pour justifier la non-réouverture des systèmes isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf depuis la formation des BIF.

Les compositions isotopiques des BIF de ces trois études montrent un découplage des compositions isotopiques Hf-Nd se plaçant, pour la plupart, au-dessus de la « Seawater Array » moderne (Fig. 12). Les trois études reportent des ϵ_{Hf} initiaux très radiogéniques allant jusqu'à presque +30 unités epsilon, alors que la gamme d' ϵ_{Nd} initiaux est beaucoup plus restreinte. Viehmann et al. (2018) et Peng et al. (2023) observent un décalage des ϵ_{Nd} des BIF vers des valeurs plus radiogéniques par rapport aux roches terrigènes associées. Ils interprètent ce décalage comme une contribution du Nd mantellique par l'apport hydrothermal Archéen. Les trois études interprètent le découplage Hf-Nd des BIF comme étant la conséquence d'une altération incongruente de l'Hf sur les continents, ce qui démontrerait l'existence de grandes étendues continentales felsiques au moment du dépôt de ces BIF, c'est à dire à la fin de l'Archéen.

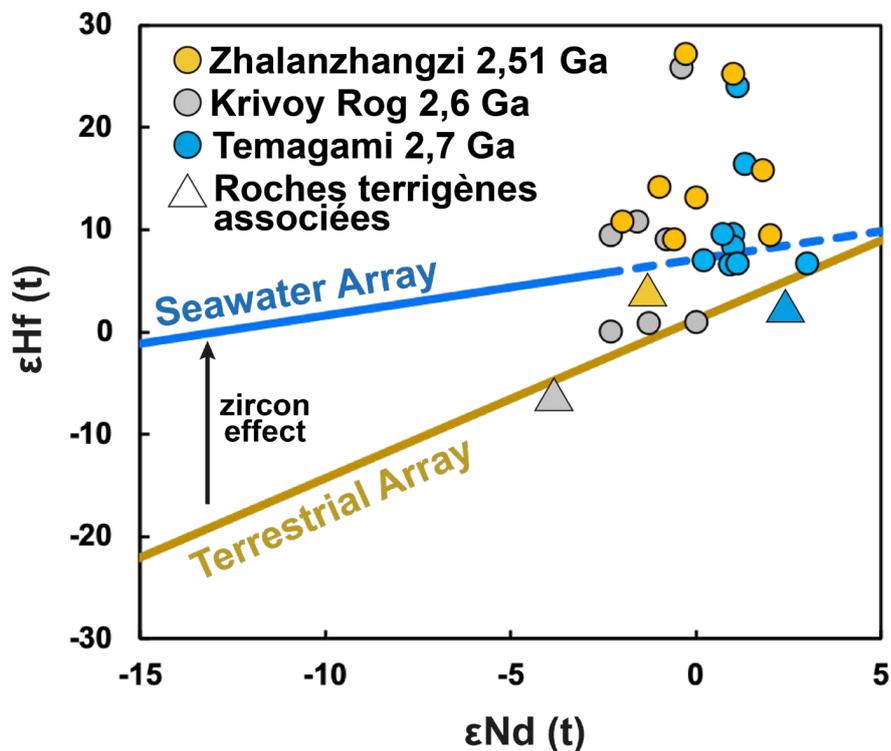


Figure 12. ϵ_{Hf} initial vs. ϵ_{Nd} initial des BIF de Temagami (Canada) par Viehmann et al. (2014) ; de Krivoy Rog (Ukraine) par Viehmann et al. (2018) et de Zhalanzhangzi par Peng et al. (2023). Une partie des BIF se placent sur le prolongement de la « Seawater Array » moderne vers des compositions isotopiques juvéniles en Nd.

Une seule de ces études donne des précisions sur le spike utilisé mais on ne sait pas s'il est adapté aux fort rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ des BIF étudiés. Or, l'erreur analytique sur le rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ des BIF est critique pour le calcul des ε_{Hf} initiaux car ils sont généralement élevés ($^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} > 0,1$). Pour minimiser les erreurs et garantir la meilleure précision possible, le spike mixte doit être spécifiquement adapté aux rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ élevés des BIF et non à celui des roches silicatées qui possèdent des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ bien plus faibles, le plus souvent entre 0,01 et 0,03. Les compositions isotopiques en Hf des données existantes dans la littérature doivent être regardées avec précaution, d'autant plus que l'erreur propagée, calculée par les auteurs, ne prend jamais en compte l'incertitude sur l'âge de dépôt. Dans un cas extrême, Peng et al. (2023) fait même le choix de ne montrer aucunes barres d'erreurs sur ses données lorsqu'il couple les deux initiaux. Les données nécessiteraient d'être réévaluées en confectionnant des spikes mixtes Lu/Hf et Sm/Nd adaptés aux compositions des BIF.

Chapitre 2 - Méthodologie pour la caractérisation géochimique des BIF

1. Préparation des échantillons de BIF

La préparation des échantillons est l'étape préliminaire pour les analyses élémentaires et isotopiques. Cependant, les BIF demandent une plus grande réflexion au regard de la sensibilité des échantillons à la contamination. En effet, la teneur en éléments traces de ces échantillons est souvent très faible. Prenons l'exemple des concentrations des Terres Rares et de l'Yttrium (REE+Y) et des éléments à faibles rayons ioniques mais à fortes charges (HFSE : High field strength elements) du Tableau 1. Les BIF ont généralement une teneur totale en REE+Y qui n'excède pas les 50 ppm et des teneurs en HFSE très faibles par rapport aux lithologies magmatiques et sédimentaires détritiques terrigènes. Par ailleurs, les concentrations en REE+Y sont d'autant plus faibles que la teneur en Si des BIFs est élevée à cause d'un effet de dilution. Les bandes riches en Si et pauvre en Fer sont donc davantage sensibles à la contamination exogène dans le laboratoire. Pour vérifier la propreté de l'ensemble du protocole analytique, j'ai réalisé, au début de ma thèse, une petite étude sur les sources de contamination potentielles pendant la préparation des échantillons, notamment le broyage et la mise en poudre des échantillons qui est une étape indispensable avant toute caractérisation élémentaire et isotopique.

Tableau 1. Tableau comparatif des concentrations en terres rares (REE+Y) et HFSE de divers standards de roche. Les concentrations obtenues sur les BIF sont tirées de ma thèse.

Lithologie	Basalte	Granite	Sédiment	Andésite	BIF bulk rock	BIF - band	BIF - band
Echantillon	BHVO-2	G2	JLk-1	AGV-1	IF-G	AB73-cFe3	AB73-dCH1
SiO ₂	49,5 wt%	68,7 wt%*	57,7 wt%	58,6 wt%	41,8 wt%	24,8 wt%	81,7 wt%
Fe ₂ O ₃	12,3 wt%	2,64 wt%	6,66 wt%	6,78 wt%	56,9 wt%	71,2 wt%	14,9 wt%
ΣREE+Y (ppm)	135	390	238	187	20,5	30,6	9,9
Ti (ppm)	16300	2878*	4060	6420	20,5	137	42,2
Zr (ppm)	172	356	139	245	0,841	7,17	1,63
Nb (ppm)	18,1	11,8	15,5	14,4	0,0675	0,536	0,166
Hf (ppm)	4,36	8,6	3,73	5	0,0220	0,178	0,0283
Ta (ppm)	1,14	0,63	1,27	0,861	0,00395	0,0274	0,00758

References

BHVO-2; JLk-1 and AGV-1 from Chauvel et al., 2011

G-2 from Pretorius et al., 2006; *Georem: "preferred value" (2023)

Lorsque que cela était possible, les échantillons de BIF ont été subdivisés en différents échantillons, principalement par sciage, pour dissocier les bandes riches en Si de celles riches en Fe. Un nouveau nom d'échantillon a été attribué pour chaque bande

séparée. Au moins un sucre de chaque échantillon a été réalisé pour la confection d'une lame mince et l'étude pétrographique.

Tous les échantillons sont passés par une étape de concassage au concasseur à mâchoire BB 250 XL Retsch puis le concassa (> 1mm) est divisé en deux par une étape de quartage. Le concassa est broyé en fine poudre utilisant un broyeur planétaire PM 100 dans un bol en agate contenant des billes en agate. Une part du concassa est utilisée pour faire une pré-contamination du bol, la seconde partie du concassa est broyée et conservée pour la caractérisation élémentaire et isotopique. Entre chaque échantillon, nous avons préféré nettoyer le bol en agate en passant un concassa de veine de quartz plutôt que du sable de Fontainebleau. En effet, après analyses des teneurs en éléments traces, nous avons réalisé que les morceaux de veine de quartz étaient globalement plus pauvres en éléments traces que le sable de Fontainebleau (Fig. 1).

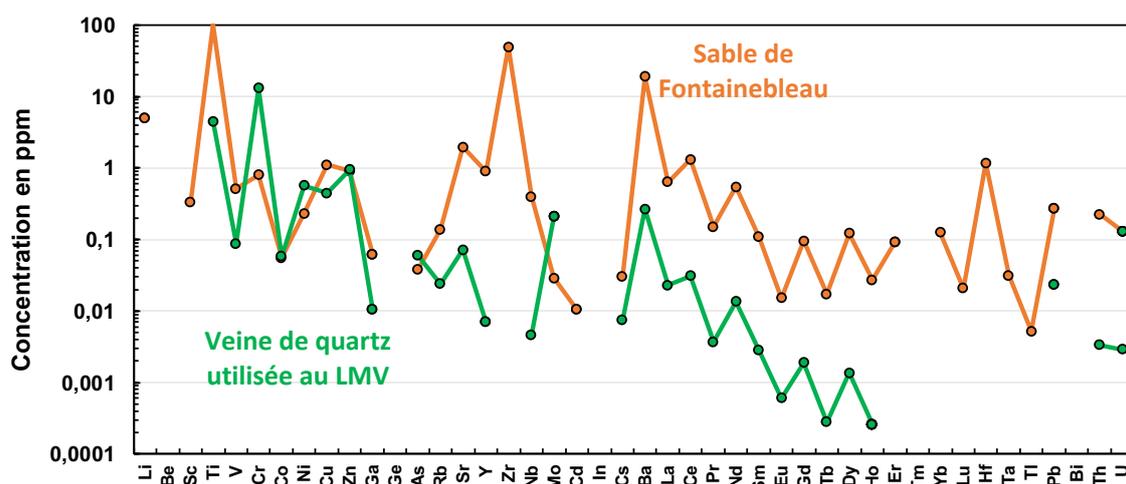


Figure 1. Comparatif des concentrations en éléments traces du sable de Fontainebleau, utilisé couramment pour le nettoyage des broyeurs, et la veine de quartz utilisée au LMV et durant ma thèse.

2. Caractérisation élémentaire : Protocole, mesures & standards

2.1. Les éléments majeurs

Les éléments majeurs constituent 99 % du budget élémentaire d'une roche. Pour analyser les éléments majeurs, une procédure utilisant la fusion alcaline sur poudre a été utilisée et complétée par une mesure systématique de la perte au feu (LOI : loss on ignition) pour quantifier le contenu en volatils (H_2O-OH , Cl, F, S...).

Dans un premier temps la mesure de la LOI est effectuée par la mesure de la différence de masse avant et après passage au four de l'échantillon à une température et durant un temps donné. Pour ce faire, 1g de poudre d'échantillon est placé dans un four à 110 °C pendant 3h pour mesurer la perte de masse de l'échantillon qui correspond à l'eau libre (perte humide). L'étape est renouvelée dans un four à 1000 °C pendant 1h afin de quantifier la masse d'eau structurale (perte d'eau interstitielle).

La seconde étape consiste à mesurer les teneurs en éléments majeurs de l'échantillon. La fusion alcaline est un des moyens les plus efficaces pour dissoudre rapidement un échantillon. La fusion alcaline consiste à ajouter un agent fondant à la poudre d'échantillon pour abaisser la température de fusion des minéraux constituant l'échantillon. L'agent fondant utilisé est le métaborate de lithium ($LiBO_2$) avec un dosage de 3/4 d'agent fondant (300 mg) pour 1/4 d'échantillon (100 mg). La mixture des deux poudres est bien mélangée manuellement avec une spatule à l'intérieur d'un creuset en céramique afin de former une poudre homogène. Le mélange fondant-échantillon est versé dans un creuset en graphite (Fig. 2a), puis monté en température à environ 1000 °C dans un four à induction magnétique pendant 4 minutes (Fig. 2b). En résulte une bille de magma au fond du creuset qui est versée rapidement dans une eau légèrement acidifiée grâce à de l'acide nitrique (HNO_3) ajoutée au préalable (Fig. 2c). Cette acidification permet de dissoudre la bille de magma et d'assurer la stabilité des éléments en solution. Une fois la bille versée dans le contenant, la solution est maintenue en agitation magnétique afin de favoriser la dissolution de l'échantillon (Fig. 2d). Les impuretés de graphite provenant des creusets sont retirées par une étape de filtrage des solutions puis, les solutions sont diluées avec de l'eau jusqu'à l'obtention de 200 mL de solution afin d'obtenir un facteur de dilution de 2000.

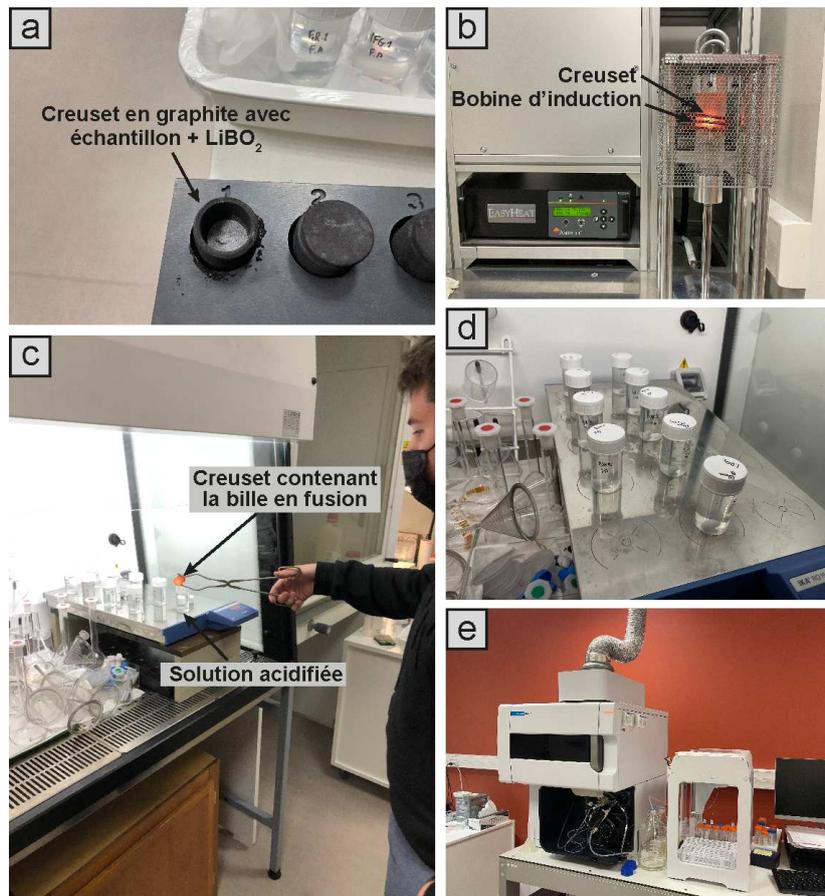


Figure 2. Images illustrant une partie du protocole pour la mise en solution par voie sèche. (a) Les 100 mg d'échantillons mélangés avec 300 mg de LiBO₂ sont déposés dans un creuset en graphite puis (b) monter à température par induction magnétique jusqu'à former une bille entièrement fondue. (c) Cette bille est versée dans un contenant avec une eau légèrement acidifiée par du HNO₃. (d) La mise en solution est favorisée par une agitation magnétique durant environ 30 min. (e) Après une étape de filtrage et de dilution, la solution finale est mesurée sur un ICP-AES Agilent 5800.

Toutes les solutions sont analysées en utilisant un ICP-AES Agilent 5800 (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy ; Fig. 2e). L'ICP-AES analyse les propriétés optiques du rayonnement issu de l'ionisation des éléments par le biais d'un monochromateur ou d'un polychromateur selon les éléments. Les concentrations sont calibrées grâce à deux standards : BR (un basalte) et GH (un granite). Dans le cadre de l'analyse de mes échantillons, j'ai utilisé deux standards de référence pour contrôler la qualité des données acquises. Un standard de basalte (BHVO-1) et un standard de diorite (DR-N) afin de couvrir une large gamme de concentration en éléments majeurs. La mesure de ces standards tous les 5 échantillons a permis de monitorer la dérive instrumentale. Enfin, le standard de BIF, IF-G (SARM, Nancy) est mesuré en début et fin de séquence afin de contrôler la justesse des mesures sur un standard possédant une matrice similaire aux

échantillons. La Figure 3 est une compilation des mesures de ces trois standards. Elle montre la déviation des concentrations en éléments majeurs mesurées au LMV par rapport aux valeurs recommandées dans le GeoReM.

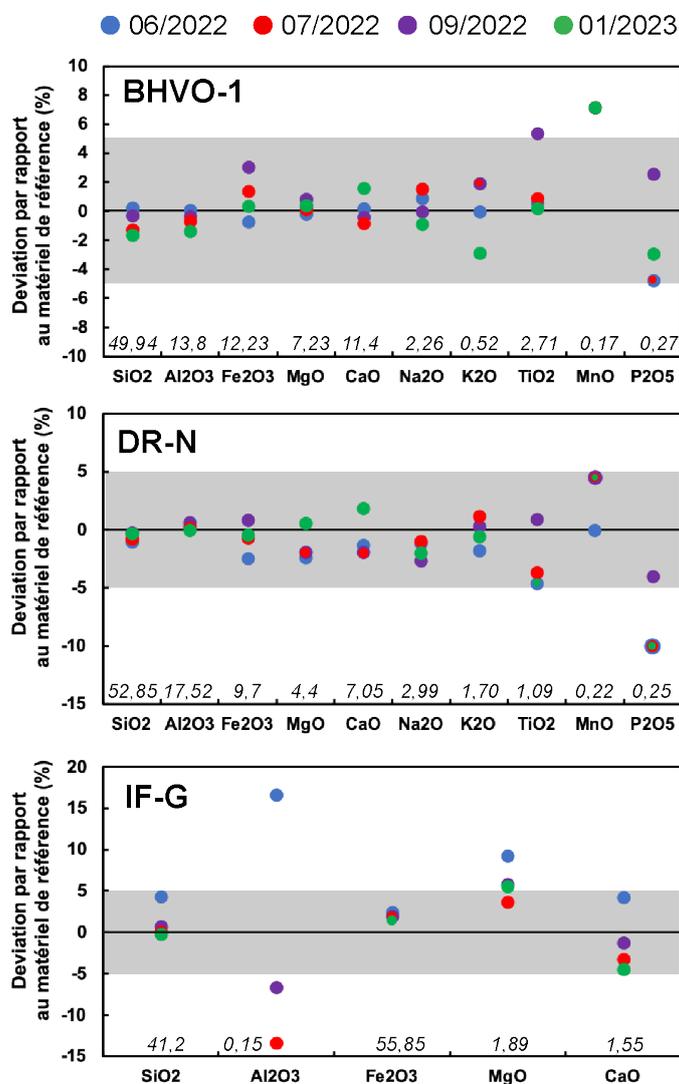


Figure 3. Compilation des déviations des concentrations en éléments majeurs mesurées au LMV par rapport aux teneurs de référence des Standards BHVO-1, DR-N et IF-G durant la thèse. Les différentes couleurs de points correspondent aux différentes séquences d'analyses, séquences au cours desquelles les échantillons présentés dans cette thèse ont été mesurés. Les teneurs de référence sont indiquées en italique au-dessus de chaque oxyde et proviennent des valeurs recommandées dans le GeoReM. Pour IF-G, seulement cinq concentrations en éléments majeurs sont certifiées.

2.2. Les éléments traces

2.2.1. Historique et contexte de la mesure

Dans la littérature précédent les années 1990, la mesure des concentrations en éléments traces dans les échantillons géologiques n'était pas encore une routine en géochimie. La mesure des concentrations de l'ensemble du spectre de masses était difficilement réalisable, et les études favorisaient plutôt la mesure des Lanthanides (Terres Rares) qui sont jugées intéressantes de par leurs propriétés atomiques voisines. A partir des années 1990, l'avènement de l'ICP-MS (spectromètre de masse à plasma à couplage inductif) et le développement de la chimie analytique qui lui est associé ont permis la détection et la quantification de signaux élémentaires non-quantifiables auparavant. Depuis le début du XXI^{ème} siècle, la caractérisation presque systématique des échantillons naturels en termes de concentrations, du Li (Lithium) à l'U (Uranium), s'est normalisée et contribue grandement à la compréhension des processus géologiques.

La procédure de mesure des concentrations en éléments traces est relativement bien établie dans les lithologies dites « classiques » de type basalte-granite (Chauvel et al., 2011). Elle doit cependant être modifiée en termes de chimie analytique et instrumentale dans le cas des lithologies que l'on peut qualifier d'exotiques telles que les BIF. Les BIF ont une matrice (composants majeurs) riche en Fe et Si et des quantités d'éléments traces très faibles par rapport aux roches magmatiques (Fig. 4).

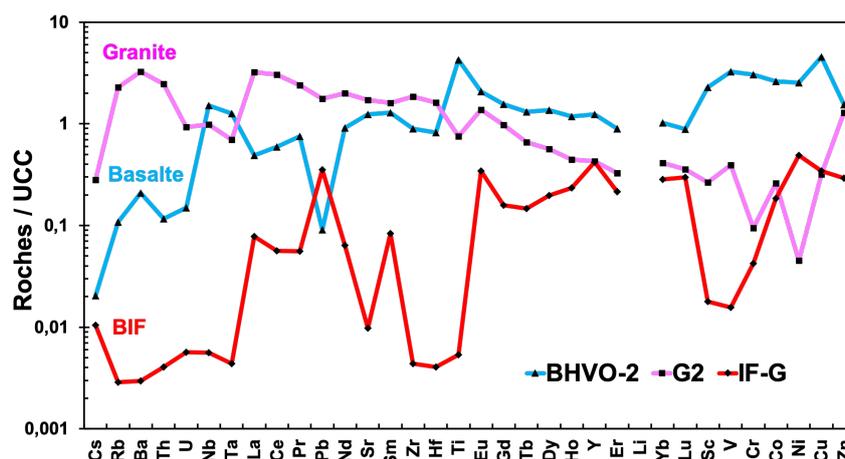


Figure 4. Spectres multi-élémentaires de trois standards de roche. Les concentrations sont normalisées à la croûte continentale supérieure (UCC) de Rudnick and Gao, 2014. Cette normalisation a pour but de s'affranchir de l'effet Oddo-Harkins et ainsi permettre une meilleure visualisation des différences de concentrations en éléments traces des trois lithologies. On note que les BIF représentés par le standard IF-G ont des teneurs en éléments traces bien plus pauvres qu'un basalte ou un granite.

Les concentrations en Hf sont particulièrement faibles (de l'ordre de 10 à 100 ppb seulement) et leur détermination est critique dans le cadre de cette étude pour savoir quelle quantité de spike doit être ajoutée dans chacun des échantillons. Un facteur de dilution plus faible au moment de l'analyse pourrait permettre une meilleure détection des faibles signaux. Cependant, des solutions trop concentrées en Fe dans l'ICP-MS génèrent un effet de matrice important qui peut aussi atténuer l'intensité des signaux en fonction de la masse et générer d'autres problèmes. Le protocole doit donc être ajusté afin de maximiser la détection des faibles signaux tout en minimisant l'impact de l'effet de matrice riche en Fe. Dans le cas de notre étude sur les BIF, les éléments traces mesurés sont les suivants : Be, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th et U. L'analyse des éléments traces repose sur 3 étapes chacune indispensable pour l'obtention de concentrations justes et précises : (1) la chimie d'attaque et de dilution, (2) l'analyse sur ICP-MS et (3) le traitement des données pour calibrer les coups par seconde (cps) en concentrations élémentaires (ppm). Ces trois points seront détaillés dans les parties suivantes.

2.2.2. Méthodes de dissolution

Les procédures de dissolution des échantillons géologiques pour l'analyse des concentrations en éléments traces ou ultra-traces sont nombreuses. La dissolution en utilisant le métaborate de lithium (LiBO_2) comme effectuée pour la mesure des éléments majeurs pourrait paraître idéale car elle permet une dissolution complète et rapide de l'échantillon mais l'ajout de ce composant condamne la mesure du Li et la propriété du fondant n'est pas suffisamment satisfaisante pour la mesure des éléments traces tels que l'Hf dans les échantillons pauvres comme les BIF. Une méthode plus classique est de faire une dissolution sur plaque à 100 °C pendant 24 voir 48 heures en utilisant un mélange d'acide, dans notre cas 3 mL d'HF 29 N et 1 mL de HNO_3 14 N. (Zhang et al., 2012) propose l'utilisation du Bifluorure d'ammonium (NH_4HF_2) dont la température de fusion des cristaux à 126 °C libère de l'acide fluorhydrique. Ce composé a une température d'ébullition à 239 °C permettant la dissolution des échantillons à des températures bien plus élevées qu'une simple attaque en HF sur plaque. Zhang et al. (2012) ont montré que l'utilisation de NH_4HF_2 à une température entre 200 et 230 °C permettait une dissolution

complète des silicates ainsi que des minéraux les plus réfractaires (zircon) dans un standard de granodiorite (GSP-2). Cette technique permet notamment une récupération complète du signal en Zr en seulement 2 à 18 heures (Figure 5a). Par contre, une température d'attaque en dessous de 200 °C engendre une récupération partielle des teneurs en Zr. Zhang et al., (2012) préconisent un mélange de 1 pour 4, soit 400 mg de NH_4HF_2 pour 100 mg d'échantillon à dissoudre (Figure 5b).

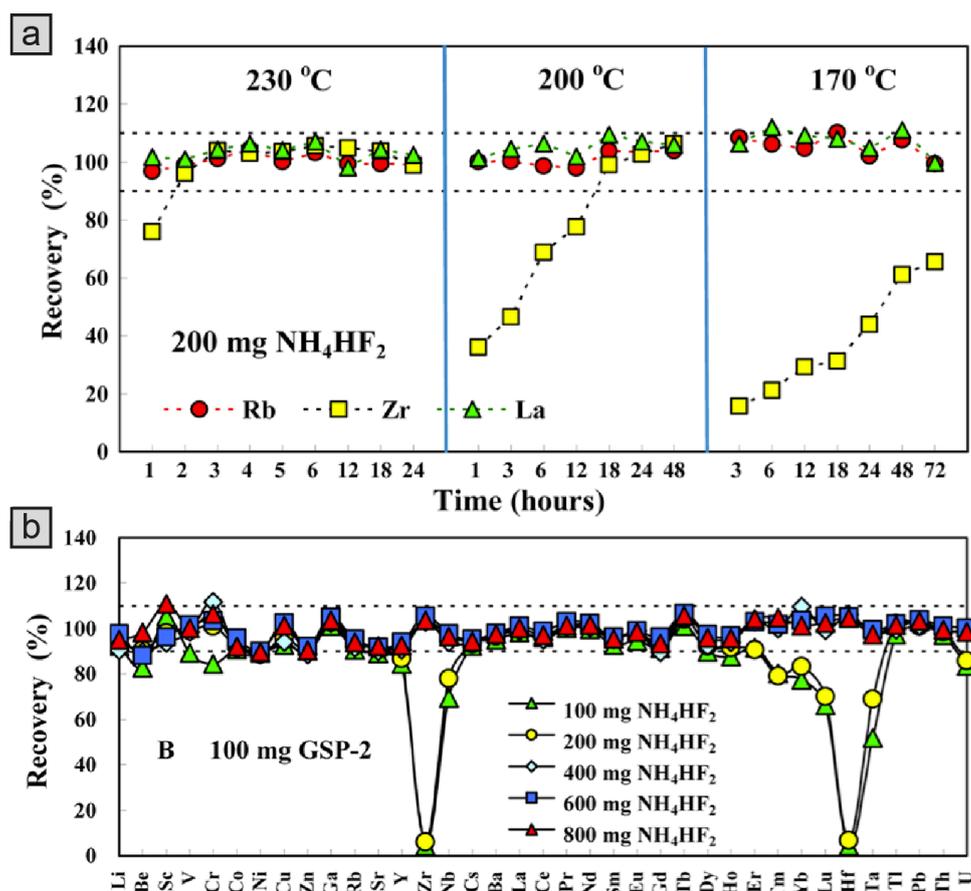


Figure 5. Résultats obtenus par (Zhang et al., 2012) sur le standard de roche GSP-2. (a) Taux de récupération des concentrations en Rb, La et Zr par rapport à la valeur de référence en fonction du temps d'attaque en utilisant 200 mg de NH_4HF_2 pour 50 mg de poudre de roche à trois températures différentes. (b) Taux de récupération des éléments traces en fonction de plusieurs quantités de NH_4HF_2 introduites pour une masse initiale fixe d'échantillon de 100 mg. La dissolution est faite à 230 °C pendant 3h. Un mélange 1/1 ou 1/2 ne permet pas la dissolution des zircons et engendre une récupération incomplète du Zr, Hf et des HREE. Figure extraite de Zhang et al. (2012).

Les BIF sont des roches contenant peu ou pas de zircon. La méthode de dissolution sur plaque à 100 °C dans un mélange HF + HNO_3 pourrait apparaître suffisante pour dissoudre les silicates, les oxydes et les quelques minéraux réfractaires si présents. Pour vérifier que tel était le cas, j'ai testé différents protocoles de dissolution sur le même échantillon de BIF. Pour 100 mg d'un standard de référence (BIF, IF-G), j'ai testé l'attaque

avec (1) 3 mL de HF 29 N et 1 mL d'HNO₃ 14N et mis sur plaque à 100 °C pendant 24 heures ; et (2) 400 mg de NH₄HF₂ et mise à l'étuve pendant 24 heures à 215 °C. La suite du protocole de dissolution (cycles de HCl et HNO₃) étant les mêmes pour les deux échantillons. Les teneurs en éléments traces dans l'échantillon dissous avec NH₄HF₂ sont globalement comparables à celles de l'échantillon dissous avec HF dans les incertitudes de mesure, sauf pour Zr et Hf. Bien que l'échantillon de BIF possède des teneurs en Zr et Hf parmi les plus faibles connues dans les BIF, une différence significative de 14 et 15 % entre les deux méthodes de dissolution indique une meilleure récupération de ces deux éléments avec une dissolution en NH₄HF₂ (Fig. 6). Notons que le NH₄HF₂ utilisé au LMV est distillé et présente des teneurs négligeables en Zr et Hf, tout comme l'HF utilisé pour les dissolutions. Aux vues de ces résultats, nous avons opté pour l'utilisation du NH₄HF₂ comme premier agent de dissolution dans le protocole de dissolution des BIF. Il est utilisé dans des proportions de ¼ d'échantillon pour ¾ de NH₄HF₂ dans un bécher en teflon fermé à 215 °C pendant 24 heures dans une étuve.

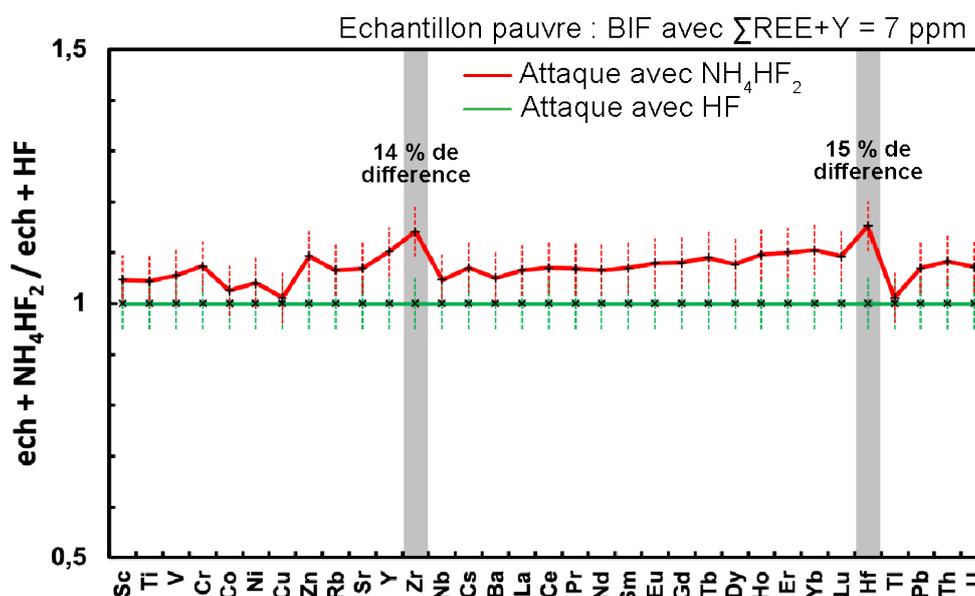


Figure 6. Diagramme multi-élémentaire montrant les concentrations obtenues en utilisant du NH₄HF₂ normalisées aux concentrations obtenues en utilisant une attaque sur plaque avec HF (3 mL HF 29 N et 1 mL HNO₃ 14N pendant 1 jours à 90 °C). Les barres d'erreurs indiquent une erreur de 5 % (2SD communément admise pour nos analyses de concentrations en éléments traces). Notez la différence significative sur le Zr et l'Hf. L'échantillon contient 0,669 ppm de Zr et 0,017 ppm d'Hf. Analyse réalisée sur un Agilent 7500 ICP-MS avec système d'introduction en verre.

2.2.3. Standards, blancs, duplicatas et matériel pour la dissolution

En dehors des échantillons, un standard de calibration (BR24, un basalte), et deux standards de contrôle (BHVO-2, un basalte et IF-G, un BIF) sont systématiquement ajoutés à chaque nouvelle série d'attaque. Le standard BR24 à une concentration connue et est utilisé pour calibrer les nombres de coups mesurés sur l'ICP-MS en concentration par produit en croix. Les standards BHVO-2 et IF-G représentent des matériaux de référence d'un basalte et d'un BIF et sont traités comme des standards « qualité » afin de vérifier que les concentrations obtenues sont justes et précises. Enfin des duplicatas sont effectués sur un échantillon au hasard pour s'assurer de la répétabilité de l'ensemble de la procédure. Un blanc de chimie est aussi réalisé à chaque série d'attaque. Ce blanc suit la totalité du protocole de dissolution depuis la pesée jusqu'à la mesure instrumentale. Ce blanc nous permet de contrôler la propreté des béchers et des acides durant l'ensemble du protocole de mise en solution, de dilution et de mesures.

La dissolution est réalisée dans des béchers en téflon (PFA) pourvus d'un bouchon d'une contenance de 15 mL (Fig. 7a). L'ensemble des acides (NH_4HF_2 , HF, HNO_3 et HCl) utilisé durant ma thèse sont achetés par le laboratoire dans des enseignes spécialisées et sont distillés au sein du laboratoire afin de garantir la propreté des blancs de chimie. L'ensemble des manipulations ont lieu en salle blanche sous une hotte extraite et à flux laminaire (Fig. 7b). Les plaques chauffantes se situent dans des boîtes filtrées et extraites pour éviter la contamination des échantillons durant l'évaporation où les béchers restent ouverts (Fig. 7c). Pour chaque série d'analyses en éléments traces, 12 à 24 échantillons sont pesés et vont suivre le protocole de dissolution présenté ci-dessous.

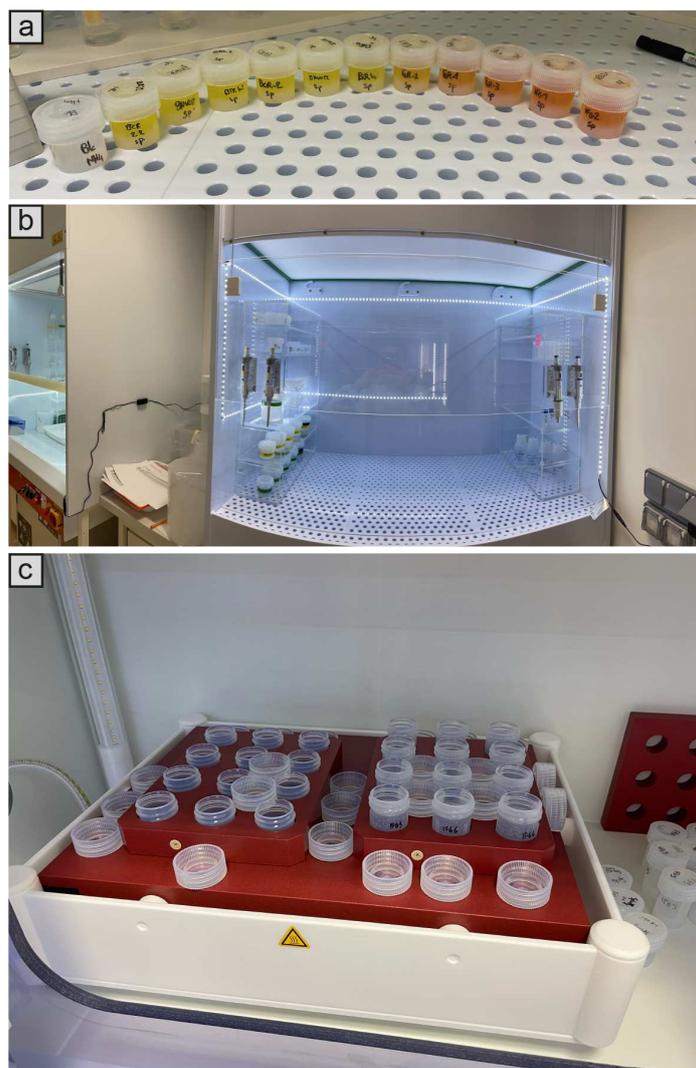


Figure 7. (a) Exemple de béchers en téflon (PFA) de 15 mL qui ont été utilisés pour la dissolution des échantillons. (b) Hotte à flux laminaire, filtrée et extraite sous laquelle les manipulations ont été effectuées. (c) Plaque chauffante de format 30 x 40 cm dans une boîte d'évaporation filtrée et extraite avec des échantillons en évaporation.

2.2.4. Protocole de dissolution pour les BIF

Pour chaque échantillon ainsi que pour les standards, environ 100 mg de poudre sont pesés dans un bécher en téflon, auquel on ajoute environ 400 mg de NH_4HF_2 . Le bécher contenant le mélange échantillon- NH_4HF_2 est refermé et mis en étuve à 215 °C pendant 24 heures. Après 24 heures, plusieurs cycles d'attaque sur plaque chauffante et évaporation d'acides concentrés sont réalisés jusqu'à l'obtention d'une solution claire et stable dans 5 mL de HNO_3 7N (Tableau 2). Les 5 mL contenant l'ensemble de l'échantillon sont dilués dans du HNO_3 7N pour obtenir une masse de solution mère de 40 g. Cette solution est mise de côté pendant 24 heures, le temps de s'homogénéiser, afin que l'aliquote qui sera prélevée soit représentative de l'ensemble de la solution.

Tableau 2. Tableau récapitulatif du protocole de dissolution suivit pour les échantillons, les standards et le blanc de chimie. L'ensemble du matériel utilisé est en téflon (PFA) et est nettoyé après chaque série de dissolution. Le lavage des béchers consiste en un lavage interne en HNO₃ 7N sur plaque à 100 °C puis en deux bains successifs en HCl 6 N et HNO₃ 7N à 80 °C pendant deux jours, respectivement.

Nature de l'acide et molarité	Volume d'acide	Température	Temps d'attaque
NH ₄ HF ₂	400 mg	215 °C, Etuve	24 heures
HNO ₃ 14N	4 mL	90 °C, plaque	24 heures
Evaporation à 80 °C			
HCl 12N	4mL	85-90°C, plaque	24 heures
Evaporation à 80 °C			
HCl 6N	3 mL	90 °C, plaque	12 heures
Evaporation à 80 °C			
HNO ₃ 7N	3 mL	90 °C, plaque	12 heures
Evaporation à 80 °C			
HNO ₃ 7N	5 mL	--> Pour dilution solution mère	

Une aliquote de chaque solution mère équivalente à une prise de 5 mg d'échantillon et à 8 mg pour les standards est prélevée, pesée et mise en évaporation à faible température (70-80 °C). A la suite de l'évaporation, 3 mL d'une solution de 0,4 N HNO₃ + 0,05 N HF dopée à 10 ppb de Be, Ge et 2 ppb de In, Tm, Bi appelée solution « multispiké » est ajoutée au résidu et remis sur plaque à 80 °C. Cette solution dopée permettra une correction de la dérive de masse sur l'instrument durant la mesure. La présence de HF en faible molarité assure la stabilité de la plupart des HFSE dans cette solution faiblement concentrée en acide nitrique. Une fois le résidu de l'aliquote remis en solution dans les 3 mL, la solution contenant l'échantillon est complétée par un volume de solution « multispiké » l'amenant à un facteur de dilution d'environ 5000. Ces solutions filles représentent généralement un volume de 40 mL pour les standards, 25 mL pour les échantillons et 5 mL pour le blanc de chimie. Les choix de volume de dilution et de masse d'aliquote à prélever ont été réfléchis pour :

- (1) avoir une solution mère stable pendant une longue période permettant une nouvelle mesure si besoin,
- (2) une quantité d'aliquote à peser supérieure à 1 g pour optimiser la pesée et réduire l'erreur qui lui est associée,

(3) avoir suffisamment de solution fille pour passer plusieurs fois les standards, analyser des réplicats des échantillons et assurer une sauvegarde d'une partie des solutions filles en cas d'erreur de l'opérateur.

Le protocole d'attaque pour la dissolution de 100 mg d'échantillon et des standards est détaillé dans le Tableau 2.

2.2.5. La mesure des concentrations en éléments traces sur ICP-MS

Durant ma thèse, j'ai mesuré la plupart des concentrations en éléments traces sur un Agilent 7500 ICP-MS puis, après l'arrivée d'un nouvel ICP-MS au Laboratoire Magmas et Volcans, j'ai aussi effectué des analyses sur un Agilent 8900 QQQ-ICP-MS (Fig. 8). L'ICP-MS Agilent 7500 possède un large effet mémoire du Li dû à des passages répétés d'échantillons dissous avec du fondant LiBO_2 . La quantification des teneurs en Li des échantillons a été abandonnée pour la thèse lors de l'utilisation de cet instrument. Nous avons aussi remarqué que les solutions de 0,4N HNO_3 + 0,05N HF engendrait un large bruit de fond de 5000 cps sur le signal du Zr (correspondant à une concentration d'environ 0,2 ppb de Zr) probablement à cause de la présence d'HF qui lessivait à chaque passage la chambre de nébulisation et le nébuliseur en verre. Avec un facteur de dilution à 5000, ce problème empêche la quantification des teneurs en Zr inférieures à 1 ppm, ce qui est très commun dans les BIF. Pour éviter ce bruit de fond élevé, nous avons choisi d'utiliser un système d'introduction en téflon (PFA, kit inerte) qui nous a permis de quantifier des teneurs en Zr entre 0,1 et 1 ppm dans les BIF sans modifier le facteur de dilution à 5000.



Figure 8. Photos des ICP-MS utilisées dans cette thèse. A gauche : l'Agilent ICP-MS-7500. A droite : l'Agilent ICP-MS-QQQ-8900.

Lors de la séquence d'analyses sur ICP_MS, le passeur (aiguille de prélèvement de l'échantillon) est nettoyé entre chaque échantillon dans une fontaine d'eau MilliQ (18,2 Ω), puis l'ensemble du système d'introduction est nettoyé en aspirant pendant 60 secondes dans deux réservoirs successifs d' HNO_3 0,7 N + 0,1 N HF, puis dans la solution de reprise non dopée 0,4 N HNO_3 + 0,05 N HF pendant 30 secondes. La Figure 9 présente le détail d'une séquence d'analyses-type pour 12 échantillons à quantifier :

- 1- La reprise (0,4N HNO_3 + 0,05N HF) est passée plusieurs fois entre chaque bloc de 6 échantillons, elle permet de voir si le lavage des acides est efficace et de s'assurer qu'il n'y a pas d'effet mémoire.
- 2- Trois solutions de Pr-Nd, Ce, Ba concentrées à 10 et 15 ppb sont passées et serviront pour corriger des interférences d'oxydes
- 3- La solution de reprise dopée comme les échantillons est mesurée afin de vérifier les signaux sur le Be, Ge, In, Tm, Bi.
- 4- Des solutions artificielles multi-élémentaires (CMS) contenant l'ensemble des éléments analysés en concentrations de 0,01-0,1-1-10 et 100 ppb sont analysés. Ils permettent d'avoir une idée relative de la détection de l'ensemble des signaux sur les échantillons.
- 5- Puis les blocs de 4-5 échantillons débutent par une mesure du standard de calibration BR24. L'objectif étant de passer plusieurs fois le BR24 durant la séquence (5 fois minimum) pour obtenir une moyenne finale de celui-ci qui servira à calibrer les nombres de coups mesurés en ppm.
- 6- Les standards de contrôle BHVO-2 et IF-G sont eux-aussi passés plusieurs fois, au début, au milieu, et à la fin de la séquence.
- 7- Les solutions multi-élémentaires sont à nouveau passées nous permettant de contrôler la perte de l'intensité des signaux entre le début et la fin de séquence.

Chapitre 2 : Méthodologie

1	Reprise1	Solutions de reprise, quantification 0,4 N HNO ₃ +0,05 N HF
2	Pr-Nd	
3	Ba	
4	Ce	
5	Reprise2	Solutions de reprise, quantification 0,4 N HNO ₃ +0,05 N HF
6	CMS 0,01	
7	CMS 0,1	Solutions multi-élémentaires dopées à divers concentrations (en ppb)
8	CMS 1	
9	CMS 10	
10	CMS100	
11	Reprise 3	Solutions de reprise avec le multispike 0,4 N HNO ₃ + 0,05 N HF + 10 ppb Be, Ge, 2 ppb In, Tm, Bi
12	Reprise 4	
13	Reprise multispike-1	Standard de calibration/standard externe
14	Blanc de Chimie	
15	BR24-1	Standards de controle
16	BHVO2-1	
17	IFG-1	
18	ech1	Echantillons
19	ech2	
20	Reprise 5	
21	BR24-2	Réplicats des standards de controle
22	ech3	
23	ech4	
24	ech5	Réplicats des standards de controle
25	ech6	
26	Reprise 6	
27	BR24-3	Réplicats intrumental de deux échantillons
28	BHVO2-2	
29	IFG-2	
30	ech7	Réplicats intrumental de deux échantillons
31	ech8	
32	Reprise 7	
33	BR24-4	Réplicats des standards de controle
34	ech9	
35	ech10	
36	ech11	Réplicats intrumental de deux échantillons
37	ech12	
38	Reprise 8	
39	BR24-5	Réplicats des standards de controle
40	BHVO2-3	
41	IFG-3	
42	ech1 replicat	Réplicats intrumental de deux échantillons
43	ech2 replicat	
44	Reprise 9	Solutions de reprise, quantification 0,4 N HNO ₃ +0,05 N HF
45	Reprise multispike-2	
46	CMS 0,01	
47	CMS 0,1	
48	CMS 1	
49	CMS 10	
50	CMS100	
51	Reprise 10	
	END OF SEQUENCE	

Figure 9. Exemple type d'une séquence de quantification des teneurs en éléments traces de 12 échantillons sur ICP-MS. Entre chaque ligne d'analyse, une procédure de lavage est réalisée.

2.2.6. Traitement des données acquises par ICP-MS

Une fois l'acquisition des données réalisées, diverses corrections doivent être effectuées telles que les corrections d'interférences, de la dérive instrumentale, et du blanc ainsi que la calibration des concentrations à l'aide du standard de calibration BR24.

La correction des interférences de double charges et d'oxydes :

L'ICP-MS détecte les signaux selon le rapport masse/charge (m/z) des ions. Un plasma d'Argon a la quantité idéale d'énergie pour retirer seulement 1 électron ($z=1$) à la plupart des atomes. Cependant, certains éléments sont plus facilement ionisables que d'autres et peuvent perdre 2 électrons durant l'ionisation, ce qui produit des ions « doubles charges » ($z=2$). Dans ce cas, l'ion en question sera détecté sur une masse correspondant à la moitié de sa masse réelle. Prenons l'exemple du Nd qui a un isotope de masse 144 avec une abondance naturelle de 23,8 %. Une ionisation produisant une double charge génèrera une interférence du signal sur la masse $144/2 = 72$, c'est à dire sur le Germanium (Ge) (Tableau 3).

Tableau 3. Exemple des doubles charges de Nd et de Ce générant des interférences sur le Ga, Ge et As.

z=2	¹⁴²Nd⁺⁺	¹⁴⁴Nd⁺⁺	¹⁵⁰Nd⁺⁺	¹⁴²Ce⁺⁺
m/z, detection	⁷¹Ga	⁷²Ge	⁷²As	⁷²Ge

Pour quantifier les doubles charges générées au cours d'une séquence d'analyses sur ICP_MS, des solutions de Pr-Nd, Ce et Ba, respectivement concentrées à 15 ppb, 10 et 10 ppb sont analysées en début de séquence. La détection du Ce et du Nd se font respectivement sur les masses 140 et 146. Le taux d'interférence généré par les isotopes du Nd et du Ce doublement chargés sur le ⁷¹Ga, ⁷²Ge et ⁷⁵As sont calculés en prenant en compte le bruit de fond (solution de reprise sans dopage de Pr, Nd et Ce). Le taux d'interfèrent de doubles charges est calculé selon l'équation 2.1, donné à titre d'exemple pour le ⁷¹Ga. Généralement, le taux d'interférence de doubles charges est inférieur à 1 %.

Equation 2.1 :

$$It_{Nd^{2+}}_{71Ga} = \frac{{}^{71}Ga_{PrNd} - {}^{71}Ga_{Reprise}}{{}^{146}Nd_{PrNd} - {}^{146}Nd_{Reprise}}$$

Définition des termes :

- $It_{Nd^{2+}}_{71Ga}$: taux d'interférence double charge produite par le Nd sur le ${}^{71}Ga$
- ${}^{71}Ga_{PrNd}$: cps mesurés pour la solution Pr-Nd sur la masse ${}^{71}Ga$
- ${}^{71}Ga_{Reprise}$: cps mesurés pour la solution de reprise sur la masse ${}^{71}Ga$ (bruit de fond)
- ${}^{146}Nd_{PrNd}$: cps mesurés pour la solution Pr-Nd sur la masse ${}^{146}Nd$
- ${}^{146}Nd_{Reprise}$: cps mesurés pour la solution de reprise sur la masse ${}^{146}Nd$ (bruit de fond)

Puis la correction d'interférence de doubles charges est appliquée aux signaux du ${}^{71}Ga$, ${}^{72}Ge$ et ${}^{75}As$ par l'équation 2.2 tel que :

Equation 2.2 :

$$It_{71Ga}^{2+,corr.} = cps_{71Ga} - [(It_{Nd^{2+}}_{71Ga} \times cps_{146Nd}) - (It_{Ce^{2+}}_{71Ga} \times cps_{140Ce})]$$

Définition des termes :

- $It_{71Ga}^{2+,corr.}$: Nombre de cps sur le ${}^{71}Ga$ corrigé de l'interférence du Nd et du Ce
- cps_{71Ga} : signal brut sur le ${}^{71}Ga$ en cps
- $It_{Nd^{2+}}_{71Ga}$: taux d'interférence double charge du Nd sur le ${}^{71}Ga$ (calculer dans l'équation 1a)
- cps_{146Nd} : signal brut sur le ${}^{146}Nd$ en cps
- $It_{Ce^{2+}}_{71Ga}$: taux d'interférence double charge du Ce sur le ${}^{71}Ga$
- cps_{140Ce} : signal brut sur le ${}^{140}Ce$ en cps

Pour la correction des interférences d'oxydes, le principe est similaire. Les éléments ionisés dans le plasma peuvent s'associer avec un atome d'oxygène. L'abondance naturelle de l'Oxygène 16 étant de 99,76 %, seule cette masse est prise en compte dans la correction d'interférence d'oxydes. La formation d'oxydes peut donc générer une interférence sur la quantification des signaux à $(m+16)/z$. Plusieurs éléments sont très sensibles à la formation d'oxydes tel que le Pr, Nd, Ce et Ba. Le Tableau 4 résume les masses interférées par la formation de ces oxydes. Le taux d'interférence d'oxydes pour chaque élément est généralement inférieur à 1 %. Le passage des solutions de Pr-Nd, Ce et Ba permet de quantifier les taux d'interférences des oxydes sur différents éléments. L'équation 2.3 montre l'exemple du Nd interférant sur le Tb.

$$Equation 2.3 : It_{NdO}_{159Tb} = \frac{{}^{159}Tb_{PrNd} - {}^{159}Tb_{Reprise}}{{}^{146}Nd_{PrNd} - {}^{146}Nd_{Reprise}}$$

Définition des termes :

- Int_{NdO}_{159Tb} : taux d'interférence d'oxyde produit par le Nd sur le ${}^{159}Tb$
- ${}^{159}Tb_{PrNd}$: cps produit par la solution PrNd sur la masse ${}^{159}Tb$
- ${}^{159}Tb_{Reprise}$: cps produit par la solution de reprise sur la masse ${}^{159}Tb$ (bruit de fond de la solution)
- ${}^{146}Nd_{PrNd}$: cps produit par la solution PrNd sur la masse ${}^{146}Nd$
- ${}^{146}Nd_{Reprise}$: cps produit par la solution de reprise sur la masse ${}^{146}Nd$ (bruit de fond de la solution)

Puis la correction d'interférences d'oxydes est appliquée aux nombres de coups mesurés sur les éléments interférés. Ici l'exemple du ^{157}Gd selon l'équation 2.2 :

Equation 2.2 :

$$It_{157\text{Gd}}^{O\text{-corr}} = \text{cps}^{157\text{Gd}} \times [(It_PrO_{157\text{Gd}} \times \text{cps}^{141\text{Pr}}) - (It_CeO_{157\text{Gd}} \times \text{cps}^{140\text{Ce}})]$$

Définition des termes :

$It_{157\text{Gd}}^{O\text{-corr}}$: signal du ^{157}Gd traité des interférences d'oxyde produit par le Pr et le Ce sur le ^{157}Gd

$\text{cps}^{157\text{Gd}}$: signal brut du ^{157}Gd

$\text{cps}^{141\text{Pr}}$: signal brut du ^{141}Pr

$\text{cps}^{140\text{Ce}}$: signal brut du ^{140}Ce

$It_PrO_{157\text{Gd}}$: taux d'interférence d'oxyde produit par le Pr sur le ^{157}Gd

$It_CeO_{140\text{Gd}}$: taux d'interférence d'oxyde produit par le Ce sur le ^{157}Gd

Tableau 4. Tableaux résumant les interférences générées par la création d'oxydes BaO, CeO, PrO, et NdO. Le tableau de droite indique les masses sélectionnées pour l'analyse sur ICP-MS. La couleur correspond aux diverses interférences d'oxydes.

^mBa	^{130}Ba	^{132}Ba	^{134}Ba	^{135}Ba	^{136}Ba	^{137}Ba	^{138}Ba
$^m\text{Ba}+^{16}\text{O}$	^{146}Nd	$^{148}\text{Nd} - ^{148}\text{Sm}$	$^{150}\text{Nd} - ^{150}\text{Sm}$	^{151}Eu	$^{152}\text{Sm} - ^{152}\text{Gd}$	^{153}Eu	$^{154}\text{Sm} - ^{154}\text{Gd}$
$^m\text{Ba}+^{17}\text{O}$	^{147}Sm	^{149}Sm	^{151}Eu	$^{152}\text{Sm} - ^{152}\text{Gd}$	^{153}Eu	$^{154}\text{Sm} - ^{154}\text{Gd}$	^{155}Gd
$^m\text{Ba}+^{18}\text{O}$	$^{148}\text{Nd} - ^{148}\text{Sm}$	$^{150}\text{Nd} - ^{150}\text{Sm}$	$^{152}\text{Sm} - ^{152}\text{Gd}$	^{153}Eu	$^{154}\text{Sm} - ^{154}\text{Gd}$	^{155}Gd	$^{156}\text{Gd} - ^{156}\text{Dy}$

^mCe	^{136}Ce	^{138}Ce	^{140}Ce	^{142}Ce
$^m\text{Ce}+^{16}\text{O}$	$^{152}\text{Sm} - ^{152}\text{Gd}$	$^{154}\text{Sm} - ^{154}\text{Gd}$	$^{156}\text{Gd} - ^{156}\text{Dy}$	$^{158}\text{Gd} - ^{158}\text{Dy}$
$^m\text{Ce}+^{17}\text{O}$	^{153}Eu	^{155}Gd	^{157}Gd	^{159}Tb
$^m\text{Ce}+^{18}\text{O}$	$^{154}\text{Sm} - ^{154}\text{Gd}$	$^{156}\text{Gd} - ^{156}\text{Dy}$	$^{158}\text{Gd} - ^{158}\text{Dy}$	$^{160}\text{Gd} - ^{160}\text{Dy}$

^mPr	^{141}Pr
$^m\text{Pr}+^{16}\text{O}$	^{157}Gd
$^m\text{Pr}+^{17}\text{O}$	$^{158}\text{Gd} - ^{158}\text{Dy}$
$^m\text{Pr}+^{18}\text{O}$	^{159}Tb

Elements	masse analysée ICP-MS
Nd	146
Sm	147
Eu	151
Gd	157
Tb	159
Dy	163
Ho	165
Er	167

^mNd	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{148}Nd	^{150}Nd
$^m\text{Nd}+^{16}\text{O}$	$^{158}\text{Gd} - ^{158}\text{Dy}$	^{159}Tb	$^{160}\text{Gd} - ^{160}\text{Dy}$	^{161}Dy	$^{162}\text{Dy} - ^{162}\text{Er}$	$^{164}\text{Dy} - ^{164}\text{Er}$	^{166}Er
$^m\text{Nd}+^{17}\text{O}$	^{159}Tb	$^{160}\text{Gd} - ^{160}\text{Dy}$	^{161}Dy	$^{162}\text{Dy} - ^{162}\text{Er}$	^{163}Dy	^{165}Ho	^{167}Er
$^m\text{Nd}+^{18}\text{O}$	$^{160}\text{Gd} - ^{160}\text{Dy}$	^{161}Dy	$^{162}\text{Dy} - ^{162}\text{Er}$	^{163}Dy	$^{164}\text{Dy} - ^{164}\text{Er}$	^{166}Er	$^{168}\text{Er} - ^{168}\text{Yb}$

Correction de la dérive instrumentale :

La dérive instrumentale est un effet qui génère une dégradation ou une amélioration progressive de la sensibilité instrumentale au cours de la séquence d'analyses et qui peut donc impacter la précision des mesures. Plusieurs paramètres peuvent expliquer la dérive instrumentale : un changement progressif de la calibration des masses au cours du temps, l'usure et les dépôts sur des composants de l'ICP-MS (cônes, lentilles) qui sont d'autant plus importants pour les BIF qui sont très riches en Fe, ou encore des variations de la température ou de l'hygrométrie dans l'environnement d'analyse. Pour corriger la dérive instrumentale, l'opérateur dope volontairement la solution de reprise des échantillons avec un élément qui est en très faible quantité dans

l'échantillon. Généralement dans des matrices géologiques, le dopage s'effectue à l'Indium 115 (In) qui est une masse intermédiaire. Elle permet une approximation moyenne des corrections à appliquer à la fois sur les masses légères du ^7Li au ^{111}Cd et sur les masses plus lourdes du ^{133}Cs au ^{238}U . Dans le cadre de ma thèse, nous avons choisi une correction plus fine en utilisant 5 éléments dopés : le Béryllium (Be), le Germanium (Ge), l'Indium (In), le Thulium (Tm), et le Bismuth (Bi) qui sont analysés sur les masses ^9Be , ^{72}Ge , ^{115}In , ^{169}Tm et ^{209}Bi . Pour faire cette correction, un taux de drift est calculé sur tous les éléments dopés de chaque échantillon. Un facteur de drift est calculé pour chaque élément dopé, est faite entre l'élément dopé de l'échantillon et la moyenne du signal de l'élément dopé dans le BR24 (le standard utilisé pour la calibration) selon l'équation 2.4 tel que :

Equation 2.4 :

$$D_{\text{Be}} = \frac{\text{cpsBe}_{\text{BR24}}}{\text{cpsBe}_{\text{ech}}}$$

Définitions des termes :

D_{Be} : Facteur de dérive (drift) du Be (Ge, In, Tm et Bi)

$\text{cpsBe}_{\text{BR24}}$: Signal produit sur le Be (Ge, In, Tm et Bi) par la moyenne des BR24

$\text{cpsBe}_{\text{ech}}$: Signal produit sur le Be (Ge, In, Tm et Bi)

En termes des concentrations des éléments dopés, nous avons choisi un dopage de 15 ppb de Be et Ge et 2 ppb d'In, Tm et Bi. Nous avons remarqué qu'avec un dopage plus important (10 ppb) d'In, Tm et Bi, une contamination provenant d'Er dans la solution mono-élémentaire de Tm pouvait générer une surévaluation des concentrations en Er dans les échantillons de BIF. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle condamne la quantification des 5 éléments du multispiké. Une fois les facteurs de drift calculés, ils sont appliqués selon l'équation 2.5 tel que les signaux du ^{45}Sc jusqu'au ^{71}Ga soient corrigés avec les facteurs de drift du ^9Be et du ^{72}Ge ; les signaux du ^{75}As jusqu'au ^{111}Cd soient corrigés avec les facteurs de drift du ^{72}Ge et du ^{115}In ; les signaux du ^{133}Cs jusqu'au ^{167}Er avec les facteurs de drift de l' ^{115}In et du ^{169}Tm et enfin les signaux du ^{172}Yb jusqu'au ^{208}Pb avec le facteur de drift du ^{169}Tm et du ^{209}Bi . Le ^7Li , le ^{232}Th et le ^{238}U ne sont pas encadrés par les éléments dopés et sont corrigés avec le facteur de drift du ^9Be pour le ^7Li , et avec le facteur de drift du ^{209}Bi pour le ^{232}Th et le ^{238}U .

Equation 2.5 :

$$Sc_{dérive}^{corr.} = cps^{45}Sc \times [D_{Be} + \left(\frac{mSc - mBe}{mGe - mBe} \right) \times (D_{Ge} - D_{Be})]$$

Définitions des termes :

$Sc_{dérive}^{corr.}$: Signal du Sc (Ti, V, ...) corrigé de la dérive instrumentale (en cps)

$cps^{45}Sc$: Signal brut du Sc (Ti, V, ...) ou après correction des interférences pour les éléments corrigés en cps

D_{Be} : Facteur de dérive (drift) du Be

D_{Ge} : Facteur de dérive (drift) du Ge

mSc, mBe [...] : masses des isotopes

Correction du blanc :

Enfin la dernière correction du signal est la correction du blanc. A savoir que l'aliquote du blanc de chimie sur solution mère est de 1g sur 40 g de solution mère et que la dilution en solution fille est restreint à 5 ml de solution fille alors que les échantillons sont de l'ordre de 25 ml. La détection des signaux sur le blanc de chimie est alors légèrement exagérée afin de voir un potentiel contaminant. Dans un tableur je compile l'ensemble des signaux des solutions de reprise dans lequel les échantillons ont été repris ainsi que le blanc de chimie (voir Figure 9). Une moyenne des signaux des reprises est réalisée puis comparait avec les signaux du blanc de chimie. Les signaux les plus élevés sont sélectionnés pour être ceux qui seront soustrait aux signaux des échantillons. Les signaux du blanc sont ensuite soustraits aux signaux des échantillons qui ont été corrigés des interférences et de la dérive.

Calibration du signal (cps) en concentration (ppm) :

Une fois les corrections précédentes effectuées, les signaux sont convertis en concentration en utilisant la moyenne des signaux des différents passages du standard de calibration BR24 (basalte dilué 5000 fois) dans la séquence. Cette moyenne est utilisée pour définir la calibration entre le nombre de coups (cps) et les concentrations en ppm de chaque élément en utilisant les valeurs de référence publiées par (Chauvel et al., 2011) pour BR24. Pour chaque échantillon, un simple calcul en croix est réalisé avec le signal de tous les éléments en prenant en compte le facteur de dilution (F_D) de l'échantillon et du standard de calibration tel que décrit par l'équation 2.6. Enfin, un seuil de quantification défini par la moyenne du blanc plus 10 fois l'écart-type est appliqué pour définir une limite de quantification en-dessous de laquelle le signal n'est pas considéré comme quantifiable (<LQ).

Equation 2.6 :

$$[X]_{\text{ech}} = [X]_{\text{BR24}} \times \left(\frac{\text{cps } X_{\text{ech}}^{\text{corr.}}}{\text{cps } X_{\text{BR24}}^{\text{corr.}}} \right) \times \left(\frac{F_{D_ech}}{F_{D_BR24}} \right)$$

Définitions des termes :

$[X]_{\text{ech}}$: Concentration de l'élément X dans l'échantillon

$[X]_{\text{BR24}}$: Concentration de l'élément X du standard de calibration BR24

$\text{cps } X_{\text{ech}}^{\text{corr.}}$: Signal corrigé des interférences et de la dérive de masse de l'élément X de l'échantillon

$\text{cps } X_{\text{BR24}}^{\text{corr.}}$: Signal corrigé des interférences et de la dérive de masse de l'élément X du BR24

F_{D_ech} : Facteur de dilution de l'échantillon

F_{D_BR24} : Facteur de dilution du BR24

2.2.7. Évaluation de la qualité des mesures de concentrations en éléments traces

La qualité des données acquises a été évaluée tout du long de la thèse en intégrant des standards de concentration connus dans chaque série d'échantillons à dissoudre et à analyser sur ICP-MS. Ils ont suivi l'ensemble du protocole de dissolution, d'analyse et de traitement de données. Les standards de qualité ont permis d'évaluer l'exactitude des résultats en vérifiant qu'après traitement de données nous obtenons bien des valeurs similaires aux données de référence du standard. Les standards de qualité mesurés au cours de ma thèse sont BHVO-2, AGV-1 et JJK-1 (*annexe A.1*). La répétabilité externe évaluée majoritairement avec la mesure des BHVO-2 est inférieure à 5 % pour la plus grande majorité des éléments mesurés. Le Cs et le Tl sont mesurés à moins de 10 %, le Pb à moins de 15 % et le Mo et Cd à moins de 30%.

Pour chaque série d'attaque, j'ai effectué au moins 1 duplicata, c'est-à-dire que j'ai prélevé et dissous au moins deux fois la même poudre d'échantillon. Le duplicata permet de vérifier l'homogénéité du protocole de préparation et d'analyse des échantillons (concassage, broyage, dissolution, mesure sur l'instrument). La compilation des résultats sur les duplicatas d'attaque sont disponibles dans *l'annexe A.2* de la méthode. La variabilité des concentrations sur tous les éléments traces est inférieure à la répétabilité externe de 5 % définis par la mesure des standards de qualité.

Enfin j'ai aussi évalué la répétabilité instrumentale en mesurant la même solution fille en début et fin de séquence d'analyse sur Q-ICP-MS. Les résultats des réplicas instrumentaux analysés au cours de ma thèse sont résumés dans *l'annexe A.3* de la méthode.

3. Détermination des compositions isotopiques

3.1. La dilution isotopique (DI)

3.1.1. Principe

La dilution isotopique est une technique qui permet de déterminer des concentrations en élément trace avec une plus grande précision que la méthode multi-élémentaire présentée ci-dessus. Généralement des précisions inférieures à 1 % peuvent être atteinte là où une analyse des concentrations en trace est limitée à une précision de 5 %. Son principe repose sur l'introduction d'un spike de concentration et composition isotopique connue dans l'échantillon. Ce spike a des compositions isotopiques très différentes des abondances naturelles c'est-à-dire qu'il est enrichi artificiellement en un isotope naturellement moins abondant. Cette méthode peut être appliquée à n'importe quel type d'élément à condition que l'élément en question possède au moins 2 isotopes naturels. De par la connaissance de la quantité introduite, sa concentration et sa composition isotopique, la mesure du mélange spike-échantillon est la méthode la plus précise pour déterminer la concentration en un élément trace donné d'un échantillon. Ce n'est qu'après la seconde guerre mondiale que la commission de l'énergie atomique américaine a rendu disponible des matériaux enrichis en isotope permettant le développement de la méthode de dilution isotopique. Les premières applications de la dilution isotopique aux géosciences eurent lieu dans les années 1950 avec les travaux de Inghram, (1950 ; 1954) et Reynolds (1950) sur le Calcium, l'Argon, le Cuivre, le Brome et l'Iode. Enfin la méthode est appliquée à la géochronologie par Wasserburg & Hayden (1955) et Marshall & Hess (1960). Le principe de la dilution isotopique est illustré par la Figure 10.

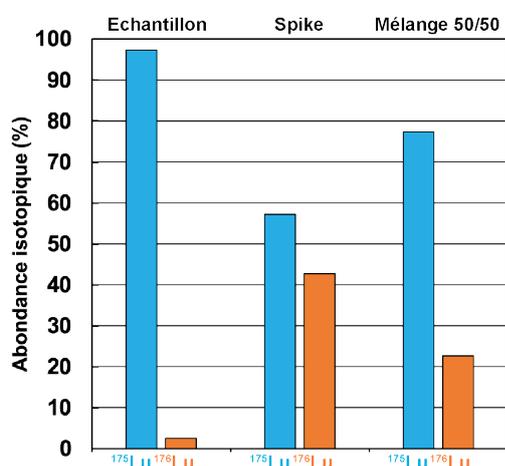


Figure 10. Diagramme conceptuel adapté de celui de Stracke et al. (2013) montrant le principe de la dilution isotopique ici dans le cas du Lu. Une quantité connue d'un spike de Lu composé de 57,2 % de ^{175}Lu 42,8 % de ^{176}Lu est mélangé avec l'échantillon composé de 97,41% de ^{175}Lu et 2,59 % de ^{176}Lu . En connaissant la concentration et la composition isotopique du spike, la mesure du mélange échantillon-spike pourra permettre de calculer la concentration de Lu dans l'échantillon.

Dans la plupart des méthodes de détermination des concentrations des éléments au sein d'un échantillon (XRF, EPMA, SIMS, ICP-MS...), la procédure de mesure repose sur l'étalonnage d'un standard externe afin de déterminer la concentration des échantillons. Cependant la méthode de dilution isotopique impliquant un spike se base sur la mesure de la composition isotopique du mélange spike-échantillon. Un avantage majeur de cette technique est qu'un rendement de 100% après séparation sur colonne n'est pas nécessaire à une détermination précise et exacte de la concentration de l'élément d'intérêt si l'homogénéisation spike-échantillon est complète avant la séparation. Pour s'assurer de l'homogénéisation du spike avec l'échantillon, nous avons introduit le spike à l'échantillon dès le début de la procédure de dissolution.

Dans le cadre de ma thèse, la connaissance précise des rapports père-fils $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ nécessite la quantification précise des teneurs en ^{176}Lu , ^{177}Hf , ^{147}Sm et ^{144}Nd afin de minimiser l'erreur sur les corrections des désintégrations radioactives permettant le calcul des compositions isotopiques initiales. Ceci est d'autant plus important pour les BIF possèdent un rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ élevé et donc une forte contribution radiogénique sur le ^{176}Hf depuis leur formation. La propagation d'erreur depuis le rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ engendre une augmentation des erreurs sur les compositions isotopiques initiales en fonction du temps. Plus la roche est ancienne plus la propagation d'erreur va engendrer une augmentation de l'erreur sur les compositions isotopiques initiales recalculées. Pour ce faire une minimisation de l'erreur sur la mesure du rapport père/fils est essentielle pour contraindre le plus précisément possible l'âge de formation de la roche et sa composition isotopique initiale.

3.1.2. Conception et calibration des spikes mixtes au LMV

La conception et la calibration des spikes mixtes qui implique la détermination de leur composition isotopique et de leur concentration a été réalisé par Marion Garçon et moi-même en 2021. Les spikes, qui proviennent du Oak Ridge National Laboratory (USA), ont été reçus sous forme d'oxyde ou de métal : Lu_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , Hf (métal) ont été pesés, dissous par attaque acide puis mis en bouteille (PFA) et stabilisés avec du HCl 4N (+1M HF pour le spike ^{178}Hf). L'abondance de l'isotope dopé pour chaque spike acheté est de 44,23% de ^{176}Lu , 91,94 % de ^{178}Hf , 97,669 % de ^{149}Sm , et 97,84 % de ^{150}Nd . Une

concentration théorique de l'isotope dopé dans chaque bouteille a été approximé. Une aliquote de chaque solution dopée est prélevée puis diluée pour obtenir des solutions concentrées théoriquement à 300 ppb de ^{176}Lu , ^{178}Hf , ^{149}Sm et ^{150}Nd . En parallèle plusieurs standards pour chaque élément dont la concentration et les compositions isotopiques sont bien définis (abondance naturelles) vont être utilisés pour créer un mélange et se servir des paramètres connus des standards pour définir la concentration et la composition isotopique réelle de chaque spike. Pour cela, la quantité de spike à ajouter par rapport à la quantité de standard/échantillon ($^{178}\text{Hf}_{\text{sp}}/^{178}\text{Hf}_{\text{std/sa}}$) * a été calculé au préalable en définissant le rapport optimal pour minimiser l'incertitude sur la détermination de la concentration par dilution isotopique. Dans le cas de l'Hf, ce rapport est de 6,5 ; de 5,7 pour le $^{176}\text{Lu}_{\text{sp}}/^{176}\text{Lu}_{\text{std/sa}}$; de 16,8 pour $^{149}\text{Sm}_{\text{sp}}/^{149}\text{Sm}_{\text{std/sa}}$ et de 29,6 pour $^{150}\text{Nd}_{\text{sp}}/^{150}\text{Nd}_{\text{std/sa}}$.

Les standards qui ont été utilisés sont Alfa Aesar et ASTASOL pour l'Hf ; Alfa Aesar, NIST et ASTASOL pour le Lu ; AMES et NIST pour le Sm et AMES pour le Nd. Dans les mélanges spike/standard, on détermine théoriquement les rapports $^{178}\text{Hf}_{\text{sp}}/^{178}\text{Hf}_{\text{std}}$, $^{176}\text{Lu}_{\text{sp}}/^{176}\text{Lu}_{\text{std}}$; $^{149}\text{Sm}_{\text{sp}}/^{149}\text{Sm}_{\text{std}}$ et $^{150}\text{Nd}_{\text{sp}}/^{150}\text{Nd}_{\text{std}}$ et les quantités de ^{178}Hf , ^{176}Lu , ^{149}Sm et ^{150}Nd du mélange. Les mélanges sont mesurés sur le MC-ICPMS Neptune+ du LMV (Clermont-Ferrand) et permettent de donner une première estimation des abondances isotopiques de chaque spike et de la concentration réelle des spikes. L'étape a été renouvelée en appliquant le rapport optimal spike/standard sur les nouvelles concentrations et compositions isotopiques déterminées afin d'affiner la calibration des spikes quand cela était nécessaire.

Par la suite le spike ^{176}Lu est mélangé avec le spike ^{178}Hf et le spike ^{149}Sm avec le ^{150}Nd pour former des spikes mixtes. Pour les spikes mixtes ^{176}Lu - ^{178}Hf , 4 spikes ont été créés pour couvrir une gamme de rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ allant de 0,001 à 1. Les rapports optimaux $^{176}\text{Lu}_{\text{sp}}/^{178}\text{Hf}_{\text{sp}}$ des 4 spikes mixtes sont établis en utilisant les rapports optimaux de $^{176}\text{Lu}_{\text{sp}}/^{176}\text{Lu}_{\text{sa}}$ et $^{178}\text{Hf}_{\text{sp}}/^{178}\text{Hf}_{\text{sa}}$ déterminés précédemment avec les mélanges spike-standard. Pour chaque spike mixte, une concentration constante en ^{178}Hf est fixée ($1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/g) afin d'introduire l'équivalent de 200 mg (200 μL) de solution de spike mixte pour un échantillon contenant 70 ng d'Hf. La quantité de spike ^{176}Lu à ajouter pour les 4 spikes mixtes est calculée en fonction du rapport souhaité. Les différents volumes prélevés de chaque solution mère de spike (^{176}Lu et ^{178}Hf) sont pesés, mis en bouteille (PFA), dilués dans du HCl 0,1 N + 0,025 N HF jusqu'à obtention de 1000 mL de

solution de spike-mixte ^{176}Lu - ^{178}Hf . Les 4 spikes-mixtes ont été nommé Zircon^{Conc.} ; Silicate^{Conc.} ; BIFlow^{Conc.} Et BIFhigh^{Conc.}. Après homogénéisation à température ambiante, 3 spikes mixtes (Silicate^{Conc.} ; BIFlow^{Conc.} Et BIFhigh^{Conc.}) ont été dilués d'un facteur 10 permettant d'introduire plus de solution spike et de réduire l'erreur de pesée pour les échantillons faiblement concentrés en Hf. Les trois spikes mixtes dilués ont été nommés : Silicate^{Dil.} ; BIFlow^{Dil.} Et BIFhigh^{Dil.}. Au total 7 bouteilles de spikes-mixtes ^{176}Lu - ^{178}Hf ont été créées.

La même procédure a été réalisé pour les spikes ^{149}Sm et ^{150}Nd afin de confectionner un spike mixte ^{149}Sm - ^{150}Nd pour déterminer une gamme de rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0,05 à 0,8. Cette bouteille de spike a été nommée Sil01^{Conc.}. Ce spike-mixte a été diluée d'un facteur 10 de Sm et Nd. La bouteille a été nommée Sil01^{Dil.}.

Les paramètres des spikes créés et utilisés au cours de cette thèse sont listés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Paramètres des 4 spikes mixtes ^{176}Lu - ^{178}Hf et du spike mixte ^{149}Sm - ^{150}Nd . Les spikes mixtes ont été déclinés en une version concentrée et une diluée.

Concentrated mixed spike 176Lu-178Hf for :	Range for sample 176Lu/177Hf	C 176Lu (mol/g)	C 178Hf (mol/g)	C Lu total (ppb)	C Hf total (ppb)	176Lu/178Hf spike
Zircon 01 conc.	0.001 to 0.008	1,411E-11	1,008E-09	5,773	194,517	0,014
Silicate rock 01 conc.	0.008 to 0.08	1,426E-10	9,966E-10	58,308	192,375	0,143
BIF low 01 conc.	0.08 to 0.8	7,048E-10	1,001E-09	288,277	193,181	0,704
BIF high 01 conc.	0.8 to 5	6,955E-09	1,009E-09	2844,540	194,769	6,893

Diluted mixed spike 176Lu-178Hf for :	Range for sample 176Lu/177Hf	C 176Lu (mol/g)	C 178Hf (mol/g)	C Lu total (ppb)	C Hf total (ppb)	176Lu/178Hf spike
Silicate rock-01 diluted	0.008 to 0.08	1,394E-11	9,747E-11	5,703	18,814	0,143
BIF low-01 diluted	0.08 to 0.8	7,899E-11	1,122E-10	32,309	21,651	0,704
BIF high-01 diluted	0.8 to 5	7,568E-10	1,098E-10	309,531	21,194	6,893

Mixed spike 149Sm-150Nd for	Range for sample 147Sm/144Nd	Concentration 149Sm (mol/g)	Concentration 150Nd (mol/g)	Concentration Sm total (ppb)	Concentration Nd total (ppb)	149Sm/150Nd du spike mixte
Silicate rock-01 conc.	0.05 to 0.8	2,4450E-09	3,8588E-09	372,663	590,994	0,6336
Silicate rock-01 dil.	0.05 to 0.8	2,3332E-10	3,6823E-10	35,562	56,397	0,6336

3.1.3. Estimation des précisions obtenues sur les rapports $^{176}\text{Lu}/^{176}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ grâce aux nouveaux spikes mixtes

Pour estimer les précisions obtenues grâce à la méthode de dilution isotopique, nous avons testé les différents spikes mixtes fabriqués sur des mélanges de standards artificiels et sur des géostandards (standards de roche de référence) pour les spikes ^{176}Lu - ^{178}Hf . Dans le cas du spike ^{149}Sm - ^{150}Nd , la composition du spike couvre la gamme $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ des roches terrestres et a donc été testé uniquement sur géostandards.

3.1.3a. Test des spikes mixtes ^{176}Lu - ^{178}Hf sur des standards artificiels

Pour ces tests, j'ai mélangé des solutions standards Alfa Aesar Hf et Alfa Aesar Lu pour créer une gamme de 10 standards artificiels avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ comme suit (Fig. 11) :

- (i) 3 mélanges avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ proches de ceux du zircon :
 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,001$ (mélange Zrc1); $0,005$ (Zrc2) et $0,01$ (Zrc3)
- (ii) 1 mélange avec un rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ proche des roches silicatées ignées et sédimentaires de type (basalte, granite, grès) :
 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,01$ (mélange SiR)
- (iii) 3 mélanges avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ élevés et qui sont couramment attendus dans les BIF :
 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0,1$ (mélange Low1); $0,5$ (Low2) et 1 (Low3)
- (iv) 3 mélanges avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ très élevés qui sont rarement observés dans les BIF, mais commun dans les grenats :
 $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 1$ (mélange High1); 2 (High2) et 7 (High3)

Les trois solutions standards ayant des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ proches de ceux du zircon (i) ont été dopés par le spike Zircon (c.f. Tableau 5). La solution standard ayant un rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ proche des roches silicatées ignées et sédimentaires (ii) a été dopé par le spike Silicate (Tableau 5). Les trois solutions standards ayant des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ élevés courant dans les BIF (iii) ont été dopés par le spike BIFlow (Tableau 5). Enfin, les trois solutions standards ayant des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ très élevés rarement observés dans les BIF mais communs pour le grenat (iv) ont été dopés par le spike BIFhigh (Tableau 5).

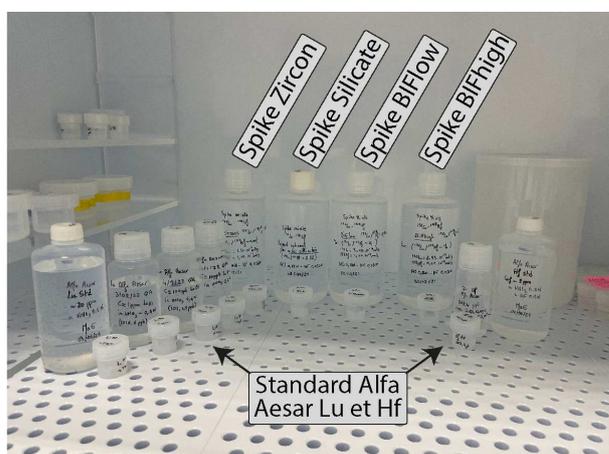


Figure 11. Photo des 4 spikes ^{176}Lu - ^{178}Hf et des solutions Standards Alfa Aesar Lu et Hf qui ont été utilisées pour créer les standards artificiels avec une grande gamme de rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$.

Les mélanges spike-échantillon ont été passés sur colonnes cationiques pour séparer le Lu de l'Hf. Les compositions isotopiques en Lu et Hf ont été mesurées sur MC-ICPMS suivant le protocole décrit dans la partie 3.5. Les résultats de l'analyse sur MC-ICPMS sont montrés par le Tableau 6. Les 4 différents spikes permettent de déterminer avec une précision de $\pm 0,2$ % les rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ générés artificiellement allant de 0,005 à 7. L'unique exception est un rapport 0,001 qui a été mesuré avec une précision de $\pm 0,46$ %.

Tableau 6. Tableau récapitulatif des mesures réalisées sur les standards artificiels Alfa Aesar Lu/Hf avec les 4 différents spikes mixtes. Le Standard JMC 475 Hf du laboratoire a été mesuré 10 fois à une concentration en Hf similaire aux échantillons artificiels (30 ppb) pendant la séquence de mesure. La valeur moyenne obtenue sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ est de $0,282144 \pm 0,000009$ (2SD), la valeur de référence étant de 0,282160.

Echantillon	Spike utilisé	Lu mesuré (ppm)	Lu théorique (ppm)	Lu conc. % d'écart	Hf mesuré (ppm)	Hf théorique (ppm)	Hf conc. % d'écart	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesuré
Zc1	Zircon	0,0102	0,0101	0,530	0,2009	0,2007	0,080	0,282137
Zc2	Zircon	0,0102	0,0101	0,392	0,2010	0,2007	0,171	0,282140
Zc3	Zircon	0,1014	0,1015	-0,080	0,2007	0,2007	0,020	0,282141
SiR	Silicate	0,1017	0,1015	0,252	0,2009	0,2007	0,109	0,282138
Low1	BIFlow	1,0145	1,0166	-0,208	0,2007	0,2007	0,002	0,282143
Low2	BIFlow	1,0158	1,0166	-0,077	0,2007	0,2007	0,003	0,282134
Low3	BIFlow	1,0140	1,0166	-0,251	0,2005	0,2007	-0,113	0,282137
High1	BIFhigh	1,0182	1,0166	0,162	0,2007	0,2007	-0,011	0,282131
High2	BIFhigh	20,882	20,855	0,130	0,2034	0,2034	-0,013	0,282139
High3	BIFhigh	20,889	20,855	0,165	0,2035	0,2034	0,036	0,282134

Echantillon	Lu mesuré (mol)	2SEM	Hf mesuré (mol)	2SEM	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ mesuré	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ théorique	Précision spike % d'écart
Zc1	1,58E-12	8,88E-16	1,56E-09	2,17E-13	0,001008	0,001004	0,46
Zc2	7,95E-12	4,73E-16	1,56E-09	1,88E-13	0,005086	0,005075	0,23
Zc3	1,57E-11	5,10E-14	1,56E-09	2,25E-13	0,01008	0,01009	-0,09
SiR	1,58E-11	2,01E-14	1,56E-09	2,34E-13	0,01013	0,01011	0,15
Low1	1,58E-10	1,63E-13	1,56E-09	2,91E-13	0,1009	0,1011	-0,20
Low2	7,90E-10	5,19E-13	1,56E-09	2,09E-13	0,5055	0,5058	-0,07
Low3	1,58E-09	1,24E-13	1,56E-09	2,26E-13	1,011	1,013	-0,13
High1	1,59E-09	2,40E-13	1,56E-09	2,33E-12	1,014	1,013	0,18
High2	7,94E-09	1,09E-12	1,56E-09	5,33E-13	5,080	5,072	0,15
High3	1,12E-08	5,70E-13	1,56E-09	2,68E-13	7,139	7,129	0,13

3.1.3.b. Test des spikes sur Géostandards

Les tests de précision qui ont été réalisés sur les standards artificiels ont démontré que nous obtenions une précision de 0,2 % sur une grande gamme de rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ en utilisant la méthode de dilution isotopique. Nous avons aussi testé les spikes sur des géostandards avec des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ connus. Cependant il n'existe pas de géostandard de BIF ayant des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ suffisamment bien connus pour servir de référence. Pour cette raison nous avons dû nous contenter des tests sur les standards artificiels pour les rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ élevés ($> 0,1$).

Dans le cas des géostandards, les spikes sont testés sur des échantillons géologiques avec un protocole incluant la dissolution et le protocole de séparations sur colonne (Fig. 12). Les valeurs $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ de Vervoort et al. (2004) ont servi de valeur de référence pour valider nos calibrations. Nous avons mesuré 3 géostandards de basalte : BiR-1a, BHVO-2 et BCR-2. Deux BiR-1a proviennent du lot du laboratoire (LMV) et le troisième du lot de Catherine Chauvel (Grenoble). Les trois BHVO-2 proviennent du lot du laboratoire. Enfin, deux des quatre BCR-2 proviennent du lot du laboratoire et les deux autres du lot de Catherine Chauvel (Grenoble). Le Tableau 7 compile les résultats obtenus sur les 10 standards. Les blancs de chimie du Lu et de l'Hf ont été mesurés à moins de 20 pg pour chacun des deux éléments. Les déviations des rapports mesurés par rapport aux valeurs de référence de Vervoort et al. (2004) sont inférieures à 1 % et dans 6 cas sur 10 inférieures à 0,5 % d'écart à la valeur de référence. Les déviations calculées pour les géostandards par rapport aux déviations estimées avec les standards artificiels sont plus élevées. Aux vues de ces résultats, l'erreur sur la détermination des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ a été fixé à 0,5 %. J'ai aussi testé le spike mixte ^{149}Sm - ^{150}Nd sur trois nouvelles dissolutions des géostandards BCR-2, BHVO-2 et BiR1a que j'ai divisé en deux fractions avant de les passer sur colonne. Les blancs de chimie du Sm et du Nd sont respectivement de 10 et 54 pg. Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 7. La précision du spike sur les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ est inférieure à 0,2%.

La déconvolution des signaux sur les géostandards dopés avec les spikes mixtes permettent de retrouver les valeurs de référence pour les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

Aux vues des précisions obtenus, et par précaution l'erreur sur la détermination des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ a été fixé à 0,5 %

Tableau 7. Récapitulatif des résultats de la détermination des compositions isotopiques et des concentrations en Lu, Hf, Sm et Nd par dilution isotopique en utilisant le spike « Silicate pour le Lu/Hf » sur trois géostandards. Les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ de référence proviennent des valeurs de Vervoort et al. (2004). Les valeurs de référence dans le cas des compositions isotopiques en Nd proviennent des valeurs recommandées du GeoRem en majorité à l'exception des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ du standard BCR-2 qui proviennent de (Mikhalsky et al., 2013) Le Standard JMC 475 Hf et JnDi Nd ont été mesurés durant les séquences à de concentrations en Hf et Nd similaires aux échantillons (Hf 40 ppb – Nd 30 ppb). La valeur moyenne obtenue sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ est de $0,282147 \pm 0,000011$ (2SD, n = 5), la valeur de référence étant de 0,282160. La valeur moyenne obtenue sur le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ est de $0,512038 \pm 0,000030$ (2SD, n = 10), la valeur de référence étant de 0,512099 (Garçon et al., 2018). Les mesures ont été réalisées avec un désolvateur Aridus II.

	BiR1a1 LMV	BiR1a2 LMV	BiR1a3 MG	BHVO2-1	BHVO2-2	BHVO2-3	BCR2-1 LMV	BCR2-2 LMV	BCR2-1 MG	BCR2-2 MG
Quantité échantillon (g)	0,0992	0,1070	0,0980	0,0963	0,0988	0,0996	0,1003	0,1040	0,1082	0,0957
Quantité spike Silicate (g)	0,0449	0,045	0,0445	0,3417	0,3419	0,3438	0,3847	0,285	0,3836	0,3836
Hf (ppm)	0,5893	0,5892	0,5841	4,449	4,447	4,497	4,996	4,962	4,969	4,953
Lu (ppm)	0,2518	0,2539	0,2515	0,2729	0,2764	0,2789	0,5024	0,4994	0,5045	0,5027
$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{mes.}}$	0,283259	0,283215	0,283225	0,283064	0,283060	0,283064	0,282829	0,282823	0,282824	0,282826
2SEM	0,000005	0,000005	0,000005	0,000004	0,000004	0,000004	0,000004	0,000004	0,000004	0,000004
Référence $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	$0,283273 \pm 0,000014$ (2SD)			$0,283106 \pm 0,000011$ (2SD)			$0,282862 \pm 0,000016$ (2SD)			
$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}_{\text{mes.}}$	0,06063	0,06114	0,06109	0,00870	0,00882	0,00880	0,01432	0,01428	0,01435	0,01440
Référence $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$0,060728 \pm (n = 2)$			$0,00878 \pm 0,00001$ (2SD)			$0,01436 \pm 0,00002$ (2SD)		$0,01436 \pm 0,00002$ (2SD)	
Ecart à la référence du rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}_{\text{mes.}}$ en %	-0,15	0,69	0,60	-0,87	0,43	0,22	-0,28	-0,56	-0,07	0,28

	BiR1a4 LMV	BiR1a5 LMV	BHVO2-4	BHVO2-5	BCR2-3 MG	BCR2-4 MG
Quantité échantillon (g)	0,1491	0,1491	0,1030	0,1030	0,1031	0,1031
Quantité spike Silicate (g)	0,037	0,037	0,2733	0,2733	0,3106	0,3106
Nd (ppm)	2,325	2,327	24,500	24,501	28,497	28,504
Sm (ppm)	1,073	1,073	6,083	6,083	6,530	6,530
$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{mes.}}$	0,513064	0,513100	0,512956	0,512968	0,512599	0,512629
2SEM	0,000008	0,000009	0,000005	0,000006	0,000005	0,000006
Référence $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$0,513091 \pm 0,000014$ (2SD)		$0,512985 \pm 0,000014$ (2SD)		$0,512635 \pm 0,000029$ (2SD)	
$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{mes.}}$	0,278997	0,278865	0,150117	0,150110	0,138527	0,138501
Référence $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	0,2787		0,15004		$0,1383 \pm 0,0003$ (2SD)	
Ecart à la référence du rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}_{\text{mes.}}$ en %	0,11	0,06	0,05	0,05	0,16	0,09

3.2. Protocole pour la mesure des compositions isotopiques en Sm-Nd et Lu-Hf

3.2.1. Dissolution et ajout de spike dans les échantillons

Tout d'abord chaque échantillon subit plusieurs pesées successives :

(1) la pesée de l'échantillon,

(2) les pesées des deux spikes mixtes dont la quantité à ajouter et la nature sont adaptés en fonction de la quantité d'échantillon pesé et du rapport père/fils préalablement estimé grâce à la mesure des concentrations en éléments traces. Notons que le spiking n'est jamais réalisé à l'aveugle. Tous les échantillons spikés ont été caractérisés préalablement en éléments traces et majeurs pour éviter de sur- et sous-spiker les échantillons.

(3) Une dernière pesée correspond à l'ajout de NH_4HF_2 comme agent de dissolution (c.f. 2.2.1)

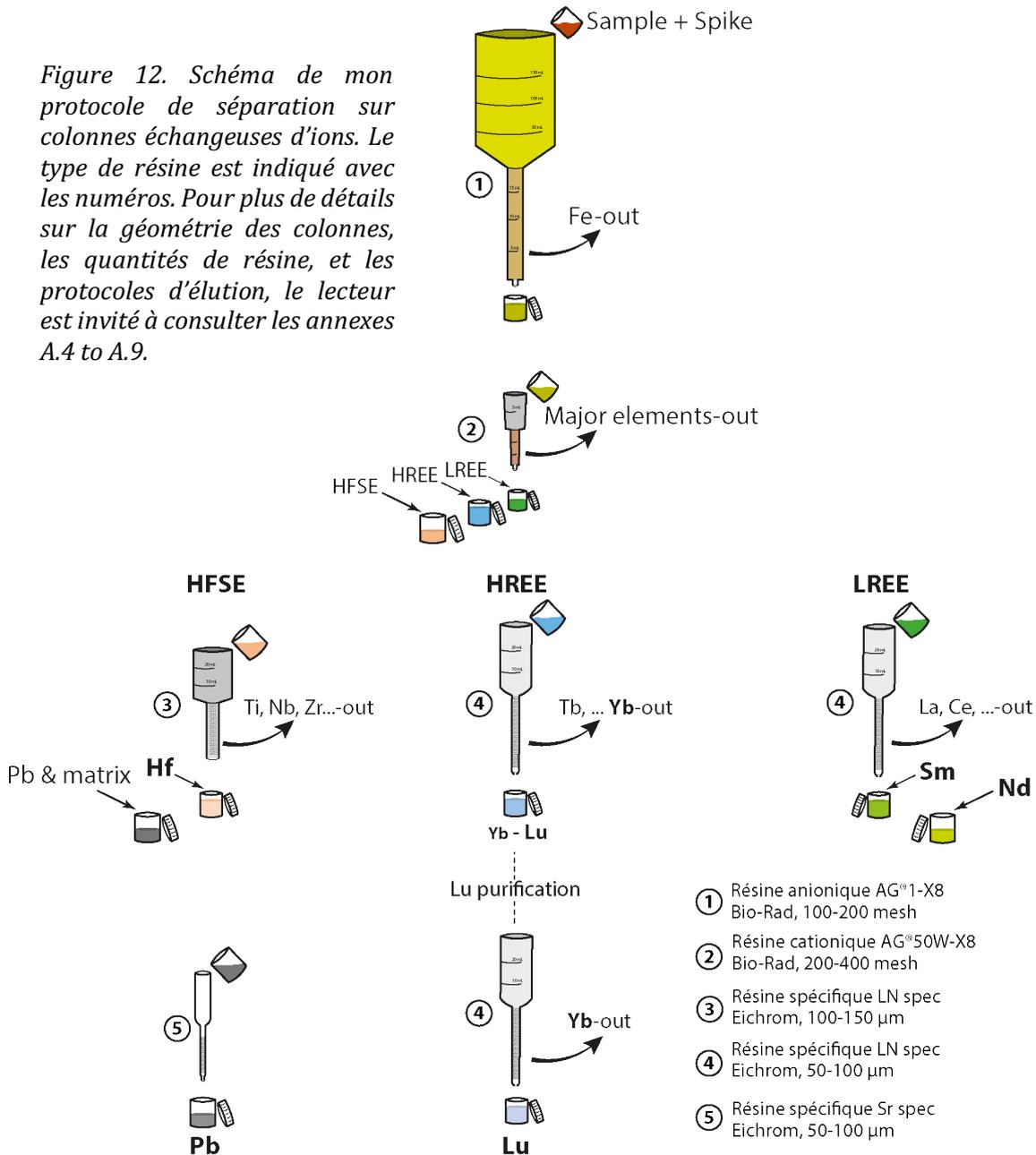
Les béchers contenant le mélange échantillon + spikes + NH_4HF_2 sont généralement des béchers de plus grande contenance (30 ml) que ceux qui ont été utilisés pour les traces (15 ml) car une plus grande quantité d'échantillon est à dissoudre, entre 0,25 g et 2 g, pour obtenir suffisamment d'Hf (au moins 20 ng) pour l'analyse des compositions isotopiques. Les béchers sont ensuite mis en étuve à 215 °C pendant 24 heures. Le détail du protocole est présenté dans le Tableau 8. On notera une étape supplémentaire comprenant une dissolution à l'HF 29N. Comme la quantité d'échantillon est généralement élevée, cette étape a été rajouté pour s'assurer d'une dilution complète des silicates.

Tableau 8. Tableau récapitulatif du protocole de dissolution suivit par les échantillons dopés avec les spikes mixtes avant passage sur colonne. Les quantités d'acides peuvent varier en fonction de la masse d'échantillon à dissoudre.

Nature de l'acide et molarité	Volume d'acide	Température	Temps d'attaque
NH_4HF_2	0,8-3,5 g	215 °C, Etuve	24 heures
HNO_3 14N	5-10 mL	90 °C, plaque	24 heures
Evaporation à 80 °C			
HCl 12N	5-10mL	85-90°C, plaque	24 heures
Evaporation à 80 °C			
HF 29 N + HNO_3 14N	3mL + 10mL	85-90°C, plaque	24 heures
Evaporation à 70 °C			
HNO_3 14N	6mL	90°C, plaque	24 heures
Evaporation à 80 °C			
HCl 12N	5-10mL	85-90°C, plaque	24 heures
Evaporation à 70-80 °C			
HCl 6N	20 mL	--> Colonne anionique'	

3.2.2. La séparation et purification : chromatographie ionique sur colonne

La procédure de séparation sur colonnes échangeuses d'ions a pour but de séparer les éléments d'intérêt (Sm, Nd, Lu, Hf et Pb) du reste des constituants de l'échantillon. Elle permet de retirer les éléments ayant une interférence isobarique avec l'élément d'intérêt lors de la mesure sur MC-ICPMS. Un protocole impliquant une succession de plusieurs colonnes chromatographiques a été élaboré spécifiquement pour les BIF pour isoler et purifier les 5 éléments d'intérêt. Ce protocole de séparation est résumé par la Figure 12. Sa mise en place est détaillée dans les paragraphes suivants.



A cause des faibles teneurs en Hf dans les échantillons, il est souvent nécessaire de devoir attaquer entre 0,25 et 2 g d'échantillon afin d'obtenir au moins 20 ng de Lu et d'Hf pour la mesure de leur composition isotopique. Cependant, la matrice des BIF étant essentiellement du fer, une telle quantité d'échantillon à dissoudre peut engendrer une saturation des premières colonnes anioniques ne permettant pas de retirer quantitativement le Fe de l'échantillon. Le taux de saturation des colonnes doit donc être calculé au préalable pour chaque échantillon selon la quantité d'échantillon à attaquer (Fig. 13). Afin de conserver l'efficacité de la résine, un taux de saturation maximum de 50 % est visé dans la mesure du possible.

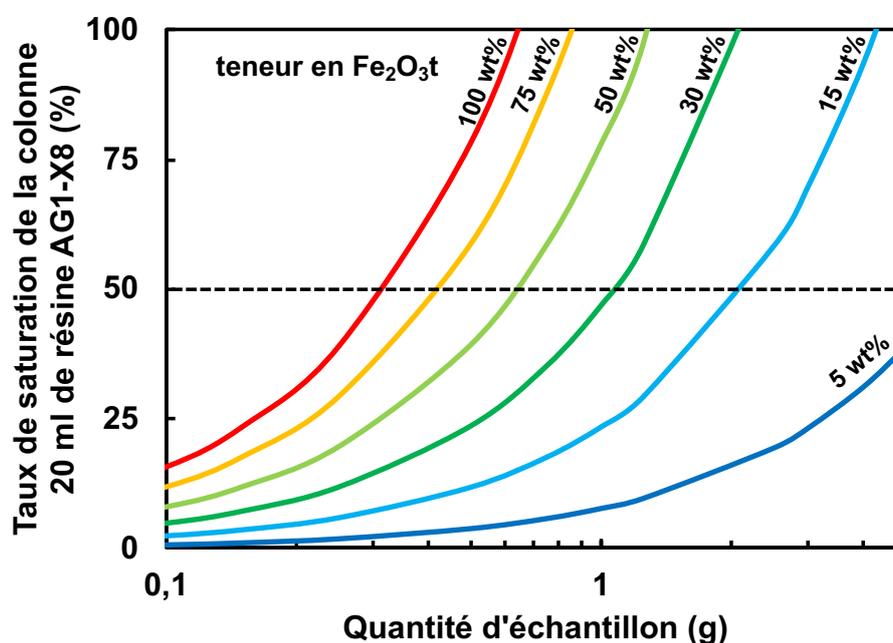


Figure 13. Taux de saturation pour 20 ml de résine anionique AG1-X8 en fonction de la quantité d'échantillon attaquée avec des teneurs en Fe₂O_{3t} variant de 5 wt% à 100 wt%.

De manière similaire, pour la colonne cationique (n°2, voir Fig. 12), un taux de saturation est calculé pour chaque échantillon en prenant en compte les teneurs en Al₂O₃, MgO, Na₂O, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂ et MnO. La teneur en SiO₂ n'est pas prise en compte car les attaques avec le NH₄HF₂ et l'HF ont permis au préalable de retirer l'ensemble du silicium (Si) par complexation avec les ions F⁻, formant des complexes SiF₆^{2-(aq)} qui seront convertis en une espèce volatile SiF₄ (Hu and Qi, 2014). Le passage sur colonne cationique permet, en plusieurs éluations d'acide, de séparer les éléments traces en 3 groupes. Le premier groupe correspond aux HFSE (Ti, Zr, Hf...) qui ne se fixent pas sur la résine et qui sont directement élués au moment du chargement (Fig. 14a). Cet éluat contient tout l'Hf

mais aussi le Pb des échantillons. S'en suit une étape intermédiaire permettant d'extraire la majorité des éléments majeurs et de transition de masse inférieure à 90 (Fig. 14b). Cette fraction n'est pas conservée. Puis, deux étapes d'éluion avec des acides légèrement plus concentrés permettront de récupérer une fraction contenant les HREE, dont le Lu (Fig. 14c) et une fraction contenant les LREE, dont le Nd et le Sm (Fig. 14d).

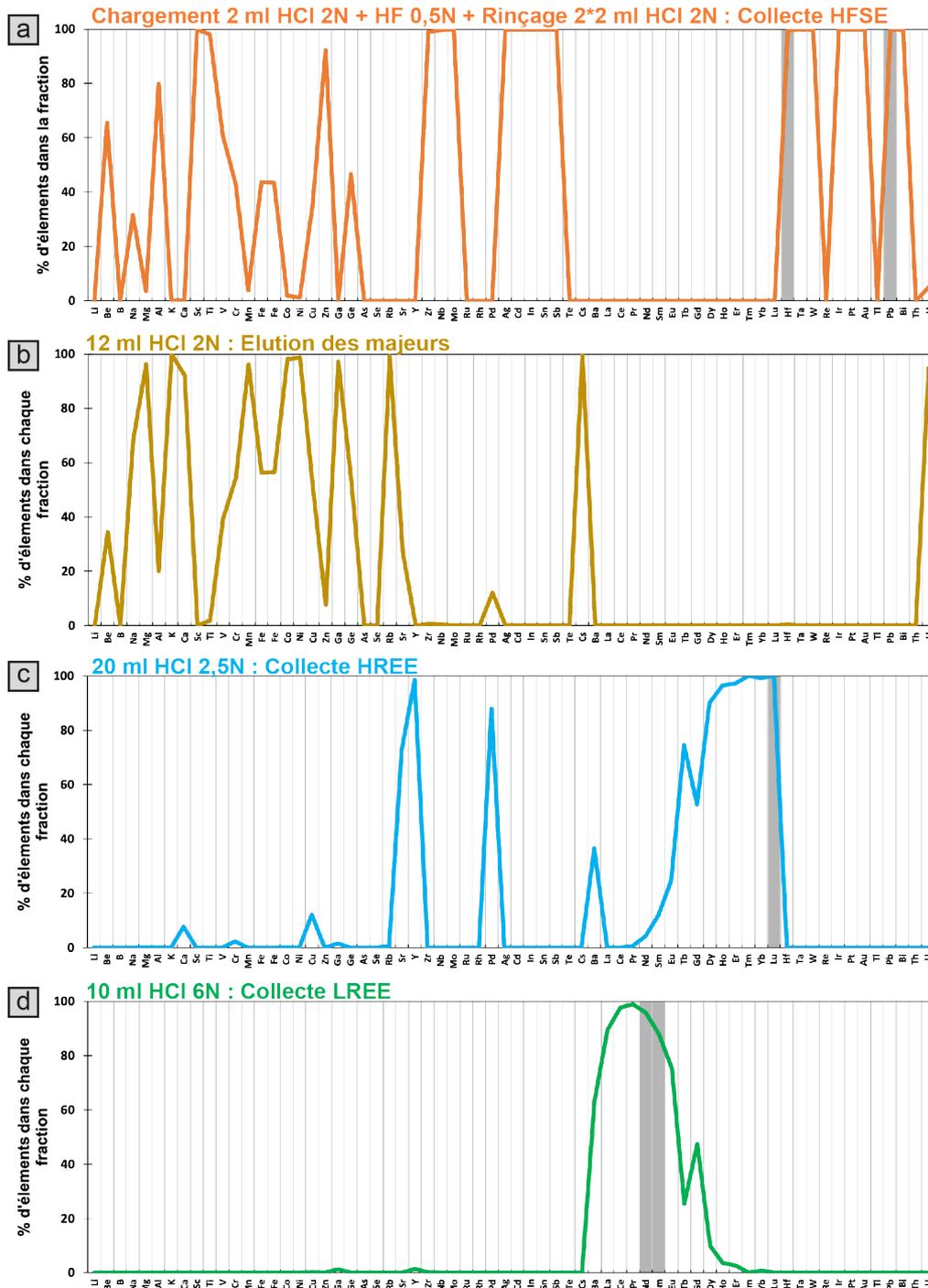


Figure 14. Taux de récupération des éléments chimiques dans les différentes fractions récupérées lors de l'éluion d'un échantillon de BHVO-2 sur la colonne cationique. (c.f. annexe A.5)

La purification de la fraction Hf se fait sur résine Ln-spec avec une taille de grains de 100-150 μm . La procédure d'élution comprend le passage d'acide nitrique (HNO_3), d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/\text{HCit}'$) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour l'élution du Ti. Une combinaison de HCl (6N) et de HF (0.06N) permet la récupération de l'Hf au dépend du Zr, Ta, W qui sont élués par une augmentation de la teneur en HF (0,4M). La colonne de purification de l'Hf permet également de récupérer le Pb dans les premières éluations. La fraction contenant le Pb a été systématiquement re-purifiée sur résine Sr-spec. La purification du Pb des échantillons sur Sr-spec a été réalisé systématiquement par Chantal Bosq.

La séparation des LREE s'est faite en utilisant de la résine Ln-spec avec une taille de grains de 50-100 μm . Un protocole pré-établi a été adapté et calibré pour la dimension des colonnes en verre. La calibration des colonnes se fait en récupérant ml par ml les éluats et en analysant la quantité d'éléments présents dans chaque fraction. La calibration de la colonne Sm-Nd est détaillée dans la Figure 15. Pour plus d'information sur le protocole et les dimensions des colonnes, le lecteur est référé aux *annexes A.4 à A.9* du manuscrit de thèse.

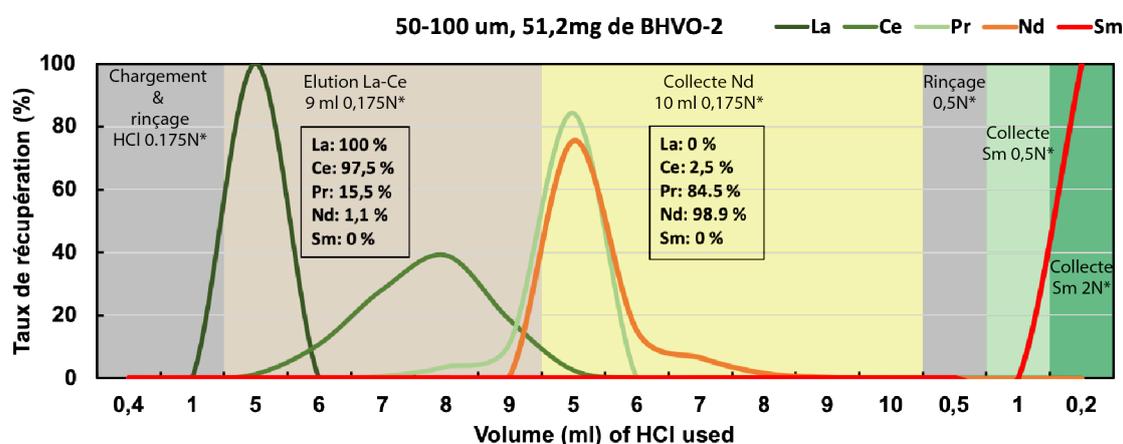


Figure 15. Profil d'élution des LREE sur colonne Ln-spec. Le profil est centré sur la collecte du Nd, la collecte du Sm se fait par 3 ml en HCl à 0,5N. La collecte du Sm est volontairement accélérée par augmentation de la molarité en HCl.

La purification la plus délicate est celle du Lu de la fraction HREE. En effet, l'élément voisin, l'Ytterbium (Yb), génère une interférence isobarique avec le ^{176}Yb sur la détection du ^{176}Lu . L'abondance naturelle de l'isotope ^{176}Yb est de 12,76 % et celui du ^{176}Lu de 2,59 %. Cependant, l'Yb est en moyenne 10 fois plus abondante que le Lu dans les échantillons naturels. En conséquence, il interfère donc de façon prépondérante les signaux du ^{176}Lu . L'objectif est de trouver un protocole qui permette de retirer un

maximum d'Yb tout en perdant le moins possible de Lu avec un temps d'éluion acceptable pour pouvoir réaliser la chimie sur une journée. Afin de mieux séparer le Lu de l'Yb, j'ai testé différentes configurations de colonnes avec des solutions artificielles contenant 2 µg d'Yb et 200 ng de Lu (10 fois moins). J'ai monté trois colonnes avec la même quantité de résine mais avec des tailles de résines différentes : (1) 20-50 µm ; (2) 50-100 µm et (3) 100-150 µm. L'Yb est élué en utilisant 30 ml de HCl 2,5N* puis le Lu est récupéré en utilisant une dizaine de millilitre de 6N. Les résultats de cette calibration sont montrés sur la Figure 16.

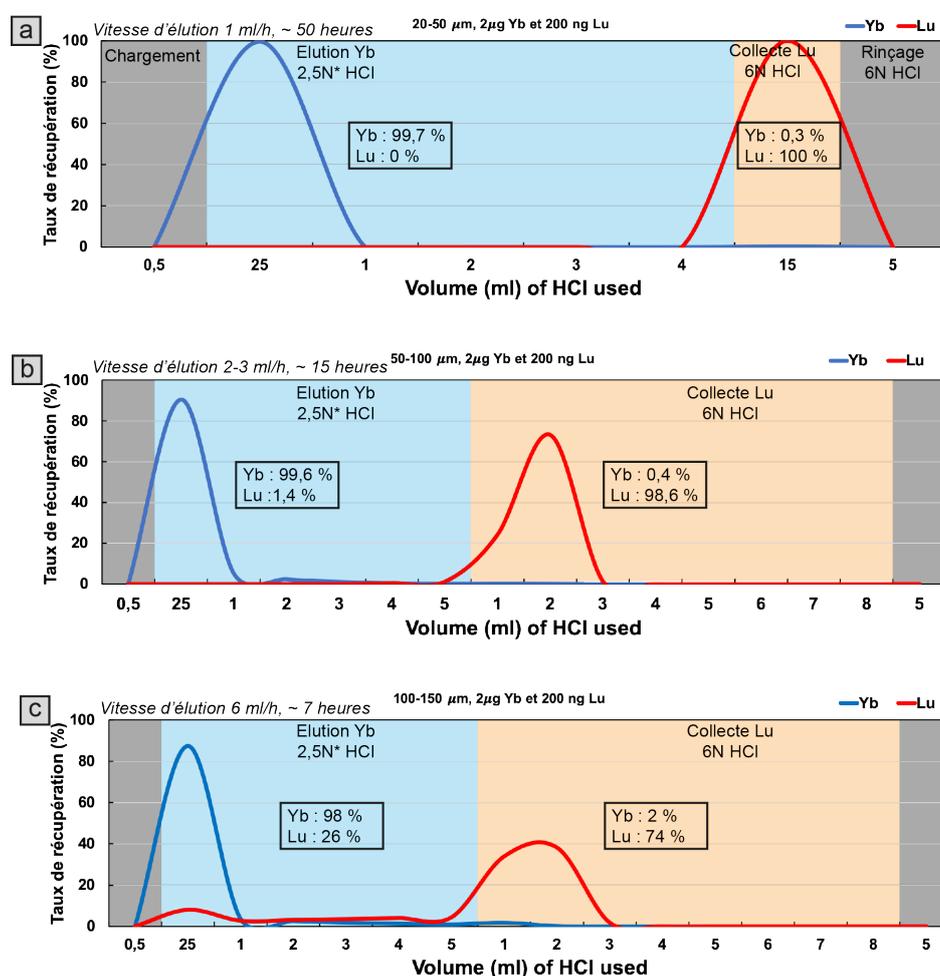


Figure 16. Profils d'éluion d'une solution artificielle de 2 µg d'Yb et 200 ng de Lu sur trois colonnes avec une taille de résine Ln-Spec différentes (a) 20-50 µm , (b) 50-100 µm et (c) 100-150 µm. L'éluant est un HCl 2,5N titré. La récolte du Lu en 6N se fait dans les trois premiers millilitres de 6N HCl.

L'Yb est bien séparé du Lu sur une résine 20-50 µm (Fig. 16a) et sur une résine 50-100 µm (Fig. 16b) tout en ayant des taux de récupération du Lu très satisfaisants. J'ai augmenté la molarité de 2,5 à 3N de mon protocole pour diminuer le temps d'éluion de l'Yb. Les résultats de cette calibration sont montrés sur la Figure 17. J'ai choisi de récolter

le Lu à partir du 15ème mL (trait vertical pointillé sur la Figure 17) pour minimiser les pertes de Lu et avoir le moins d'Yb possible. C'est ce dernier protocole qui est utilisé pour le Lu.

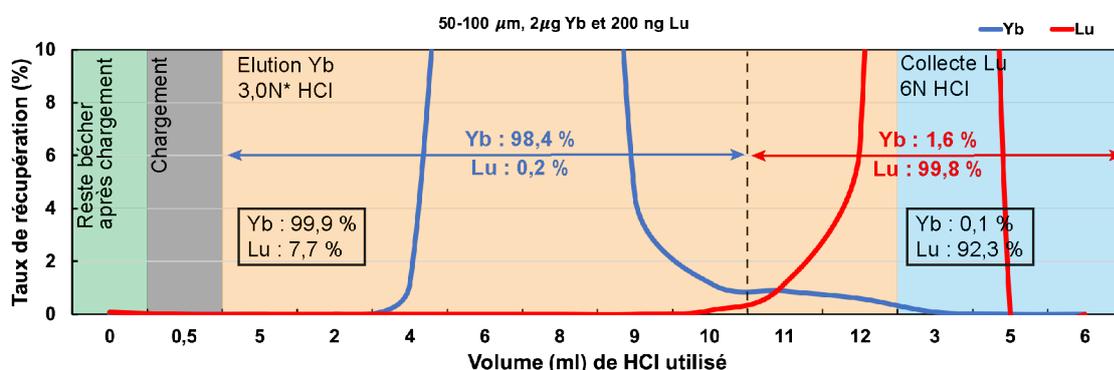


Figure 17. Profil d'éluion d'une solution artificielle de 2 µg d'Yb et 200 ng sur résine Ln-spec 50-100 µm en utilisant un éluant HCl 3,0N titré. Notez la perte de presque 8 % de Lu si on élue 17 ml de HCl 3,0N alors que la perte de Lu se limite à moins de 0,2 % si on arrête l'éluion à 15 ml.

Cette quantité d'Yb (1,6 %) peut paraître négligeable mais elle génère des interférences isobariques non négligeables qui peuvent-être rapidement estimées. Pour un budget initial de 2 µg d'Yb et 200 ng de Lu, donc un rapport Yb/Lu = 10 qui est similaire à un échantillon naturel, l'interférence isobarique initiale (avant séparation sur colonne) serait de :

$$\frac{^{176}\text{Yb}}{^{176}\text{Lu}} = \frac{m\text{Yb} \times \text{Ab}^{176}\text{Yb}}{m\text{Lu} \times \text{Ab}^{176}\text{Lu}} \times 100 = \frac{2000 \times 0,1276}{200 \times 0,0259} \times 100 = 4927 \%$$

Une séparation sur colonne à l'exemple de la Figure 17 permet de récupérer 99,8 % de Lu et 1,6 % d'Yb soit une quantité d'Yb de 32 ng et 199,6 ng de Lu, soit une interférence isobarique $^{176}\text{Yb}/^{176}\text{Lu}$ de 79 %

Afin de corriger au mieux de cette interférence isobarique et estimer le plus précisément possible les quantités de ^{176}Lu dans les échantillons, un second passage de la fraction Lu est réalisé afin de diminuer les quantité d'Yb interférent ce qui permet de réduire l'interférence isobarique $^{176}\text{Yb}/^{176}\text{Lu}$ à 1,3 %.

Au final, le protocole de purification adopté consiste à effectuer une double purification de la fraction Lu sur les mêmes colonnes. Le temps total pour un passage sur colonne Ln-Spec est estimé à une dizaine d'heure. Pour plus de détails sur l'éluion du Lu et les dimensions de cette colonne, le lecteur peut se référer à l'annexe A.7.

Enfin, je précise qu'une fois la purification et séparation effectuée, toutes les fractions (Sm, Nd, Lu, Hf et Pb) sont contrôlées pour les rendements avant de passer sur MC-ICPMS. Ce calcul du rendement est effectué par un prélèvement de 2 % de chaque fraction. Ce passage sur ICP-MS permet de connaître les quantités de Sm, Nd, Lu, Hf et Pb disponible pour le passage sur MC-ICPMS. Il permet aussi de contrôler si les éléments interférents ont bien été élué au maximum (exemple : Yb)

3.2.3. Les blancs de chimie

Des blancs de chimie spikés sont ajoutés à chaque série d'attaque. Ces blancs subissent systématiquement tout le protocole de dissolution et la séparation sur colonnes chromatographiques. La Figure 18 montre la quantification des quantités de Lu, Hf, Sm, et Nd par dilution isotopique dans les blancs de chimie. Les blancs de chimie sont généralement inférieurs à 200 picogrammes ce qui est négligeable au regard des quantités de Lu, Hf, Sm et Nd des échantillons.

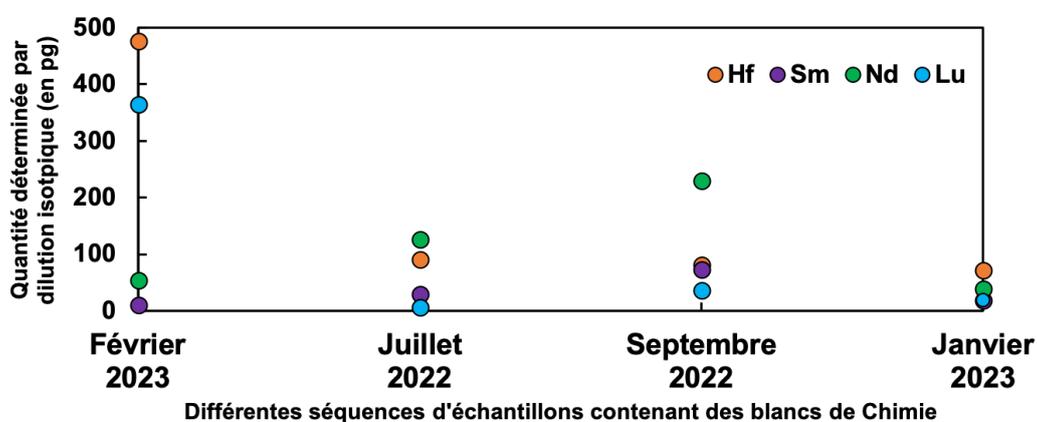


Figure 18. Compilation des quantités de Lu, Hf, Nd, et Sm déterminées par dilution isotopique dans les blancs de chimie.

3.3. Mesure des compositions isotopiques sur MC-ICPMS

3.3.1. Travaux préliminaires : lien entre concentration d'Hf et précision analytique

En fonction des concentrations en Hf des échantillons et des rendements de la chimie, les quantités d'Hf à analyser sont en général de l'ordre de 10 à 50 ng. Toutes les analyses ont été réalisées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus (ThermoFisher) en utilisant un désolvateur Cetac Aridus II puis un Aridus III afin d'augmenter la sensibilité instrumentale. En travail préliminaire, j'ai quantifié les précisions obtenues sur les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ en fonction des concentrations en Hf des solutions passées sur le MC-ICPMS et j'ai évalué leur impact sur les compositions isotopiques en Hf recalculées à l'initial. Pour ce faire, j'ai analysé 5 fois (5 blocs de 60 analyses) des standards JMC 475 Hf concentrées à 2, 5, 10, 15 et 30 ppb. Les mêmes solutions ont été ré-analysées lors d'une séquence à plus forte sensibilité. La Figure 19 résume les résultats obtenus de ce test en regardant la répétabilité interne (moyenne des Erreurs type des 5 blocs) et externe (Écart-type sur les 5 moyennes des 5 blocs) générée en fonction de la concentration des solutions en Hf passé sur MC-ICPMS. On observe que la répétabilité des analyses est d'autant moins bonne que la concentration en Hf est faible. Typiquement, une solution de 2 ppb d'Hf produisant 0,8 V sur le ^{180}Hf génère une répétabilité interne (2SE) moyenne de 80 ppm et une répétabilité externe (2SD) de 241 ppm. Une solution à 30 ppb d'Hf produisant 13,5 V sur le ^{180}Hf permet d'obtenir une répétabilité externe et interne de 10 et 18 ppm respectivement (Fig. 19). Pour des solutions de mêmes concentrations, on remarque qu'une sensibilité instrumentale plus forte permet aussi de diminuer les répétabilités internes et externes. L'optimisation des paramètres instrumentaux (flux d'Argon et d'Azote, position de la torche, etc...) est donc essentielle pour augmenter la précision de la mesure des compositions isotopiques lorsque les concentrations en Hf sont très faibles.

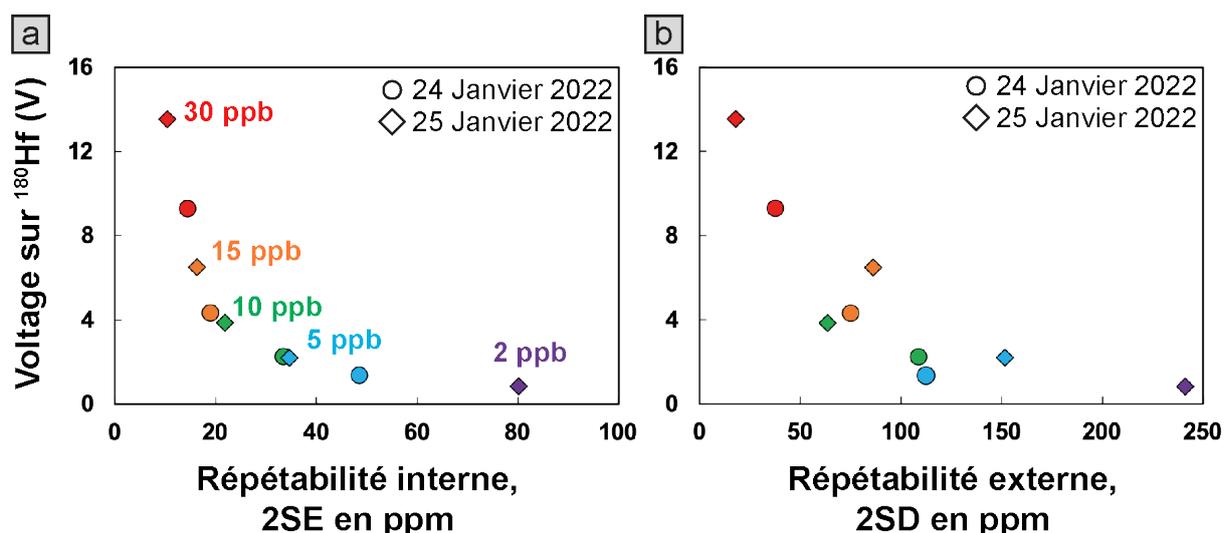


Figure 19. Évolution de la (a) répétabilité interne (moyenne des erreur-types des 5 blocs) en fonction de la concentration en Hf des standards JMC 475 passés sur le MC-ICPMS. La notation ppm fait référence à 2 fois la moyenne des erreur-types des 5 blocs, divisé par la moyenne des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des 5 blocs et multiplié par 10^6 .

(b) répétabilité externe (Écart-type sur les 5 rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ moyens des 5 blocs analysés) en fonction de la concentration en Hf des standard JMC 475 passés sur le MC-ICPMS. La notation ppm fait référence à 2 fois l'écart-type des 5 rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, divisé par la moyenne des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des 5 blocs et multiplié par 10^6 .

Chaque standard est analysé 5 fois. Les mêmes solutions sont analysées le lendemain (25 Janvier) à nouveau 5 fois avec une sensibilité instrumentale plus élevée et en ajoutant une solution à seulement 2 ppb d'Hf.

Pour estimer l'erreur sur la mesure du rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des échantillons, le standard JMC 475 avec une concentration similaire à celle des échantillons est mesuré tous les 3 échantillons au cours d'une séquence de mesures. C'est la répétabilité externe de la mesure du standard JMC 475 que l'on utilisera pour définir la précision analytique sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des échantillons.

3.3.2. Mesure des compositions isotopiques en Hf

L'Hafnium possède 6 isotopes naturels : le ^{174}Hf , ^{176}Hf , ^{177}Hf , ^{178}Hf , ^{179}Hf et le ^{180}Hf . Le ^{176}Hf est radiogénique et provient de la désintégration du ^{176}Lu . La configuration des cages pour la mesure des compositions isotopique en Hf est détaillée dans le Tableau 9.

Tableau 9. Configuration des cages du MC-ICP-MS pour la mesure des rapports radiogéniques de l'Hf. Les autres masses analysées permettent la correction des interférences de l'Ytterbium (Yb), du Lutétium (Lu) et du Tungstène (W).

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
^{173}Yb	^{174}Hf	^{175}Hf	^{176}Hf	^{177}Hf	^{178}Hf	^{179}Hf	^{180}Hf	^{182}W

Les échantillons et les standards (Hf JMC 475) sont mesurés systématiquement par bloc de 60 mesures. Dans un premier temps, les signaux des solutions de reprises (blancs mesurés juste avant les échantillons) sont soustraits aux signaux bruts des masses analysées sur les échantillons ou les standards. Un calcul itératif est réalisé pour chaque échantillon pour déterminer le facteur de fractionnement instrumental (β) à partir des rapports $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ et $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesurés (Equation 3.3.A). Une fois le facteur de fractionnement connu, on peut corriger les biais induits par le fractionnement de masse instrumental et les interférences isobariques (^{176}Lu & ^{176}Yb) sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ du mélange spike-échantillon selon une loi exponentielle (Equation 3.3.A). La correction des interférences repose sur la mesure des isotopes stables ^{175}Lu et ^{173}Yb . Grâce à la procédure de séparation sur colonne, les REEs ont été retirées de la fraction Hf permettant de rendre les corrections d'interférence isobariques largement inférieures à 10^{-4} (V) pour un signal total sur la masse 176 supérieur au volt.

Équation 3.3.A

$$\beta = \frac{\ln(R_{\text{vrai}}/R_{\text{mesuré}})}{\ln(M^{179}\text{Hf}/M^{177}\text{Hf})}$$

Définition des termes :

R_{vraie} : $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vraie de 0,7325

$R_{\text{mesuré}}$: $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesuré

$M^{179}\text{Hf}$ et $M^{177}\text{Hf}$: masse des isotopes

Équation 3.3.B

$$\frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}}_{\text{Fcorr.}} = \frac{^{176}\text{Hf}}{^{177}\text{Hf}} \times \left(\frac{M^{176}\text{Hf}}{M^{177}\text{Hf}} \right)^{\beta}$$

Définition des termes :

$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{Fcorr.}}$: rapport corrigé du fractionnement de masse

$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$: rapport brut préalablement corrigé des interférences du ^{176}Lu et de l' ^{176}Yb

$M^{176}\text{Hf}$ et $M^{177}\text{Hf}$: masse des isotopes

β : facteur de fractionnement de masse

Le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ du mélange spike-échantillon est ensuite corrigé de la contribution du spike et normalisé à la valeur théorique du JMC 475 de Grenoble (GB). Le JMC 475 GB utilisé pendant la thèse pour normaliser les données est un lot provenant de Grenoble (Catherine Chauvel). J'ai déterminé sa composition isotopique en le corrigeant à l'aide du lot du standard JMC 475 du LMV (datant de 2014) qui provient du laboratoire de J. Patchett et J. Vervoort (Figure 20). La valeur que j'ai déterminée pour le JMC 475 GB (lot de Grenoble) est de $0,282170 \pm 0,000007$ (2SD ; $n = 6$) ; celle du lot de Patchett et Vervoort est de $0,282160 \pm 0,000010$ (2SD ; Chauvel & Blichert-Toft, 2001). Les valeurs se recoupant dans leur barre d'erreur, j'ai normalisé tous les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesurés à une valeur de 0.282160. Cela n'a pas d'implications significatives pour les compositions isotopiques en Hf recalculées à l'initial.

Dans un second temps, il faut déterminer la quantité d' ^{177}Hf qui sera utilisé pour calculer le rapport chimique $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$. Pour ce faire, le rapport $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesuré est corrigé du fractionnement de masse instrumental en utilisant le facteur β . Puis, on utilise ce rapport (mélange spike-échantillon), les rapports $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ du spike et celui de l'échantillon non-spike (i.e. abondance naturelle), et la quantité de spike ajoutée pour calculer le nombre de mole de ^{177}Hf présent dans l'échantillon. La concentration totale d'Hf peut aussi être déterminée en utilisant le nombre de mole de ^{177}Hf et tous les rapports isotopiques de l'Hf ($^{174}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$; $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$; $^{178}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$; $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$; $^{180}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$) voir Stracke et al., (2014).

3.3.3. Mesure des compositions isotopiques en Lu

Le Lu ne possède que deux isotopes, le ^{175}Lu et le ^{176}Lu avec des abondances naturelles de 97,41 % et 2,59 % respectivement. Le spike qui est ajouté à l'échantillon est enrichi en ^{176}Lu . Les compositions isotopiques en Lu sont mesurées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus au LMV avec un désolvateur Cetac Aridus II, puis III. La configuration des cages pour la mesure des compositions isotopiques en Lu est détaillée dans le Tableau 10.

Tableau 10. Configuration des cages du MC-ICPMS pour la mesure des compositions isotopiques en Lu en corrigeant des interférences de l'Ytterbium (Yb) et de l'Hafnium (Hf).

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	^{171}Yb	^{172}Yb	^{173}Yb	^{174}Yb	^{175}Lu	^{176}Lu	^{177}Hf	

La correction du fractionnement de masse instrumental (détermination de β) est effectuée par « standard bracketing », c'est à dire en utilisant la moyenne des β passés avant et après l'échantillon pour corriger le fractionnement de masse instrumental de l'échantillon. Le standard utilisé pour le bracketing est le Alfa Aesar Lu pour lequel le rapport $^{175}\text{Lu}/^{176}\text{Lu} = 0,02655$ est très bien connu (Lapen et al., 2004). Tout comme l'Hf et les autres éléments, la concentration du standard est ajustée pour qu'elle corresponde le mieux possible à celle des échantillons. Le signal détecté sur la masse 176 est corrigé d'une éventuelle contribution de l' ^{176}Yb et du ^{176}Hf . La correction du ^{176}Hf sur le ^{176}Lu est toujours négligeable car l'Hf est très bien séparé du Lu dans notre protocole. Cependant, même avec notre protocole comprenant une double purification et séparation de l'Yb, la correction de l' ^{176}Yb reste indispensable et n'est pas négligeable. Une fois le rapport $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$ corrigé du fractionnement de masse et des interférences isobariques, il est utilisé pour déterminer la quantité de moles de ^{176}Lu et la concentration en Lu (ppm) de l'échantillon en faisant intervenir les paramètres du spike.

3.3.4. Mesures des compositions isotopiques en Nd

Les compositions isotopiques en Nd sont mesurées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus au LMV. Elles ont été mesurées en utilisant une chambre simple en système d'introduction si les échantillons étaient relativement riches (> 200 ng) ou en utilisant un désolvateur Aridus II puis III pour les échantillons pauvre (< 150 ng). La configuration des cages pour la mesure des compositions isotopique en Nd est détaillée dans le Tableau 11.

Tableau 11. Configuration des cages du MC-ICPMS pour la mesure des compositions isotopiques en Nd. Les autres masses analysées permettent la correction des interférences du Cérium (Ce) et du Samarium (Sm).

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
^{140}Ce	^{142}Nd	^{143}Nd	^{144}Nd	^{145}Nd	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Nd	^{150}Nd

Le traitement du signal du Néodyme est similaire à celui de l'Hafnium en appliquant un calcul itératif pour déterminer le facteur de fractionnement de masse β basé sur la mesure du rapport $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Plusieurs corrections d'interférences isobariques sont effectuées sur les masses 142, 144 et 150 pour corriger les contributions éventuelles de ^{142}Ce , ^{144}Sm , et de ^{150}Sm . Une fois le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du mélange spike-échantillon corrigé de l'interférence du ^{144}Sm et du fractionnement de masse

instrumental, le signal est déconvolué de l'apport du spike pour déterminer le rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ de l'échantillon. Enfin, la mesure répétée du standard Nd JNdi-1 analysé à une concentration similaire aux échantillons permet d'obtenir un facteur de biais instrumental par rapport à la valeur du rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurée sur TIMS ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512099$; Garçon et al., 2018). Les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ des échantillons sont normalisés avec ce facteur de biais.

La quantité de moles de ^{144}Nd dans l'échantillon nécessaire pour calculer le rapport père/fils $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ est déterminé grâce au rapport $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ du mélange spike-échantillon corrigé des interférences du ^{150}Sm et du ^{144}Sm , ainsi que du fractionnement de masse. La concentration en Nd de l'échantillon est ensuite déterminée suivant la même méthode que la détermination des concentrations en Hf par dilution isotopique.

3.3.5. Mesure des compositions isotopiques en Sm

Les compositions isotopiques en Sm sont mesurées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus au LMV avec un Aridus II puis a été mesuré avec Aridus III. La configuration des cages est détaillée dans le Tableau 12.

Tableau 12. Configuration des cages du MC-ICPMS pour la mesure des compositions isotopiques en Sm en corrigeant des interférences du Néodyme (Nd) et du Gadolinium (Gd).

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
^{144}Sm	^{146}Nd	^{147}Sm	^{148}Sm	^{149}Sm	^{150}Sm	^{152}Sm	^{154}Sm	^{155}Gd

Pour déterminer les quantités de ^{147}Sm présent dans l'échantillon, le facteur de fractionnement de masse instrumental (β) est calculé de manière itérative en utilisant le rapport $^{147}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$. Ce rapport n'est pas interféré par la présence de Nd résiduel dans la fraction Sm. Une correction d'interférence isobarique sur la masse 152 est cependant nécessaire pour corriger de la contribution éventuelle du ^{152}Gd . Pour déterminer la quantité de moles de ^{147}Sm , on utilise le rapport $^{149}\text{Sm}/^{152}\text{Sm}$ du mélange spike-échantillon corrigé du fractionnement de masse instrumental et de l'interférence isobarique du ^{152}Gd . La concentration en Sm est déduite en suivant la même méthode que pour la détermination des concentrations en Hf et Nd des échantillons par dilution isotopique.

3.3.6. Mesure des compositions isotopiques en Pb

Les compositions isotopiques en Pb sont mesurées sur un MC-ICP-MS Neptune Plus au LMV. Après calcul des rendements et des quantités de Pb récupérées après chimie, les échantillons sont séparés en deux groupes. Les échantillons avec plus de 300 ng de Pb sont passés sur MC-ICPMS avec un système d'introduction en chambre simple. Les échantillons pour lesquels moins de 300 ng a été récupéré sont passés sur MC-ICP-MS avec un système d'introduction de type Aridus (desolvateur) pour obtenir une plus grande sensibilité instrumentale. La configuration des cages est montrée par le Tableau 13.

Tableau 13. Configuration des cages du MC-ICPMS pour la mesure des compositions isotopiques en Pb permettant la correction de l'interférence du mercure (Hg) et du fractionnement de masse par la mesure des isotopes du Thallium (Tl).

L4	L3	L2	L1	C	H1	H2	H3	H4
	²⁰² Hg	²⁰³ Tl	²⁰⁴ Pb	²⁰⁵ Tl	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb	

La mesure des compositions isotopiques en Pb impliquant les rapports $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ est une technique bien établie. La correction du fractionnement de masse n'est pas possible avec un rapport interne du Pb car trois sur quatre de ses isotopes sont radiogéniques. Le ^{208}Pb , le ^{207}Pb et le ^{206}Pb proviennent respectivement de la désintégration des isotopes du ^{232}Th , ^{235}U et ^{238}U . Seul le ^{204}Pb nommé « Pb commun » est un isotope stable. La correction du fractionnement de masse instrumental s'effectue donc par un dopage des échantillons en Tl (Thallium) avec un ratio Tl/Pb d'environ 1/5 suivant la procédure décrite par White et al. (2000). Le Tl a deux isotopes stables, le ^{203}Tl et le ^{205}Tl , qui ont des masses très proches de celles du Pb et non interférées par d'autres éléments. La correction du fractionnement de masse instrumental s'effectue donc selon une loi exponentielle avec le rapport $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} = 2,3905$ (White et al., 2000). L'Argon utilisé dans l'ionisation des isotopes pouvant contenir des traces de Mercure (Hg), les signaux du ^{204}Pb sont corrigés de l'interférence du ^{204}Hg par la mesure du ^{202}Hg . Enfin, on utilise une méthode de « sample-standard bracketing » pour corriger la dérive et le biais instrumental au cours de la séquence de mesures grâce à la mesure répétée du standard de référence Pb NBS 981. Les compositions isotopiques en Pb théoriques du standard Pb NBS 981 utilisées sont celles de Galer & Abouchami (1998).

3.4. Évaluation de la qualité des données acquises

3.4.1. Compositions isotopiques en Hf et Nd

La Figure 20 présente la compilation des rapports radiogéniques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ obtenus sur les standards JNdi-1 Nd et deux lots de JMC 475 analysés au cours de ma thèse. Pour le Nd, nous obtenons deux groupes distincts avant normalisation. Le premier groupe comprend les quatre séquences ou les standards JNdi-1 ont été analysés en utilisant un désolvateur Cetac Aridus à une concentration de 30-40 ppb avec une valeur moyenne de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,512099 \pm 0,000023$ (2SD, $n = 39$), en accord avec la valeur mesurée par TIMS à $0,512099 \pm 0,000005$ (2SD) par Garçon et al. (2018). Le second groupe est composé de deux séquences avec un système d'introduction en chambre simple au cours desquelles le standard JNdi-1 a été analysé à une concentration de 200 et 300 ppb. La valeur moyenne obtenue avec chambre simple est systématiquement plus faible avec un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ moyen de $0,512043 \pm 0,000030$ (2SD, $n = 16$). Après normalisation à la valeur obtenue par TIMS, la moyenne de l'ensemble des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesurés sur le JNdi-1 au cours de ma thèse est de $0,512097 \pm 0,000021$ (2SD, $n = 55$), soit une répétabilité globale de 41 ppm (2SD).

Pour l'Hf, j'ai principalement mesuré le standard de référence JMC 475 de Grenoble (JMC 475 GB). La moyenne globale des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ de tous les JMC 475 GB mesurées avant normalisation est de $0,282159 \pm 0,000020$ (2SD, $n = 42$). J'ai aussi analysé systématiquement le JMC 475 LMV (lot initial de J. Patchett et J. Vervoort) deux à trois fois par séquence. La moyenne globale avant normalisation du JMC 475 LMV est de $0,282147 \pm 0,000027$ (2SD, $n = 24$). J'ai déterminé la composition isotopique du JMC 475 GB à $0,282170 \pm 0,000007$ (2SD, $n = 6$) en utilisant les JMC 475 LMV dont la valeur admise est de 0.282160 (Chauvel & Blichert-Toft, 2001 ; Chauvel et al., 2011) en réalisant la moyenne des 6 moyennes de 6 séquences de mesure de JMC 475 GB (Fig. 20). Après normalisation aux valeurs de références ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.282160$ pour le lot de J. Patchett et J. Vervoort d'après (Chauvel & Blichert-Toft, 2001 ; Chauvel et al., 2011), les moyennes de l'ensemble des données produites sont conformes à la valeur de référence avec des moyennes de $0,282170 \pm 0,000019$ (2SD, $n = 42$) pour le JMC 475 GB et $0,282159 \pm 0,000026$ (2SD, $n = 24$) soit une répétabilité globale d'environ 92 ppm (2SD). Cette répétabilité un peu élevée s'explique par les concentrations faibles d'Hf analysées dans les standards afin qu'ils reflètent les concentrations en Hf des échantillons.

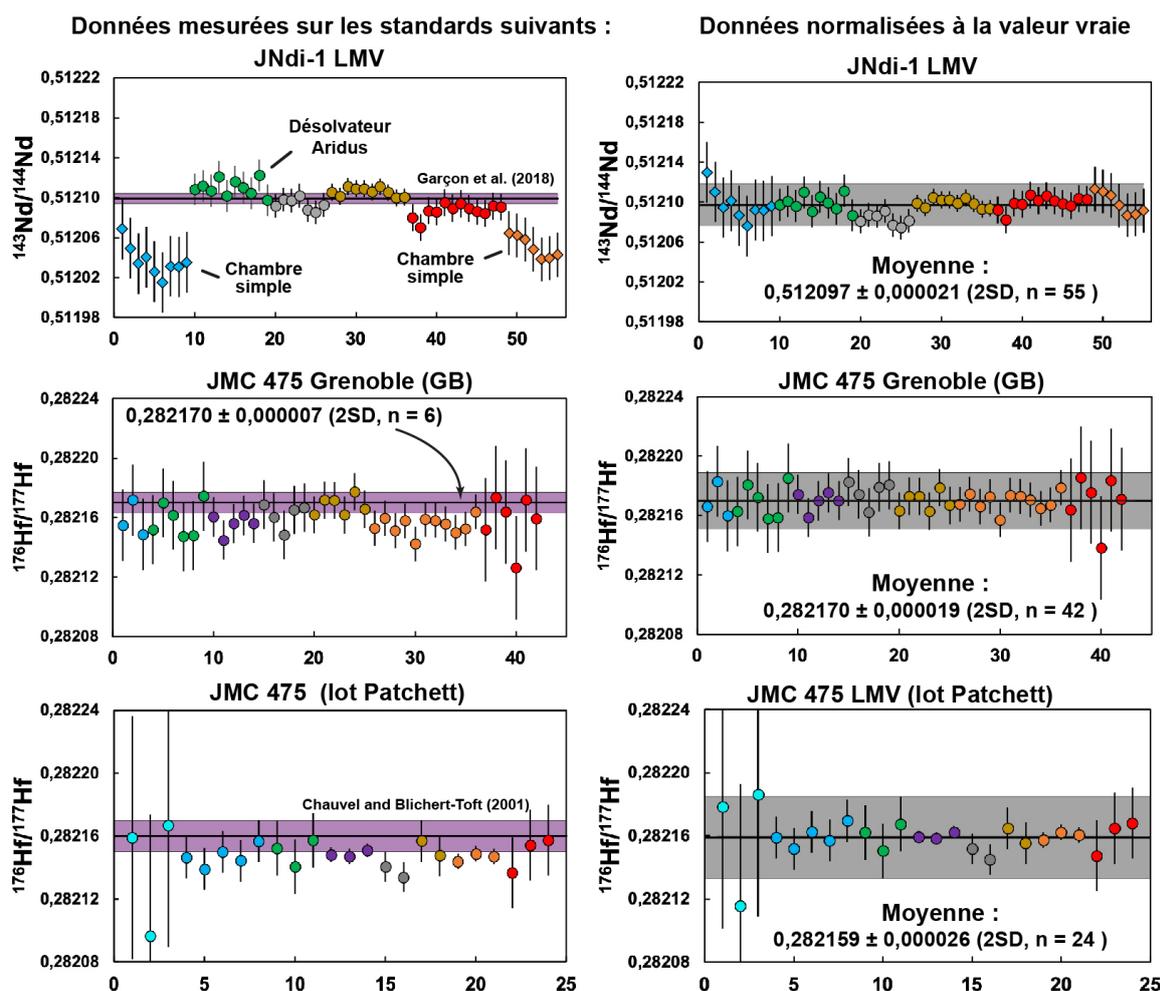


Figure 20. Compilation des standards Nd JNdi-1 et Hf JMC 475 des séquences de mesures des échantillons durant cette thèse. Deux lots de standard JMC 475 ont été analysés au cours de cette thèse, un lot récemment dissous par Marion Garçon et Catherine Chauvel à Grenoble et le lot classiquement analysé dans la littérature (Patchett-Vervoort). On note une légère différence avec un rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ légèrement plus radiogénique pour le lot de Grenoble. Les mesures de l'Hf ont toutes été réalisées avec un système d'introduction de type Cetac Aridus II ou III. Pour le standard Nd JNdi-1, quatre séquences d'analyses ont été réalisées avec un système d'introduction de type Cetac Aridus II ou III (points) et deux autres avec une chambre simple (chambre cyclonique, diamants). Les enveloppes violettes représentent la valeur vraie de la littérature +/- 2SD et celle que je propose pour JMC 475 GB. Les enveloppes grises représentent ma moyenne générale obtenue sur l'ensemble de mes analyses du JNdi-1, JMC 475 GB et JMC 475 (lot patchett) +/- 2SD.

3.4.2. Compositions isotopiques en Pb

La Figure 21 présente la compilation des standards NBS 981 analysés au cours de la thèse puis normalisées aux valeurs de Galer & Abouchami (1998). On remarque que le système d'introduction en chambre simple engendre une surestimation des rapports isotopiques du Pb par rapport à la méthode impliquant un système d'introduction avec l'Aridus III. Cependant, la correction par « bracketing » et la normalisation aux valeurs théoriques démontrent que cette différence est très bien corrigée (Fig. 21). Les moyennes des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ mesurées au cours de ma thèse pour le standard NBS 981 sont de $16,9404 \pm 0,0020$ (2SD, n = 55), $15,4962 \pm 0,0018$ (2SD, n = 55) et $36,7217 \pm 0,0047$ (2SD, n = 55). La répétabilité globale du standards NBS 981 analysé est de 118 ppm (2SD) pour le $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 116 ppm (2SD) pour $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et 127 ppm (2SD) pour le $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

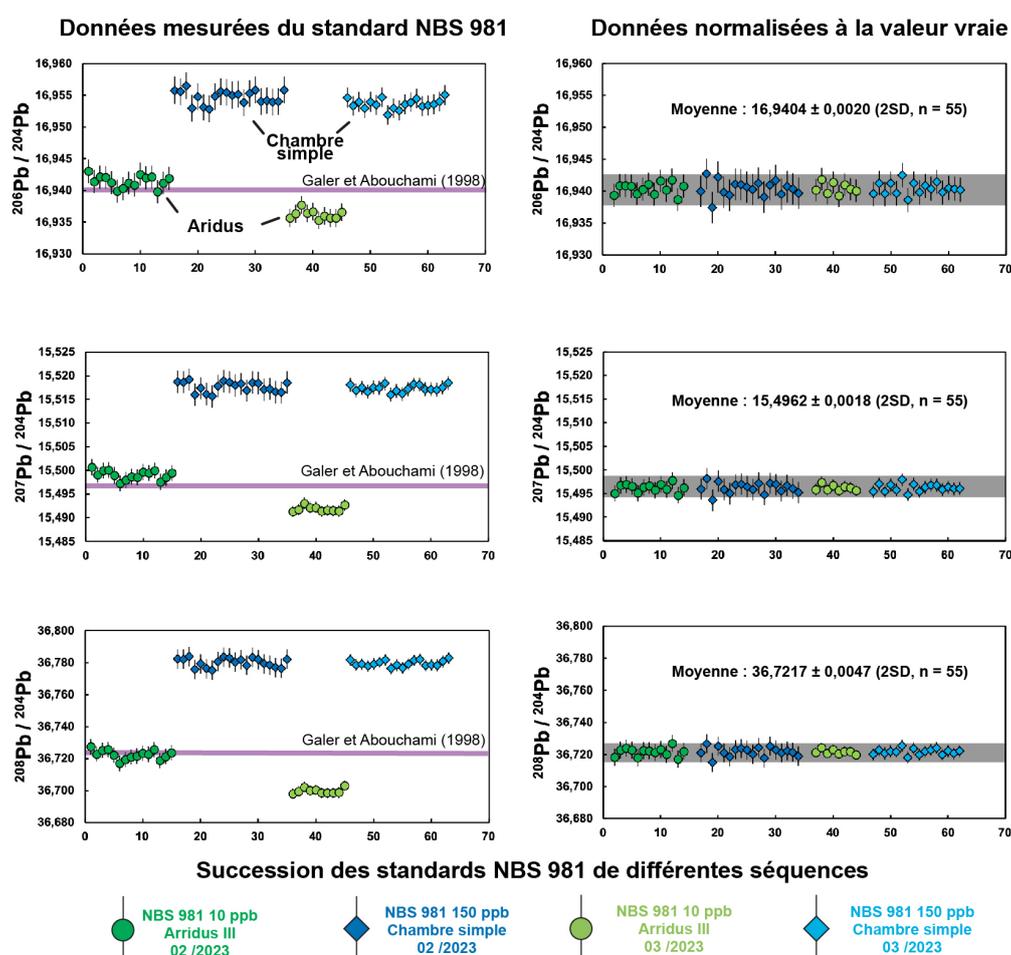


Figure 21. Compilation des données acquises sur le standard Pb NBS 981 au cours de 4 séquences de mesure. Deux séquences sont réalisées avec un système d'introduction de type Aridus et deux autres en chambre simple (chambre cyclonique).

**Chapitre 3 - Environnement
sédimentaire et influence
terrignène des BIF de Barberton
(3,25 Ga, Afrique du Sud)**

Ce chapitre sera prochainement soumis au journal *Precambrian Research* à la suite de la défense orale de ma thèse.

La structure a été légèrement modifiée pour le manuscrit de thèse pour simplifier sa lecture :

- les figures ont été positionnées dans le corps du texte***
- Les fichiers supplémentaires associés sont déplacés dans les **Annexes B*****

Terrigenous influence in a deep-water Archaean environment: depositional system and sources (3.25 Ga, Fig Tree Group, South Africa)

Quentin Aquila¹, Marion Garçon¹, Nicolas Olivier¹, Christophe Thomazo²,
Johanna Marin-Carbone³

¹*Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD, OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France*

²*Institut des Sciences de la Terre, Université de Lausanne, Lausanne 1015, Switzerland*

³*Biogéosciences, Université Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France*

For submission to Precambrian Research

Abstract:

Sedimentary rocks from the 3.26-3.225 Ga-old Mapepe Formation outcrop in the Barberton greenstone belt in South Africa. The base of the Mapepe Formation displays a stratigraphic succession made of sandstones, conglomerates and chemical sediments such as banded ferruginous chert (BFC) and banded iron formation (BIF). At the geo-site "Tsunami conglomerate", a 4.5 m-thick BFC conglomerate was interpreted as Archean tsunami deposits. To better understanding Archean sedimentary systems and the fluxes of terrigenous material from continents to oceans, we conducted a detailed petrographical and geochemical study on a 40 m-thick succession at the geo-site locality. We interpret the depositional setting of these Mapepe sediments as an analogous of a modern deep-sea fan sedimentary system. The petrological and geochemical signatures of the detrital deposits suggest variable terrigenous supply along the succession. The BFC and BIF have the typical trace-element signature of Archean seawater (< 0,5 wt% Al₂O₃; < 3 ppm of Zr and a superchondritic Y/Ho). The higher Fe enrichment of BIF compared to BFC may be due to fluctuation of hydrothermal input in the deep-water basin. The trace element pattern of the Tsunami breccia is very well reproduced by a mixture of only 10% of terrigenous material and 90% of the underlying BFC. This suggests a limited but significant terrigenous influence during the BFC breccia deposition due to gravity instabilities driven by turbiditic currents within the BFC units. The other and overlaying sandy and conglomeratic detrital units reveal a stronger terrigenous content. These units are interpreted to reflect channel and turbiditic lobe migrations associated to the dynamic of the deep-sea fan system. Using Sc/Zr vs Cr/Th and Sc/Nb vs Cr/V ratios on terrigenous sediments highlighted that the eroded continent was 70 % mafic (75 % basalt – 25 % komatiite) and 30 % felsic material from a volcanoclastic. This composition could reflect the erosion from the uplift of the underlying (ultra)-mafic Onverwacht Group. This result contrasts with previous studies suggesting more felsic contribution throughout contemporaneous deposits of the Mapepe Formation.

Keywords: BIF, deep-sea fan system, chert-plate conglomerate, seawater signature, terrigenous source, Mapepe Formation

Introduction

Spread over all continents, the Archean cratons (4.0-2.5 Ga) are the last preserved islands of rocks formed at the beginning of the Earth's history. They are formed by a belt of mafic to ultramafic greenstones with felsic plutons and a diversity of detrital and chemical sedimentary rocks at their center. Whatever their nature, sedimentary rocks are powerful archives for studying depositional environments and the external factors controlling sedimentation such as nature of the eroded landmasses, volcanism and submarine hydrothermalism. In addition to lithologies that have no equivalent in the Phanerozoic, Archean rocks undergo numerous tectonic and metamorphic events which, depending on their intensity, make paleogeographic reconstructions and understanding of sedimentary systems very complex. A few authors have proposed Archean sedimentary systems similar to the present one, whether in fluvial/alluvial systems (Eriksson, 1979; Eriksson et al., 1988, 2006; Cairncross & Brink, 1990; Krapez, 1996; Nocita & Lowe, 1990; Wilson & Versfeld, 1994; Lowe & Byerly, 1999; Nijman et al., 2010; P. G. Eriksson et al., 2011; de Wit et al., 2011), fan-delta systems (Barrett & Fralick, 1989; Nocita & Lowe, 1990; Eriksson et al., 1994; Lowe & Nocita, 1999; Fralick & Pufahl, 2006; Eriksson & Wilde, 2010; Nijman et al., 2010; Drabon et al., 2019b; Stutenbecker et al., 2019) or deep fan systems (Eriksson, 1983; Krapež & Hand, 2008; Olivier et al., 2012). Among the rocks without modern equivalents, BIF are atypical with their alternating millimetric to centimetric Si-rich and Fe-rich bands. They would represent chemical deposits from relatively deep or at least quiescent water environments with low detrital contamination (Bekker et al., 2014). However, despite their low terrigenous-detrital components, BIF depositions can be disturbed by detrital deposits such as shales, sandstones or conglomerates. This unique association offer the opportunity to better understand how these 2 types of sedimentation (chemical vs terrigenous) were articulated and were able to record information on the nature of an Archean sedimentary system.

In the Barberton Greenstone Belt, the Mapepe Formation of the 3.28-3.23 Ga-old Fig Tree Group outcropping in the Manzimnyama Syncline (MS) is a 500-m thick succession of mudstones, tuff, BFC (banded ferruginous chert), BIF (banded iron formations), sandstones, conglomerate and chert-plate conglomerate (Heinrichs, 1980; Lowe, 1999; Drabon et al., 2019a). This sedimentary succession has been observed as a succession of chemical and terrigenous rocks in deep sea environment. Because of its low degree of

metamorphism (De Ronde et al., 1991; Toulkeridis et al., 1998; Tice et al., 2004) with textural-structural preservation and its lithological association, this old formation is of interest to constrain the sedimentological parameters of a deep environment during Archean times. Hofmann (2005) was first to use trace elements ratios on Mapepe greywackes to evaluate the nature of the eroded emerged landmass but, also to provide a wide trace element composition of Mapepe BIF and cherts. The ICDP-BARB-4 drill core described by Zentner (2014) and published in Drabon et al. (2019a) revived the interest on this sedimentary succession. Drabon et al. (2019a) explain the complexity to correlate the MS syncline succession to other Mapepe structural belt such as the relation with the succession in the Eastern Barite Valley, where their relation seems to suggest either different parts of a large basin or separated basins juxtaposed by tectonism. In regard of the detailed fan-delta depositional model of the Eastern Barite Valley proposed by Drabon et al., (2019b), the Manzimnyama Syncline sequence has remained unconstrained in terms of sedimentary system with only knowledge of a deep-water environment (Condie et al., 1970; Lowe & Nocita, 1999). BARB-4 has enabled to characterize geochemically the source of Mapepe sediments with a dominant mafic-ultramafic composition according to Garçon et al. (2017), Drabon et al. (2019a) and Stoll et al. (2021). Garçon et al. (2017) have calculated 70 to 80 % of mafic-ultramafic material source of the BARB-4 sediments based on trace element ratios. The source evolution from felsic to mafic, if there is one as suggested by Drabon et al. (2019a) has not been explored quantitatively as well as Komatiite contribution in the mafic-ultramafic source budget.

To constrain a sedimentary system explaining the association of chemical sediments and various detrital sediments, we focused this study on 40 m-thick stratigraphical succession located at the bottom of the Mapepe Formation in the MS. This outcropping succession is presenting the advantage of a diversified lithological association with BFC, BIF, several conglomerates and sandstones. The study site, called “Tsunamiite conglomerate”, is easily accessible along a geotrail being part of the classified UNESCO World Heritage Site Barberton Makhonjwa Mountains. This site is known for its chert-plate conglomerate that has been studied by Fugmann (2014) where he studied depositional mechanism responsible for its structural features. In addition to revisit the chert-plate conglomerate petrogeochemical features, we are looking to integrate this deposit and its lithological associations into a depositional model of a deep environment. This succession would enable to better understand either Archean deep-water

sedimentary system and to explore nature of the source locally with our samples and throughout Mapepe time including BARB-4 terrigenous samples.

2. Geological context

The Swaziland supergroup is located in the eastern part of the Kaapvaal Craton and in both South Africa and Eswatini. This supergroup outcrops under the form of the 3.55-3.21 Ga-old Volcano-sedimentary Barberton Greenstone Belt (BGB). The BGB is associated with > 3.4 Ga-old gneisses such as Stolzburg, Theespruit and Steynsdorp gneisses and 3.23 Ga-old TTG Kaap Valley, Nelshoogte and Dalmien plutons (Kamo & Davis, 1994; Kröner et al., 1991, 2013). The BGB is surrounded by younger terranes and is separated from the southwestern 3.66-2.7 Ga Ancient Gneiss Complex by the 3.1 Ga-old Mpuluzi batholith (Kröner et al., 1989; Kamo & Davis, 1994). BGB is divided in three groups from bottom to the top: 3.55-3.26 Ga-old Onverwacht Group, 3.26-3.23 Ga-old Fig Tree Group and 3.23-3.21 Ga-old Moodies Group (Heubeck & Lowe, 1994; Heubeck et al., 2013) (Fig.1a). The >10 km-thick Onverwacht Group is a main succession of basaltic and komatiitic rocks with punctuated felsic volcanism units represented by the 3.53 Ga Theespruit Formation and during the Hooggenoeg Formation (Byerly et al., 1996; Lowe, 1999a). The Fig Tree Group is the first appearance of consistent terrigenous sedimentary sequences. This group is represented by several formations distinguishable from each other depending of their location compare to the Inyoka Fault. At the Northern part of the Inyoka fault, the 1500-m thick Fig Tree Group is divided in the Ulundi Sheba, Belvue Road and Schoongezicht formations. Fig Tree Formation at southern part of the Inyoka fault is separated by the 24-hour Camp thrust fault in two correlative formations either (1) the 1500-2000 m-thick Auber Villiers Formation composed of tuff, volcanoclastic detrital-rocks and shale or (2) the 700 m-thick Mapepe Formation composed of shale, sandstone, chert-plate conglomerate, volcanoclastic rocks, barite, chert, banded ferruginous chert (BFC) and banded iron formations (BIF) (Heinrichs, 1980; Lowe, 1999b). Southern of the Inyoka Fault, the Moodies Group is overlying unconformably the Mapepe Formation and is composed of continental deriving sandstones and conglomerates. Moodies Group is rarely exceeding 1000-m thick in this part of the belt and iron-rich sediments such as banded iron formations are not as consistent as underlying Mapepe Formation, remaining punctual and superficial (Heubeck et al., 2013; Bonnand et al., 2020).

This study focuses on the Mapepe Formation exposed in the Eastern Central Domain (ECD). In the ECD, Mapepe Formation outcrops as several fault-bounded structural belts varying from 100 to around 760 m-thick. From northwestern to southwestern, the ECD comprises the Western Barite Valley belt (WBV), the Eastern Barite Valley belt (EBV), the Manzimnyama Syncline (MS), the Mlumati Syncline (MLS), the North-Central and South Paulus Syncline (PS) and the Emlembe Syncline (ES) (Lowe, 1999b; Stoll et al., 2021; Drabon & Lowe, 2022).

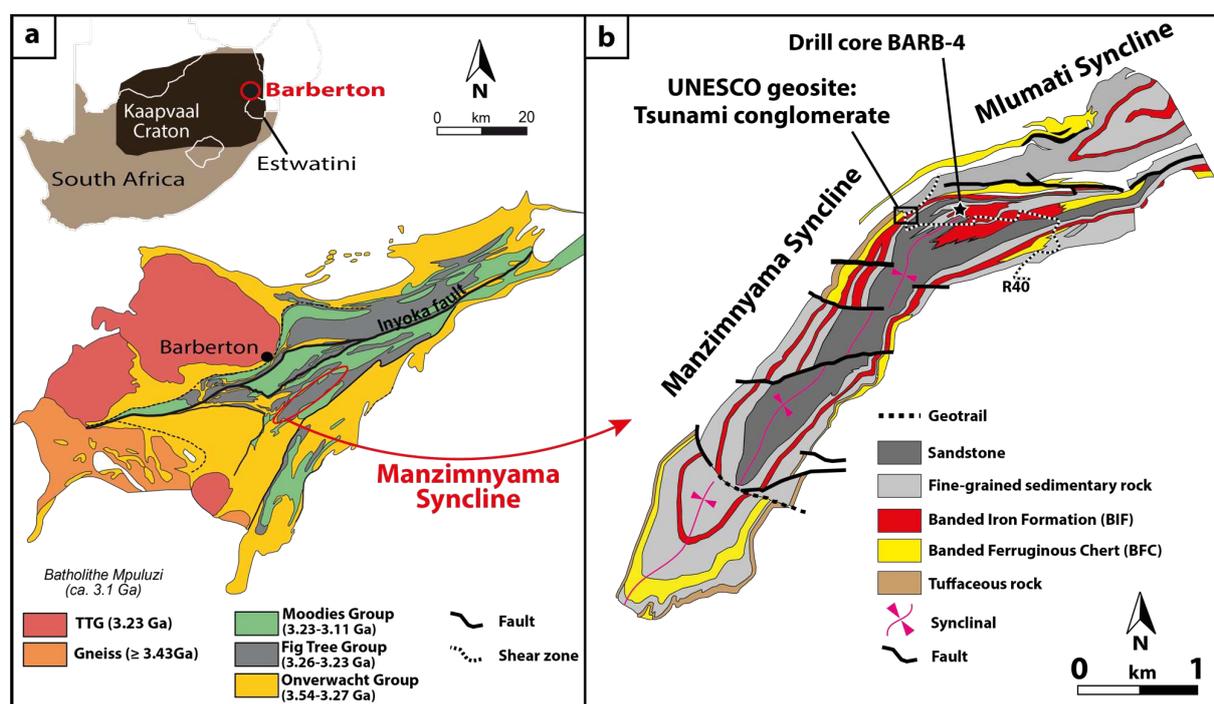


Figure 1. (a) Geographical and geological settings of the Barberton Greenstone Belt (BGB) with its location in the Kaapvaal Craton in South Africa with a close-up on BGB geological settings modified from Garçon et al. (2017). (b) Geological map focused on the Manzimnyama Syncline belt located in the Eastern Central Domain of the greenstone belt that contain only 3.26-3.23 Ga-old Fig Tree Group rocks (modified from Stoll et al., 2021). The studied "Tsunami conglomerate" locality is shown by the black box as well as the ICDP BARB-4 drill site.

The ICDP-BARB4 drill core has sampled the Manzimnyama Syncline with 540 m-thick Mapepe Formation and including 90 m-thick of underlying serpentized komatiites and thin chert from Mendon Formation. The Manzimnyama Syncline (MS) is an iron-rich structural belt with BFC, BIF, chert-plate conglomerate, sandstone, mudstone and tuff (Fig. 1b). Subdivisions in several informal members has been defined by Heinrich (1980) and then has been adjusted with the 2012 ICDP-BARB4 drill core by Zentner (2014) and Drabon et al., (2019a). Mapepe Formation in the Manzimnyama Syncline is divided in 5 members from base to the top: (1) the Loenen Member composed of mudstone and

banded chert, (2) Schoonoord Member with BFC, chert-plate conglomerate, mudstone and sandstone, (3) Lower Manzimnyama Jaspillite Member (LMJ) defined by the appearance of jasper-rich BIF instead of BFC with limited chert-plate conglomerate, mudstone and sandstone then, (4) Gelegela Grit Member composed of alternating mudstone and sandstone. Finally, the non-drilled, but added by outcrop exposure (5) Upper Manzimnyama Jaspillite Member (UMJ) composed of BFC and BIF completes the Manzimnyama Syncline succession (for thicknesses details of the MS members, the reader is referred to Drabon et al., 2019a).

Onset of Mapepe Formation in the Manzimnyama Syncline has been dated on a reworked tuff in the Loenen Member by Drabon et al., (2019a) at 3277 ± 4 Ma but, no younger Mapepe volcanism is recorded in this belt and enable a temporal constraint on the end of Manzimnyama Syncline sedimentation. For instance, on the other hand, Eastern Barite Valley has been temporally constraint between the 3260 Ma S2 spherule bed (Byerly et al., 1996; Lowe et al., 2003) and the 3227 ± 4 Ma top reworked tuff (Kröner et al., 1991). Drabon et al. (2019a) highlighted that chronostratigraphic correlation is still remaining unclear due to the lack of chronostratigraphic markers and timing of MS sedimentation and general correlation with various outcropping Mapepe belts.

The study section is located down of the Mapepe Formation in the northwestern part of the Manzimnyama Syncline at coordinates $25^{\circ}54'21.0''S$, $31^{\circ}05'27.8''E$ shown by a black rectangular on Fig. 1b. The outcrop is part of the UNESCO geosite Barberton Makhonjwa Mountains following the R40 road. The geosite presents the outcrop as an Archean Tsunami deposit by a touristic panel despite absence of any work justifying such event.

3. Material and Methods

3.1. Sample preparation

Fifteen samples were selected comprising Banded Ferruginous Chert (BFC), Banded Iron Formations (BIF), sandstones and conglomerates. 3 samples of BFC (1.17; 1.19 and 2.19) and 2 samples of BIF (4.17 and 13.19) showing cm-thick bands, which were separated using an iron-hammer. The iron-hammer has been covered by plastic bags to avoid sample-hammer direct contact. Pieces were gathered for each sample depending of

their colorations (white, black, brown or red). Then, new sub-samples were named as following terminology: “e.g. 13.19A, B or C”.

All samples were crushed using a jaw crusher BB 250 XL Retsch, then finely crushed using PM-100 agate planetary ball mill.

3.2. Major element analysis

All samples were analyzed in LOI by weighted them before and after a step of 1 hour at 1000 °C in an air-extracted oven. Major element contents were determined following an alkaline fusion protocol with 100 mg of samples mixed with LiBO₂. Solutions has been diluted with a dilution factor of 2000 and then analyzed by an ICP-AES. BHVO-1, Standards GH and BR were used as standards of calibration. BHVO-1 and DR-N were run as sample and uses as standard for data quality control. Analytical errors on BHVO1 remain < 4 % on all major elements, only K₂O possesses 7,6 % of analytical error on BHVO1 standard. Reproducibility has been assessed in analyzing several times control standards and duplicating two samples. (*Results on quality standard BHVO-1; DR-N for major element measurement are presented in Chapitre 2 section 2.1*)

3.3. Acid digestion and trace element measurements

Taken 50 mg of powder for each sample were mixed with 200 mg of NH₄HF₂ in a becher following the protocol of Zhang et al. (2012). Calibration standard BR24 and well-known control standards AVG-1 and Jlk-1 has also followed the acid digestion protocol and measurement to assess accuracy on various composition rock-types. Two samples are also duplicate to assess reproducibility of sample measurement. A chemistry Blank follows all the acid digestion and dilution protocol to control any potential contamination, acids and protocol cleanliness. The mixture sample-NH₄HF₂ was then heated during 12 hours at 230 °C in an extracted oven to break the Si-O bounds and the most resistant minerals such as Zircons. In closure Teflon vessel, 3 mL HNO₃ 14N is added to each residue to avoid fluoride complexation during 24 hours at 100 °C on hot plate. After evaporation at 80 °C, sample residues are attacked with 3 mL of HCl 12N at 80°C during 24 hours followed by evaporation step at 80 °C. A step of Aqua Regia at 80 °C allowed the removing of the potential organic matter. After evaporation step at low temperature 70 °C, samples

are dissolved in lower concentrated acid in 3 ml HCl 6N and optically checked if solution is clear and stable. After evaporation to dryness at 90 °C, residue is then dissolved in low concentrated 3mL of 7N HNO₃. As solutions are stable and clear, solutions are diluted in 20 g of HNO₃ 7N forming the mother solution. Aliquot is taken for each sample and then evaporated to dryness. Residue is diluted in a multispiked solution (10 ppb of Be, Ge, and 2 ppb of In, Tm, Bi) of 0.4N HNO₃ + 0.05N HF to a dilution factor of 5000 for each standards and detrital rocks (sandstones and conglomerates) and 1000 to detect the poor-trace contents in BFC and BIF band samples. Measurement has been performed on ICP-MS 7500 Agilent with a quartz sample introduction system. The light mass elements are measured using collision cell (He) until the end of transition element masses. The sequence is organized such as calibration standard BR24 is measured before each batch of 5 sample measurements. Control standards has been measured several times during the sequence to assess precision and accuracy all along the sequence. The multispiked solution is used to correct mass drift accurately on the whole mass range from ³Be to ²³⁵U. Analytical errors assess from control standards AGV-1 and JJK-1 are always < 5 % in precision for all trace elements except for Cr, Cu, Zn that remain < 10 % and Mo, Cd, Tl < 15 %.

Table of trace element measurements of AGV-1 and JJK-1 standards are available in *annexe A.1*.

3.4. Laser Ablation for in-situ trace element contents

Four samples of 1 cm³ were prepared in epoxy and then, polish resulting to a plane surface exposed for Laser ablation. Binocular observation has allowed positioning of all different minerals and then mineralogical determination was confirmed by RAMAN spectroscopy before using destructive in-situ ablation. Measurement of trace element contents were measured using LA-ICP-MS Element XR and post-process on Glitter. Measurement were divided in two sequences of ablation. The first one was focused on chert-clast in the chert-plate conglomerate and second one to the cement between chert-clast.

As the first sequence is focused on microcrystalline quartz texture we selected a hit frequency of 5 Hz and a wide diameter focus beam of 107 um to prevent fracturing and tearing but, also as quartz is a poor-trace element content phase to bring enough material

to over path the detection limit. The second sequence was dedicated to the heterogeneous cement with a laser spot of 40 μm in diameter with a 4 Hz frequency. The cement is a microcrystalline mixture so, focus beam ablated various mineral phases in different proportion (hematite and goethite). Two cements were targeted, one quartz-rich and one richer in Fe-oxydes (Hematite and Goethite). Internal standard was based on FeO wt% content that were approximately determined with microscopic observation of each cement. For the Si-rich cement we input internal FeO wt% standard of 5 wt% and for the Fe-rich cement we input a content of 15 wt%.

Two standards were used as calibration standards or as control standards. Standards were measured at the beginning and end of each sequence. We calibrated trace element content using external standard 612 doped for each trace elements at 40 ppm and controlled the measurement quality with BCR-2G standard. Deviations from BCR-2G LMV-Reference measurement are reported in *annexe B.9*. Averaged BCR-2G measurements compare to reference value remains under 7 % of deviation except for Nd, Gd, Er, Yb, Lu and Th that are under 11 % and Zr under 13%.

4. Results

4.1. Studied section and lithological units

The studied section was logged along the Road R40 about 28 km south of the town of Barberton (log base: 25°54'21.0" S, 31°05'27.8" E; Fig. 1 and Fig. 2). The studied locality is a geosite called the "Tsunami conglomerate" which is part of the Barberton Makhonjwa Geotrail and recognized as the Barberton Mountains World Heritage Site classified by UNESCO (Fig. 2a). The Figure 2 represent the panoramic views of the entire studied sedimentary succession with their interpretative sketch. Then, the synthesis of the 40 m-thick section divided in 5 lithological units (U1 to U5) has been represented in Fig. 3.

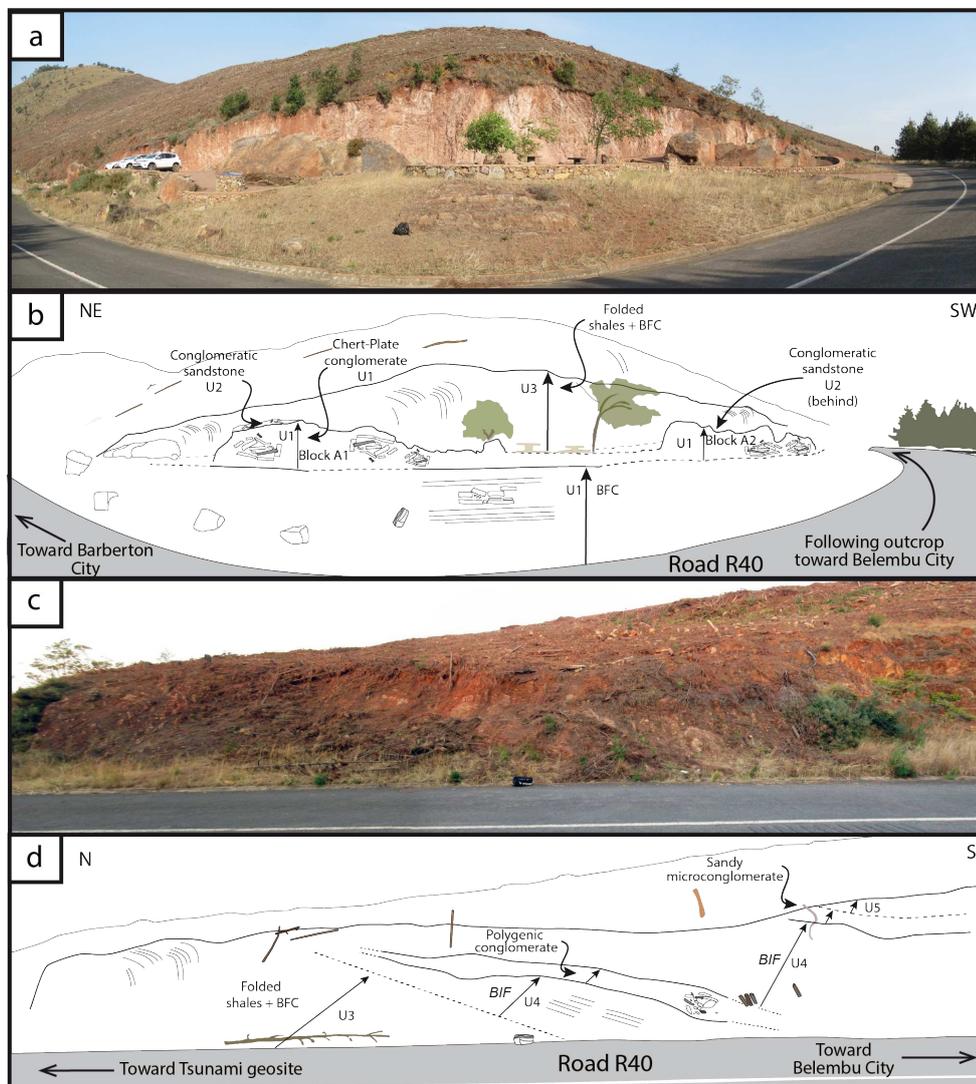


Figure 2. (a) Panorama of the "Tsunami conglomerate" geosite with its (b) interpretative geological sketch. (c) Panorama of the following outcrop along the road R40 towards Belembu City and its (d) geological interpretative sketch. U1: Banded Ferruginous Chert (BFC), U2: Conglomeratic Sandstones, U3: Folded shales and BFC, U4: Banded Iron Formations (BIF), U5: Sandy microconglomerate

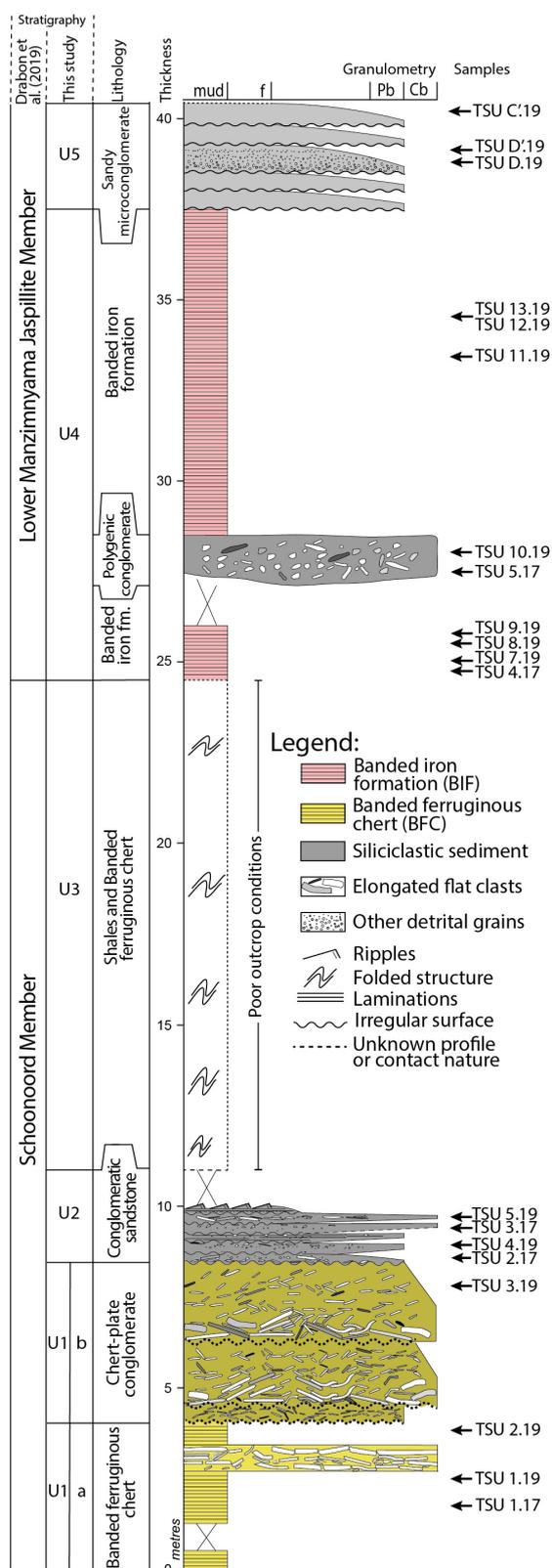


Figure 3. Section of the « Tsunami conglomerate » geosite. Granulometric section profile according to Wentworth, 1922 and Krumbein, 1938 from mud to cobble-size. Sampling positions are reported whether they have been used in thin section or/and in chemistry.

Unit 1 is a 4 m-thick of Banded Ferruginous Chert (BFC; Fig 3) located in the curve, just at the side of the road R40 (Fig. 2a). This well-bedded chert is made of an alternation of white, black and brown bands (Fig 4a). This laminated nature of the BFC has been defined in this study as the sub-unit U1a. These centimetric to pluri-centimetric-thick bands can also display a mm-scale internal lamination expressed in the brown band. But any mm-scale internal lamination has been observed in the white and black band. The bedding of this chert is locally disrupted by a bed thickening coupled to a brecciation made of white pebbles and cobbles without disruption of underlying and overlying contact with laminated BFC bands. These clasts are elongated overall several cm to 10's cm long angular to sub-angular shape and oriented sub-parallel to the bedding. Cobbles and pebbles-size clasts are contained in a black cement. Brecciated area and laminated BFC are both affected by inverse faulting, generating bands and clasts offsets.

Overlying this BFC unit, a 4.5 m-thick massive chert-plate conglomerate in irregular contact with the underlying laminated BFC is defined as a sub-unit U1b (Fig. 3). This unit outcrops in 2 blocks, north and south of the car park of the geosite (Fig. 2a-2b). The chert-plate conglomerate is constituted of elongated and angular white and black clasts, sometimes laminated clasts contained both black and white bands. Moreover, they are often deformed plastically as shown in Figure 6b. Size of clasts are varying from 5 cm to 60 cm-long for largest cobbles. The rock is clast-supported with a high density of clasts and a cement estimated to 10 to 20 % macroscopically. The cement is macroscopically grey to brownish. The clast content along the first 50 cm is not well observable due to the surface weathering patina but, we note the following two successive intervals of 1.8 m and 2.2 m-thick of clast-structured beds (Fig 3 and Fig. 6a). Their respective first 0.9 and 1 m are constituted by large 20-60 cm clast-supported base. The remaining 0.9 and 1.2 m of respective beds is composed of a high density of smaller clasts (5-20 cm-long). The chert-plate conglomerate (U1b) is in irregular contact with the overlying unit U2.

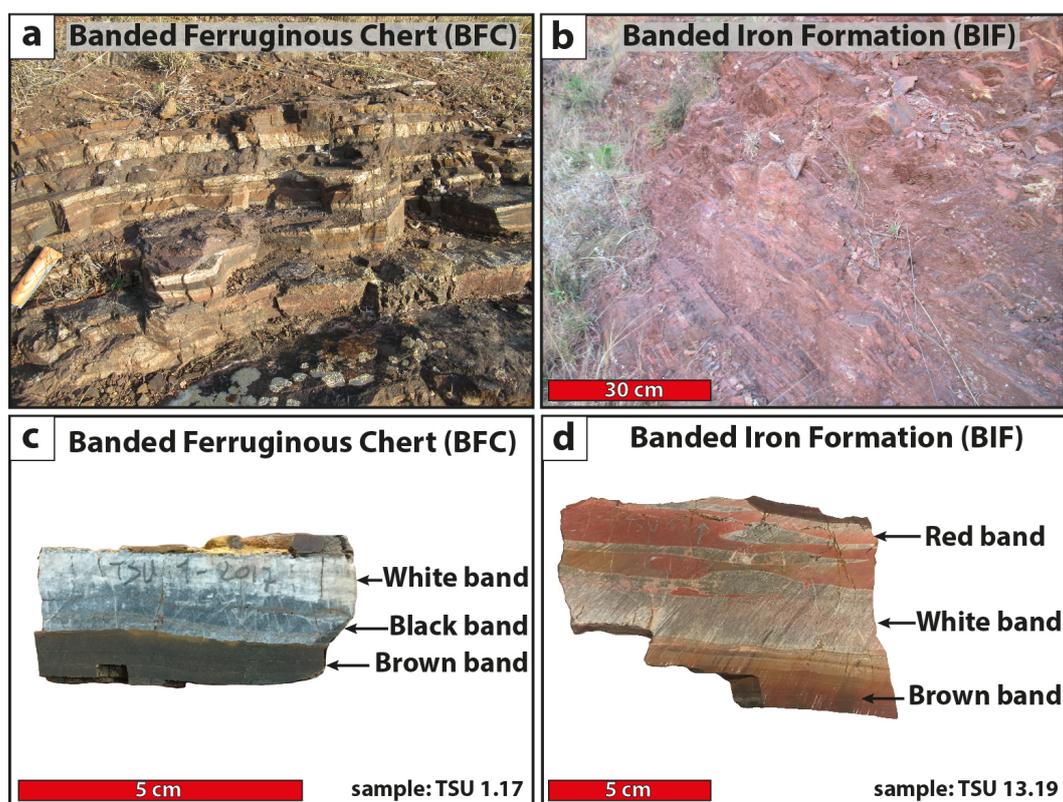


Figure 4. Pictures in (a) and (b) of the outcropping BFC and BIF, knife as scale for BFC. (c) and (d) hand sample photography of BFC and BIF respectively showing their colored band similarities and differences.

Unit U2 is composed of 6 dm-beds of conglomeratic sandstones (Fig. 3) with irregular surface between each other. The first bed is the thicker with 37 cm-thick and is also composed of the largest clasts, the five other beds are thinner. All the beds present an irregular contact between each other. They present elongated clasts similar to the underlying chert-plate conglomerate but, remaining underrepresented and their size are varying to few mm to 5 cm-long. Furthermore, their size and proportion decrease stratigraphically until only millimetric in the last bed. They are oriented sub-parallel to the bedding. The main clasts are angular to rounded and millimetric to pluri-millimetric. Beds of conglomeratic sandstone showed general normal grading and inverse grading. The granulometry is fining upward towards the last bed that shows plane-parallel lamination and asymmetric ripples (Fig. 7a) for a grain-size of fine-type sand.

Unit 3 appears strongly weathered and largely hidden by vegetation, making difficult to realize the stratigraphic profile and the sampling of these 14 m-thick intervals (Figs. 2 and 3). Furthermore, paving of the geosite is hiding the contact with underlying conglomeratic sandstones (U2). Previous study has identified this folded unit as an alternating shales and ferruginous chert (Fugmann, 2014). Consequently, in this study we consider that U3 is a BFC alternated with shales.

The forth unit (U4) corresponds to more than 13 m-thick of Banded Iron Formation (BIF). Due to poor outcrop conditions, the exact position of his lower limit is unknown. As BFC, BIF are laminated rocks composed of centimetric to pluri-centimetric bands with 3 different colorations: white, red and brown (Fig. 4b-4d). Bands are sometimes discontinuous in thicknesses as observed in the hand-sample of Figure 4b and formed red or white lenses. Note the mm-scale lamination visible macroscopically in the brown bands of the hand-sample and the brownish patina that cover partially some red bands. Perpendicular fracturing of BIF is less pronounced than in the BFC unit. Furthermore, interval of brecciation in BIF section has been not observed as in the BFC. However, at 27.5 m from the bottom of the log (Fig. 3), a conglomeratic channel crossed the BIF section (Fig. 2c-d) and exposed the conglomeratic subunit on almost 10 m-long. The thickness of this conglomeratic unit is varying but do not exceed 1-m thick and diminishes laterally along the 10 m of exposure. This conglomerate is composed of rounded and angular clast with 5 to 10 cm for the larger clasts. Main clast shapes are

rounded and their coloration vary from white, yellowish to brownish. Some elongated black and white clasts similar to those observed in the conglomeratic sandstones (U2) are also present in this conglomerate. This conglomeratic channel has been named polygenic conglomerate in reason of this high variability in clastic component and shape. We note a brown cement of the polygenic conglomerate between clasts.

The succession is capped by the 3 m-thick unit U5 represented by 5 beds of sandy microconglomerate with thicknesses varying from dm-scale with erosive surface contact between each other. They are constituted exclusively by angular clast from inframillimetric to plurimillimetric size. In this unit the elongated clasts are absent. Beds present a normal grading with the pluri-millimetric angular clasts at the bottom of the bed and the fine inframillimetric to millimetric clasts at the top (Fig. 7b).

4.2. Petrographic composition

4.2.1. Banded ferruginous chert (BFC)

Petrographically, the white, black and brown bands of the banded ferruginous chert unit (U1) mainly consist of small quartz (10 μm) that look like a silica-cement (Fig. 5). All bands of BFC have also in common a discreet amount of siderite crystals of 10 to 50 μm in size that might represent less than 5 % in proportion. The white bands are made of a mosaic of microquartz of 10 micrometer-size in diameter with dispersed crystals of hematite of 10 to 50 μm . This hematite content is estimated to be less than 5 % in the white band. But we note, few occurrences of euhedral macrocrystals of 50 to 400 μm hematite and goethite that can be found in the white band (Fig. 5c). Some 50-400 μm hematite crystal have their rims altered in goethite.

The black band is composed of hematite estimated between 5 to 10 % in proportion but also, by agglutinated 10 to 50 μm goethite forming a group of 100 to 500 μm in diameter (Fig.4e). They differ mineralogically from the white band by a slight increase in various Fe-oxide phases (goethite and hematite) content explaining this coloration. We note also in this band 500 μm horizontal fracturing to the bedding that we did not observe in the white band. The white band are affected by perpendicular fractures. Microscopically the

transition between the white and black band is gradational but it is marked with the brown band.

The brown band are mainly constituted of 50 to 70 % goethite and 50 to 30 % quartz of 1 to 10 μm in diameter. Variation in the amount of quartz and goethite inside the band generates repetitive inframillimetric lamination.

Fractures are common in BFC samples and are mainly perpendicular to the bedding. Horizontal micro fracturing has been observed only in black bands (Fig.5a). Then, two generations of sub-perpendicular fractures are affecting all the bands. They are filled by 50 to 100 μm goethite or by 50 to 150 μm quartz. These two generations of goethite and quartz filled fractures are affecting the general bedding of BFC and the horizontal microfracturing by offsets. Cross-checking of goethite and quartz fractures indicate that goethite filled fractures are the last event to occur.

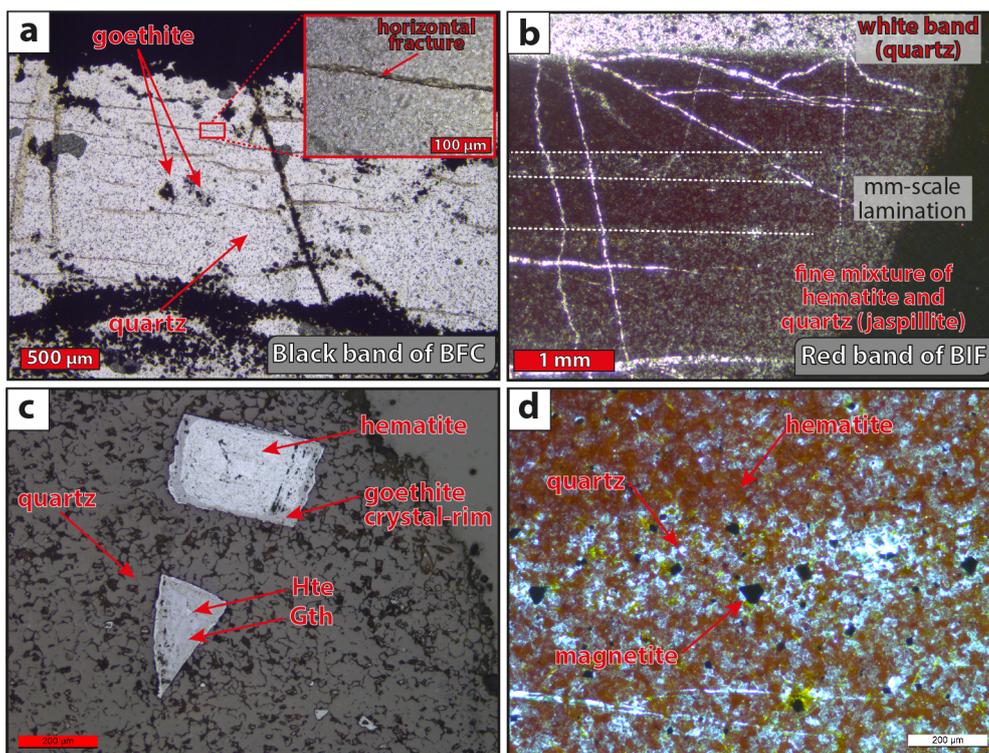
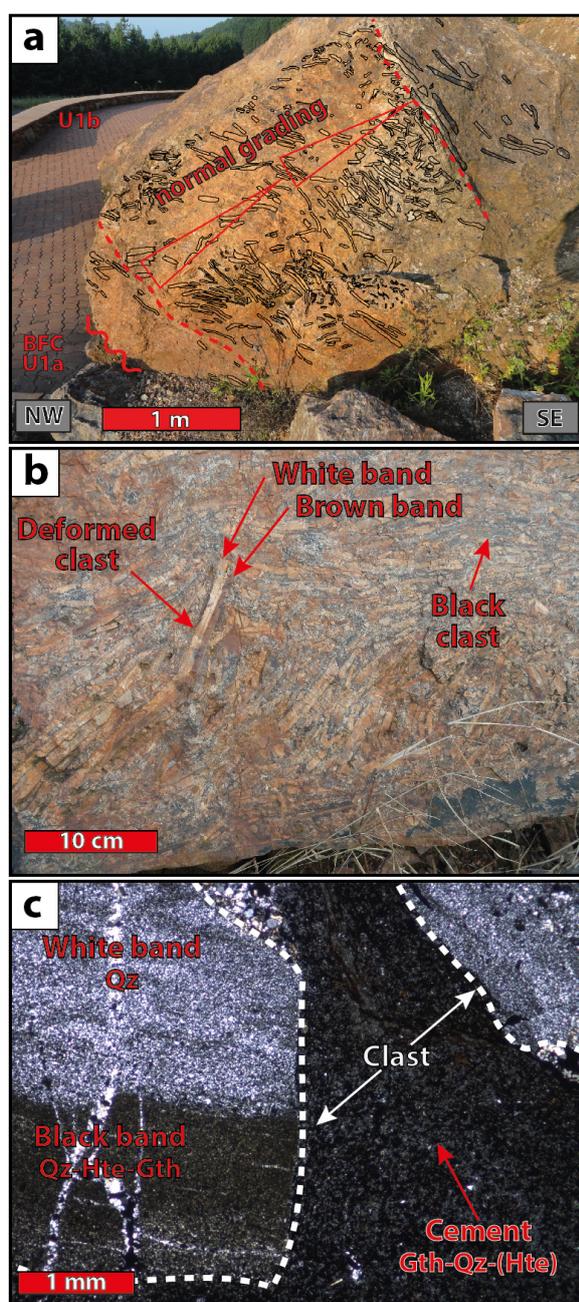


Figure 5. (a) black band of BFC in unpolarized light with a closer look on horizontal fracturing. (b) focus on a red band (jaspillite) in BIF showing millimetric to inframillimetric lamination in polarized light. (c) white band of BFC showing macrocrystals of hematite and goethite in reflected light. (d) Closer look on a jaspillite band mineralogy in polarized light.

Hte: hematite; Gth: goethite

4.2.2. Chert-plate conglomerate

The chert-plate conglomerate is composed of sharp clasts of 1-2 cm wide for 5 to 60 cm long (Fig. 6b). They are white and black with a glassy vitreous aspect. Few clasts show along their length the alternation of black/brown and white layers very similar to BFC bedding described above (Fig. 6b). The white clast consists almost entirely of a pure mosaic of 10 μm -microquartz with rare siderite of 50 μm in diameter. Black clasts consist of mainly microquartz with hematite and goethite between 10 and 50 μm . These Fe-oxides represent around 10 % of the black layer mineralogy (Fig. 6c).



Association of white and black band is illustrated by Fig. 6c where the gradual evolution is similar to the white and black band of underlying BFC described above. The cement between the white and black clasts represent a low proportion estimated at 10 %. This cement is a mixture of 10 to 50 μm goethite and 10 to 50 μm quartz and to a lesser extent some hematite and rare rutile. Veins in clasts are perpendicular to their length and filled by quartz exceeding 50 to 200 μm . These fractures are restricted to the clast and do not extend into the cement (Fig. 6c). They resemble again to the perpendicular fracturing event of the BFC, but the clasts are not affected by fractures filled by goethite as are BFC affected.

Figure 6. (a) Photo of the chert-plate conglomerate block A1 with visible flat clasts and irregular surface with the underlying BFC and potential normal gradings. (b) Closer-look on the clast geometry and components. (c) Photomicrograph of flat clasts and cement constituents in polarized light. Hte: hematite; Gth: goethite; Qz: quartz

4.2.3. Banded iron formations (BIF)

The different bands (ie. red, white and brown) of the BIF are mainly composed of microquartz. White band of BIF is similar in component as BFC white band but, differ by the absence of siderite. Red bands consist of microquartz of 10 μm and by microhematite of 10 - 20 μm giving a red coloration of the band also as referred as “jaspillite”. The red bands possess also a low amount of dispersed euhedral magnetite mainly of 50 μm (Fig. 5d). The mineralogy of the brown band is similar to that of BFC with a predominance of goethite and quartz.

The millimetric to inframillimetric lamination can be observed in red bands (Fig. 5b) as in the brown band of BIF by variations between hematite and quartz content. Finally, we often observed an alteration front of goethisation evolving perpendicularly, crossing the bedding of BIF. This goethisation weathering affect only the Fe-rich red band and transforming the microhematite in microgoethite. This process is visible microscopically and is correlated with the brownish patina observed in hand-sample size.

4.2.4. Terrigenous-rich detrital sedimentary rocks

Petrographically, the terrigenous-rich units gathered by the conglomeratic sandstone U2, the polygenic conglomerate (in U4) and the sandy microconglomerate (U5) contain angular terrigenous quartz of 50 to 500 μm , rounded sericitized clast of 500 μm and less than 50 μm needle-like rutile (Fig. 7c). The 3 terrigenous units have also angular and rounded white clast of 1 mm to few cm long constituted of a mosaic of quartz with rare 50 μm hematite and goethite minerals that are estimated to 5 % in proportion in clasts (chert clast). Detrital quartz, sericitized grains and chert clasts are bounded by microquartz and needle-like sericite cement with crystals that do not exceed 40 μm . Note, that the cement of the polygenic conglomerate is almost exclusively constituted by goethite (Fig. 7d). Finally, hematite veins are cutting the terrigenous-rich units and are filled by hematite with sizes varying between 100 to 300 μm .

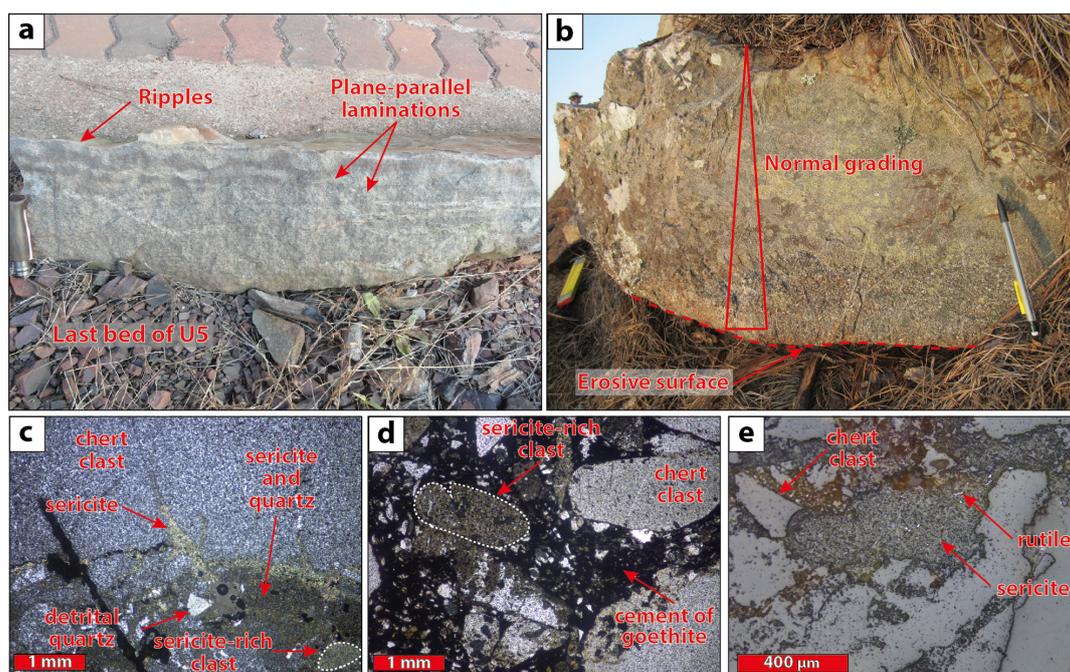


Figure 7. (a) Photo of the last bed of the conglomeratic sandstone unit (U2) showing Bouma sequence characteristics. (b) Photo of the sandy microconglomerate U5 similar to Ta Bouma sequence. (c) Photomicrograph of the conglomeratic sandstone. Note the terrigenous quartz, a pseudomorph of sericite-rich clast in a cement of sericite and microquartz in polarized light. (d) Polygenic conglomerate in U4 containing sericite-rich pseudomorphs rounded clasts and chert rounded clasts in a goethite cement in polarized light. (e) Photomicrograph of a polished sample on an epoxy frame in reflected light revealing the presence of rutile microcrystals in the sericite cement.

4.3. Major element compositions

Major elements concentrations analyzed in this study are reported in *annexe B.1* and shown in Fig. 8.

4.3.1. Chemical sedimentary rocks

In Fig. 8, we report some major element contents of brown, black, red and white bands separated from BFC and BIF. Only one sample of BIF (TSU8.19) was measured as bulk because we were unable to separate the band. The composition of the bulk BIF reflects a mixture between mainly brown and red band, and is considered as brown band. BFC and BIF are varying over a very large range of SiO_2 - 20.5 to 96.7 wt% - and of loss of ignition (LOI) - 0.5 to 9.1 wt% -. This strong variability is strongly correlated with Fe_2O_3 ,_{tot} content which vary between 2.6 and 66.2 wt% (Fig. 8a). The brown bands of BIF and BFC clearly have the highest Fe_2O_3 ,_{tot} contents - 33.9 to 66.2 wt% - and LOI - 5.3 to 9.1 wt% - associated to low SiO_2 contents - 20.5 to 58 wt% (Fig. 8b). The brown bands of BFC

have higher MnO contents (1.41 ± 0.28 2SD, $n = 3$) than the brown band of BIF (0.25 ± 0.04 2SD, $n = 3$) (Fig. 8d). Conversely, the white band of BIF and BFC have amongst the lowest Fe_2O_3 , tot - 2.6 to 10.4 wt% - and LOI - 0.79 to 1.5 wt% - and amongst the highest SiO_2 contents - 87.2 to 96.7 wt%. The black band of BFC and the red band of BIF (jaspillite) have generally intermediate Fe_2O_3 , tot, LOI and SiO_2 contents with values ranging from 5.4 to 15.9 wt%, 0.8 to 2.7 wt% and 80.7 to 92.2 wt% respectively.

Excluding the chert-plate conglomerate, the Al_2O_3 , TiO_2 and alkaline (K_2O and Na_2O) contents of the BIF and BFC bands are always lower than the terrigenous-rich sedimentary rocks (Fig. 8c).

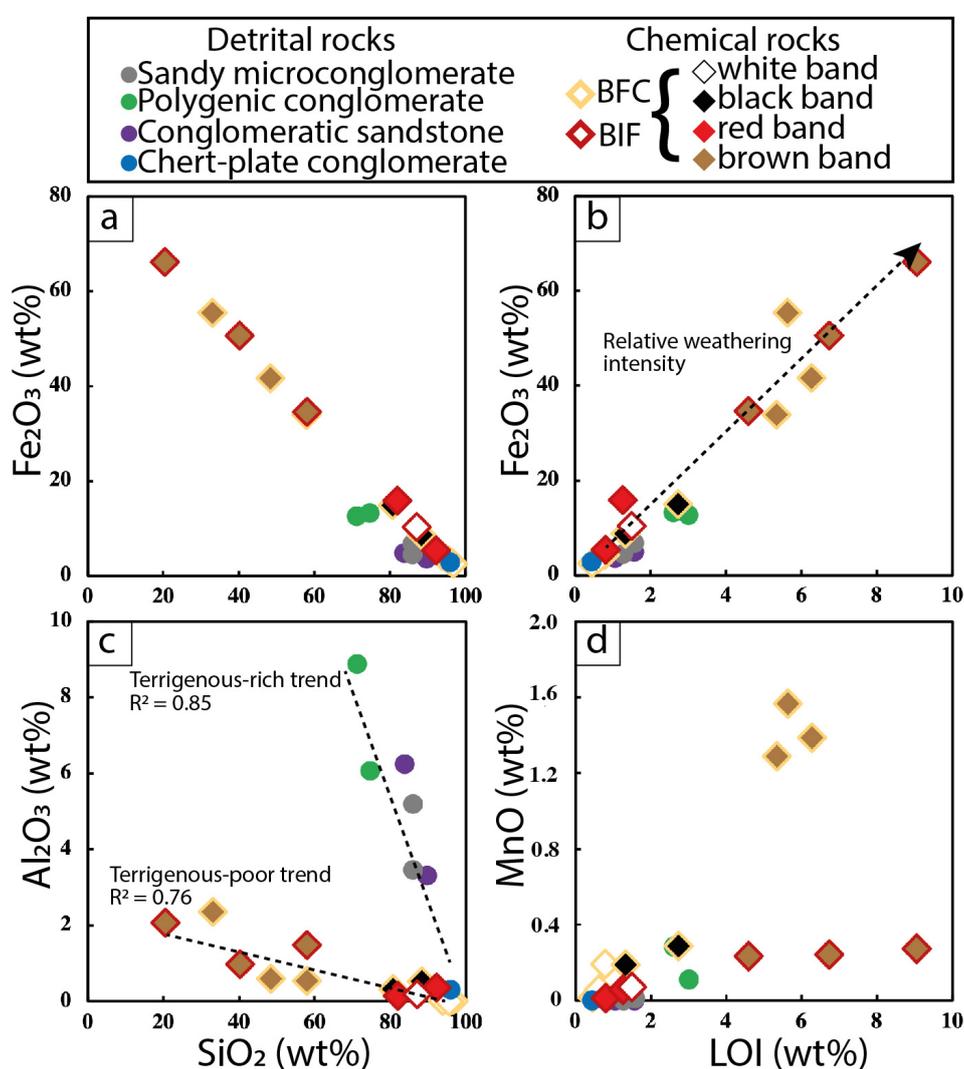


Figure 8. Major element contents of the sedimentary rocks in the Mapepe Formation with (a) Fe_2O_3 content vs SiO_2 content, (b) Fe_2O_3 content vs loss on ignition (LOI), (c) Al_2O_3 content vs SiO_2 content and (d) MnO content vs LOI.

White bands of BFC are under the limit of detection for Al_2O_3 but are shown by their SiO_2 content. Similarly, most of detrital samples, one BFC white band and one red band of BIF are under the limit of detection for MnO but are shown according to their LOI.

4.3.2. Detrital sedimentary rocks

The chert-plate conglomerate has a singular major element composition that strongly resembles the white band of BFC with extremely high SiO₂ content and very low Fe₂O_{3, tot}, Al₂O₃, TiO₂, K₂O and LOI contents (e.g. Fig. 8a-8b and 8c). The SiO₂ content of other detrital sedimentary rocks varies over a narrower range than the BIF and BFC bands, typically between 71.2 to 89.8 wt%. Their Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O_{3, tot}, K₂O contents are significantly higher than those of the BFC and BIF bands, and range from 3.3 to 8.9 wt%, 0.2 to 0.48 wt%, 3.7 to 13.3 wt%, 1.2 to 2.6 wt% respectively. The polygenic conglomerate (in U4) has the highest Al₂O₃, Fe₂O_{3, tot}, K₂O, MnO and LOI contents with the lowest SiO₂ 71.2 and 74.7 wt% relative to the other detrital rocks. As for the chemical rocks, we noted a significant correlation between Al₂O₃, TiO₂, K₂O, LOI and SiO₂ contents. The slopes of the correlation are however different for chemical sediment (terrigenous-poor trend) and define a terrigenous-rich trend as shown in Fig. 8c.

4.5. Bulk trace element compositions

Trace element concentrations are reported in *Annexes B.2; B.3 & B.4*. They are shown normalized to the present-day Upper Continental Crust (UCC) after (Rudnick & Gao (2014) and to the Post-Archean Australian Shale (PAAS) composition after Nance & Taylor, (1976) in Fig. 9.

4.5.1. Chemical sedimentary rocks

Banded ferruginous cherts and BIF bands have trace element contents much lower than the average upper continental crust (UCC) (Fig. 9a), the Australian post-Archean shale (PAAS) (Fig. 9b), and the detrital sedimentary rocks analyzed in this study (Fig. 9c and b). All the bands show a general depletion in Th, Nb-Ta, Sr, Zr-Hf, Ti, Sc, V and a relative enrichment in Pb, Cr, Co, Ni, Cu, and Zn when normalized to UCC. They are depleted in light rare-earth elements (LREE) with an average average (Pr/Yb)_{N,PAAS} of 0.34 ± 0.24 (2SD), have a positive Eu anomaly - average (Eu/Eu*)_{N,PAAS} = (Eu/(2/3Sm + 1/3Tb)) = 2.15 ± 0.46 (2SD), and a slightly super-chondritic Y/Ho ratio - average Y/Ho = 35.7 ± 6 (2SD). BFC and BIF possess Zr/Hf ratios varying from 35.2 to 41.3.

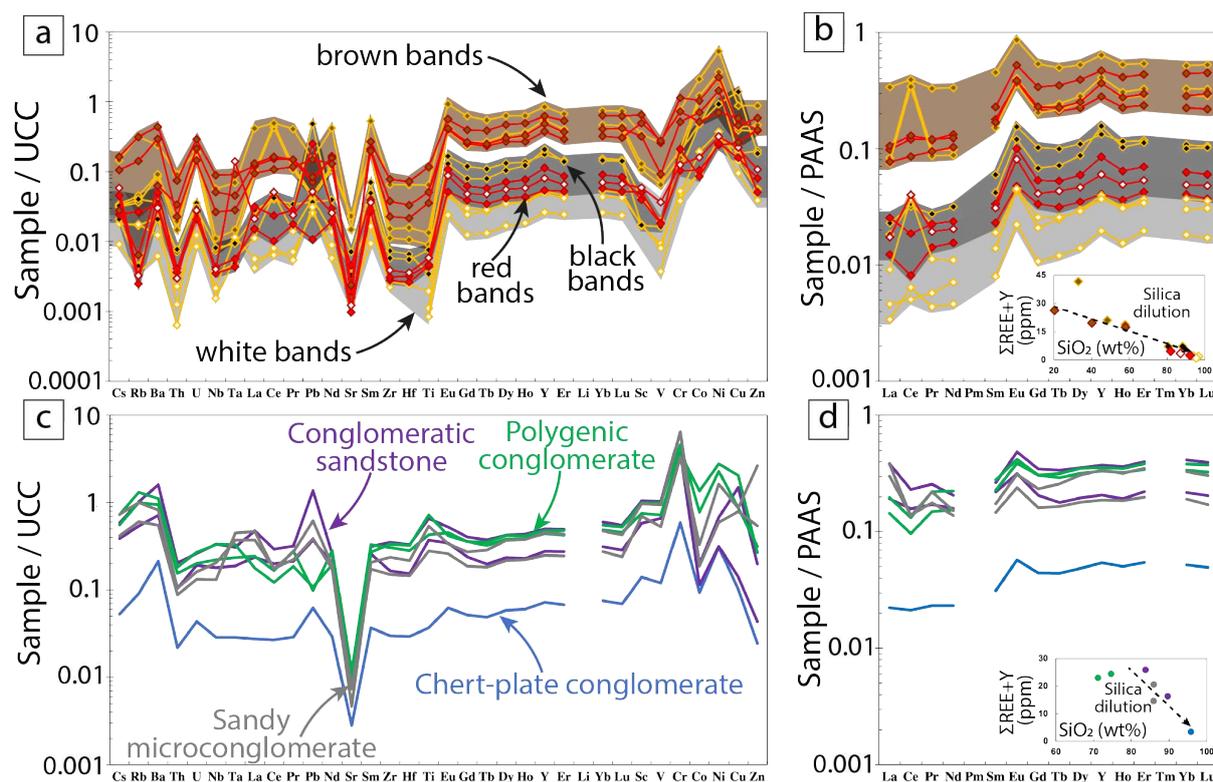


Figure 9. Trace element and REE+Y patterns. Trace element patterns of chemical sedimentary rock samples (BFC-BIF) normalized to (a) modern Upper Continental Crust (UCC; Rudnick & Gao, 2014) and (b) Post Australian Archaean Shale (PAAS; Nance & Taylor 1976). (c) Detrital sedimentary rocks trace elements normalized patterns to the UCC and (d) to the PAAS. In panels (b) and (d), the insets show the sum of REE+Y from Nd to Lu in ppm as a function of SiO₂ contents in wt% to illustrate the dilution effect of silica on absolute REE+Y concentrations.

There is no significant difference in terms of trace element compositions between BIF and BFC bands. The main variability arises as a function of the nature, and thus the mineralogy, of the bands. The brown bands are the most enriched in trace elements, followed by the red bands of BIF and the black bands of BFC. Finally, the white bands have the lowest trace element contents due to the strong effect of dilution by silica as shown in the insets of Fig. 9b. Typically, the sum of REE+Y concentration in BFC-BIF is of 24.8 ± 52 (2SD) ppm but, total concentration is heterogeneous depending of band-type such as brown, red, black, and white bands have respectively an average $\Sigma\text{REE+Y}_{(\text{La-Lu})}$ of 53.4 ± 43 ppm (2SD), 5.4 ± 4.9 ppm (2SD), 10.7 ± 0.2 ppm (2SD) and 4.3 ± 5.3 (2SD) ppm. The brown bands are enriched in Cs, Rb, Ba, Cu and Zn and have a slight less pronounced depletion in LREE with average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N,PAAS}}$ of 0.41 ± 0.33 (2SD) compared to other bands. The white, red, and black bands show the strongest depletion in LREE. BFC and BIF bands have very variable Ce anomalies with $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N,PAAS}} = (\text{Ce}/(2\text{Pr} - \text{Nd}))_{\text{N,PAAS}}$ varying

from 0.63 to 4 (Fig. 9b). There is no evident systematic variation of the Ce anomaly as a function of the band-type. Excluding one sample, there is potentially a tendency for BFC layers to have strictly positive Ce anomalies that vary from 1.15 to 4 (Fig. 9b). We note that one BIF sample (TSU13.19) exhibits a positive Ce anomaly [$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N,PAAS}} = 2.19$] in white band TSU13.19B, a slight Ce positive anomaly [$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N,PAAS}} = 1.11$] in brown band TSU13.19C, and a negative Ce anomaly [$(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N,PAAS}} = 0.87$] in red band TSU13.19A. Another BIF sample, TSU4.17 exhibits two opposite anomalies, with similar behaviors such as the brown band has positive Ce anomaly of 1.15 (TSU4.17A) and again the red band has a negative Ce anomaly of 0.63 (TSU4.17B).

4.5.2. Detrital sedimentary unit

All detrital sedimentary rocks have relatively flat trace element patterns when normalized to UCC and PAAS (Fig 8c and d) but their absolute concentrations tend to be lower due to the dilution effect of silica (cf. inset in Fig 8d). The chert-plate conglomerate has the lowest trace element content due to its extremely high SiO_2 content (i.e. 95.9 wt.%). Detrital sedimentary rocks show relative depletions in Th, Sr, Co, Zn and relative enrichments in Ba, Pb and Cr relative to modern UCC. The conglomeratic sandstone, the polygenic conglomerate and the sandy microconglomerate have high high-field strength elements (HFSE) contents with averages $\text{Ti} = 1913 \pm 1308$ (2SD) ppm; $\text{Zr} = 49.6 \pm 33.5$ (2SD) ppm; $\text{Nb} = 2.8 \pm 1.9$ (2SD) ppm typical of terrigenous-rich rocks. Their REE+Y pattern show a slight depletion in LREE – average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N,PAAS}}$ of 0.69 ± 0.52 (2SD); $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N,PAAS}}$ of 0.95 ± 1.11 (2SD) – not as pronounced as in the chemical rocks. With the exception of the chert-plate conglomerate, all detrital sedimentary rocks analyzed in this study are marked by unexpected positive La and Pr anomalies (Fig. 9d). Compared to Pr and Nd, the same samples exhibit negative Ce anomalies (average $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N,PAAS}} = (\text{Ce}/(2\text{Pr} - \text{Nd}))_{\text{N,PAAS}} = 0.67 \pm 0.27$ (2SD) excluding the chert-plate conglomerate). Note that the negative Ce anomalies are exacerbated by the presence of positive Pr anomalies. All samples show an average chondritic Y/Ho of 29.3 ± 1.46 (2SD) and a positive and similar Eu anomaly averaged at $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N,PAAS}} = (\text{Eu}/(2/3\text{Sm} + 1/3\text{Tb}))_{\text{N,PAAS}} = 1.55 \pm 0.14$ (2SD)

4.6. In-situ trace element compositions

In-situ analyses were performed on one hand on chemical sediment for BFC (named poxTSU2.17) and BIF (named poxTSU13.19) to explore what euhedral >200 μm -hematite, goethite and 50 μm -magnetite can differ from the rest of the hosted-band geochemistry. Secondly, clasts and cements geochemistry in chert-plate conglomerate were explored with the sample poxTSU3.19 as well as detrital grains, minerals and cement in conglomeratic sandstone poxTSU2.19 to pinpoint their chemical variability and better understand the repartition of trace elements within the studied sedimentary rocks. Data are reported in *annexes B.5 to B.8* and the REE+Y contents of the different targeted phases are shown normalized to PAAS in Fig. 10.

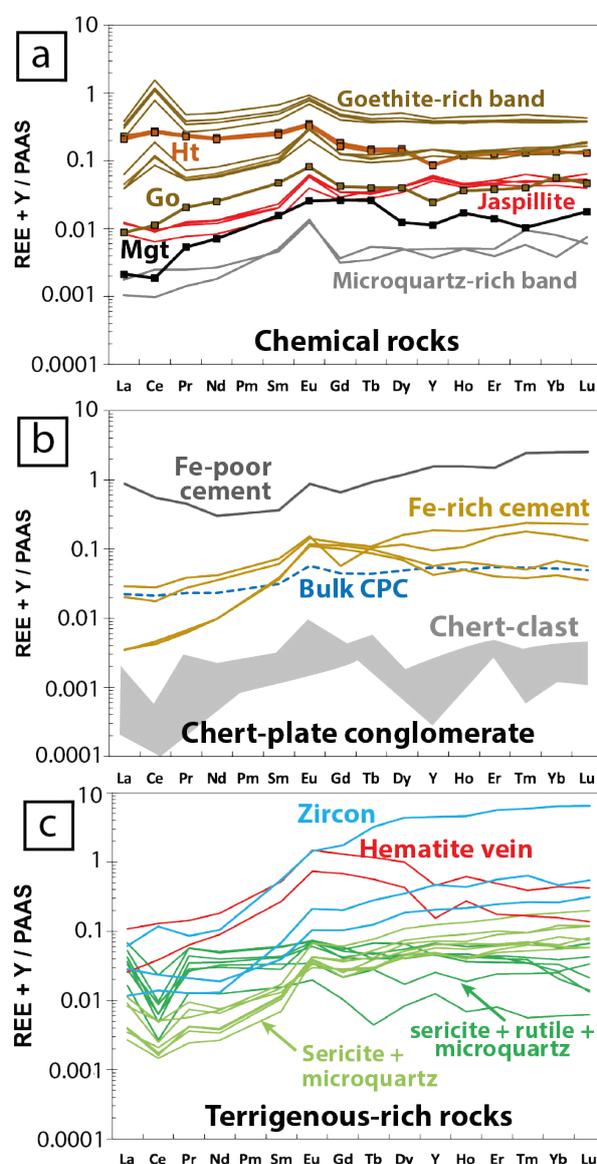


Figure 10. In-situ LA-ICPMS trace element patterns of different cements and minerals from (a) euhedral macro-oxides in chemical rocks highlighting in the diagram by cubic markers and mixture of microquartz and Fe-oxides in the different bands. (b) several Fe-rich cements, cherty cement (Fe-poor) and chert-clast in the Chert-plate conglomerate. (c) pure-hematite veins, rutile-bearing sericite-microquartz and sericite-microquartz.

Ht: hematite; Go: goethite; Mgt: magnetite

4.6.1. In-situ chemical sedimentary rocks

In BFC and BIF, we targeted both the general in-situ band chemistry of white and brown BFC band and the red and brown BIF band geochemistry. Then we focused the analyses on >200 μm -hematite and goethite hosted in the white BFC band and the magnetite that rarely exceeds >50 μm in the red band (jaspillite) of BIF (Fig 10a).

Goethite-rich (brown band) areas are more enriched in all REE than jaspillite (red band), themselves more enriched than microquartz-rich band (white band).

We note however that the ablated goethite-rich, and quartz-rich areas – average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS, Goethite}} = 0.65 \pm 0.6$ (2SD, $n = 8$), and average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS, quartz-rich}} = 0.42 \pm 0.68$ (2SD, $n = 2$) - are slightly less depleted in LREE than the brown and red bands analyzed as bulk. Ablation on jaspillite spot reveal a slightly higher depletion of LREE with average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS, Jaspillite}} = 0.22 \pm 0.06$ (2SD, $n = 4$) relative to bulk geochemistry of $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS}} = 0.36$ (TSU13.19A). Goethite-rich areas show a systematic positive Ce anomaly - average $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N, PAAS}} = (\text{Ce}/(2\text{Pr} - \text{Nd}))_{\text{N, PAAS}} = 2.87 \pm 1.09$ (2SD, $n = 8$) while jaspillite show negative anomalies with average $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{N, PAAS}} = 0.85 \pm 0.16$ (2SD, $n = 4$). Microquartz-rich areas show no significant fractionation of Ce compared to other REEs. All mixtures of quartz and Fe-oxides show positive Eu anomalies with averages $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N, PAAS}}$ (quartz-rich) = 2.79 ± 0.59 (2SD, $n = 2$), $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N, PAAS}}$ (jaspillite) = 2.27 ± 0.24 (2SD, $n = 4$) and $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N, PAAS}}$ (goethite-rich) = 2.11 ± 1.00 (2SD, $n = 8$). Positive Y anomalies are very discreet in goethite-rich areas but are well expressed in jaspillite spots with averages $\text{Y}/\text{Ho} = 36 \pm 1.48$ (2SD, $n = 4$).

As mentioned in Section 4.2.1., BFC contain large euhedral crystals of hematite and goethite of generally 100 to 400 μm (Fig. 5c). Dispersed magnetites of mainly 50 μm are hosted in the microcrystalline red mixture of quartz and hematite in BIF (jaspillite, Fig. 5d). Here we analyzed a 50 μm magnetite from a red layer of BIF, two euhedral hematites and one goethite from a white layer of BFC. Euhedral goethite shares very similar REE patterns with a LREE depletion slightly more pronounced than the goethite-rich and jaspillite areas discussed above - average $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS}} = 0.36$. By contrast, euhedral hematite is very different with its flat pattern showing a slight enrichment in LREE - $(\text{Pr}/\text{Yb})_{\text{N, PAAS}} = 1.71 \pm 0.06$ (2SD, $n = 2$). Hematite and goethite both show a positive Eu anomaly - $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N, PAAS}}$ Hematite = 1.58 ± 0.07 (2SD, $n = 2$), $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{N, PAAS}}$ Goethite =

1.83 - and an intriguing negative Y anomalies of 20.02 ± 1.11 and 19.0 respectively that may result from an analytical artefact.

4.6.2. In-situ chert-plate conglomerate

In the chert-plate conglomerate, we targeted both the elongated chert clasts (microquartz clasts) and the cement between the clast that we classified into two categories depending on the relative proportion of Fe-oxides in the targeted areas (i.e. Fe-poor and Fe-rich cements). The REE patterns of chert clasts are highly noisy because of their very low concentrations close to the detection limit of the instrument. The REE patterns are here shown as an indication of concentrations (grey field) but should not be used to calculate REE anomalies. The range of concentrations in the chert clast is about ten times lower than that of the white bands of BFC analyzed as bulk (cf. Fig. 10b). The cements are more concentrated in REEs. The Fe-rich cements have absolute REE concentrations similar to the chert-plate conglomerate analyzed as bulk (cf. dotted blue line in Fig. 10b).

4.6.3. In-situ terrigenous-rich sedimentary rocks

We performed laser ablation analyses on the cement and all the mineral phases (Fig. 10c) that we were able to detect in a conglomeratic sandstone from unit 3 (U3, sample poxTSU2.17). In this terrigenous-rich sample, the cement was made of a micrometric mosaic of quartz with sericite which is sometimes associated with needle-like rutile. Due to the fine crystallinity of the cement, we were not able to ablate separately the microquartz from the sericite, therefore we report REE patterns for mixtures of microquartz and sericite in Fig. 10c. Cements with rutile-bearing sericite have mainly flat REE patterns with slight HREE depletion - average $(Pr/Yb)_{N, PAAS} = 1.42 \pm 0.53$ (2SD, n = 7) compared to cements without rutile. We note a drastic depletion in LREE when only sericite is present in the cement - average $(Pr/Yb)_{N, PAAS} = 0.07 \pm 0.06$ (2SD, n = 7). Both cements exhibit very negative Ce anomalies with an average $(Ce/Ce^*)_{N, PAAS} = 0.39 \pm 0.28$ (2SD, n = 14). Interestingly, cements made of microquartz and sericite alone show the same unexpected positive La and Pr anomalies as the terrigenous-rich sedimentary rocks analyzed as bulk in this study (cf. Fig. 8d and section 4.4.2)

Through the analyses of the sericite-rich cement, we detected three times the typical LREE-depleted signature of zircons, shown in blue in Fig. 10c. We were however not able to identify this mineral on the thin section under the microscope or with Raman spectroscopy. We conclude that this mineral phase must be very small and tightly mixed with sericite in the cement. Finally, we analyzed the composition of hematite in cross-cutting veins (red spectra in Fig. 10c). Hematite veins show bell-shape REE patterns that are very different from the REE pattern of the euhedral hematite found in chemical sedimentary rocks (cf. Fig. 10a). We note that the two hematite veins exhibit, here again, a negative Y anomaly of ($Y/Ho = 16.1$ and 21).

5. A deep-water depositional system

Drabon et al. (2019) provided a general and schematic illustration of the depositional setting for the Mapepe Formation in the Manzimnyama Syncline. This simplified depositional profile shows a single depression reflecting a potential deep basin for which depth, slope and connections with potential continental shelf or landmass are unspecified. From the study of the Tsunami conglomerate locality, notably characterized by a stratigraphic unit made of chert-plate conglomerates, Fugmann, (2014) concluded that these deposits were representative of a deep-marine channel, located below the wave base. Furthermore, this author involves a light slope with sediment destabilization, resulting in a multi-layered and clast-dominated gravity flow conglomerates that grade upwards into turbidity currents. The studied sedimentary succession (Fig. 3), also logged in the Tsunamite conglomerate locality, makes it possible to propose a more complete and accurate model of the sedimentary system even if we only made observations along an outcrop of limited extension.

The proposed sedimentary system is based after a deep-water depositional model of Reading & Richards (1994), with a multiple-source mud/sand-rich ramp (Fig. 11). According to Reading & Richards (1994), a mud/sand system is dominated by sand-sized grains, which is consistent with the prevalent terrigenous grain size observed along the studied section. Considering that single point-source submarine fan systems produce stable systems (Reading & Richards 1994), the limited recurrence and thickness of turbidite units (Units 3 and 5b) interfingering with BFC and BIF may instead lie with a multiple source. Moreover, the discrete channel lobe system of this model is also consistent with a distal ramp position where hemipelagic sedimentation was dominant. Finally, several

studies show all the difficulty to correlate the deep-water Mapepe succession of the Manzimnyama Syncline with adjacent areas, where the Mapepe Fm. reflects shallower and more proximal fan delta settings (Drabon et al., 2019a; 2019b). The proposed model allows to generate local instabilities though distal and secondary small slopes without a direct connection with a continental shelf or a feeder system.

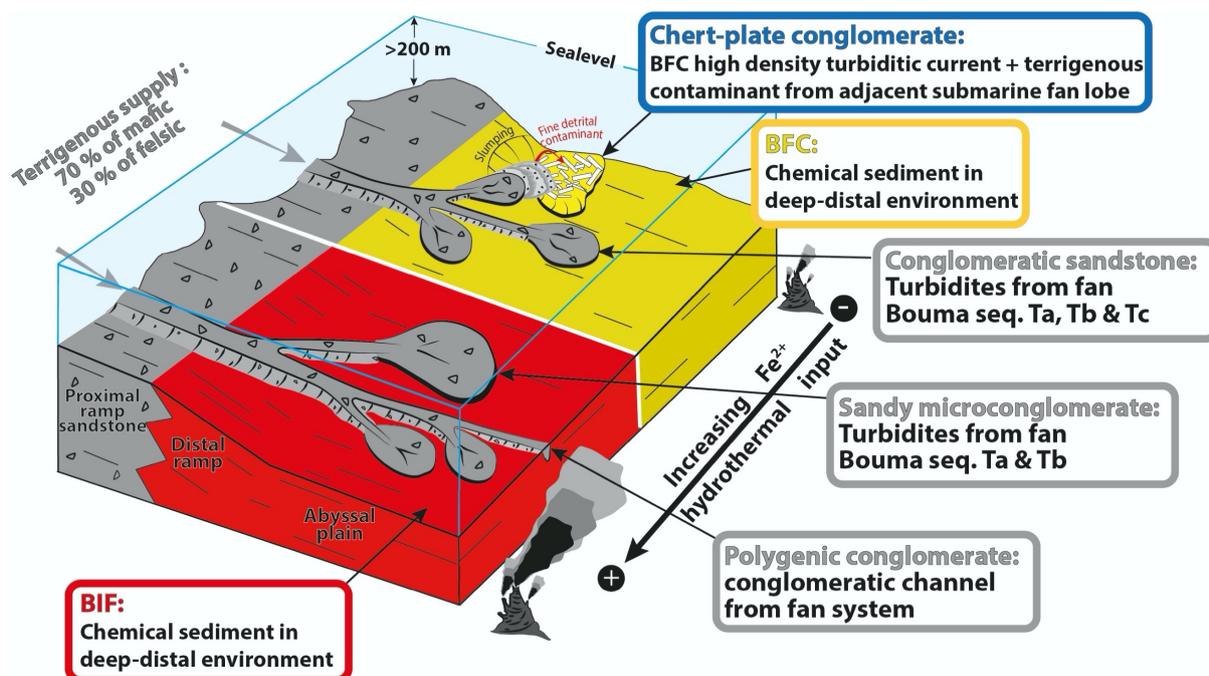


Figure 11. 4D-theoretical depositional model explaining the studied stratigraphic succession of the “Tsunami succession”. This model involves a dynamical deep-sea fan sedimentary system and an increasing Fe input in the basin. The model is based on the “Depositional model for a multiple-source mud/sand-rich ramp” from Reading and Richards (1994). “seq.”: sequence

Observed BFC and BIF (U1a and U4) are thinly laminated and banded deposits (Fig. 4a & 4b). Apart from this lamination, these deposits display no sedimentary structures or continental-derived clastic material. Thus, these sediments are classically interpreted as deep chemical deposits (Bekker et al., 2014; Konhauser et al., 2017). Their depositional environment can be assimilated to a deep abyssal-like plain that is characteristic of a pelagic-hemipelagic sedimentation. This suggestion would be concordant with previous studies where BFC and BIF were deposited in a deep basinal setting (Tice & Lowe, 2006; Trower & Lowe, 2016; Drabon et al., 2019a)

The chert-plate conglomerate (U1b) is mainly supported by decimeter-scale angular and sometimes deformed clasts of BFC (Fig. 6b and 6c). The large clast size, angular-shapes, normal gradings, and the low proportion of cement suggest that chert-plate

conglomerate reflect a high-density flow deposit (Lowe, 1982). Fugmann, (2014) have interpreted this chert-plate conglomerate unit as a multi-layered and clast-dominated gravity flow conglomerate. This flat-pebble conglomerate did not move over large distances and reflects a reworking of the underlying BFC deposits by an instability, as confirmed by the geochemistry and petrology (Fig. 6, Fig. 8). Indeed, in-situ analyses performed on the flat pebbles (Fig. 10b) indicate their trace element composition is similar to that of the underlying BFC deposits (Fig. 10a). Such gravity deposits can be placed along the distal ramp, close to the abyssal-like plain. Furthermore, Fugmann, (2014) note that the chert-plate conglomerate thickness decreases towards the north suggesting a limited lateral extension. Chert-plate conglomerates at Suicide Hill are outcropping 500-m Southwest from the “Tsunami conglomerate locality”. These chert-plate conglomerates are thinner and do not exceed 1.7 m-thick and present a sandy unit overlying them. This limited lateral extension and deposit thickness are consistent with a distal and secondary small slope along the ramp profile (Fig. 11). As this conglomerate unit (U1b) grades upwards into turbiditic beds (U2), Fugmann, (2014) considers that both units resulted from a unique hybrid flow event. Nevertheless, the chert-plate conglomerate is potentially made of at least 2 successive graded beds (Fig. 6a) implying two successive events (Fig. 3). Such internal organization of the chert-plate conglomerate is rather in favor of several decoupled sub-marine flowing events. Thus, the conglomeratic sandstone beds (Unit 2), observed directly above the chert-plate conglomerate unit, are interpreted as additional turbidites. These beds, with small erosive contacts, normal graded profiles, plane-parallel laminations, and ripples are characteristic of facies Ta, Tb and Tc of the Bouma sequence (Bouma, 1962). These successive turbiditic beds may correspond to extensive sheet sands of the lower fan and basin plain.

The transition between Units U1b and U2 probably reflects a progradation of the submarine fan system. Indeed, if the chert-plate conglomerate is devoid of any terrigenous grain, it nevertheless clearly records a terrigenous contamination that is only visible geochemically. Figure 12 shows that 90% of underlying BFC material mixed with 10% of terrigenous material (mean composition of the studied sandstones and conglomerates) perfectly reproduce the trace-element signature of the chert-plate conglomerate. The similarities between the trace-element pattern of the cement of the chert-plate conglomerate (in-situ analyses, Fig. 10b) and that of the terrigenous sandstones (Fig. 9b) further demonstrate that the terrigenous signature is very likely

hosted in the inter grain area between the flat pebbles. Thus, an unknown triggering mechanism could have generated both the chert-plate conglomerate deposit and a nearby turbidite. Only the finest fraction of the turbiditic current would then have reached the place where the chert-plate conglomerate accumulated (Fig. 11). Due to a complex post-depositional history and the deposition of oxide and silica cements, this fine terrigenous primary fraction is petrographically no longer visible.

A second turbiditic unit (Unit 5) is observed above the BIF. This unit corresponds to microconglomeratic sandstones that form several normal graded beds with erosive contacts (Fig. 3; Fig. 7b). They are also interpreted to reflect Ta and Tb Bouma-type turbidites associated to lobe deposits of the deep-sea fan system.

Another terrigenous-rich unit inside U4 is observed in the BIF (Fig. 2d; Fig. 3). With a meter-scale channelized form, this polygenic conglomerate is interpreted as a discrete and secondary/minor channel in the abyssal plain (Fig. 10).

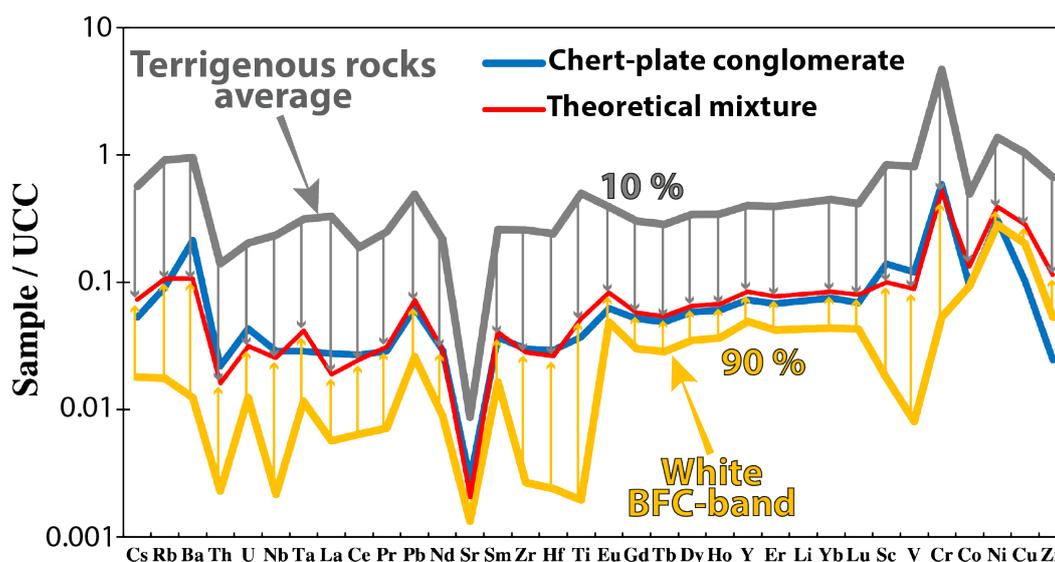


Figure 12. Spidergram showing a mixture (red line) between 90 % white BFC band and 10 % from the average terrigenous rocks. This mixture almost perfectly reproduces the composition of the Chert-plate conglomerate (blue spidergram).

6. Discussion

6.1. Depositional environments for Lower Mapepe Formation and the origin of the chert-plate conglomerate

Characterizing the paleoenvironments at the origin of the deposition of the different sediments encountered within the Mapepe Formation is a challenging exercise. Firstly, these sediments were deposited over a long period of time, between 20 or 30 Ma (Drabon et al., 2019a) which gives the depositional environments ample time to change. Indeed, the lower part of Mapepe Fm., including detrital sediments, BFC and BIF (i.e. Loenen, Schoonood and Lower Manzimnyama Jaspilite members), has been interpreted to reflect a deep-water depositional setting (Nocita & Lowe, 1990; Lowe & Byerly, 1999; Lowe & Nocita, 1999). At the opposite, the middle and upper parts of Mapepe Fm. are assimilated to a prograding fan delta, producing debris flows and turbidity currents (Nocita & Lowe, 1990). This change in the sedimentation and depositional setting is explained by the tectonic regime evolution in a foredeep basin (Jackson et al., 1987), with advancing thrust belts that provided more clastic material. In addition to this stratigraphic evolution, a second difficulty is that the depositional environment of the Mapepe Fm. changes depending on the paleogeographic position. Indeed, according to the structural and stratigraphic domain considered, deep-water turbidites are present immediately south of the Inyoka fault and shallower fan delta environments are observed to the south and east (Lowe & Byerly, 1999). The difficulty of correctly interpreting the depositional setting is further increased by considering that the same type of sediment can be present in different environments. For example, chemical (i.e. jasper units) or detrital (i.e. conglomerates and sandstones) sediments of the Mapepe Fm. seem to have been present both in shallow and deep-water settings (Lowe & Nocita, 1999). Finally, Mapepe sediments commonly record complex post-depositional histories affecting their primary nature, for example they often undergo intense silicification during diagenesis or metasomatism processes (Toulkeridis et al., 1998; Lowe, 1999b).

The Tsunamite locality and the adjacent BARB-4 drill core site are part of the Manzimnyama Syncline. Observed sediments of the Mapepe Fm. are assumed to have deposited in the same basin and are characteristic of a sedimentation below the wave

base, in a deep-water setting (Zentner, 2014; Drabon & Lowe, 2022). This deep basin was characterized by a hemipelagic sedimentation with abundant iron precipitation leading to the formation of BIF of the Lower Manzimnyama Jaspilite Member (Drabon et al. 2019a). The association of these BIF with deep water settings is based on their continuous and undisturbed laminated nature, coupled to their chemical sediment signature (Hofmann, 2005). According to their sedimentological similarities with BIF, BFC are assimilated to same deep and quiet environments (Fig. 11; Lowe, 1999a; Tice & Lowe, 2006; Trower & Lowe, 2016). Measured trace element patterns reveal similarity between BFC and BIF, with depletion of HFSE contents compared to UCC, elevated Y/Ho ratios, and positive Eu anomalies. According to Bau & Moller (1993), the positive Eu anomaly (or elevated Eu/Sm ratio) of BFC and BIF is controlled by a marine bottom water component influenced by REE input from high-temperature fluids circulating in basalt or komatiite (i.e. exhalative hydrothermal activity). Two analyzed samples show that white and red BIF bands are richer in Fe than the equivalent white and black BFC bands (Fig. 8a). Trower & Lowe (2016) suggest a lateral variation passing from (proximal) Banded black-and-white chert to (distal) Banded Ferruginous Chert. Based on increasing Fe-exhalative influence in the basin, banded iron formations (BIF) could be the more distal chemical sediment deposits. Furthermore, bands of BFC commonly contain carbonates (siderite) that are absent in the observed BIF facies. According to the proposed lateral facies variation of iron-formations of Bekker et al. (2014), the more distal (from continent) Fe-oxide facies can be attributed to the BIF unit and the less distal Fe-carbonates facies could be attributed to the BFC unit. This lateral variation recorded by the studied section from BFC to BIF could reflect (i) a change in factor influencing environmental conditions with an increasing exhalative activity delivering more Fe in the basin changing the lithology from Fe-poor BFC facies to Fe-rich BIF facies (Fig. 11) (ii) or a change of sea-level with retrogradation of BIF on BFC deposits generating a facies lateral variation towards the lands. This last hypothesis is unlikely as detritus supply appear to increase with time during Mapepe sedimentation (maximum with Gelegela member, Drabon et al. 2019a) indicating a regime of progradation instead of retrogradation. We support an increase of the hydrothermal activity through time in the basin with a progradational regime supported by an increase of detritus supply through Mapepe Member.

Reconstructing the chert-plate conglomerate depositional setting, which is the emblematic deposit of the Tsunamite locality, is also particularly challenging. In the Barite

syncline, such type of Mapepe breccia-conglomerate made of plastically deformed clasts of cherts was interpreted as reworked chemical sediments along the margin of a shallow-water bank (Lowe, 1999a; Lowe & Nocita, 1999). For the Tsunamite locality, our observations are rather in line with several previous works (Zentner, 2014, Fugmann, 2014; Drabon et al., 2019a), which suggest a deep gravity-driven depositional system (Fig. 11). However, some cataclastic breccia and hydrothermal fault arrays at high angles to the bedding are also observed (Fig. 3; brecciated bed in U1a). This highlights that different mode of formation of chert-plate conglomerates can have coexisted. It is worth noting that these two types of breccia formation are also discussed at the famous “Marble Bar” locality in the Pilbara Craton (3.45 Ga, NW Australia). Indeed, some authors assumed that breccia observed in Marble Bar Chert Member are in fact pseudo-conglomerates through hydrothermal fluid processes (Oliver & Cawood, 2001; Van Kranendonk, 2006). Other authors demonstrated that the Marble Bar Chert Member documents the earliest deep-sea fan on Earth (Olivier et al., 2012). According to Olivier et al. (2012), chert conglomerates reflect various turbidity currents and mass transport complexes into a channel-levee depositional model of a deep-water (200-1 000 m) fan. More recently, (Ohmoto et al., 2022) interpreted these Marble Bar conglomerates as impact breccias that were created by shock waves from an asteroid on a > 2.5 km-deep ocean floor. In the Mapepe Formation, several beds containing spherule layers (cf. BARB-5 drill core) indicate meteorite impacts (Lowe & Byerly, 1986; Lowe et al., 2003; Drabon et al., 2019a). At the Tsunamite locality, even if the causes of the gravity instabilities are not known (storms, floods, seismic, meteorites), our sedimentological and geochemical data are rather consistent with a prograding deep-sea fan.

6.2. Nature of the terrigenous sources in the lower Mapepe Source

The studied sedimentary succession in the lower Mapepe Formation includes several terrigenous-rich units such as the conglomeratic sandstone (U2), the polygenic conglomerate (in U4) and the sandy micro-conglomerate (U5). The chert-plate conglomerate (U1b) is not properly speaking a terrigenous-rich unit, but it is contaminated by a fine terrigenous component that strongly controls its trace element signature (Fig. 12; c.f. section 5).

In this section, we used the trace-element geochemistry of the above-mentioned terrigenous-rich units to investigate the nature of the continental sources that were eroded at the time of sediment deposition. We selected four trace element ratios (Sc/Zr, Cr/Th, Sc/Nb, Cr/V) that allow for the best possible discrimination between felsic, mafic, and ultra-mafic sources and for which we had enough literature data to define proper endmembers (Fig. 13). The chosen trace elements are amongst the most immobile elements according to Rudnick and Gao (2014) and vary on a wider scale than the classical La/Yb and Th/Sc ratios commonly used to determine continental sources in the Fig Tree sedimentary rocks (e.g. Hofmann, 2005; Garçon et al., 2017; Drabon et al., 2019a). Another advantage of the four selected ratios is that they offer the possibility to differentiate mafic from ultra-mafic sources, which was not done previously for the Fig Tree sedimentary units. Previous studies identified the underlying mafic and ultramafic Onverwatch Group and the surrounding felsic plutons and volcanoclastic units as the most likely sources of terrigenous material in Fig Tree sediments (Garçon et al., 2017; Drabon et al., 2019a). Thus, we compiled trace element concentrations of basalts and komatiites from the Onverwatch Group (Furnes et al., 2012; Robin-Popieul et al., 2012; Puchtel et al., 2013), granites and TTGs from 3509 Ma-Steynsdorp, 3460 Ma-Stolzberg and 3443 Ma-Theespruit (Kleinhanns et al., 2003), and the penecontemporaneous volcanoclastic Theespruit Formation (Glikson, 1976; Kohler & Anhaeusser, 2002) to define the four endmember compositions of our mixing in Figure 13 (i.e., basalts, komatiites, felsic plutonic rocks, and felsic volcanoclastics).

The composition of the studied terrigenous-rich units, mostly coarse-grained lithologies, are shown in Figure 13 together with previously published data from the BARB-4 drill core (Garçon et al., 2017; Drabon et al., 2019a) that sample the same members of the Mapepe Formation less than a kilometer away from the studied location (Fig. 1). Our samples from the Schoonoord and Manzimnyama Jaspillite members indicate a common source made of about $30\% \pm 10\%$ of felsic material and $70\% \pm 10\%$ of basaltic and komatiitic materials (Fig. 13a). Such a mafic-ultramafic terrigenous source is similar in terms of proportion to those estimated by Garçon et al. (2017) and Drabon et al. (2019a) for the Lower Manzimnyama Jaspillite and Gelegela grit members of the Mapepe Formation using other trace-element proxies (i.e. La/Yb and Th/Sc).

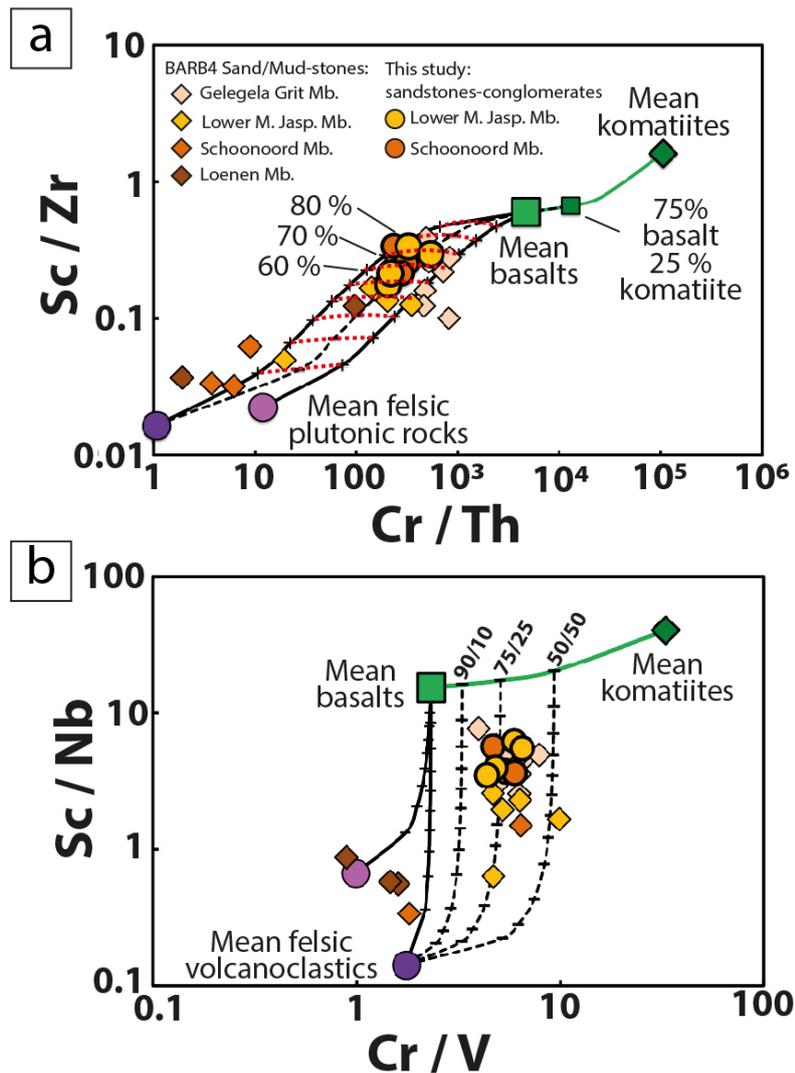


Figure 13. Mixing diagram between mafic-ultramafic rocks and several felsic poles from Barberton. The studied terrigenous rocks and the chert-plate conglomerate are compared with previous Mapepe sandstones and shales sampled by BARB-4 drill core (Garçon et al., 2017; Drabon et al., 2019a). Basalts data ($n = 90$) are compiled from Furnes et al, (2012); Komatiites data ($n = 81$) are from Robin and Popieul et al, (2012) and Puchtel et al. (2013). Plutonic rocks data are from Kleinhanns et al, (2003) ($n = 5$) and volcanoclastic rocks ($n = 5$) from Glikson, 1976 and Kholer and Anhausser (2002). (a) Sc/Zr vs. Cr/Th ratios are adapted discriminants to decipher the part of felsic-volcanoclastics from the basaltic-komatiitic materials in our terrigenous-rich rocks. The black dotted line represents an intermediate mixing from a mafic pole composed of 75 % of basalt and 25 % komatiite mixed with the Mean felsic volcanoclastics pole. (b) Sc/Nb vs. Cr/V ratios to decipher the composition of the mafic pole eroded. The Cr/V is especially variable between a basalt composition and the komatiitic one, allowing to calculate the contribution of each other's.

We note that a mixing with felsic volcanoclastic units better fits the composition of the studied samples indicating that the main felsic source is probably some penecontemporaneous felsic volcanoclastic units or older volcanoclastic deposits, rather than felsic plutonic rocks (Fig. 13a), in agreement with what has been suggested in previous studies (Drabon et al., 2019a ; Stoll et al., 2021). The proportion of komatiitic

and basaltic materials can be estimated from Figure 13b and shows that komatiite does likely not exceed 25 % of the basalt-komatiite mixture, which is roughly compatible with what constitute the underlying Onverwacht Group. The latter is the most likely source of mafic terrigenous material in the Fig Tree sediments according to Drabon et al. (2019a) and Hofmann, (2005).

An unexpected result for the studied stratigraphic section is that samples from the Schoonoord Member have a very mafic-ultramafic terrigenous source, similar to that of the overlying sediments, while correlative mudstones from the Schoonoord Member in the BARB-4 drill core show much more felsic sources and are interpreted as material derived from the reworking of a rhyolitic tuff similar to the underlying Loenen Member (Drabon et al., 2019a). We note that only two samples from the Schoonoord Member have been analyzed by Drabon et al. (2019a). Furthermore, the latter study questioned the belonging of one of the two samples (SAF-649-3) to the Schoonoord Member suggesting that it might instead belong to the Lower Manzimnyama Jaspillite Member and be juxtaposed by faulting. This would imply that the two felsic-rich samples analyzed by Drabon et al. (2019a) in the BARB-4 drill core may not be representative of the Schoonoord Member but belong to the overlying Lower Manzimnyama Jaspillite Member and/or the underlying Loenen Member as partly suggested by the authors themselves.

In a source to sink approach, mineralogical sorting during sediment transport could be responsible for significant bias in provenance when both mafic volcanic and felsic plutonic rocks are exposed in the catchment area (Garçon & Chauvel, 2014). In that case, the erosion products of mafic volcanic rocks tend to be over-represented in fine-grained sediments and under-represented in coarser ones. One important difference between Drabon et al. (2019a) samples and ours is the nature of the studied terrigenous lithologies. Most of our samples are coarse-grained (mostly sandstones and conglomerates) while theirs are fine-grained (mudstones). As our samples from the Schoonoord Member are coarse and record a mafic signature, it allows us to conclude that the grain-size of the studied terrigenous lithologies cannot explain the variable mafic/felsic provenance of the Schoonoord Mb. at the Tsunami and BARB-4 drill core localities.

Another explanation would be that the more mafic source of the Schoonoord Member in the Tsunamite locality compared to BARB-4 drill core could indicate lateral variations in the catchment area with the concomitant erosion of felsic volcanoclastic lithologies on one part of the basin (BARB-4 drill core) and mostly mafic-ultramafic lithologies on the other part of the basin (Tsunami locality). Further analyses of terrigenous-rich rocks between 425m and 350 m depth in the BARB-4 drill core are needed to confirm this suggestion. In any case, our results challenge the conclusions of previous studies (Hofmann, 2005; Drabon et al., 2019a; Stoll et al., 2021) on the nature of the terrigenous sources in the Lower Mapepe Formation in the Manzimnyama syncline. We do not observe the evolution of provenance from felsic composition at the base to more mafic composition upward. Instead, the abrupt change of sources between the Loenen Member (almost entirely derived from a felsic volcanoclastic source) and the dominantly mafic and ultramafic overlying units (Schoonoord, Lower Manzimnyama Jaspillite, Gelegela grit members) may suggest that the uplifted bedrock, potentially from the Onverwacht Group, was made of mafic and ultramafic lithologies, and that the felsic contribution corresponds to the sprinkling of felsic volcanoclastic materials from penecontemporaneous volcanic activity in different parts of the Mapepe basin.

7. Conclusion

- 1) The association of BFC-BIF chemical sediments deposited in a deep environment with turbidite units with channelized conglomerate shows evidence of a sedimentary succession generated by a deep-sea fan.
- 2) Chert-plate conglomerates from Tsunamite locality show evidence of high-density flow events generated by destabilization of deep-water chemical BFC deposits with concomitant influence of fine detritus from a near deep-sea fan.
- 3) Sandstones and conglomerates reveal a constitution of 70 % of mafic material suggesting the erosion of basaltic to komatiitic emerged landmass. The mafic material is composed of mainly basaltic-type signature (75 %) with an ultramafic fraction estimated at 25 % of komatiite-type signature. This mafic signature is likely sourced by the uplifted of underlying Onverwacht Group. The 30 % felsic material have a volcanoclastic source signature rather than granitoids implying erosion of ancient volcanoclastic rocks or potential erosion of penecontemporaneous volcanic deposits during of Fig Tree (3,25 Ga).
- 4) Terrigenous signature along the Manzimnyama Jaspillite succession reveal no evolution in composition of the emerged landmass, remaining mafic from Schoonoord to Gelegela Grit Member. Loenen Member deposits at the bottom of Mapepe Formation in the Manzimnyama Syncline is representative of a volcanic activity excursion limited to the beginning of Fig Tree Group.

Chapitre 4 – La signature de l'eau de mer dans un BIF de 3,7 Ga (Isua greenstone belt, Groenland)

Ce chapitre a été soumis au journal *Geochemica and Cosmochimica Acta* après soumission de ce manuscrit de thèse à évaluation.

Dans ce manuscrit de thèse,

La structure a été légèrement modifiée comparait au document soumis au journal afin de faciliter sa lecture :

- les figures ont été positionnées dans le corps du texte***
- Les fichiers supplémentaires associés sont déplacés dans les **Annexes C*****

Phantom zircons provide new insights on the history of one of the oldest banded iron formation (BIF) on Earth (Isua greenstone belt, Greenland)

Quentin Aquila¹, Marion Garçon¹, Nicolas Olivier¹, Andrey Bekker²

¹*Université Clermont Auvergne, CNRS, IRD,OPGC, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000*

Clermont-Ferrand, France

²*University of California Riverside, 900 University Ave, Riverside, CA 92521, USA*

Submitted to *Geochemica and Cosmochimica Acta*

Abstract:

Banded Iron Formations (BIFs) offer a wide temporal and spatial window into the Precambrian seawater composition starting with the Eoarchean records. One of the oldest BIFs on Earth is preserved in the northeastern part of the ca. 3.7 Ga Isua Greenstone Belt (Greenland) in the Snowpatch Formation and this BIF unit has been used to generate the IF-G reference material (SARM, Nancy). The IF-G reference material is thought to record a primary seawater signature with no terrigenous contamination. Previous studies on Isua BIF have raised the paradox of the well-preserved, primary Pb isotopic composition along with the reset Nd isotopic composition. This study aims to distinguish primary vs. secondary signals imprinted in diverse mineralogy of the IF-G BIF by combining a petrological approach with trace element and Pb, Nd, and Hf isotopic analyses. Repeated analyses of trace element concentrations revealed a high variability induced by the heterogeneous grain-scale composition of the IF-G reference material. This heterogeneity is most pronounced in LREE, Zr, and Hf contents due to the nugget effect of apatite and zircon micro-grains. Pb isotopic composition of the IF-G reference material yields a well-defined ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron of 3810 ± 7 Ma (MSWD = 1.06), whereas the ^{176}Lu - ^{177}Hf and ^{147}Sm - ^{144}Nd isotopic systems are reset by post-depositional processes and/or result from a mixing of non-cogenetic minerals. We suggest that the 3810 Ma ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron reflects an average age of detrital zircons derived from a continental crust 110 Ma-older than the age of the BIF. The IF-G reference material yields an $\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{ Ga})} > +100$, which is unrealistically high for an Eoarchean BIF. Development of secondary apatite might have resulted in reset Hf and Nd isotopic signatures. Our findings signal that caution is required in interpreting records of highly metamorphosed Archean BIFs as seawater REE+Y patterns since chemical sedimentary rocks with Zr content as low as 1 ppm could contain zircon and thus are not entirely exempt of terrigenous contribution.

Keywords: Archean; Hf-Nd isotopic composition; Magnetite; Dating BIF; Seawater signature; Terrigenous contamination

1. Introduction

Banded iron formations (BIF) are Precambrian chemical sedimentary rocks that are widely used to explore the geochemistry of early oceans. They are interpreted as seawater precipitates and represent unique records of the environmental conditions that prevailed in the Archean oceans (e.g. Konhauser et al., 2017; Bekker et al., 2010, 2014). The largest preserved BIF deposits were deposited immediately before the GOE at ca. 2.5-2.45 Ga, but various economically significant occurrences are found from the Eoarchean to the end of the Proterozoic (Bau and Moller, 1993; Bau et al., 1996; Douville et al., 1999; Bolhar et al., 2004; Klein, 2005; Kato et al., 2006; Planavsky et al., 2010). These chemical sedimentary rocks consist of an alternation of mm- to cm-thick layers enriched in iron (Fe) and silicon (Si). Fe-oxides and quartz are the major constituents of BIF and the question of the hydrothermal vs. continental sources of Fe and Si to the early oceans has been hotly debated for decades (Holland, 1973; Michard, 1989; Isley, 1995; Isley and Abbott, 1999; André et al., 2006; Hamade et al., 2003; Wang et al., 2009; Bekker et al., 2010, 2014). Petrographic and geochemical constraints generally indicate low contribution of terrigenous input, suggesting deposition of BIFs in deep basins (Bekker et al., 2014; Klein, 2005; Konhauser et al., 2017). These sediments have the potential to record primary seawater signature similarly to modern Fe-Mn crusts (Albarède et al., 1998; van de Fliedert et al., 2004, 2007). Furthermore, despite generally low terrigenous contribution, their Hf and Nd isotopic composition might provide new insights into the chemical composition of emerged continents, the degree of continental weathering, and the sources of elements precipitated, as discussed by Viehmann et al. (2014, 2018).

This study is focused on the ca. 3.7 Ga-old IF-G reference material (SARM, Nancy), a BIF sampled from the Snowpatch Formation in the northeastern part of the Isua Greenstone Belt in Greenland (Appel, 1983; Govindaraju, 1984, 1995). The IF-G reference material is one of the oldest chemical sedimentary rocks known on Earth so far and therefore represents a unique record to study surface conditions in the Eoarchean. Based on a multi-elemental and multi-isotopic study (Sm-Nd, Lu-Hf, Pb), we discuss primary vs. secondary geochemical signatures, i.e., seawater composition vs. post-depositional metamorphism and/or alteration imprints that are relevant to provide insight into the age and the depositional environment of this unique archive. From the literature, we note

that the Snowpatch Formation BIF shows a rather intriguing isotopic feature where whole-rock ^{207}Pb - ^{206}Pb isochrons point to Eoarchean dates (Moorbath et al., 1973; Frei et al., 1999; Frei and Polat, 2007), while other radiogenic systems, such as the ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{138}La - ^{138}Ce isotopic systems with closure temperatures higher than that of the ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic system, yield surprisingly much younger dates (Shimizu et al., 1990; Frei et al., 1999; Frei and Polat, 2007). The latter authors inferred that younger metamorphic events are responsible for the growth of late REE-rich apatites that overprinted the BIF depositional age. First, our study aims to characterize the petrogeochemical features of this BIF reference material to evaluate its current use as a quality control standard. Secondly, we further explore the ^{207}Pb - ^{206}Pb dates for the Isua BIF from the Snowpatch Formation by coupling Pb isotopic compositions with two more robust isotopic systems – ^{147}Sm - ^{143}Nd and ^{176}Lu - ^{176}Hf – to determine (1) which minerals control the Pb, Hf, and Nd isotopic composition of the Snowpatch Formation BIF; (2) whether the ^{207}Pb - ^{206}Pb date is a metamorphic or depositional age, and (3) whether primary geochemical features have been preserved and provide insights into the depositional setting of one of the oldest BIF known on Earth.

2. Geological Context

The Isua Greenstone Belt is a part of the North Atlantic craton and contains a series of amphibolites derived from diverse mafic protoliths (Fig. 1). The Isua Greenstone Belt experienced several metamorphic events from the early Archean to early Proterozoic that were associated with emplacements of granitoids (Boak and Dymek, 1982; Bridgwater et al., 1973; Dymek and Klein, 1988; Nutman et al., 1997a; Nutman et al., 2022). The greenstone belt sedimentary rocks include felsic to mafic schists, BIFs, minor cherts, conglomerates, and carbonate rocks.

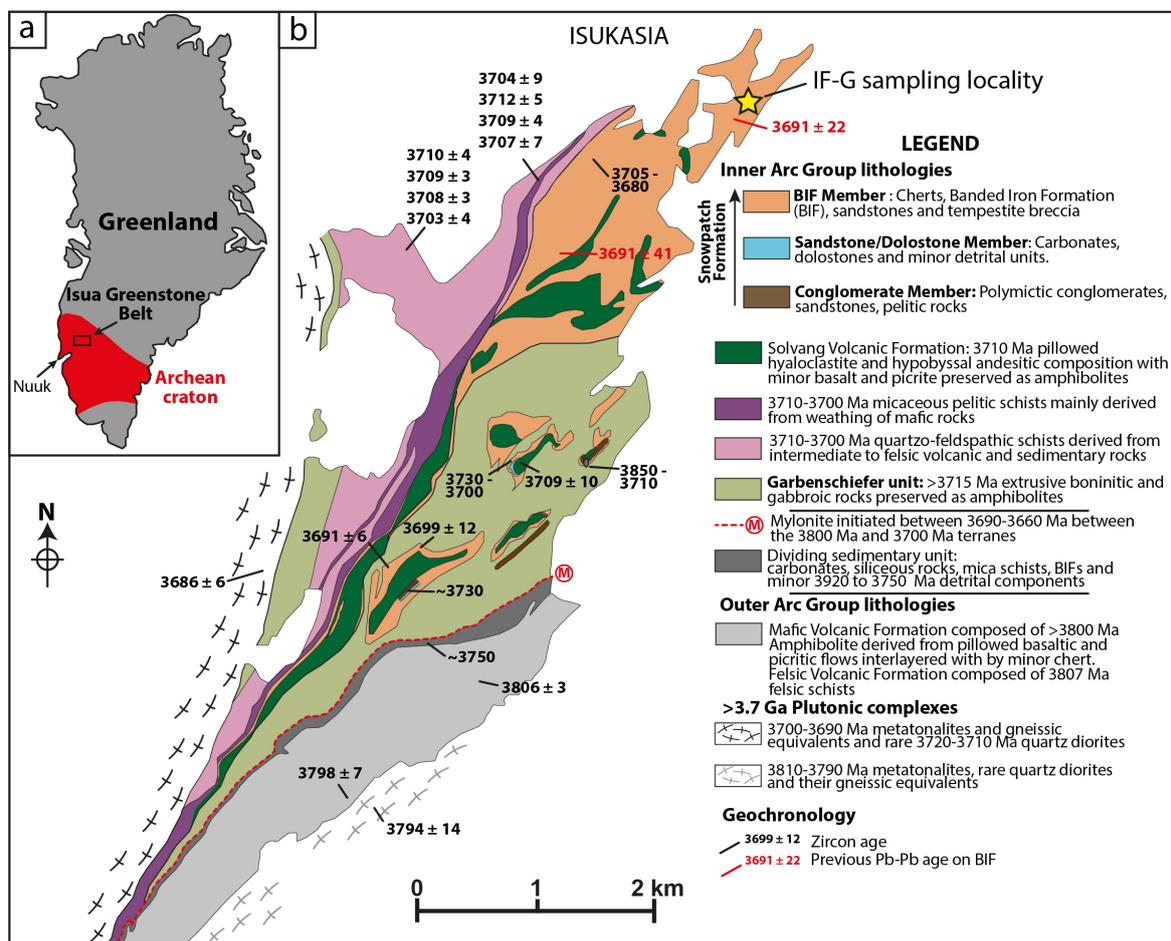


Fig.1. Maps showing geographical position and geological setting of the Northeastern Isua Greenstone Belt. (a) The Isua Greenstone Belt of the North Atlantic craton in Greenland. (b) Simplified geological map of the Northeastern Isua Greenstone Belt, adapted from Nutman et al. (2022). U-Pb zircon ages are from Nutman et al. (2022) and references therein. Red arrows show ^{207}Pb - ^{206}Pb dates determined for the northeastern BIF by Frei et al. (1999) and Frei and Polat (2007). Younger than 3.6 Ga magmatic intrusions are not shown on the map.

The studied BIF sample, the IF-G reference material, belongs to the BIF Member within the Snowpatch Formation, which is a part of the ca. 3.7 Ga Inner arc Group (Fig. 1). The sample has been collected at the Iron Mountain locality in the most northeastern part of the belt (Appel, 1983). The sedimentary Snowpatch Formation was deposited unconformably on the Solvang Volcanic Formation, which is composed of chloritic schists and altered pillowed amphibolites with picritic, basaltic, and andesitic compositions (Polat & Hofmann, 2003). The age of the Solvang Volcanic Formation is constrained at ca. 3710 Ma (Nutman et al., 2010). The top of the Snowpatch Formation is defined by a tectonic contact with the older, over-thrusted, > 3715 Ma Garbenschiefer unit of boninitic and gabbroic rocks that are preserved as amphibolites (Komiya et al., 1999; Polat et al., 2002; Friend and Nutman, 2010).

The sedimentary Snowpatch Formation comprises in the ascending order: the Conglomerate, Sandstone/Dolostone, and BIF members (Fig. 1; Nutman et al., 2019). The Conglomerate Member is composed of conglomerates, sandstones and pelitic rocks and less than 25 m in thickness. The youngest dated zircon recovered from this member is 3710 Ma old. The Sandstone/Dolostone Member is a 50 m-thick succession composed of dolostones, sandstones, and a tempestite deposits. The BIF Member is a 100 m-thick succession of cherts with minor tempestite deposits and siliciclastic sandstones grading to a thick BIF unit (Nutman et al., 2019). The depositional age of the BIF Member is estimated to be ca. 3695 Ma (Nutman et al., 2009). Since the BIF unit in the BIF Member of the Snowpatch Formation is a unique BIF deposit for the entire formation, we will refer to them as the Snowpatch BIF.

The maximum metamorphic grade attained by the Northeastern Isua metasedimentary rocks, on which our study is focused, is estimated to be low amphibolite grade (Dymek and Klein, 1988; Nutman et al., 2022). However, the geochemical impact of such metamorphism on the Isua BIF is considered to be minimal because it records the typical trace-element signature of seawater precipitates (Bolhar et al., 2004a; Frei & Polat, 2007; Friend et al., 2008).

In the Isua greenstone belt, the inner arc has been dated and considered to consist of ca. 3.7 Ga metasediments separated from the ca. 3.8 Ga southern outer arc with a tectonic contact (mylonite) developed at ca. 3660 Ma (Nutman et al., 2022). The Snowpatch BIF were first dated at 3760 ± 70 Ma by Moorbath et al. (1973), using a ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron on bulk samples. This age was interpreted as a metamorphic age. Later, Frei et al. (1999)

dated hand-picked magnetite from the same unit with a ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron at 3691 ± 22 Ma. Recent studies dated scarce zircons in the Snowpatch Formation separated from the metaconglomerate, chert and BIF units with U-Pb ages of 3740 ± 8 Ma, 3694 ± 4 and 3707 ± 6 Ma, respectively (Nutman et al., 1997, 2002; Kamber et al., 2005). These dates constrain the depositional age of BIF from the Snowpatch Formation at ca. 3.7 Ga. Subsequently, new ^{207}Pb - ^{206}Pb date for mesobands from the Snowpatch BIF of 3691 ± 49 Ma was interpreted as a depositional age (Frei and Polat, 2007), consistent with the previous ^{207}Pb - ^{206}Pb dates for the Snowpatch BIF (Moorbath et al., 1973; Frei et al., 1999). Most recent studies produced new detrital or volcanic zircon dates for the Snowpatch BIF that cluster at ca. 3.71-3.70 Ga (Fig. 1; Nutman et al., 2009, 2019).

3. Material and Methods

3.1. Material

All the analyses reported in this study were performed on a certified reference material from the SARM Nancy (France): the IF-G reference material, which is a ca. 3.7 Ga BIF deposit from the Iron Mountain area in the most northeastern part of the Isua Greenstone Belt, Greenland (Fig. 1). Petrographic observations were made on two thin sections from a rock sample and powder of IF-G provided by the SARM Nancy. Geochemical analyses were performed on the powder distributed by the SARM to the scientific community to be used as a reference BIF standard.

The IF-G standard is derived from one ton of the Iron Mountain ore body, which is estimated to host 2×10^9 t of iron (Appel, 1980; Govindaraju, 1984). The large amount of rock material homogenized to prepare this standard makes it representative of the BIF Member of the Snowpatch Formation, and it is therefore a sample of choice to study the conditions under which such sediment was deposited in the Eoarchean. The IF-G reference material was crushed, powdered, quartered several times, and packaged into 30 g bags per 10 kg batch. Detailed information on the standard preparation can be found in Govindaraju (1984). Trace element contents and Nd isotopic composition have been previously analyzed and reported in the literature (Albut et al., 2018; Baker et al., 2002; Barrat et al., 2000; Bolhar et al., 2004a, 2005, 2015b; Dulski, 2001; Fabre et al., 2011; Frei et al., 2016; Friend et al., 2008; Govindaraju, 1995; Guilmette et al., 2009; Kamber et al., 2004; Parks et al., 2014; Sampaio & Enzweiler, 2015; Viehmann, Bau, Hoffmann, et al., 2015;

Viehmann, Bau, Smith, et al., 2015). Geochemical analyses (major and trace elements, and isotopic compositions) performed in this study were done on two different lots (IWG-GIT n°0600797 and n°0600998) that both escaped W, Co and Cr contamination generated by crushing facilities before 2006 as indicated in the certificates of analyses provided with the reference material (see Govindaraju 1984 for trace element data for lots produced before 2006).

3.2. Methods

The IF-G bulk powder was analyzed several times for major and trace elements, and isotopic compositions in this study. To better constrain mineralogical control on bulk chemical and isotopic compositions, individual mineral fractions separated from the bulk powder were also analyzed, and a detailed petrographic analysis of the bulk powder and two thin sections was performed using SEM imaging.

3.2.1. Magnetic separation to isolate individual mineral fractions

The fine-grained size and small amount of sample available (maximum 30 g per lot) make separation of individual mineral fractions through a Frantz magnetic separator and by hand-picking not possible. Instead, a first-order magnetic separation using a hand magnet and about 10 g of IF-G powder was performed. The powder was placed on a weighing paper and a hand magnet was covered by plastic film to avoid contamination during the separation procedure. The hand-magnet was positioned close to the powder to attract magnetic grains and isolate them from non-magnetic minerals. The procedure was repeated five times until the magnet had attracted all magnetic grains. Separation resulted in two fractions: (1) magnetite-rich fraction, still containing some silicate, phosphate, and carbonate grains; and (2) silicate-, phosphate-, and carbonate-rich fraction with some minor magnetite.

3.2.2. Scanning Electron Microscope (SEM) imaging

The IF-G bulk powder and the two thin sections were imaged and analyzed using a JEOL-JSM 5910-LV scanning electron microscope (SEM) equipped with a Quantax Xflash nanobruker energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). Samples were carbon-coated and the machine was operated at 15 kV for both backscattered electron imaging and EDS

chemical analysis. First, mineralogical composition and grain-size distribution of the powder were characterized. Maps of variable sizes (maximum 2.5 x 1.9 mm) were generated to get a qualitative estimate of Fe, Si, P, Mg, Ca, and S contents in the powder and grains.

3.2.3. Major element compositions

Major element contents were determined on 100 mg of sample powder digested by flux fusion using metaborate alkali fusion (about 400 mg of LiBO_2 for 100 mg of sample) and dissolved in diluted nitric acid (with dilution factor of about 2000). Solution were analyzed on an Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometer ICP-AES Agilent 5800 at the LMV of Clermont-Ferrand (France). Two geological reference standards BR (basalt) and GH (granite) were used to calibrate major element concentrations. Geological reference standards BHVO-1 (basalt) and DRN were used as quality control standards. Analytical errors for certified reference material BHVO-1 and DR-N were always below 3 % except for P_2O_5 where the error reached 10 % due to their low P_2O_5 contents (*c.f* *Chapitre 2 section 2.1*). Major element content of IF-G bulk powders was analyzed in three different sequences, and was duplicated in each sequence. The magnetite-rich and silicate-phosphate-carbonate-rich fractions were analyzed one time each in one sequence.

3.2.4. Trace element concentrations

Fourteen different dissolutions of IF-G bulk powder, three magnetite-rich fractions and three silicate-phosphate-carbonate-rich fractions were analyzed in this study. For the IF-G bulk powder, amount of powder dissolved ranged from 50 mg to 180 mg to test the representativeness of the powders. Except for three IF-G bulk powders, all samples were dissolved using NH_4HF_2 (ratio 1:4 for sample:flux) in Savillex® beakers heated in an oven at 215°C for at least 24 hours. This procedure ensures breaking of Si-O bounds and digestion of the most resistant minerals such as zircons, if present (Zhang et al., 2012). To assess efficiency of the digestion procedure, three IF-G bulk powders were digested in a mixture of 3 mL 29N HF + 1 mL 14N HNO_3 on a hot plate at 100 °C over 24 hours (samples named IFG-HF-B, IFG-HF-C and IFG-HF-1). Regardless the digestion procedure, the solutions were transparent and devoid of apparent precipitate following digestion. After

evaporation, the residues were processed through several cycles of dissolution-evaporation with 14N HNO₃ and 12N HCl followed with 7N HNO₃ and 6N HCl until the solutions were stable and clear.

For trace element analyses, the samples were diluted in 40 g of 7N HNO₃. An aliquot of about 2 % of each sample was taken, evaporated to dryness, and re-dissolved in a multi-spike solution (HNO₃ 0.4N + 0.05N HF doped with 10 ppb Be-Ge and 2 ppb In-Tm-Bi) to a dilution factor of 5000. The multi-spike solution was used to accurately correct the instrumental drift on a large range of masses from ³Be to ²³⁸U. Measurements were performed either on an Agilent 7500 Q-ICP-MS or an Agilent 8900 QQQ-ICP-MS at the LMV of Clermont-Ferrand (France). Both instruments are equipped with an inert sample introduction kit, allowing detection of low amounts of High-Field Strength Elements (HFSE) such as Hf. The reference standard BR-24 was measured after every four samples and used to calibrate counts into concentrations through offline data processing. Precision and accuracy were monitored by analyzing the in-house standard BR24 (Polynesian basalt; see Chauvel et al., 2011) that followed the same digestion-dilution protocol as for the samples and was run as an unknown during the sequence. Based on quality control standards (mostly basalt BHVO-2 since no iron-formation standard with sufficiently precise trace-element concentrations is available for quality check), the external reproducibility for trace element concentrations is estimated to be better than 5 % for all trace elements except Cs and Tl that are better than 10 %; Pb better than 15 % and Mo and Cd better than 30 %. Measured BHVO-2 concentrations and instrumental replicate analyses of IF-G and its mineral fractions are in *annexes C.11. et C.12.*

3.2.5. Isotopic compositions

Samarium, Nd, Lu and Hf concentrations were measured by isotope dilution using mixed ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd and ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁸Hf spikes to calculate precise parent-daughter ratios. Mixed ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁸Hf spikes were specifically prepared and calibrated to determine as precisely as possible high ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf ratios, between 0.08 to 0.8, usually found in BIF. For Sm-Nd, we used a mixed ¹⁴⁹Sm-¹⁵⁰Nd spike calibrated for ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios between 0.05 and 0.8. Based on Sm, Nd, Lu, Hf solutions prepared from ultrapure oxides and metals as well as geological reference materials, we evaluated the precision on ¹⁷⁶Lu/¹⁷⁷Hf and ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratios at a maximum of 0.5 %. (*c.f. Chapitre 2 section 3.1.3b*) Neodymium, Hf and Pb isotopic compositions were determined from the spiked solutions.

Between 250 and 500 mg of IF-G bulk powder (IFG1 to IFG11) and about 500 mg of the magnetite-rich fraction (Mgt4 to Mgt11) was weighed to obtain enough Hf for isotopic analyses. The silicate-phosphate-carbonate-rich fraction was split into two for dissolution (500 mg for SilD and 300 mg for SilE). Mixed spikes were combined with sample powders and with NH_4HF_2 (ratio 1:4 for sample:flux) right from the beginning of the digestion procedure. Savillex® beakers with sample, mixed spike, and flux were heated in an oven for at least 24 hours at 215°C. The residues were treated through several cycles of dissolution-evaporation in 14N HNO_3 and 12N HCl followed by 7N HNO_3 and 6N HCl until the solutions were stable and clear. Samarium, Nd, Lu, Hf and Pb were isolated and purified using ion chromatography protocol with 7 chromatographic columns (see *Chapitre 2 section 3.2.2.*). Total procedural blanks for Sm, Nd, Lu, Hf and Pb were respectively less than 73, 230, 36, 90 and 290 pg.

All isotopic compositions were measured on a ThermoFisher Neptune Plus MC-ICP-MS at the LMV of Clermont-Ferrand (France). Depending on the amount of element isolated for analyses, either a classical spray-chamber or a desolvator - CETAC Technologies Aridus 3 - were used as an introduction system for measuring Nd and Pb isotopic compositions. The desolvator was systematically used to measure Lu, Hf, and Sm isotopic compositions due to the low amounts of elements available for analyses. For Hf and Nd, instrumental mass bias corrections were performed using the exponential law and ratios of $^{179}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0.7325$ and $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.7219$, respectively. The JNdi-1 Clermont-Ferrand Nd and JMC 475 Grenoble Hf reference standards were run every 3 samples during each analytical sequence. The JNdi-1 run using the desolvator at concentrations of 30 and 40 ppb yielded average values of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.512038 \pm 0.000030$ (n = 10, 2SD) and 0.512051 ± 0.000022 (n = 7, 2SD), respectively. The JNdi-1 run at 200 ppb with the spray chamber yielded an average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.512110 ± 0.000016 (n = 10, 2SD). Altogether, this corresponds to a repeatability of 59 ppm (2SD). Measured $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios were normalized to the recommended value of 0.512099 (Garçon et al., 2018) to correct for residual analytical bias. To match the very low amounts of Hf isolated from the IF-G reference material and its mineral fractions (< 10 ng), we ran the Hf JMC 475 standard at concentrations of 2 and 5 ppb. The 2 ppb JMC 475 standards yielded an average $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282141 ± 0.000077 (n = 3, 2SD), hence a repeatability of about 274 ppm (2SD), while the 5 ppb JMC 475 yielded an average $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.282158 ± 0.000028 (n = 12, 2SD), hence a repeatability of about

100 ppm (2SD). All measured $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratios were normalized to the recommended value of 0.282160 (Chauvel et al., 2011). (for more details about Lu and Sm measurements, see *Chapitre 2 section 3.3.3. and 3.3.5.*)

For Pb, the instrumental mass fractionation was corrected according to the procedure described by White et al. (2000) using a thallium spike and sample-standard bracketing measuring NBS 981 reference standard after every two samples. The repeatability was determined using repeated measurements of the NBS 981 reference standard. Average values measured for the NBS 981 with the spray chamber (Pb concentration = 150 ppb) and with the desolvator (Pb concentration = 10 ppb) are 16.9542 +/- 0.0022 (150 ppb, n = 38, 2SD) and 16.9358 +/- 0.0010 (10 ppb, n = 5, 2SD) for the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio; 15.5175 +/- 0.0019 (150 ppb, n = 38, 2SD) and 15.4917 +/- 0.0011 (10 ppb, n = 5, 2SD) for the $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio; 36.7798 +/- 0.0048 (150 ppb, n = 38, 2SD) and 36.6994 +/- 0.0039 (10 ppb, n = 5, 2SD) for the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The external repeatability for the NBS 981 reference standard was better than 125 ppm, 152 ppm and 166 ppm for the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios, respectively. The residual analytical drift was corrected by normalizing all Pb ratios to the NBS 981 reference values given by Galer and Abouchami (1998).

4. Results

4.1. Petrographic observations

4.1.1. Thin sections

The IF-G reference material, based on the available rock sample, consist of an alternating millimetric to centimetric bands of magnetite (Fe_3O_4), dark bands, and quartz (SiO_2), light-colored bands. In the dark bands, magnetite grains vary in size from 50 to 100 μm and are associated with minor amounts of 100 to 150 μm in size quartz grains (Fig. 2a). In the light-colored bands, quartz grains, 100 to 150 μm in size, dominate, but magnetite is also present as a homogeneously developed < 30 μm in size dusting (Fig. 2b). Under higher magnification, silica-rich bands contain < 30 μm in size magnetite grains as inclusions in quartz as well as 50 to 300 μm in size magnetite clusters at quartz grain boundaries (Fig. 2c). Large actinolite crystals, up to 0.5 to 1 mm in size, are present within the bands, but, more often at the boundary between magnetite-rich and quartz-rich bands, forming mm-thick actinolite-rich bands (Fig. 2a). Numerous 20-40 μm in size

calcite grains are present as inclusion in quartz, mostly in the quartz-rich bands. Apatite grains are developed in the magnetite-rich bands (Fig 2d). The apatite grain shown in Fig.2d is almost 100 μm in size, but the average size of apatite grains is between 10 and 50 μm (see annexe C.1 for chemical SEM images showing apatite grains).

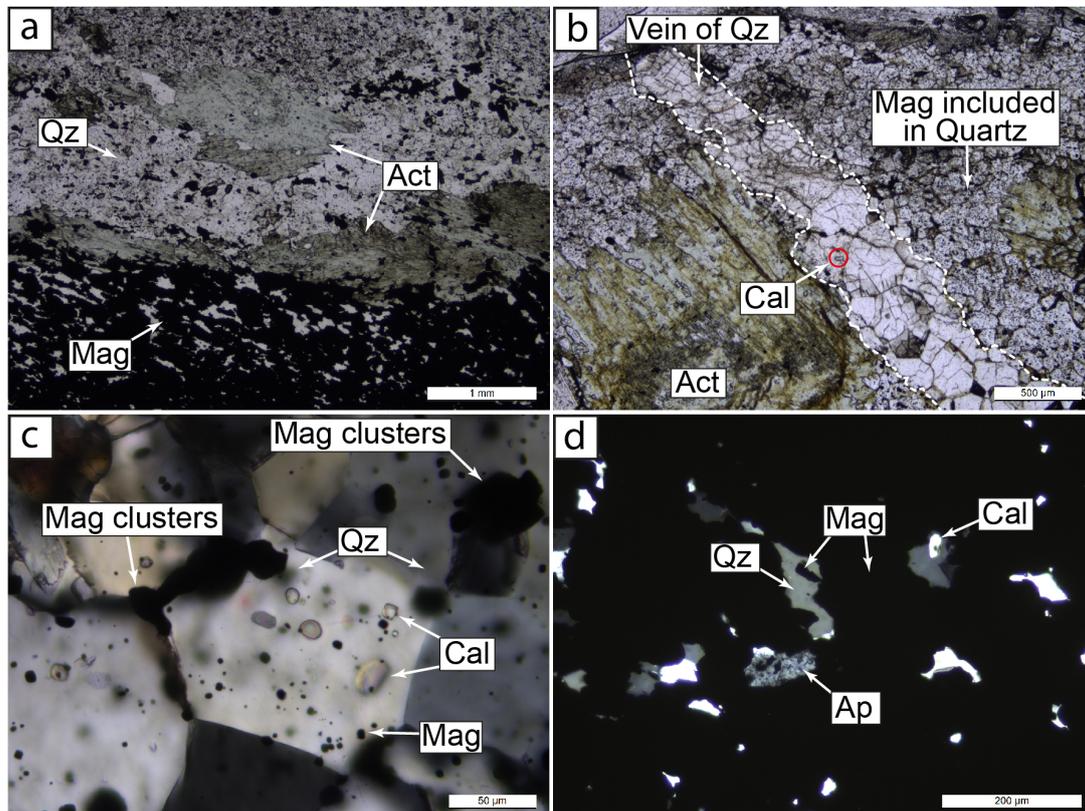


Fig. 2. Photomicrographs of the IF-G sample thin section with (a) Plane-polarized light image of a magnetite-rich and a silica-rich bands separated with an actinolite layer. (b) Plane-polarized light image of a vein filled with 300 μm in size quartz crystals cutting through the silica-rich band. (c) Cross-polarized light close-up image of silica-rich band showing <10 μm in size magnetite crystals and 10 to 40 μm in size calcite inclusions. Magnetite clusters are mainly located at quartz grain boundaries. Quartz crystal joints define 120° angles typical of recrystallized quartz. (d) Cross-polarized light close-up image focused on a 100 μm in size apatite crystal in the magnetite-rich band. Act: actinolite; Qz: quartz; Mag: magnetite; Cal: calcite; Ap: apatite.

A set of 200 μm to 1 mm-wide, quartz-filled veins cuts through both the magnetite-rich and quartz-rich bands at 45° to almost 90° angle (Fig. 2b). Rare, 50 μm in size, euhedral rutile and mm-size euhedral pyrites are developed in the veins. Quartz crystals are larger in the veins than in the quartz-rich bands, having an average size of 300 μm . Few magnetite grains present in the veins appear to be dislodged from the adjacent magnetite-rich bands by fluid circulation and are unlikely to precipitate from the fluid in the veins. The quartz-rich veins also contain calcite and mm-size chlorite crystals, but lack apatite.

4.1.2. Reference material powder

Mineralogy of the IF-G bulk powder is consistent with petrographic observations on thin sections (Fig. 3). Quartz, magnetite, actinolite, calcite, apatite and rare pyrite and cummingtonite (the only mineral not seen in thin sections) are present. Quartz and magnetite are the main components of the BIF (accounting for $\sim 80\%$), followed by actinolite ($\sim 15\%$) and calcite ($>3\%$). Apatite accounts for 2 % of the mapped surface area and pyrite and cummingtonite for less than 1 %. Actinolite is the third main component of the powder after quartz and magnetite.

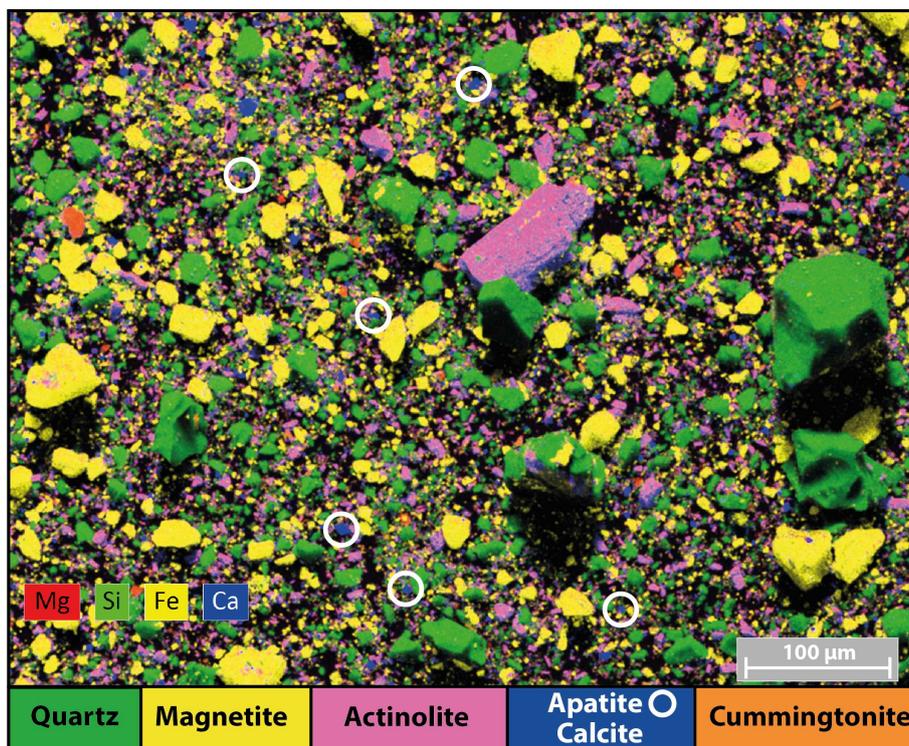


Fig. 3. Chemical SEM image of the IF-G reference material powder. The image shows abundant large grains of actinolite, magnetite and quartz and small grains of calcite, whereas apatite and cummingtonite are rare and small. Chemical acquisition analyses were performed at 15 kV in backscattered electron mode. For simplicity, phosphorus (apatite) and sulfur (pyrite) are not shown on this image, whereas apatite and calcite grains are circled. Phosphorus (P) and Sulfur (S) chemical SEM images are provided in annexe C.2.

According to the certificate of analysis provided by the SARM of Nancy, the IF-G reference material is a powder with a grain-size distribution centered on 80 μm . The observed grain size clearly depends on the mineralogy. If the longest axis length compared, grains show mineral-specific ranges (Fig. 3): actinolite (1-200 μm), quartz (1-100 μm), magnetite (1-50 μm), cummingtonite (1-20 μm), calcite and apatite (1-5 μm) and rare pyrites ($<5\ \mu\text{m}$).

4.2. Major elements

The major element composition of the bulk powder of the IF-G reference material ($n = 3$) is reported in *annexe C.7*. The BIF standard contains significant amounts of five major elements: SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO and Al_2O_3 . Sodium oxide (Na_2O), K_2O , TiO_2 , MnO and P_2O_5 are under 0.05 wt%. The LOI were performed on the two lots and are 1.40 and 1.49 wt%. The average SiO_2 and Fe_2O_{3t} contents are respectively 40.8 ± 1.0 wt% (2SD, $n = 3$) and 55.4 ± 1.2 wt% (2SD, $n = 3$) (Fig. 4). The MgO and CaO contents are low, with respective average contents of 1.96 ± 0.06 wt% (2SD, $n = 3$) and 1.52 ± 0.09 wt% (2SD, $n = 3$). The Al_2O_3 content is very low with an average of 0.15 ± 0.05 wt% (2SD, $n = 3$).

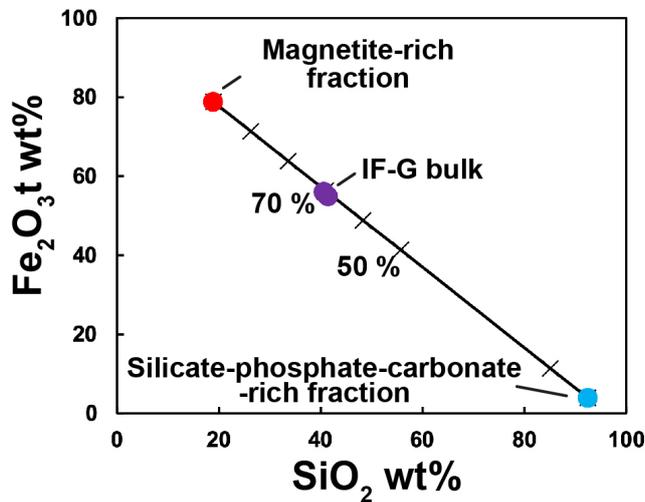


Fig. 4. Fe_2O_{3t} vs SiO_2 content of the IF-G bulk powder ($n = 3$), the magnetite-rich and the silicate-phosphate-carbonate-rich fractions. The IF-G bulk powder falls along a mixing line indicating that it contains 70 % of magnetite-rich fraction and 30 % of silicate-phosphate-carbonate-rich fraction.

The magnetite-rich fraction separated with a hand-magnet contains 18.9 wt% SiO_2 , 78.8 wt% Fe_2O_{3t} , 1.35 wt% MgO and 1.01 wt% CaO . The major element contents of the silicate-phosphate-carbonate-rich fraction with LOI do not add up to 100 wt% – the total is 88.8 wt% with a SiO_2 content of 82.0 wt%. If normalized to 100 %, the silicate-phosphate-carbonate-rich fraction contains 92.4 wt% SiO_2 , 3.9 wt% Fe_2O_{3t} , 2.15 wt% MgO and 1.53 wt% CaO . Other major element contents are below detection limits. The SiO_2 vs. Fe_2O_{3t} diagram showing results of mixing calculations indicates that the bulk IF-G powder consists of about 70 % of the magnetite-rich fraction and 30 % of the silicate-phosphate-carbonate-rich fraction (Fig. 4).

= 13) and Hf = 21.6 ± 5.0 ppb (2SD, n = 14)). No systematic variability was observed as a function of the amount of powder digested.

The magnetite-rich fractions have trace element patterns very similar to those of the IF-G bulk powders digested with NH_4HF_2 , but are slightly enriched in LILE, HFSE and transitional elements (V, Cr, Co and Ni; Fig. 5a). Their HFSE (e.g., Zr, Ti and Hf) contents are 1.05 ± 0.02 ppm (2SD, n = 3), 27.9 ± 4.25 ppm (2SD, n = 3) and 26.7 ± 1.76 ppb (2SD, n = 3), respectively, with significantly higher Ti concentrations than for the bulk powders.

The silicate-phosphate-carbonate-rich fractions are generally depleted in all trace elements compared to the IF-G bulk powders (Fig. 5a). Their HFSE concentrations are very low with the average concentrations of Zr, Ti and Hf of 0.50 ± 0.34 ppm (2SD, n = 3), 3.89 ± 2.53 ppm (2SD, n = 3) and 13.9 ± 6.88 ppb (2SD, n = 3), respectively. These fractions have PAAS-normalized REE patterns very similar, within their uncertainties, to those of the IF-G bulk powders with the average $\Sigma_{\text{REE+Y}}$ concentration of 17.3 ± 0.91 ppm (2SD, n = 3; Fig. 5b). These fractions are slightly more enriched in LREE than the IF-G bulk powders with the average $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$ ratio of 0.46 ± 0.04 (2SD, n = 3).

4.4. Pb, Lu-Hf and Sm-Nd isotopic compositions

Lead, Hf and Nd isotopic compositions together with Lu, Hf, Sm and Nd concentrations determined by isotope dilution are presented in *Annexe C.13; C.14 and C.15*. The epsilon values were calculated relative to the chondritic uniform reservoir (CHUR) composition given by Bouvier et al. (2008).

4.4.1. Pb-Pb isotopic composition

Nine isotopic analyses of the IF-G bulk powder reveal highly heterogenous and unradiogenic Pb isotopic compositions with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios varying from 14.7835 to 15.7934, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios from 14.6874 to 15.0651, and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios from 34.6893 to 35.6523. Eight analyses of the magnetite-rich fraction vary over a narrower range of Pb isotopic composition, from 14.7152 to 15.1796 for $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 14.6540 to 14.8329 for $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, and 34.5893 to 35.0559 for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The silicate-phosphate-carbonate-rich fraction was analyzed twice for Pb isotope ratios, but the two analyses are

significantly different with $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 17.7553 and 15.0076, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 14.6730 and 14.7677 and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of 34.6430 and 34.8853.

In the ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic space, the bulk-powder analyses ($n = 9$) define a trend with a slope yielding a ^{207}Pb - ^{206}Pb age of 3810 ± 7 Ma, MSWD = 1.06 (Fig. 6a).

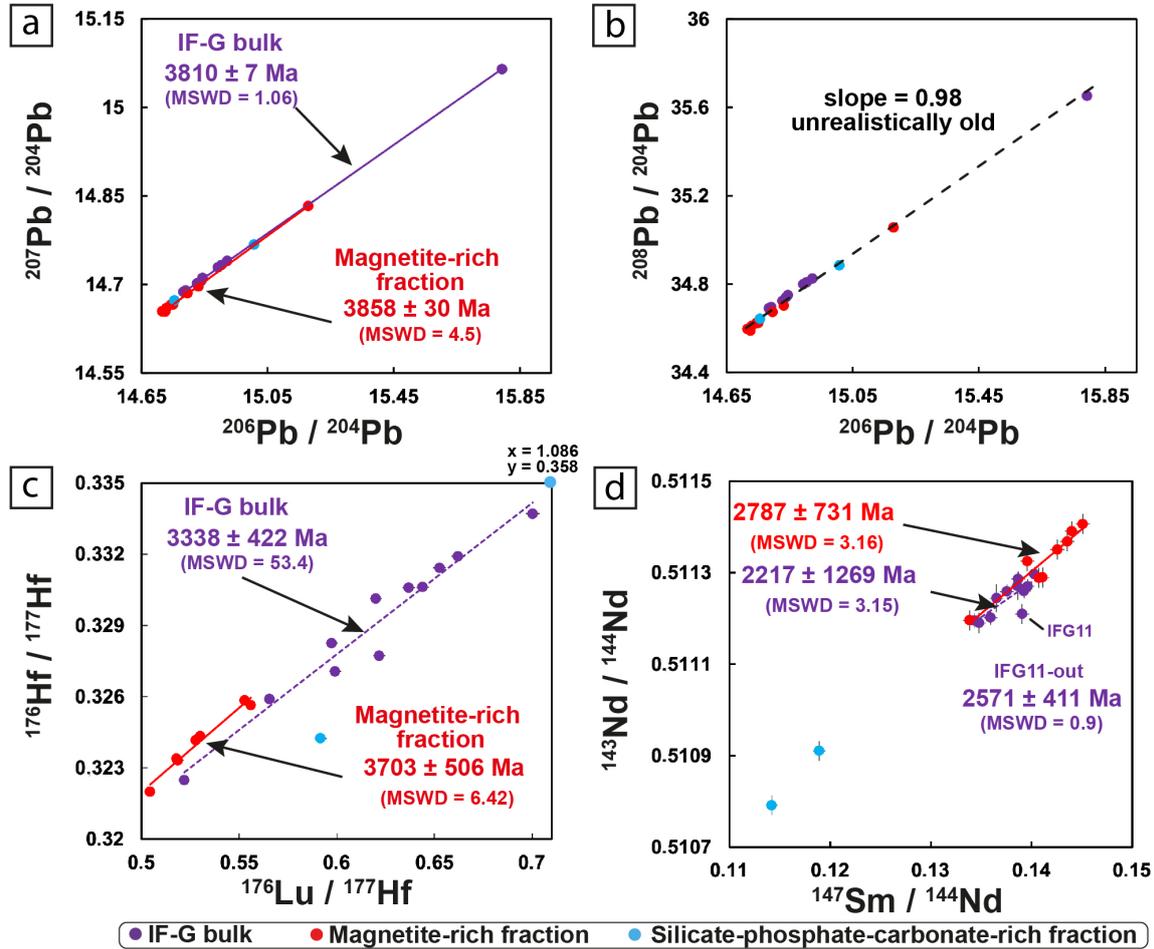


Fig. 6. Radiogenic isotope composition of the bulk IF-G powder, the magnetite-rich and silicate-phosphate-carbonate-rich fractions. (a) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic composition. (b) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ isotopic compositions defining a non-terrestrial age (c) Hf isotopic composition (d) Nd isotopic composition. Error bars are smaller than the point size for most of the datapoints.

Statistical tests show that the slope of the trend is largely determined by the sample with the most radiogenic Pb isotopic composition (i.e., IF-G 10 with $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.0651$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.7934$). Removing this sample from the trend however yields the same age within uncertainties i.e., ^{207}Pb - ^{206}Pb age of 3854 ± 65 Ma with a MSWD of 0.95. The magnetite-rich and silicate-phosphate-carbonate-rich fractions fall on the same trend as the bulk IF-G powders in the ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic space. The magnetite-rich fraction alone ($n = 8$) yields an age of 3859 ± 30 Ma with a MSWD of 4.5. Removing sample Mgt11 with

the most radiogenic Pb isotopic composition yields an age of 3828 ± 130 Ma with a MSWD of 5.2. Finally, the two silicate-phosphate-carbonate-rich fractions define a line whose slope gives an age of 3812 ± 25 Ma. Combining the bulk IF-G analyses, the magnetite-rich and silicate-phosphate-carbonate-rich fractions altogether ($n = 19$) yields an age of 3836 ± 23 Ma (MSWD = 16.5) (Fig. 6a). In the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ isotopic space, the data define a trend with a slope of 0.98, which is geologically meaningless as it corresponds to a date older than the Earth's formation age (Fig. 6b).

4.4.2. Lu-Hf isotopic composition

Using the isotope dilution technique, average Lu and Hf concentrations of eleven IF-G bulk analyses prepared with NH_4HF_2 are constrained as respectively 92.3 ± 2.0 ppb (2SD) and 21.4 ± 3.9 ppb (2SD), which agree within uncertainties with the average concentrations determined with the ICP-MS multi-spiked solution procedure (see *annexe C.14*). The precision obtained on Lu concentration with the isotope dilution technique is better by a factor of 4 while the precision on Hf concentrations is highly variable within 23 % deviation from the mean value obtained by isotope dilution. The seven spiked magnetite-rich fractions have average Lu and Hf concentrations of 84.6 ± 0.7 ppb (2SD) and 22.9 ± 1.6 ppb (2SD), respectively, which are similar to those for the bulk IF-G powder within uncertainties. The magnetite-rich fraction shows less dispersion for Hf concentration (2SD is 7 %) than the bulk IF-G powder (2SD is 23 %). The two silicate-phosphate-carbonate-rich fractions contain much less Lu (60.7 and 61 ppb) and Hf (8.1 and 14.7 ppb) than the bulk IF-G powder and the magnetite-rich fractions.

The $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios for the eleven IF-G bulk powders are extremely high and variable ranging from 0.5218 to 0.7003. Their present-day $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotopic ratios are highly radiogenic and range from 0.322477 to 0.333704 (Fig. 6c). Initial $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ range from +102.4 to +192.8 for the bulk IF-G powders. The magnetite-rich fractions show generally lower $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios than the bulk IF-G powders with values ranging between 0.5043 and 0.5559 and high $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ isotopic ratios from 0.321990 to 0.325835. Initial $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ range from +196.1 to +219.7 for magnetite-rich fractions. Propagated analytical errors are estimated between 7.8 and 10.4 $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ (2SD) for the bulk IF-G powders and magnetite-rich fractions based on the estimated errors on their $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios. One of the two silicate-phosphate-carbonate-rich fractions analyzed (SilD) has shown the highest $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio = 1.0862, a present-day $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.358152 and a

calculated initial $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ of 3.0 ± 15.4 . The second sample of the silicate-phosphate-carbonate-rich fraction (SilE) yielded an $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ of 55.2 ± 9.0 . The trend defined by the bulk IF-G powders in the field of $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ vs $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ yields an age of $3338 \pm 422 \text{ Ma}$ with a very high MSWD of 53.4 (Fig. 6c). The trend constrained by the seven magnetite-rich fractions yields an age of $3703 \pm 506 \text{ Ma}$ with a MSWD of 6.4.

4.4.3. Sm-Nd isotopic composition

The average Sm and Nd concentrations determined by isotope dilution for eleven IF-G bulk powders are respectively $0.391 \pm 0.006 \text{ ppm}$ (2SD) and $1.716 \pm 0.064 \text{ ppm}$ (2SD), which agree with the ICP-MS multi-spiked solution analyses (see *annexe C.14*). The magnetite-rich fraction has an average Sm concentration determined by isotope dilution method of $0.351 \pm 0.006 \text{ ppm}$ (2SD, $n = 8$) and a larger variability in the Nd concentration of $1.502 \pm 0.105 \text{ ppm}$ (2SD, $n = 8$). The two silicate-phosphate-carbonate-rich fractions analyzed show similar lower Sm concentrations of 271.1 and 271.4 ppb and Nd concentrations of 1.378 ppm and 1.436 ppm (see *annexe C.14*.)

$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios for the IF-G bulk powder vary from 0.1343 to 0.1403 ($n = 11$); those for the magnetite-rich fraction vary from 0.1339 to 0.1451 ($n = 8$). The two silicate-phosphate-carbonate-rich fractions have lower $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios (0.1142 and 0.1189) than those for the IF-G bulk powder (Fig. 6d). The present-day Nd isotopic composition of the IF-G bulk powder is much less variable than the Hf isotopic composition with an average $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.511244 ± 0.000077 (2SD, $n = 11$) and $\epsilon\text{Nd}_{(3.7 \text{ Ga})} = + 0.8 \pm 1.2$ (2SD, $n = 11$). The magnetite-rich fraction shows higher variability in $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio between 0.511196 and 0.511407 ($n = 8$), but its $\epsilon\text{Nd}_{(3.7 \text{ Ga})}$ is relatively invariable ($\epsilon\text{Nd}_{(3.7 \text{ Ga})} = + 0.7 \pm 1.2$ (2SD)). The silicate-phosphate-carbonate-rich fraction yielded $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio of 0.510792 and 0.510911 and $\epsilon\text{Nd}_{(3.7 \text{ Ga})} = 3.3$ (Fig. 6d). The trend defined by the bulk IF-G powders in the field of $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ vs $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ yields an age of $2217 \pm 1269 \text{ Ma}$ (MSWD = 3.15) and of $2571 \pm 411 \text{ Ma}$ (MSWD = 0.9) without the sample outlier IFG11 (Fig. 6c). The trend constrained by the seven magnetite-rich fractions yields an age of $2787 \pm 731 \text{ Ma}$ with a MSWD of 3.16.

5. Discussion

5.1. Standards are never perfect: The “nugget effect” of zircon and apatite might explain geochemical variability of the IF-G reference standard

Preparing a geological reference material (standard) from a rock sample requires a specific protocol to produce a fine powder as representative as possible of the whole sample (Govindaraju, 1984). An average grain-size of a reference material powder after crushing and milling procedures should be under 74 μm according to Jochum et al. (2016). The average grain-size distribution of the IF-G standard is 80 μm according to the certificate of analysis provided by the SARM. Our petrographic observations of the IF-G standard show that the powder still mineralogically inhomogeneous with a grain-size dependence on mineralogical composition. SEM imaging (Fig. 3) indicates ubiquitous presence of quartz and magnetite in the BIF standard, but also abundant actinolite, cummingtonite, apatite, calcite and rare pyrite. The actinolite grains show a large range in grain-size up to 200 μm . The smallest grains are apatites ranging from 1 to 5 μm in size.

The IF-G reference material is the only one BIF standard available for purchase. It has been analyzed for trace element concentrations and isotopic compositions in many studies as a quality check for geochemical data (Govindaraju, 1984; Sampaio and Enzweiler, 2015 and references therein). In the certificate of analysis, the SARM recommends to analyse a minimum of 200 mg powder to ensure a good reproducibility for its trace element concentrations. However, none of the fifteen published studies compiled here used such an unusually large amount of powder to perform the analyses (Fig. 7a). Trace element concentrations obtained in this study are within the range of values previously reported for the standard, though literature data are extremely variable for some elements as shown by the calculated deviations in Fig. 7a (*see Annexe C.5 for literature trace element patterns*). For all trace elements, variability exceeds the commonly accepted reproducibility of 5 %, suggesting that the IF-G reference material is not homogeneous. Note that particularly low concentrations for most trace elements of the IF-G standard further exacerbate the variability when calculated as relative percentages. Almost all analyses of the IF-G reference material in the literature (n = 17 from 15 publications) are on pre-2006 lots that have been contaminated in crushing facilities for

Cr, Co and W contents (cf. certificate of analysis), consistent with generally higher concentrations for these elements in the literature data (see Fig. 7a; W was not measured in previous studies). Furthermore, V, Nb, Mo and Ta concentrations might be also contaminated as concentrations of these elements seem to be much higher for the pre-2006 lots (see *annexe C.4.* more details).

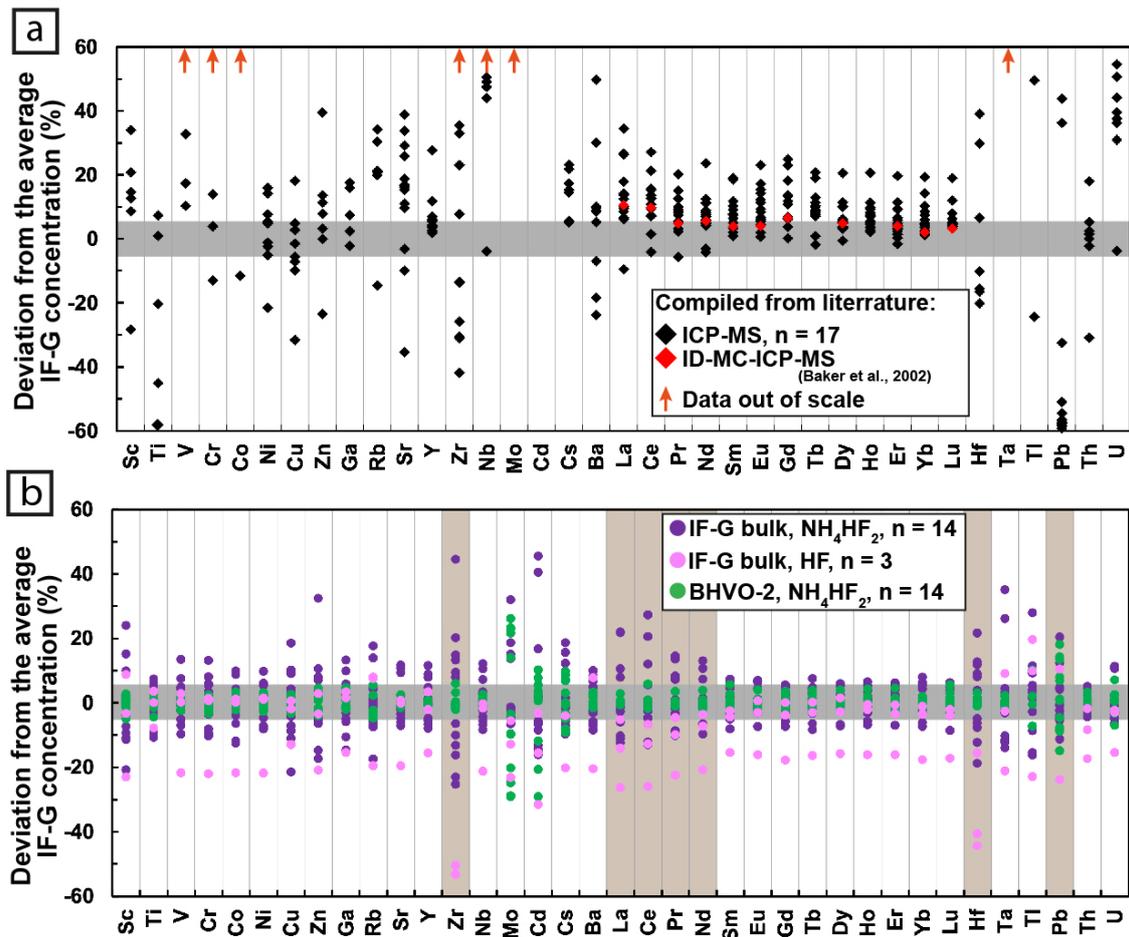


Fig. 7. Variability in trace element concentration of the IF-G reference standard. (a) Deviation in % of the previously published data from the mean reference values defined in the *annexe C.10*. Orange arrows point that some literature data exceed 60 % deviation. Literature data are from (Govindaraju, 1995; Barrat et al., 2000; Dulski, 2001; Baker et al., 2002; Kamber et al., 2004; Guilmette et al., 2009; Fabre et al., 2011; Parks et al., 2014; Bolhar et al., 2004, 2015; Sampaio and Enzweiler, 2015; Viehmann et al., 2015a, 2015b; Frei et al., 2016; Albut et al., 2018). (b) Deviation in % of the different bulk IF-G powders analyzed in this study from the mean reference values defined in *annexe C.10*. The BHVO-2 analyses are also shown for a comparison. For the BHVO-2 standard, deviations are from the mean of all the BHVO-2 analyses from *annexe C.11*. The brown vertical bands correspond to the element deviations discussed in this study.

To further investigate sources of variability in our trace element dataset, results for the different methods of dissolution are compared in Fig. 7b. As a reference, we chose to compare IF-G to BHVO-2, a widely used basalt standard recognized for its

reproducibility in terms of trace element content, except for Pb (cf. Chauvel et al., 2011). Precision for all BHVO-2 trace element analyses generally falls in a range of $\pm 5\%$ around the mean value except for Mo, Cd, Cs, Tl and Pb, due to their low abundances in BHVO-2 and/or instrumental limitations. In contrast, precision for IF-G analyses is rarely below 5%, rather close to 10% on average. Even less reproducible concentrations, showing deviations from the mean value above 20%, are measured for Sc, Zn, As, Zr, Mo, Cd, La, Ce, Hf, Ta, Tl, Pb, and U. Light REE such as La and Ce show generally more variability than HREE (Fig. 7b). The high variability in concentrations of elements known to be difficult to measure with ICP-MS could be partly – or mostly – accounted for by analytical limitations (i.e., Sc, Zn, Mo, Cd and Tl). The poor reproducibility of Hf, LREE, and Pb concentrations is of direct concern to our study since their isotopic compositions were analyzed. In our dataset, deviations of Zr and Hf concentrations from the IF-G reference values which is defined in *annexe C.10*. are strongly correlated (Fig. 8a) as are the deviations of La and Ce (Fig. 8b). Deviations of La and Zr are however not correlated, indicating that LREE, Zr and Hf are not hosted by the same mineral phases (Fig. 8c). Lead concentrations are not correlated with either Zr or La concentrations (c.f. *annexe C.3*). This indicates that Pb is not hosted by the same minerals that host Zr and LREE. Given mineralogical heterogeneity and coarse grain-size of the powder, poor reproducibility of our IF-G trace element data might reflect a “nugget effect”. A nugget effect is observed when some mineral grains have higher trace element content than other mineral grains (Kurfürst et al., 1993).

Regarding La and Ce, large variability between duplicate analyses of the IF-G bulk powder might be due to apatite presence. Small apatite grains, 1 to 5 μm in size, are present at the level of a few % in both the IF-G thin sections and powder. Lepland et al. (2002) observed that apatite has 100 times higher LREE content than actinolite in BIFs of the Snowpatch Formation. Lack of correlation between the deviations of Ti and LREE concentrations from the IF-G reference values (Fig. 8d) indicates that rutile does not control LREE content. Quartz, pyrite, cummingtonite and calcite carry low content of LREE and cannot explain large La and Ce variabilities (Garçon et al., 2014; Large et al., 2014; Lepland et al., 2002; Allwood et al., 2010; Kamber et al., 2014). The REE patterns and concentrations of apatite strongly depends on its origin: magmatic, diagenetic or hydrothermal (Lepland et al., 2002; Nishizawa et al., 2005; Nutman & Friend, 2006; Puchelt & Emmermann, 1976). Lepland et al. (2002) identified an apatite population from the

Snowpatch Formation BIFs with flat chondrite-normalized REE+Y patterns that are sufficiently enriched in La and Ce to induce a nugget effect for these two elements. Since Sm and Nd have electronic configurations similar to those of La and Ce, and Nd is well correlated to La (*see annexe C.3.*), apatite might also play a major role in the Sm and Nd budgets of the IF-G reference material. On the other hand, absence of clear correlation between Pb and either La or Zr suggests that the Pb budget of the IF-G reference material is not controlled by apatite or zircon.

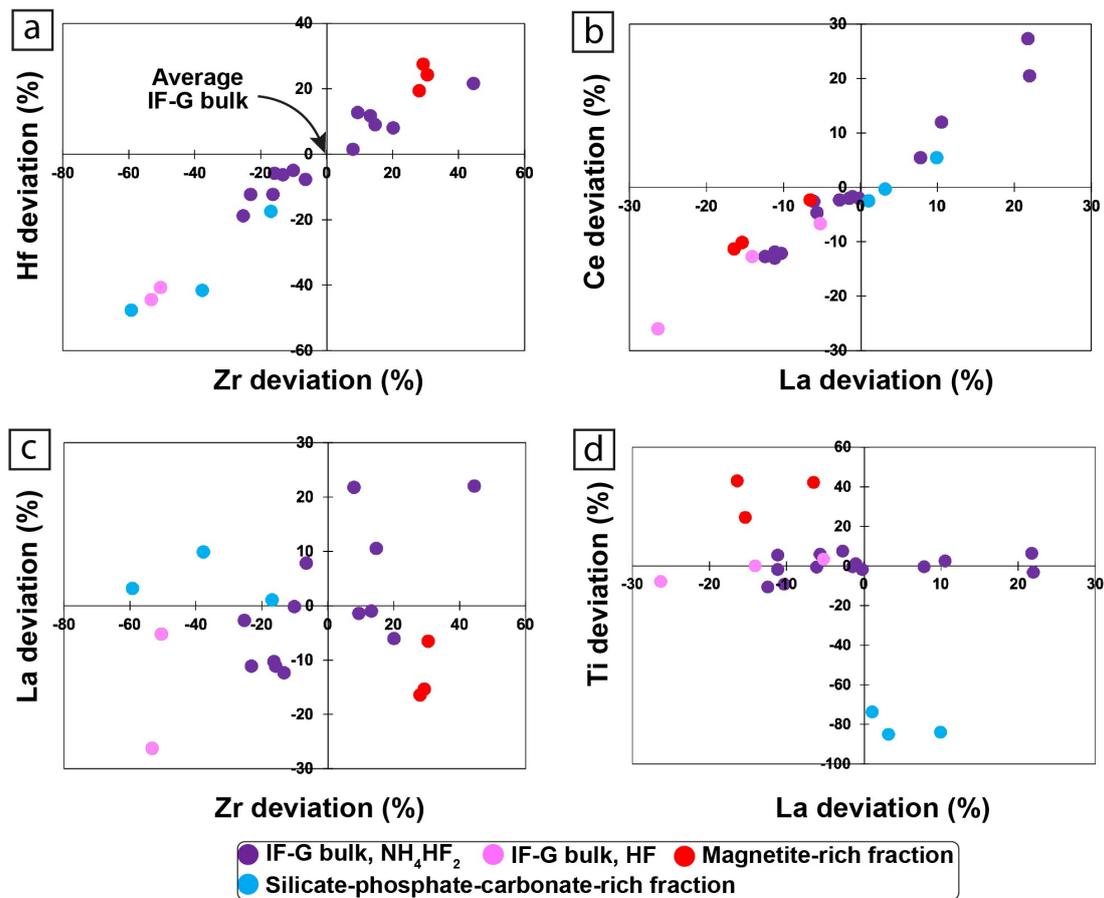


Fig.8. Deviation of each IF-G measurement and mineral fractions from the average composition of the IF-G reference material as defined in annexe C.10. (a) Deviation of Hf vs Zr. (b) Deviation of Ce vs La. (c) Deviation of La vs Zr. (d) Deviation of Ti vs La.

The Zr and Hf concentrations measured for the HF-digested powders (Fig. 7b) are systematically lower than those for the NH_4HF_2 -digested powders. Incomplete digestion of small zircons present in the IF-G powder might explain this pattern since the digestion protocol using NH_4HF_2 at $>200^\circ\text{C}$ efficiently digests zircon-rich rocks (Zhang et al., 2012). To test this hypothesis and to imitate the incomplete digestion of zircons, about 800 mg of IF-G bulk powder was digested with 2N HF at 90°C temperature for a day. The mixture

was then centrifuged, the residue was digested with NH_4HF_2 and analyzed for trace element concentrations with ICP-MS (see the detailed procedure in *annexe C.6*). The residue has trace element characteristics similar to those of zircons with a REE pattern strongly enriched in HREE compared to LREE with $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$ ratio of 0.0045 vs. 0.31 ± 0.06 (2SD, $n = 14$) for the bulk IF-G powders, a lower Th/U ratio of 1.57 vs. 2.78 ± 0.31 (2SD, $n = 14$) for the bulk powders and a much higher Zr concentration and Zr/Th ratio of 1210 for the residue vs. 19.2 ± 7.8 (2SD, $n = 14$) for the IF-G bulk powder. The $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the residue (0.035) is also significantly lower, and closer to that of zircon, than that for the bulk IF-G powders (0.56 ± 0.11 , 2SD, $n = 14$). The bulk Zr/Hf ratio of the IF-G powder digested with NH_4HF_2 (37.5 ± 6.9 , 2SD, $n = 13$) also supports presence of zircons in the IF-G standard. This value is similar, within error, to that for the average upper continental crust (Zr/Hf = 36; Rudnick and Gao, 2014) in which zircon is the main host of Zr and Hf. By contrast, modern seawater (Zr/Hf = 56-207; Bau, 1996; Godfrey et al., 1996, 2008; Firdaus et al., 2008), marine hydrogenetic ferromanganese crust (Zr/Hf = 50-90, Bau, 1996; Bau and Koschinsky, 2009; Schmidt et al., 2014), and detritus-free BIF (e.g., FeR-3 BIF reference material with Zr/Hf = 54; Bau and Alexander, 2009) have much higher Zr/Hf ratios because Zr and Hf are not hosted in zircons in these reservoirs.

Several independent geochemical lines of evidence therefore strongly suggest presence of zircons in the IF-G standard. Petrographic observations in thin sections and in the powder by Raman spectroscopy and SEM imaging failed to identify them and therefore these “phantom” zircons are likely to be small, on the order of tens to hundreds of nanometers, or too dispersed. However, several studies reported that rare zircons were separated from metacherts and BIFs of the BIF Member of the Snowpatch Formation (Nutman et al., 2007, 2009). Presence of zircons is somewhat unexpected for BIFs having as low Zr and Hf concentrations as the IF-G reference material (Zr = 0.81 ppm and Hf = 21.6 ppb). The structural formula of zircon indicates that it contains 50 wt% of zirconium (Zr). Assuming that Zr is entirely hosted in zircon in the IF-G standard, mass balance indicates that the proportion of ‘phantom zircon’ cannot exceed 0.00016 wt%, explaining why it was not observed petrographically. Using this maximum proportion and a Zr/Hf ratio of 37.5 for the IF-G bulk powder, zircon also accounts for 100 % of the Hf budget in the bulk powder (estimated Hf concentration of about 22 ppb vs. 21.6 ppb measured). Using REE concentrations measured in a zircon fraction by Garçon et al. (2014), such a low proportion of zircons would only contribute to 0.1 % of HREE budget (based on Yb)

and less than 0.002 % of the LREE budget (based on La) of the IF-G bulk powder, hence should have no impact on the REE patterns and REE budget of the BIF.

In light of these results, the IF-G standard is not ideal to be used as a reference material for trace element concentrations due to its mineralogical and geochemical heterogeneities. *Annexe C.10* presents the average trace element concentrations for the IF-G bulk powder with associated precisions based on the 12 duplicate analyses where at least 100 mg were digested with NH_4HF_2 .

5.2. Multiple radiogenic ages for the IF-G reference material: What do they mean?

5.2.1. Depositional age of the BIF

Previous studies reported rare zircons in BIFs of the Snowpatch Formation, including the sampling locality of the IF-G reference material. The few zircons about 50 μm in size yielded an U-Pb crystallization age of ca. 3695 Ma (Nutman et al., 2009). The ca. 3695 Ma zircons have stubby prismatic oscillatory-zoning, high Th/U ratios and negative Eu anomalies indicating their co-precipitation with plagioclase. Nutman et al. (2009) interpreted the zircons as being the products of volcanogenic activity, potentially ashfalls. They interpreted the depositional age of the BIFs to be contemporaneous with volcanic activity at ca. 3695 Ma.

Previously published whole-rock Pb isotopic composition of the Snowpatch Formation BIFs from the same area and their leached fractions also yielded the Eoarchean ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron dates at ca. 3.7 Ga, though some of them were initially interpreted as metamorphic rather than depositional ages. The Snowpatch Formation BIFs were first dated at 3760 ± 70 Ma (MSWD = 1) by Moorbath et al. (1973), based on a ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron on bulk samples. Later, Frei et al. (1999) dated hand-picked magnetite from the Snowpatch Formation BIFs at 3691 ± 22 Ma (MSWD = 0.4), based on a ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron. A third ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron dating of mesobands of the Snowpatch Formation BIFs yielded a date of 3691 ± 49 Ma (Frei & Polat, 2007). Based on the published literature (whole-rock ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron dates and U-Pb dates for zircon), the Snowpatch Formation BIFs, including the IF-G reference material, were deposited during the Eoarchean ca. 3.7 Ga ago, in agreement with the proposed age for the inner arc of the Isua Greenstone Belt (Nutman and Friend, 2009; Nutman et al., 2022).

5.2.2. Age of the detrital 'phantom zircons'

The Pb isotopic composition of the IF-G standard measured in this study, in particular their ^{207}Pb - ^{206}Pb date (Fig. 6a), confirms that this isotopic systematics traces processes of the Eoarchean age. The slope of the linear trend defined by our 9 duplicate analyses of the bulk IF-G powder however provides an age about 100 Ma older (3810 ± 7 Ma, MSWD = 1.06; Fig. 6a) than the ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron dates obtained in previous studies as discussed in the above section. The slope of the trend defined by the 8 duplicate analyses of the magnetite-rich fraction separated from the IF-G reference powder is even slightly older giving a date of 3858 ± 30 Ma (MSWD = 4.5).

The 'phantom zircons' of the IF-G reference material (c.f. Section 5.1) might have acted as a time capsule to preserve the primary Pb isotopic signature of the Snowpatch Formation BIFs. Zircon is a very resistant and highly U-enriched mineral that develops extremely radiogenic $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios through time. Zircons do not host high amounts of Pb, which explains why Zr and Pb concentrations do not co-vary in duplicate analyses of IF-G (see *annexe C.3.*), but their extremely radiogenic Pb isotopic composition, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios up to 4 orders of magnitude higher than those for common lead, has a strong influence on the bulk isotopic composition of the IF-G reference material. As in previous studies, our ^{208}Pb - ^{206}Pb isochron dates defined by the bulk IF-G powder and mineral fractions have no geological meaning since they are older than the formation age of the Earth (Fig. 6b). This isotopic feature is consistent with a major control of zircons on ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic composition because zircon does not contain as much Th as U, hence has far less influence on the radiogenic product of ^{232}Th that is ^{208}Pb .

To test this interpretation, theoretical Pb isotopic composition of a 3.81 Ga zircon was calculated. Since initial Pb and U contents of zircons at the time when they crystallized is not known, a range of possible U and ^{204}Pb concentrations (e.g. Garçon et al., 2014; Nutman et al., 1997b) was tested to account for some of the most extreme cases seen in the literature. As a result, 206 - ^{207}Pb isotopic composition of zircons having ^{204}Pb concentration of 2 or 20 ppb and initial U content of 30 or 500 ppm was estimated (Fig. 9a). A mixing between these zircons and the least radiogenic 207 - ^{206}Pb isotopic composition measured for the IF-G standard in this study has then been modelled (Fig. 9a). The important result of this exercise is that, whatever the amount of U and ^{204}Pb was initially present in the zircons, the mixing line defines a linear trend determined by both

the bulk IF-G powder and the magnetite-rich fraction. This indicates that the presence of only 0.00001 to 0.01 wt% zircons in the bulk IF-G powder and the magnetite-rich fraction can explain the whole range of measured Pb isotopic composition. Such low proportion of zircons is in line with that estimated from the trace element concentrations (see previous section 5.1, in which a maximum proportion of 0.00016 wt% zircon was estimated). The ^{207}Pb - ^{206}Pb date of 3810 ± 7 Ma with a MSWD of 1.06 is therefore interpreted as the average age of the zircons in the IF-G reference material.

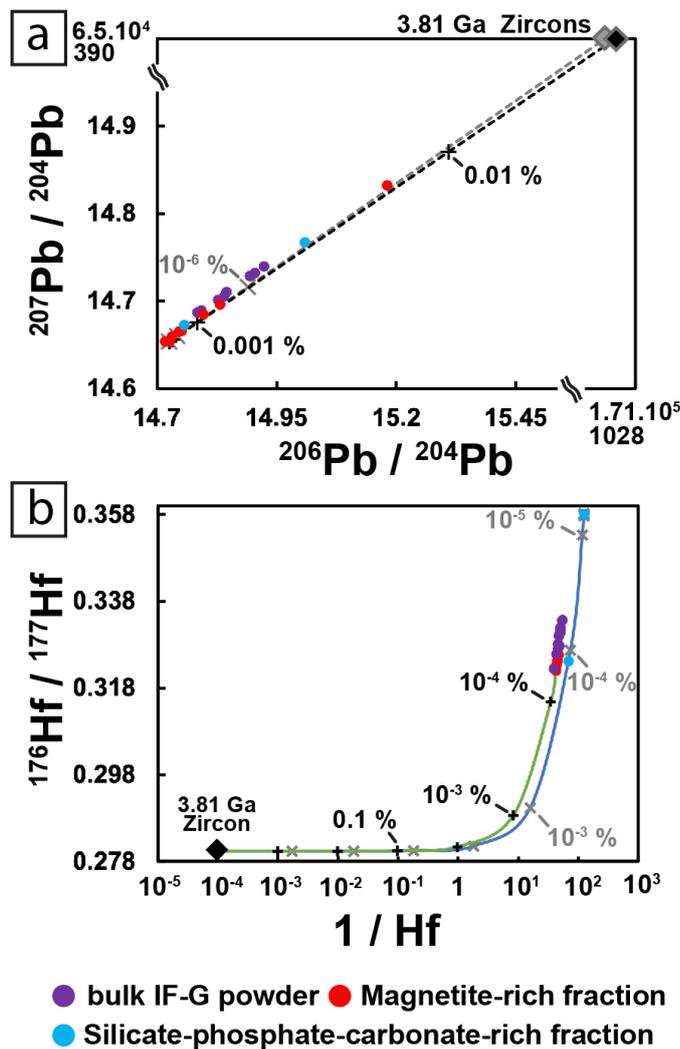


Fig. 9. Variability of Pb and Hf isotopic composition modelled as mixing with ca. 3.81 Ga zircons. (a) Pb-Pb isotopic composition. Dashed lines represent mixing lines between the least radiogenic magnetite-rich fraction (Mgt 8) and a 'phantom zircon' formed 3.81 Ga ago. The light-grey mixing line was calculated for a zircon containing 500 ppm of U and 2 ppb of ^{204}Pb . The black mixing line was calculated for a zircon containing 30 ppm U and 20 ppb ^{204}Pb . (b) Hf isotopic composition. The green mixing line was calculated between a 'phantom 3.81 Ga zircon' containing 80 ppm of Lu and 1 wt% Hf and the most radiogenic composition of the bulk IF-G powder (IFG7). The blue mixing line was calculated with the most radiogenic silicate-phosphate-carbonate-rich fraction (SiID). Ticks indicate contribution of 'phantom zircons' to the mixture following a power of 10.

The age must correspond to the average age of the detrital zircons in the BIF of the Snowpatch Formation from which the IF-G standard originated. The zircons could be either of volcanogenic origin or derived from an emerged landmass that had 3.81 Ga and older rocks exposed (consistent with 3814 ± 12 Ma and 3850 ± 12 Ma detrital zircon ages from the underlying Conglomerate Member; Nutman et al., 2009). There are no known

3.81 Ga rocks in the Northeastern Isua Inner Arc, but the zircons could have been derived from the outer arc, assuming that the studied BIF was deposited in a basin developed between the two arcs, or from the entirely recycled Inner Arc rocks. Thus, our study suggests detrital contribution to BIFs of the Snowpatch Formation, pointing to an emerged landmass with ca. 3.81 Ga and older rocks that are not known in the study area.

5.2.3. Lu-Hf and Sm-Nd isochron ages

A surprising feature of this isotopic dataset is that the bulk IF-G standard powder and the mineral fractions yielded younger Lu-Hf and Sm-Nd isochron ages, with high MSWD, than the ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic system (Fig. 6c-d). Lead is more mobile in fluids and during metamorphism than Sm, Nd, Lu and Hf (Rudnick and Gao, 2014) so it is uncommon for Archean rocks to preserve primary signals in their Pb isotopic signatures.

Bulk IF-G powder and the magnetite-rich fraction provide Lu-Hf isochron dates of 3338 ± 422 Ma (MSWD = 53.4; n = 11) and 3703 ± 506 Ma (MSWD = 6.42; n = 7), respectively (Fig. 6c). These dates are consistent with the assumed depositional age of the studied BIFs, but the age uncertainty and the dispersion of the datapoints around the linear trend are high (MSWD \gg 1). Such a high MSWD may indicate that the Lu-Hf isotopic system has been disturbed by post-depositional metamorphic events and/or that the mineral phases controlling the Hf isotopic composition are not cogenetic, for example resulting from mixing of minerals derived from different sources. To test the later interpretation, geochemical modeling has been performed to evaluate zircon contribution to the Hf isotopic composition of the IF-G reference material. Zircons are highly enriched in Hf so this mineral should exert a strong control on Hf isotopic composition of the IF-G reference material. However, Lu-bearing mineral phases such as apatites might also significantly contribute to the Hf isotopic budget of the IF-G reference material and its Lu/Hf ratio. To model the contribution of zircon, theoretical Hf isotopic composition of a 3.81 Ga zircon with Hf concentration of 10000 ppm and a $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ of 0.001 was calculated (Garçon et al., 2014) (Fig. 9b). Then a mixing between this theoretical zircon and material with the most radiogenic Hf isotopic composition measured in the duplicate analyses of the IF-G bulk powder and mineral fractions was modelled. The proportion of zircon required to explain the whole range of measured Hf isotopic composition is in the same range as the one needed to explain the ^{207}Pb - ^{206}Pb isotopic system i.e. around 0.0001 and 0.00001 wt%. This correspondence suggests that variable zircon amount in

the duplicate analyses of the IF-G bulk powder could account for the wide range of their Hf isotopic composition, hence the poor reproducibility of the standard despite large sample aliquots (between 250 and 500 mg for each duplicate). The full range of Hf isotopic composition measured in magnetite-rich and silicate-phosphate-carbonate-rich fractions can be explained in the same way. Notably, based on petrological observations and trace element analyses, these mineral fractions are far from being pure magnetite or silicate-phosphate-carbonate endmembers. The conclusion is thus that none of the Hf isotopic compositions measured in this study represent a pure seawater-precipitate endmember. They rather reflect different degree of mixing between zircons and other mineral phases (e.g., iron oxides, apatites) that could be either primary or secondary. Therefore, the large age uncertainties and high MSWD values associated with the Lu-Hf isochron dates of the bulk IF-G standard powder and magnetite-rich fraction (Fig. 6c) are interpreted to be a direct consequence of mixing of non-cogenetic mineral phases contributing in various proportions to the Hf isotopic composition.

Bulk IF-G powder and magnetite-rich fraction yielded Sm-Nd isochron dates of 2571 ± 411 Ma (MSWD = 0.9, $n = 10$, without outlier IF-G 11) and 2787 ± 731 Ma (MSWD = 3.16, $n = 8$), respectively (Fig. 6d). These dates are much younger than the assumed depositional age of the studied BIFs (i.e., 3.7 Ga), although with large uncertainties. Large variability in LREE concentrations between the duplicate analyses of the IF-G reference material suggests that apatite played a major role in defining their Nd isotopic composition. Lepland et al. (2002) and Nishizawa et al. (2005) reported two generations of apatite from the Snowpatch Formation BIFs based on in-situ REE analyses. First generation of apatite has relatively flat REE patterns that were interpreted to reflect chemical sedimentary origin and seawater composition. The second apatite generation has MREE-enriched or LREE-depleted patterns interpreted to reflect precipitation from carbonate-rich metasomatic fluids. Based on Sm and Nd apatite concentrations published by Nishizawa et al. (2005) and trace element patterns published by Lepland et al. (2002), the first apatite generation has $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios between 0.11 and 0.13, while the second apatite generation has higher $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios at around 0.2-0.3. Our analyses of the IF-G reference material yielded $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ratios between 0.134 and 0.140, significantly higher than those of the silicate-phosphate-carbonate-rich fraction (0.114 and 0.119) and lower than those of the magnetite-rich fraction with one sample excluded (>0.14 ; Fig. 6c). The Nd isotopic composition of the IF-G standard thus seems to

reflect a mixture of two source components that could be the two apatite generations identified by Lepland et al. (2002). Note that the resetting of the Sm-Nd isotopic system of the Snowpatch Formation BIF has been inferred in previous studies (Frei et al., 1999; Frei and Polat, 2007; Miller and O’Nions, 1985; Shimizu et al., 1990). In conclusion, the Sm-Nd isochron dates (Fig. 6d) likely reflect both mixing and post-depositional, metamorphic events and hence have no geological meaning as indicated by their large uncertainties.

5.3. Is there a geochemical meaning for the extremely radiogenic initial Hf isotopic composition of the Isua BIF and its magnetite-rich fraction?

Interpreting an initial Hf isotopic composition of the Isua BIF, or any other rock, in term of sources requires that the isotopic system remained closed to any addition and loss of parent and daughter elements since the deposition of the sediments. One way to check if this is indeed the case is to verify that the Lu-Hf isochron dates defined by a suite of cogenetic rocks or minerals yield geologically meaningful ages. In the previous section, it has been suggested that the trends seen in Fig. 6c are due to mixing of magnetite with zircon and potentially two generations of apatite with different Lu and Hf concentrations that are unlikely to be cogenetic. Therefore, there is no way to evaluate whether the initial Hf isotopic compositions are meaningful from a geological point of view.

Initial Hf isotopic composition calculated at 3.7 Ga for the bulk IF-G powder yields extremely radiogenic values up to $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ of +102.4 to +192.8 with propagated errors estimated to be $< 10 \epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ (see *annexe C.14.*). The $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios of the bulk IF-G powder are >0.5 , much higher than those for any other silicate rock on Earth, indicating substantial contribution of radiogenic Hf to the present-day $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ ratio of the IF-G standard and making initial ϵHf values critically dependent on the radiogenic correction. The present-day Hf isotopic composition of IF-G is $\epsilon\text{Hf}_{(0)} = +1637 \pm 225$ (2SD, $n = 11$). Considering its $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio of 0.620 ± 0.097 (2SD, $n = 11$), ϵHf value increases by 40 units every 100 Ma. The main sources of error in the calculated initial isotopic composition are the parent-daughter ratio, $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios, and the depositional age. The mixed Lu-Hf spikes used in this study were specifically calibrated for BIFs and thus guarantee the best possible precision on the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratio. Propagation of the error on

the $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ratios (i.e., 0.5%) cannot explain the extremely radiogenic values measured for the IF-G standard as it amounts to a maximum of 10 $\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{ Ga})}$ units. The age at which the Hf isotopic composition is calculated is more critical. Calculating initial Hf isotopic composition at 3.81 Ga (the ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron date obtained in this study) yields less radiogenic initial ϵHf , on average +109 $\epsilon\text{Hf}_{(3.81\text{ Ga})}$, but they are still unrealistic. The magnetite-rich fraction has initial $\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{ Ga})}$ even higher than that for the bulk IF-G powder as they range between +196.1 and +219.7.

Very radiogenic initial ϵHf values have commonly been reported for the Archean BIFs from several localities (Viehmann, 2018), including 2 Isua BIF samples presumably from the ca. 3.75 Ga Dividing Sedimentary Unit (Fig. 1) for which $\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{ Ga})} > +30$ were calculated (Blichert-Toft et al., 1999). Viehmann (2018) interpreted this highly radiogenic Hf isotopic signature, decoupled from initial Nd isotopic compositions, as primary Archean seawater composition alike that for modern seawater. This composition could reflect the zircon-free Hf isotopic composition of felsic continents, in other words contribution of radiogenic Hf released from minerals other than zircon during weathering of emerged continents. This peculiar isotopic signature is then taken as an evidence for the presence of large felsic, emerged continental landmasses in the Archean (Viehmann, 2018).

To the best of our knowledge, the $\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{ Ga})}$ of the IF-G reference material constrained in this study are the highest ever reported for an Archean BIF so far. Explaining these values by the contribution of radiogenic mineral phases to the Hf isotopic budget of seawater calls for extreme scenario implying the presence of large emerged continental landmasses in the Hadean, which is not supported by existing constraints (e.g. Flament et al., 2013). Given the potential influence of secondary apatites on Lu concentration and Lu/Hf ratio of the IF-G reference material and its magnetite-rich fraction, it seems more likely that metamorphic events disturbed the Lu-Hf isotopic system.

5.4. A word of caution about the use and meaning of 'typical seawater trace element signature'

The shape and anomalies of the REE+Y patterns normalized to post-Archean Australian shales (PAAS; Nance and Taylor, 1976) are often used to evaluate whether BIF deposits record the geochemical signature of ancient seawater and can be used as an archive to study Archean surface conditions (Bolhar et al., 2004). The IF-G standard displays the archetype signature of a genuine Archean seawater precipitate devoid of terrigenous input (Bau et al., 1996; Bolhar et al., 2004; Friend et al., 2008). Amongst these typical geochemical features are a depletion of LREE relative to the HREE, a general REE+Y-depletion compared to shales (PAAS) associated with low HFSE and Al contents, indicating the lack or low content of detrital aluminosilicates, and the well-defined positive La, Gd, Eu and Y anomalies (Figs. 5a, b). Positive Eu anomalies are attributed to larger contribution of Eu-rich, reduced high-temperature hydrothermal fluids to the global seawater budget (Bau & Dulski, 1999; Bau & Moller, 1992; Michard, 1989). Positive La, Gd and Y anomalies are due to a particular electronic configuration and complexation behavior of these elements that enhance their stability in solution (seawater) compared to other REEs (De Baar et al., 1991, 1985; Bau et al., 1996; Bolhar et al., 2004).

The Sm-Nd and Lu-Hf isotopic composition of the studied bulk IF-G reference powder and the separated mineral fraction are disturbed by metamorphic events (see Sections 5.2.3. and 5.3.) and cannot be reliably interpreted as a seawater signature. Furthermore, the presence of 'phantom zircons' in the bulk IF-G reference powder challenges the interpretation that low HFSE content in BIFs (even on the order of a 1 ppm) is a criterion to rule out contribution of terrigenous input. While the proportion of zircons in the IF-G reference material is extremely low, probably on the order of 0.0001 - 0.00001 wt%, they impose a significant control over the Pb and Hf isotopic compositions of the BIF. The effect of 'phantom zircon' on HFSE concentrations and Hf-Pb isotopic composition of BIFs should therefore be considered in future BIF studies.

6. Conclusions

The study provides petrographic and geochemical (trace element and Pb, Hf and Nd isotope) analyses of the IF-G reference material, which is one of the oldest BIF deposits known on Earth so far. The IF-G reference material was sampled from the BIF Member of the Snowpatch Formation in the Northeastern Isua Greenstone Belt (Greenland), which has been affected by an amphibolite grade metamorphism. The IF-G reference material however serves as a reference for trace element concentrations and is thought to record typical features of ancient seawater, in particular its REE-Y patterns.

The key conclusions of this study can be summarized as follows:

- The IF-G reference material is highly heterogenous in terms of grain size, mineralogy, and geochemistry. Our results suggest that the nugget effect of apatite and zircon explain the poor reproductivity of its trace-element concentrations and Pb, Nd and Hf isotopic composition.

- The duplicated analyses of the bulk IF-G powder provide a well-defined ^{207}Pb - ^{206}Pb isochron date of 3810 ± 7 Ma (MSWD = 1.06), which is about 110 Ma older than the presumed depositional age of the BIF. Based on binary mixing calculations, this date might correspond to the average age of the zircon population hosted in the BIF. The age difference highlights a potential detrital contribution from >3.8 Ga emerged landmass that has not yet been documented in the Inner Arc of the Isua Greenstone Belt.

- The initial Hf isotopic composition of the IF-G reference material and its magnetite-rich fraction yield unrealistically high radiogenic values at 3.7 Ga, with $\epsilon\text{Hf}_{(3.7 \text{ Ga})}$ between +100 and +250. Highly radiogenic ϵHf values are often reported for the Archean BIFs and interpreted to reflect weathering of large emerged landmasses of felsic continental crust. Instead, these values might reflect variable contribution of volcanic and detrital zircons and primary and secondary apatites, affecting the Lu/Hf ratio of BIFs.

- Finally, the results of this study challenge the notion that the typical seawater-like REE-Y patterns associated with low Zr and Al concentrations in chemical sediments such as BIFs guarantee minimal contribution of terrigenous material to this geochemical archive and excellent preservation of primary seawater signatures, including that of radiogenic isotope composition.

Acknowledgement

We thank C. Cloquet (SARM Nancy, France) for sending us a hand sample of the reference material for petrographic study and C. Constantin (LMV, Université Clermont Auvergne) who prepared thin sections. C. Bosq (LMV, Université Clermont Auvergne) helped to ensure optimal conditions in the clean lab of the LMV. We thank C. Fonquernie (LMV, Université Clermont Auvergne) who carried major element analyses; J.L. Piro, M. Neimard and A.M. Gannoun (LMV, Université Clermont Auvergne) for their technical contribution during ICP-MS and MC-ICPMS measurements; E. Voyer and E. Gardés (LMV, Université Clermont Auvergne) for their technical contribution to maintain the LMV SEM instrument and assistance in powder analyses to search zircons; F. Schiavi for her help and guidance to identify mineral phases with RAMAN spectrometry. This study was funded by the European Research Council (ERC Starting Grant – GOforISOBIF, Grant agreement N°852239). This is a contribution no. to the ClerVolc program of the International Research Center for Disaster Sciences and Sustainable Development at the University of Clermont Auvergne. A.B. acknowledges support from the Petroleum Foundation of the American Chemical Society grant 624840ND2.

Chapitre 5 - Les BIF de Témagami (2,7 Ga, Canada) : un cas d'étude pour déterminer l'origine des bandes riches en fer et en silice

Notre étude se focalise sur les BIF de Témagami (2,7 Ga) qui sont considérés comme des BIF très faiblement affectés par le métamorphisme et avec très peu de déformation post-dépôt (Bennett, 1978 ; Bowins & Heaman, 1991). De par la préservation de leur spectre d'eau de mer, ils sont considérés comme des archives de l'eau de mer néoarchéenne (Bau & Alexander, 2009 ; Viehmann et al., 2014 ; Diekrup et al., 2018 ; Schulz et al., 2021 ; Bau et al., 2022 ; Mundi-Petermeier et al., 2022). Nous proposons une étude géochimique haute résolution sur 4 échantillons de BIF de Témagami. Dix-neuf bandes (bandes riches en Fe et bandes riches en Si) ont été extraites et analysées pour leur contenu en majeurs, traces et compositions isotopiques en Hf-Nd. A partir de ces résultats, j'ai également effectué une modélisation géochronologique pour évaluer si différentes sources d'Hf pourraient expliquer les datations isotopiques, qui se révèlent imprécises, ainsi que la dispersion des données dans les diagrammes isochrones. Le but étant de caractériser l'origine continentale ou hydrothermale de l'Hf et du Nd dans les bandes riches en fer et en silice des BIF archéens.

1. Les BIF de Témagami

1.1. Contraintes temporelles et conditions métamorphiques

Les BIF analysés dans cette étude font partie de la ceinture de roches vertes de Témagami, située dans le Craton supérieur au Canada. Cette ceinture est constituée de roches néoarchéennes de 2,69 – 2,76 Ga (Fig. 1), correspondant à une succession de roches volcaniques et sédimentaires recoupées par des intrusions felsiques et mafiques (Bennett, 1978 ; Blum, 1986 ; Fyon & Crocket, 1986).

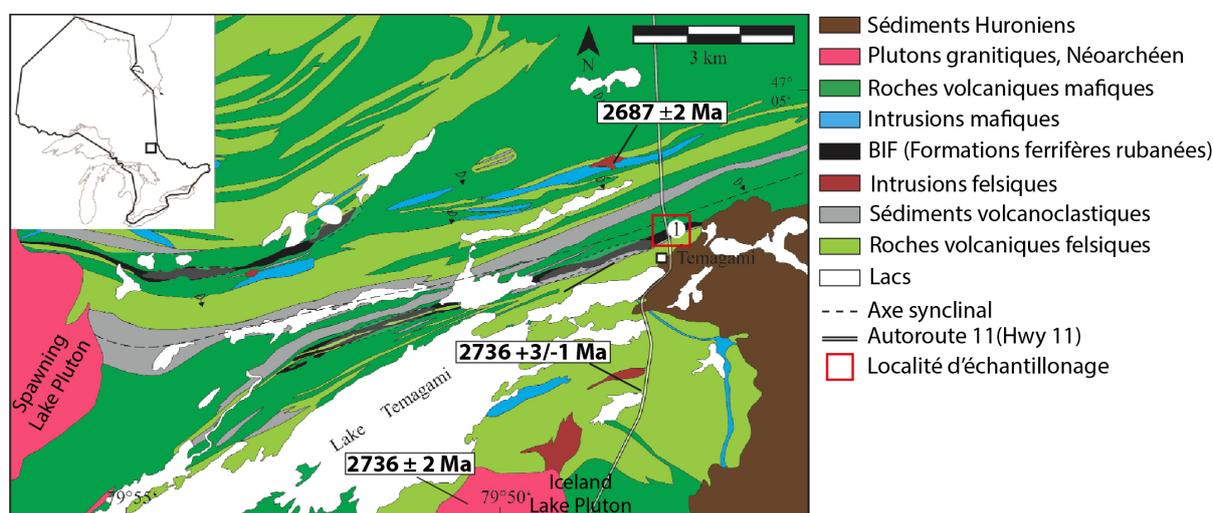


Figure 1. Carte géologique de la ceinture de roches vertes de Témagami (Canada) modifiée depuis la carte de Diekrup et al. (2018). Le rectangle rouge localise la zone d'échantillonnage en bordure de l'autoroute 11, au nord de la ville de Témagami.

Les échantillons en ma possession proviennent d'une unité de BIF affleurant en bordure de l'autoroute 11 (Highway 11), au nord de la ville de Témagami (Fig. 1). Cette unité de BIF repose stratigraphiquement sur des roches sédimentaires volcanoclastiques-terrignées et des roches volcaniques felsiques, dont une coulée rhyolitique datée à 2736 ± 3 Ma (Bowins & Heaman, 1991). Elle est surmontée par des roches volcaniques, calco-alcalines avec des andésites-dacites, mais également mafiques avec des basaltes tholeiitiques. Ces dépôts volcaniques sont recoupés par une intrusion rhyolitique dont l'âge U-Pb obtenu sur des zircons est de 2687 ± 2 Ma (Bowins & Heaman, 1991). Ces deux

datations réalisées impliquent que l'âge de dépôt de cette unité de BIF est nécessairement compris entre 2736 ± 3 Ma et 2687 ± 2 Ma.

Les roches volcano-sédimentaires de la partie centrale de la ceinture de Témagami ont subi un métamorphisme régional de faible degré (facies schistes verts ; i.e. < 350 °C ; Blum, 1986). Elles ont par contre atteint le degré amphibolite au niveau des intrusions felsiques plutoniques (Bennett, 1978 ; Blum, 1986). Ces intrusions plutoniques cernent la ceinture de roches vertes de Témagami et auraient un âge néoarchéen (Bennett, 1978). Trois intrusions sont connues et correspondent au batholithe Chambers-Strathy, qui cerne les parties Nord et Est de la ceinture (non visible sur la Fig. 1, c.f. Ayer et al., 2006), au pluton Spawning Lake à l'Ouest, et le pluton Iceland Lake au Sud. Ce dernier a été daté à 2736 ± 2 Ma (Bennett, 1978) (Fig.1). Ces plutons sont des monzonites, trondhjemites et granodiorites. Pour plus de détails sur le contexte géologique de la ceinture de roches vertes de Témagami le lecteur peut se référer aux travaux de Diekrup (2019).

1.2. Échantillons, préparation et analyses réalisées

Cette étude se focalise sur 5 échantillons d'environ 20x20x15cm (longueur x largeur x hauteur) provenant de la même succession stratigraphique à Témagami (2,7 Ga, Province Abitibi, Canada). Ces échantillons ont été récoltés par M. Garçon lors d'une mission de terrain réalisée en 2017. Quatre échantillons (AB73a, AB73b, AB73c et AB73d) sont des BIF et un échantillon est un grès (AB74). Le grès provient des sédiments terrigènes sous-jacent la section de BIF (c.f. 1.1). Des quatre échantillons de BIF (Fig. 2), j'ai séparé à la scie et avec une carotteuse 19 bandes (bandes grises et bandes noires). J'ai ensuite attribué un nouveau nom d'échantillon aux 19 bandes prélevées (Fig. 2), selon la coloration grise ou noire dominante. Les bandes noires sont plus pauvre en Si et plus enrichies en fer (notation Fe associée à des numéros pour les différentes bandes d'un même échantillon) que les bandes grises (Notation CH pour « chert » associée à des numéros pour les différentes bandes d'un même échantillon). Par exemple, pour l'échantillon AB73a, les différentes bandes sont nommés : « AB73a_CH1 » - couleur grise dominante, « AB73a_Fe1 » - couleur noire dominante, etc. (Fig. 2).

J'ai réalisé une caractérisation des concentrations en éléments majeurs par dissolution en utilisant un protocole de fusion alcaline. La détermination de la perte au

feu (LOI) nécessitant un peu plus de 1 g de poudre, certains échantillons n'ont pas été caractérisés, dû à la faible quantité de poudre récupérée après le sciage/carrotage-concassage-broyage. J'ai choisi pour ces quelques échantillons (AB73aFe1, aFe3 AB73aFe4, AB73cCH1, AB73dFe1 et AB73dCH1) de les préserver de la caractérisation de la LOI pour favoriser la mesure des compositions isotopiques en Hf. J'ai ensuite dissous à nouveau les 20 échantillons (19 bandes de BIF et un grès en roche totale) pour caractériser le contenu en éléments traces par voie humide en utilisant un protocole impliquant du NH_4HF_2 . Enfin, les échantillons ont été dopés avec des spikes mixtes (^{149}Sm - ^{150}Nd et ^{176}Lu - ^{178}Hf) pour déterminer les rapports père-fils $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et les compositions isotopiques en Hf-Nd. Les éléments d'intérêts ont été isolés et purifiés sur des colonnes chromatographiques ioniques pour les mesurer sur le MC-ICPMS Neptune+ du laboratoire (c.f. *Chapitre 2 sections 3.2.2 et 3.3*).

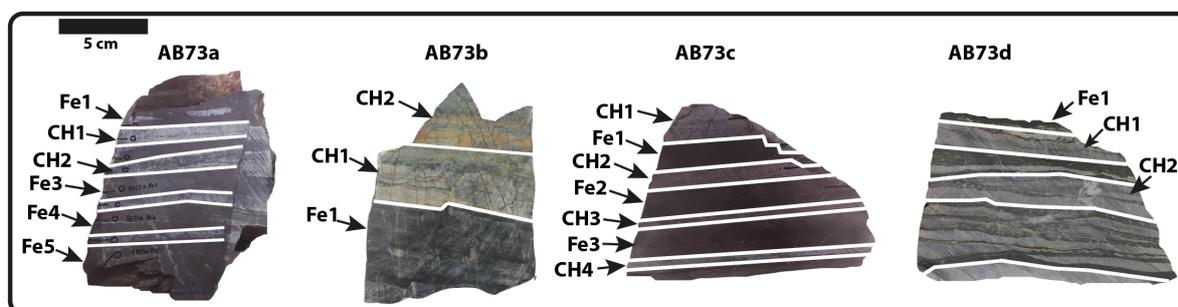


Figure 2. Photos des quatre échantillons de BIF de Témagami (Canada). Les 19 bandes prélevées par sciage et carrotage sont indiquées sur les côtés des échantillons. Chaque bande est associée avec la roche mère dans laquelle la bande a été prélevée.

2. Caractérisation pétro-géochimique des BIF de Témagami

2.1. Pétrographie des BIF

Les échantillons de BIF de Témagami sont composés d'une alternance de bandes grises et noires dont les épaisseurs varient du millimètre au centimètre (Fig. 2). Les bandes grises sont majoritairement constituées de quartz (SiO_2) et les bandes noires de magnétite (Fe_3O_4) (Fig. 3a).

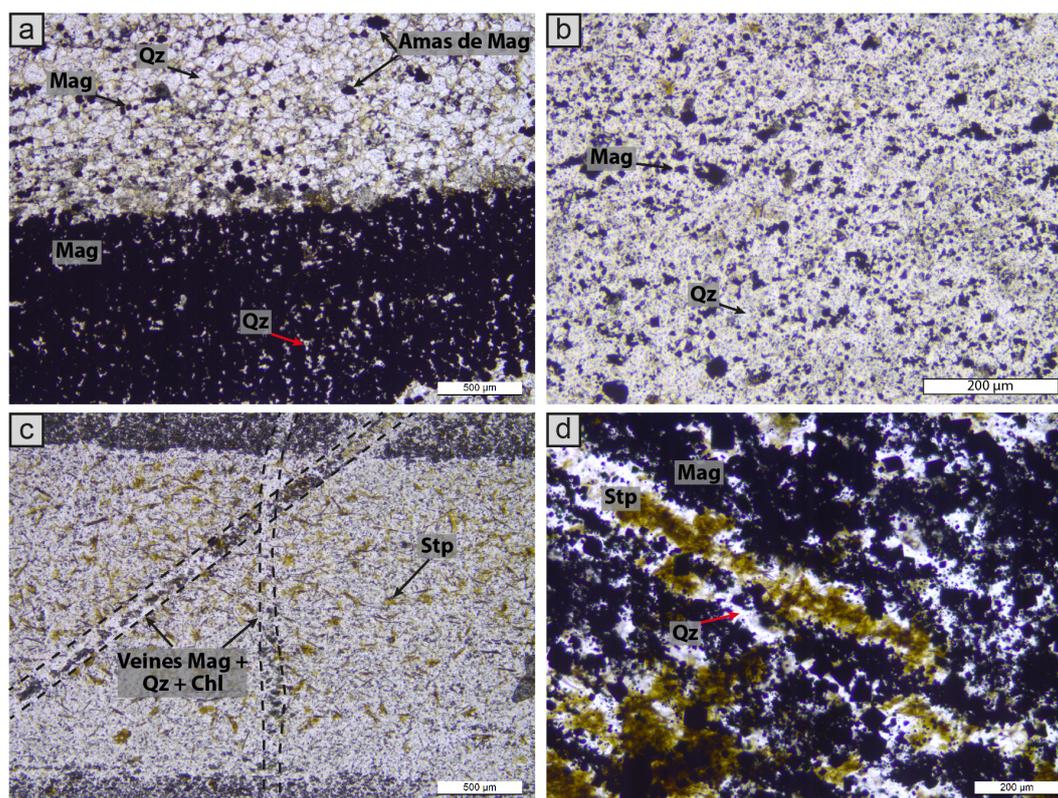


Figure 3. Photographie au microscope en lumière polarisée non analysée montrant (a) les bandes grises riches en (Si)-quartz et les bandes noires riches en (Fe)-magnétite. On observe des magnétites et des amas de magnétites dispersés dans la bande riche en (Si)-quartz. (b) Une bande grise avec un contenu en magnétite plus élevé. Les magnétites sont dispersées de façon homogène dans cette bande riche en quartz. (c) Bande grise (riche en quartz) présentant des minéraux bruns allongés de stipnomelane. Deux veines recoupent à 45° et 90° à la fois la bande grise (riche en quartz et en stipnomelane) au centre de la photo et à la fois les bandes noires (riches en fer) en bas et en haut de la photo. Ces deux veines ont la même composition minéralogique (quartz, chlorite, magnétite). Les magnétites de ces veines sont probablement arrachées aux bandes riches en Fe lors de la mise en place des veines. La veine à 45° est antérieure à celle à 90°. (d) Zoom sur une bande de magnétite contenant du stipnomelane. On observe notamment la disposition d'une couche de stipnomelane entre deux horizons riches en magnétite.

Mag : magnétite ; Qz : quartz ; Chl : chlorite ; Stp : stipnomelane

Les bandes noires sont constituées de cristaux de magnétite d'une taille variant de 10 à 100 µm de diamètre et sont associées avec une part mineure de cristaux de quartz d'une taille de 10 à 100 µm de diamètre. Les bandes grises sont constituées d'un ciment de cristaux de quartz présentant une taille plus ou moins homogène autour de 100 µm, et possédant de nombreuses inclusions de magnétite d'une taille inférieure à 10 µm. On trouve également des magnétites de 10-50 µm aux jointures des cristaux de quartz et sous la forme d'amas de magnétite d'un diamètre 50 à 150 µm. Certaines bandes grises présentent une plus forte concentration de magnétite et d'amas de magnétite (Fig. 3b).

Les bandes grises et noires peuvent aussi contenir une part de minéraux phyllosilicatés, notamment du stipnomelane $[K(Fe^{2+}, Mg, Fe^{3+})_8(Si, Al)_{12}(O, OH)_{27-n}(H_2O)]$ et de la chlorite $[(Fe, Mg, Al)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8]$. La présence de stipnomelane n'est pas systématique dans les bandes. On peut observer du stipnomelane dispersé dans des bandes grises (Fig. 3c) ou entre les magnétites dans des bandes riches en magnétite (Fig. 3d). Le stipnomelane est un phyllosilicate commun dans les BIF qui ont connu un faciès métamorphique de grade schiste vert. Il est commun dans les argilites et remplace le verre volcanique des lits de tufs felsiques (Bekker et al., 2014). Le précurseur du stipnomelane des BIF est probablement une argile riche en Fe de type smectite et dérivée d'une source volcanoclastique (Trendall & Blockley, 1970 ; Pickard, 2002 ; Krapež et al., 2003 ; Haugaard et al., 2016). La présence de stipnomelane facilement observable dans certaines bandes pourrait suggérer un apport terrigène ponctuel se mélangeant avec le Fe et le Si dissous dans l'eau de mer.

Les bandes de BIF de Témagami sont recoupées par deux générations de veines. L'ordre chronologique est déterminé par l'observation pétrographique des recoupements qui suggèrent de l'évènement le plus ancien au plus récent : (i) une génération de veines de 300 μm de large, composées d'un ciment de quartz avec des cristaux d'une taille d'environ 100 μm , ainsi que de rare magnétites et de chlorite de 10-50 μm (ii) une génération de veines de 300-500 μm de large composées uniquement d'un ciment de calcite, avec des cristaux d'une taille comprise entre 100 et 500 μm ;

L'échantillon AB73c est celui qui présente le plus grand nombre de bandes contenant du stipnomelane et de la chlorite. L'échantillon AB73a est l'échantillon le plus recoupé par les veines de calcite.

2.2. Éléments majeurs

La composition en éléments majeurs des échantillons de BIF et du grès de Témagami sont reportés dans l'*annexe D.1*. L'échantillon riche en SiO_2 (Ab73cCH1) boucle à seulement 81 pds%. Il a été normalisé à 100 pds%, passant de 77,7 pds% de SiO_2 à 95,8 pds%.

Les bandes séparées des BIF de Témagami contiennent cinq constituants majeurs : SiO_2 ; Fe_2O_3 , CaO, MgO et Al_2O_3 . Les autres constituants mesurés : Na_2O , K_2O ,

TiO_2 , MnO et P_2O_5 n'excèdent pas les 0,3 pds% et peuvent être considérés comme des éléments mineurs dans nos échantillons. La perte au feu (LOI) des bandes de BIF est généralement inférieure à 2 pds% sauf dans le cas de deux échantillons avec des LOI de 3,39 et 5,82 pds% pour des teneurs en Fe_2O_{3t} de respectivement 7,82 et 12,78 pds%. Le Fe_2O_{3t} et le SiO_2 sont les deux constituants dominant la composition des bandes des BIF. La teneur en Fe_2O_{3t} des bandes de BIF varie de 3,03 pds% à 71,16 pds% et celle du SiO_2 de 21,0 pds% à 95,81 pds% (Fig. 4a).

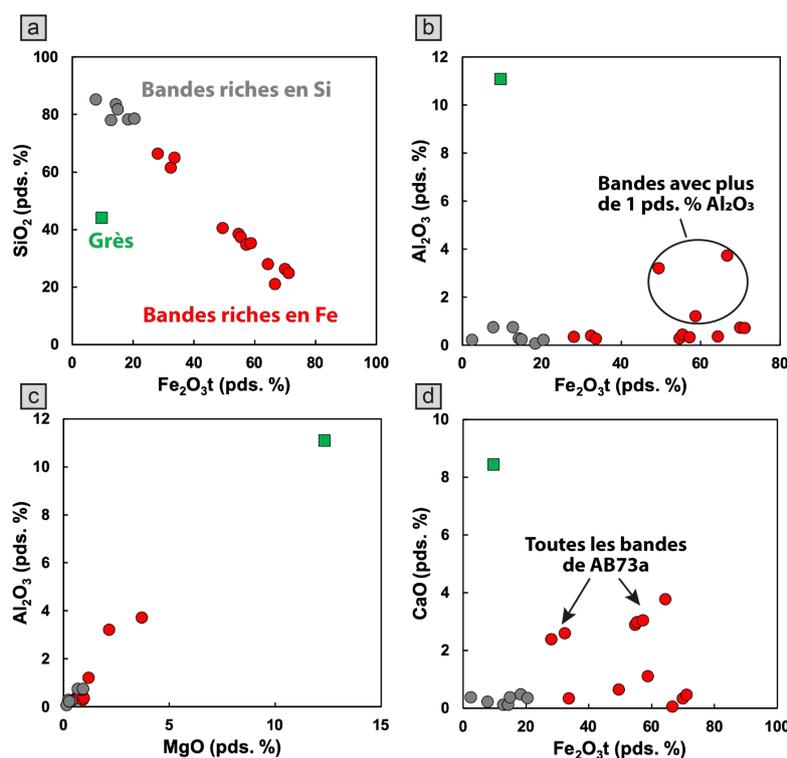


Figure 4. Diagrammes des teneurs en quelques éléments majeurs des bandes des quatre échantillons de BIF et de l'échantillon de grès. (a) SiO_2 vs Fe_2O_{3t} permettant de distinguer les bandes riches en Fe et en Si. (b) Al_2O_3 vs Fe_2O_{3t} montrant des teneurs inférieures à 1 pds% en Al_2O_3 pour la majorité des bandes à l'exception de trois bandes (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1). (c) Al_2O_3 vs MgO montrant que les trois bandes enrichies en Al_2O_3 le sont aussi en MgO . (d) CaO vs Fe_2O_{3t} permettant de distinguer que toutes les bandes du BIF AB73a sont enrichies en CaO par rapport au reste des bandes des trois autres BIF.

Notons qu'il est relativement complexe de donner une définition chimique précise d'une bande noire et d'une bande grise. Une bande grise peut juste être considérée comme plus riche en Si et plus pauvre en Fe qu'une bande noire. Pétrographiquement, une bande grise contient principalement du quartz associé en moindre proportion à de la magnétite. A l'opposé, une bande noire contient surtout de la magnétite et seulement un peu de quartz. Pour la suite de cette étude, nous avons décidé de distinguer les bandes de BIF sur un critère chimique, indépendamment de la couleur noire ou grise des bandes (Fig. 4a). Il est ainsi possible de distinguer : (1) le groupe des bandes fortement enrichies en Si (n = 7, AB73bCH1, AB73bCH2 ; AB73bFe1 ; AB73cCH1 ; AB73cCH2 ; AB73dFe1 ; AB73dCH2) avec des teneurs en SiO_2 > 75 pds% et des teneurs en Fe_2O_{3t} < 25 pds% ; et (2) le groupe des bandes riches en Fe (n = 12, AB73aCH1 ; AB73aCH2 ; AB73aFe1 ; AB73aFe3 ;

AB73aFe4 ; AB73aFe5 ; AB73cFe1 ; AB73cFe2 ; AB73cFe3 ; AB73cCH3 ; AB73cCH4 ; AB73dFe1) avec des teneurs en $\text{SiO}_2 < 75$ pds% et des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25$ pds%.

Les teneurs en Al_2O_3 de la plupart des bandes de BIF sont inférieures à 1 pds% avec une teneur moyenne de $0,40 \pm 0,43$ pds% (2SD, $n = 16$), en excluant les trois bandes les plus riches en Al_2O_3 : AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1 qui ont des teneurs respectives de 1,20, 3,21 et 3,72 pds% (Fig. 4b). Ces trois bandes riches en Al_2O_3 montrent aussi des teneurs plus élevées en MgO, respectivement 1,19, 2,16 et 3,71 pds%, alors que la moyenne des autres bandes est de $0,62 \pm 0,56$ pds% (2SD, $n = 16$) (Fig. 4c). Les teneurs en CaO des 6 bandes provenant de l'échantillon de BIF AB73a sont en moyenne de $2,94 \pm 0,95$ pds% (2SD, $n = 6$), alors que les autres bandes de BIF ont une teneur moyenne plus faible de $0,38 \pm 0,54$ pds% (2SD, $n = 13$) (Fig.4d). Enfin, l'échantillon de grès possède une teneur en SiO_2 de 44 pds%, avec des teneurs élevées en Al_2O_3 , MgO, TiO_2 et P_2O_5 de 11,08, 12,33, 0,73, et 0,46 pds%, respectivement.

2.3. Éléments traces

Le contenu en éléments traces des bandes de BIF analysées est reporté dans l'annexe D.2 de ce manuscrit. Les répliques instrumentaux et les duplicatas d'analyses (nouvelles dissolutions des échantillons) sont reportés dans les annexes A.2 et A.3.

2.3.1. Contamination des BIF par du matériel terrigène

L'échantillon de grès montre des teneurs élevées en HFSE (high field strength elements : Ti, Zr, Nb, Hf), avec une teneur en Ti de 4041 ppm, en Zr de 84 ppm, en Nb de 3,74 ppm et en Hf de 2,32 ppm. Le rapport Zr/Hf de cet échantillon terrigène est de 36,2 (Fig. 5a). Les bandes de BIF montrent quant à elles des teneurs globalement faibles en HFSE ($n = 16$), avec des teneurs en Ti < 176 ppm, Zr < 10 ppm, Nb $< 0,6$ ppm et Hf $< 0,2$ ppm. Cependant les trois bandes (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1), avec des teneurs élevées en Al_2O_3 et MgO, ont des teneurs également plus élevées que le reste des autres bandes de BIF en Zr (de 12,1 – 32,2 et 59,4 ppm, respectivement), Hf (0,300 – 0,874 et 1,49 ppm) (Fig. 5a). Les trois bandes (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1) ont aussi des teneurs en Th plus élevées que le reste des autres bandes ($< 0,4$ ppm), avec 0,53 – 1,42 et 1,45 ppm de Th, respectivement (Fig. 5b).

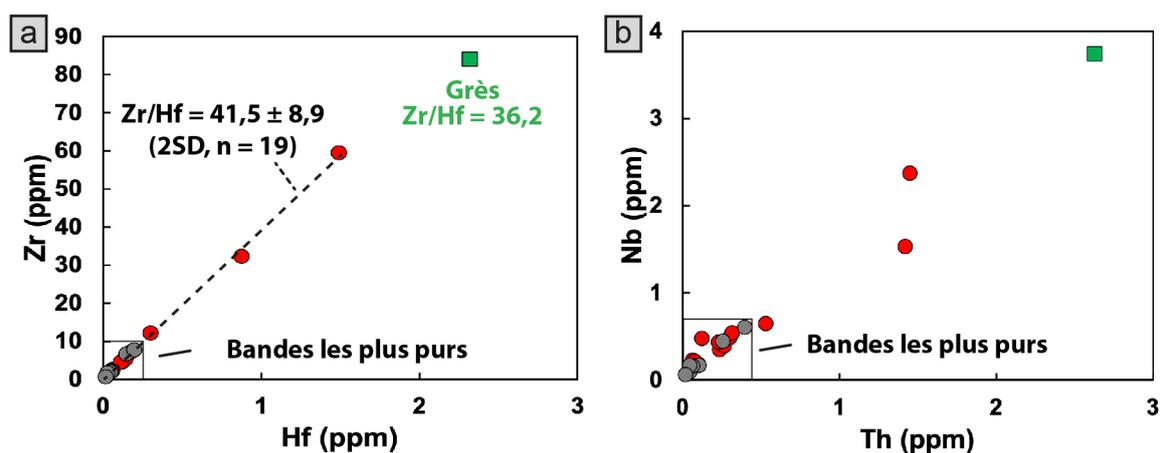


Figure 5. Diagrammes binaires montrant les variations de concentrations en éléments traces dans les bandes de BIF et le grès de Témagami. (a) Zr vs. Hf et (b) Nb vs. Th. Le grès et trois bandes de BIF se démarquent du reste des autres bandes par des concentrations en Zr, Hf, Nb, Th plus élevées.

Le rapport Zr/Hf de l'ensemble des bandes de BIF ($41,5 \pm 8,9$ (2SD, n = 19)) est plus élevé que celui du grès (Zr/Hf = 36,2). Les trois bandes aux concentrations en Zr > 10 ppm ont un rapport moyen Zr/Hf = $39 \pm 3,8$ (2SD, n = 3), et le reste des autres bandes, un rapport moyen de $41,9 \pm 9,4$ (2SD, n = 16).

Aux vues des concentrations en éléments traces des différentes bandes de BIF, Trois d'entre elles (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1) appartenant à 2 échantillons différents peuvent être considérées comme significativement contaminées par du matériel terrigène. Ces trois bandes sont aussi celles ayant des teneurs en MgO et Al₂O₃ plus élevées que les autres.

2.3.2. Préservation de la signature chimique de l'eau de mer

La figure 6 illustre les compositions en Terres Rares et Yttrium (REE+Y) des bandes de BIF de Témagami normalisées au PAAS (argiles australiennes post-archéennes, Nance & Taylor, 1976). Les bandes de BIF riches en Fe ont un contenu total en REE+Y variant de $\Sigma\text{REE+Y} = 8,92$ à 51,1 ppm. Ces teneurs sont plus élevées que celles mesurées dans les bandes de BIF riches en Si, avec un $\Sigma\text{REE+Y} = 1,82$ à 20,7 ppm. Les trois bandes de BIF contaminés par le terrigène (cf. section précédente 3.3.1) ont un contenu total de REE+Y supérieur aux autres bandes variant de 35,0 à 51,2 ppm (Fig. 6). L'échantillon de grès a un $\Sigma\text{REE+Y} = 145,2$ ppm.

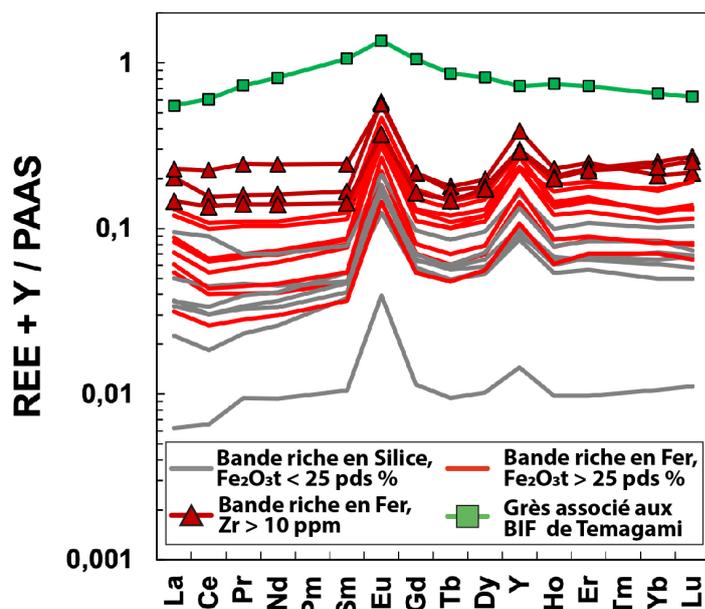


Figure 6. Spectres d'éléments traces REE+Y normalisés au PAAS (Post Archean Australian shales) de Nance & Taylor (1976). Les bandes de BIF les plus riches en terrigène ($Zr > 10$ ppm ; (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1)) sont indiquées par des triangles rouges.

Les spectres des REE+Y des bandes de BIF sont légèrement plus enrichis en Terres Rares lourdes (HREE) par rapport aux Terres rares légères (LREE), avec un rapport $(Nd/Yb)_{N,PAAS}$ de $0,61 \pm 0,28$ (2SD, $n = 19$). Deux des trois bandes de BIF contaminées par le terrigène (AB73cFe2 et AB73dFe1) montrent un fractionnement des LREE par rapport aux HREE plus faible que les autres bandes, avec un rapport $(Nd/Yb)_{N,PAAS}$ de 0,77 et 0,97. À l'inverse des BIF, le grès a un spectre légèrement enrichi en LREE par rapport aux HREE, avec un rapport $(Nd/Yb)_{N,PAAS} = 1,25$. Les bandes de BIF expriment toutes une anomalie positive en Y, avec un rapport Y/Ho superchondritique variant de 39,5 à 56,6 et des anomalies positives en Europium avec $(Eu/Eu^*)_{N,PAAS} = (Eu/(2/3Sm + 1/3Tb)) = 3,51 \pm 1,20$ (2SD, $n = 19$). Le grès ne possède pas d'anomalie en Y et a un rapport chondritique en Y/Ho = 27,4, avec une légère anomalie positive en Eu de 1,37. Les trois bandes contaminées par du matériel terrigène expriment toujours des anomalies positives en Eu et en Y.

Les bandes de BIF expriment de légères anomalies positives en Lanthane (La) et Gadolinium (Gd) avec $(La/La^*)_{N,PAAS} = (La/(3Pr - 2Nd)) = 1,21 \pm 0,41$ (2SD, $n = 19$) et $(Gd/Gd^*)_{N,PAAS} = (Gd/(2Tb - Dy)) = 1,30 \pm 0,10$ (2SD, $n = 19$). Le grès ne montre pas d'anomalie en La avec $(La/La^*)_{N,PAAS} = 0,98$, mais une légère anomalie en Gd avec $(Gd/Gd^*)_{N,PAAS} = 1,16$.

2.4. Compositions isotopiques en Hf-Nd

Les compositions isotopiques et les concentrations déterminées par dilution isotopiques (DI) dans les bandes de BIF analysées sont reportées dans les *annexes D.3 et D.4*. Des répliques instrumentaux et des duplicatas d'analyses (nouvelle dissolution d'échantillon) y sont également reportés.

2.4.1. Âges Sm-Nd et Lu-Hf apparents

A partir des compositions isotopiques en Hf et Nd et des rapports père-fils déterminés par dilution isotopique, nous avons calculé les âges isochrones apparents donnés par les bandes de BIF de Témagami (Fig. 7). L'erreur sur l'âge que nous indiquons dans la Fig. 7 correspond à l'erreur sur la régression linéaire multipliée par la racine carrée de la MSWD (Mean Square Weighed Deviation). La MSWD est une valeur représentative de la dispersion des données pondérée des erreurs analytiques. Elle permet de savoir si la dispersion des données peut être expliquée uniquement par les erreurs analytiques ($MSWD \leq 1$) ou si cette dispersion est plus grande que les erreurs analytiques et donc probablement générée par un processus géologique ($MSWD > 1$).

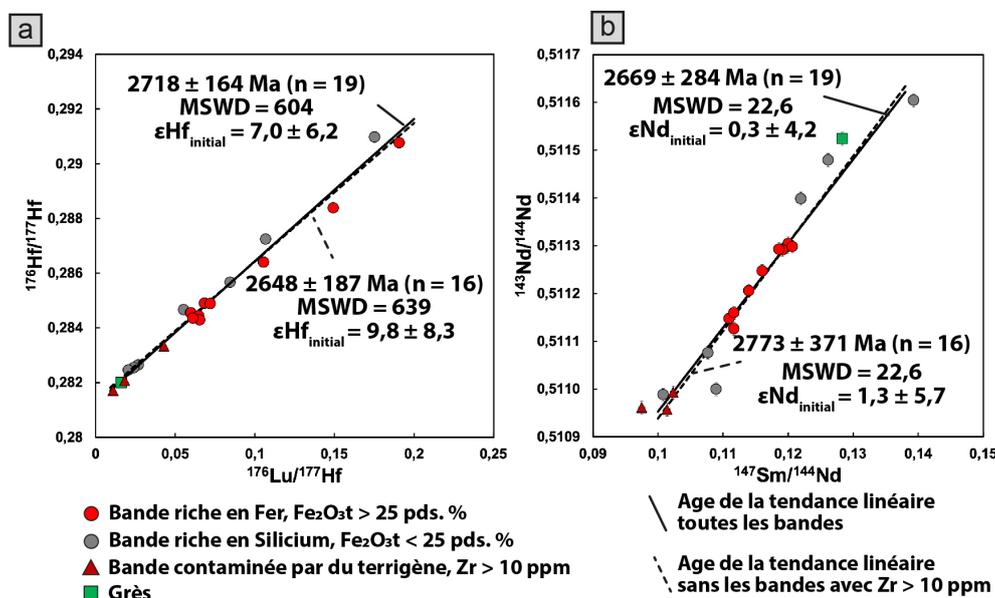


Figure 7. Compositions isotopiques des bandes de BIF et du grès de Témagami. (a) compositions isotopiques en Hf et (b) compositions isotopiques en Nd. La composition du grès est indiquée mais n'est pas utilisée dans la détermination des âges et des compositions isotopiques des tendances.

Les rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ des 19 bandes de BIF analysées sont très variables et s'étendent de 0,0110 à 0,1906, pour des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesurés variant de 0,281706 à 0,290981 (Fig. 7a). Le grès a un rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ de 0,0161 et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesuré de 0,281986. Dans un espace $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vs. $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$, l'ensemble des bandes de BIF définissent une tendance linéaire donnant un âge de 2718 ± 164 Ma (MSWD = 604, n = 19) et une composition isotopique initiale de $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}} = 7,0 \pm 6,2$. Les trois bandes contaminées par du terrigène (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1) ont des rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ plus faibles et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ moins radiogéniques variant respectivement de 0,0110 à 0,0429 et de 0,281706 à 0,283333. La tendance linéaire formée par les bandes de BIF sans les trois bandes les plus affectées par la contamination terrigène donne un âge de 2648 ± 187 Ma (MSWD = 639, n = 16), avec un $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}} = 9,8 \pm 8,3$. Les deux âges demeurent concordants entre eux et sont en accord avec l'âge de dépôt attendu des BIF de Témagami, c'est à dire entre 2687 et 2736 Ma (c.f. 1.1) (Bowins & Heaman, 1991). De même, les compositions isotopiques à l'initial des deux tendances observées se recoupent dans leur erreur.

Les rapports $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ des 19 bandes de BIF mesurées sont compris entre 0,0975 et 0,1393, pour des rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ variant de 0,510957 à 0,511604 (Fig. 7b). Le grès a un rapport $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ de 0,1284 et un rapport $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ mesuré de 0,511524. Les compositions isotopiques ^{147}Sm - ^{143}Nd des 19 bandes de BIF de Témagami forment une tendance linéaire dont la pente donne un âge de 2669 ± 284 Ma (MSWD = 22,6, n = 19). La composition isotopique initiale en Nd de la tendance est de $\epsilon\text{Nd}_{\text{init}} = 0,3 \pm 4,2$. En retirant les trois bandes les plus contaminées par le matériel terrigène, l'âge demeure concordant dans l'erreur avec l'âge de dépôt : 2773 ± 371 Ma (MSWD = 22,6, n = 16) et une composition isotopique initiale de $\epsilon\text{Nd}_{\text{init}} = 1,3 \pm 5,7$ (Fig. 7b).

2.4.2. Compositions isotopiques initiales en Nd et Hf

En l'état, les compositions isotopiques Hf-Nd de toutes les bandes de BIF et du grès peuvent être recalculées indépendamment à l'initial, c'est-à-dire à l'âge présumé de formation des BIF et du grès de Témagami, il y a 2700 Ma. Dans la Figure 8, je présente les compositions isotopiques en ϵHf vs. ϵNd recalculées à 2700 Ma. J'ai calculé les erreurs associées aux compositions isotopiques par une propagation d'erreur prenant en compte à la fois les erreurs analytiques et l'erreur d'âge obtenu par la tendance linéaire

$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ c'est à dire 164 Ma (Fig. 7a). J'ai intégré à cette figure les données des compositions isotopiques des BIF de Témagami de Viehmann et al. (2014). Dans leur publication, Viehmann et al. (2014) n'ont pas propagé l'erreur sur l'âge de leur « isochrone » sur leurs compositions isotopiques initiales. J'ai donc repris les données de Viehmann et al. (2014) et j'ai réalisé une propagation d'erreurs de la même manière que pour mes données. Ce sont ces erreurs nouvellement calculées qui sont représentées dans la Figure 8.

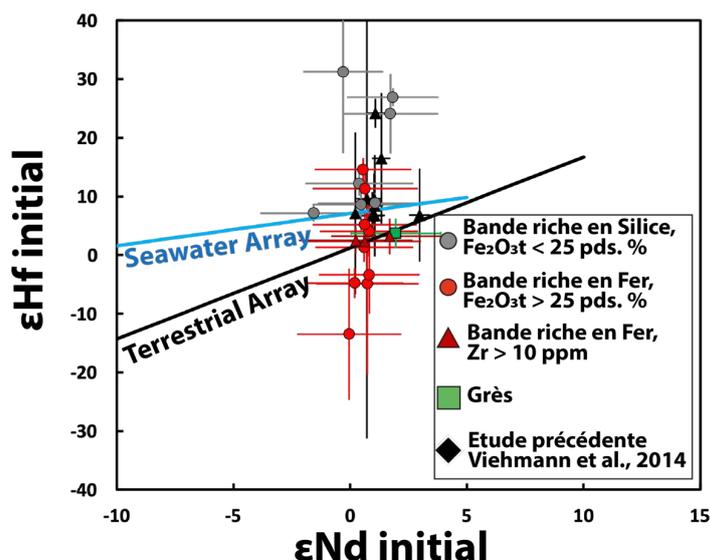


Figure 8. Compositions isotopiques initiales en Hf vs. Nd, recalculées à 2700 Ma. Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs propagées sur les compositions isotopiques initiales Hf-Nd +/- 164 Ma obtenu par le couple ^{176}Lu - ^{176}Hf . Les erreurs de Viehmann et al. (2014) ont été recalculées avec la même méthode avec une erreur de +/- 120 Ma correspondant à celle de l'isochrone de son jeu de données. La « Seawater Array » (tendance de l'eau de mer) définie par Albarède et al. (1998) indique les compositions isotopiques Hf-Nd de l'eau de mer moderne. La « Terrestrial Array » (tendance terrestre) définie par Vervoort et al. (2011) indique les compositions isotopiques Hf-Nd des roches mantelliques et crustales.

Dans les erreurs propagées, les $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}}$ de la plupart de nos échantillons et de ceux de Viehmann et al. (2014) ne permettent pas de mettre en évidence un découplage Hf-Nd des bandes de BIF car les compositions isotopiques recourent à la fois la « Seawater et la Terrestrial Array » (tendance de l'eau de mer). On note tout de même que le grès ainsi que les trois bandes contaminées par du matériel terrigène sont placés le long de la « Terrestrial Array », ce qui est attendu pour une roche terrigène ou pour un BIF fortement contaminé par ce même matériel. Pour le reste des bandes de BIF, la dispersion des données couvre plus de 44,7 $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$, s'étalant de -13,5 à +31,2 pour des $\epsilon\text{Nd}_{(2,7\text{Ga})}$ variant de -1,6 à +1,8.

3. Interprétations des résultats

3.1. Tendances linéaires dans les diagrammes Sm-Nd et Lu-Hf : peut-on parler d'« isochrones » ?

Les compositions isotopiques en Hf des bandes de BIF définissent une pente donnant un âge de 2718 ± 164 Ma (MSWD = 604, n = 19), ce qui est en accord avec l'âge de dépôt des BIF de Témagami estimé entre 2736 et 2687 Ma (Bowins & Heaman, 1991). On observe cependant une très grande dispersion des données autour de cet alignement. Cette grande dispersion des données est matérialisée par une MSWD de 604 sur 19 bandes de BIF et de 639 sur 16 données en retirant les 3 bandes de BIF contaminées par du terrigène (AB73cFe2, AB73cCH4 et AB73dFe1) (Figure 9). De même, l'âge donné par la tendance linéaire en Sm-Nd (2669 ± 284 Ma ; MSWD = 22,6, n = 19) recoupe, dans l'erreur, l'âge de dépôt estimé des BIF. Il est plutôt surprenant que les âges ^{147}Sm - ^{143}Nd et ^{176}Lu - ^{176}Hf soient tous deux concordants dans leurs erreurs avec l'âge de dépôt au regard de la grande dispersion des compositions isotopiques à l'initial, particulièrement en Lu-Hf.

Le principe de l'isochrone s'appuie sur deux hypothèses majeures : (1) une composition isotopique identique pour toutes les bandes de BIF au moment de la formation du dépôt (échantillons cogénétiques), (2) la fermeture du système isotopique depuis la formation du dépôt c'est à dire pas de gain ou de perte d'éléments pères et/ou fils depuis la formation du dépôt. Pour les bandes de BIF, la grande dispersion des données autour de l'« isochrone » Lu-Hf pourrait donc avoir deux origines :

- (1) Une perturbation post-dépôt de la systématique ^{176}Lu - ^{176}Hf au sein des bandes de BIF avec des pertes ou additions de Lu et/ou d'Hf. Ce processus peut avoir lieu durant un évènement métamorphique par exemple.
- (2) Une non-cogénicité initiale des bandes de BIF avec possiblement deux sources d'Hf. La Figure 9 présente schématiquement le principe de non-cogénicité.

Dans le cas où la dispersion des données autour de la tendance serait liée à une perturbation post-dépôt par réouverture de la systématique ^{176}Lu - ^{176}Hf , les compositions isotopiques initiales en Hf sont inexploitable car le moment de la réouverture est inconnu. Dans le second cas, où la dispersion est liée à une non-cogénicité initiale avec

deux sources d'Hf, les compositions isotopiques en Hf pourraient être exploitables et apporter des informations sur les différentes sources d'Hf dans les bandes de BIF.

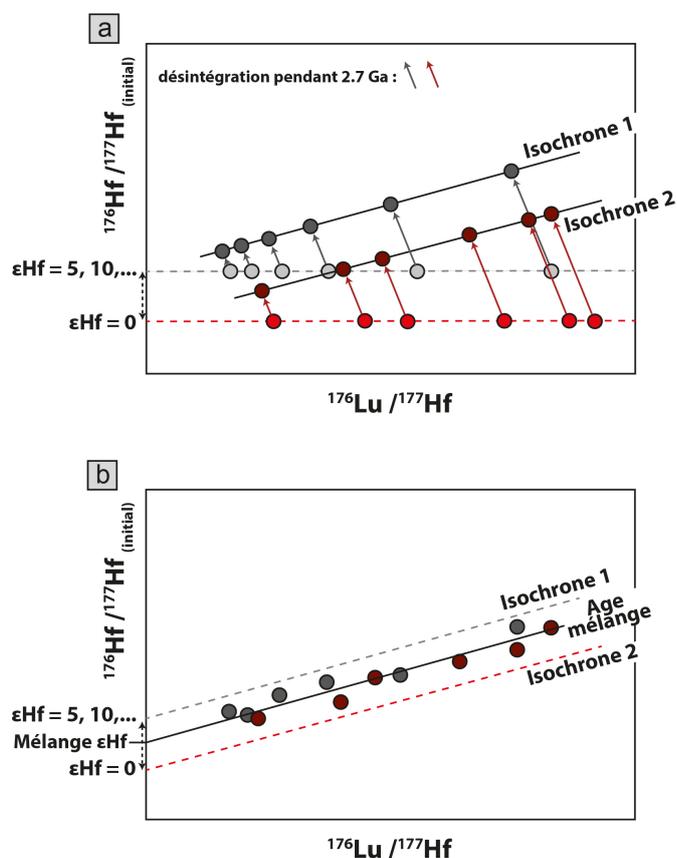


Figure 9. Illustration du principe d'une non-cogénicité initiale des compositions isotopiques en Hf dans les BIF. (a) les deux isochrones attendues si les deux compositions isotopiques peuvent être isolées. (b) la droite résultant possiblement du mélange de deux sources d'Hf.

Le cas de la perturbation post-dépôt est très complexe à évaluer car de nombreux paramètres sont inconnus : (i) on ne sait pas quand la perturbation a lieu, (ii) quel est le budget Lu-Hf perdu ou gagné ? (iii) est-ce que tous les échantillons sont affectés de la même manière par cette perturbation ? Il est donc difficile de modéliser ce processus.

Il est cependant plus facile d'évaluer si la tendance linéaire reflète un mélange de deux sources d'Hf c'est à dire, dans notre cas, une non-cogénicité des bandes de BIF. Une telle modélisation pourrait permettre d'évaluer si différentes sources initiales d'Hf pourrait générer la dispersion des points observée tout en conservant un âge correspondant à celui du dépôt dans l'erreur. Cette hypothèse est explorée dans la section suivante.

3.2. Simulation Monte-Carlo pour modéliser la potentielle non-cogénicité des bandes de BIF en Hf

3.2.1. Programme et exemple d'une simulation

Le programme Matlab créé pour effectuer les simulations Monte-Carlo de non-cogénicité de l'Hf est disponible en *annexe D.5*. Le but étant d'évaluer l'ampleur de la dispersion des points autour d'une « isochrone » ^{176}Lu - ^{176}Hf générée par un ensemble d'échantillons qui ne proviendraient pas de la même source et qui n'auraient donc pas les mêmes compositions isotopiques initiales en Hf.

Le code s'articule comme suit :

- 1) Dans un premier temps, une erreur de 0,5 % (précision du spike) est associée aux rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et une erreur absolue de 0,000012 (2SD) est appliquée aux rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (erreur externe déterminée sur le standard JMC 475 Hf).
- 2) Un espace de composition isotopique dans lequel les $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ initiaux seront tirés de façon aléatoire est défini. J'ai choisi de prendre une distribution uniforme ayant comme borne inférieure la composition isotopique du CHUR recalculé à 2,7 Ga, c'est-à-dire 0,281048 soit $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = 0$ et comme borne supérieure : des compositions isotopiques variables allant de $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = +2$ à $+50$.
- 3) Une boucle d'itération effectue les actions suivantes pour chaque itération :
 - i) Pour chaque rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ($n = 19$, comme pour les échantillons de Témagami), un rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{init}}$ est tiré aléatoirement dans la distribution uniforme choisie. Le programme génère ainsi 19 rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{init}}$ pour les 19 valeurs de $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ imposées initialement.
 - ii) Le programme calcule les compositions isotopiques actuelles des 19 points selon la loi exponentielle de décroissance radioactive avec une constante de désintégration du ^{176}Lu de $1,867.10^{-11} \text{ a}^{-1}$ (Söderlund et al., 2004) et sur une durée de 2.7 Ga correspondant à l'âge des BIF de Témagami.
 - iii) Une régression linéaire pondérée des erreurs (weighted linear regression) en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance (maximum likelihood method) de York et al. (2004) est effectuée sur les 19 compositions isotopiques calculées en ii).
 - iv) Puis le programme effectue un calcul du Khi2 résiduel total permettant d'estimer la somme de la dispersion des données qui est ensuite divisée par

le nombre de données moins 2 degrés de liberté ($n-2 = 17$) pour déterminer la MSWD (Mean Square Weighed Deviation ; déviation pondérée de la régression par les moindres carrés).

v) Enfin les données générées et les résultats statistiques sont stockés dans des tableurs.

4) Finalement, le programme calcule l'âge obtenu par la pente et calcule l'initial de la régression linéaire pour toutes les itérations. Puis les résultats des différentes itérations sont compilés pour calculer une moyenne et un écart-type des pentes, des âges, des compositions isotopiques initiales des régressions linéaires et des MSWD. Le programme fournit ces informations sous la forme d'un tableau récapitulatif (c.f. *Annexes D.5*).

Dans le cas de notre programme, les simulations ont toutes été réalisées avec 100 000 itérations, largement suffisantes pour faire converger nos données et assurer une bonne reproductibilité des résultats.

La figure 10 présente un exemple d'une simulation réalisée avec un écart (δ) des compositions isotopiques initiales ($\epsilon\text{Hf}_{2,7\text{Ga}}$) de $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = 14$, soit des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{init}}$ variant de 0,281048 à 0,281441. La figure 10a montre la distribution des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_{\text{init}}$ par une loi de hasard uniforme entre les bornes imposées des deux compositions isotopiques (0 et +14). Cette figure comprend 19 x 100 000 rapports isotopiques tirés aléatoirement. On remarque une fréquence plus faible sur les valeurs extrêmes qui est uniquement lié au pas (bin) imposé pour l'affichage des barres de l'histogramme. Les figures 10b et 10c montrent les compilations des âges et des $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}}$ obtenues pour les régressions linéaires. Les distributions sont gaussiennes centrées sur un âge de 2700 ± 50 Ma et un $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}} = +7 \pm 2,5$ (2SD, $n = 1.10^5$). La dispersion des points avec une erreur (2SD) de 0,5% sur le $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et de 0,000012 sur les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ pour cette simulation peut générer une MSWD de 149 ± 83 (2SD, $n = 1.10^5$; Fig. 10d). Les figures 10e, 10f, 10g montrent les MSWD déterminées en fonction des compositions isotopiques des régressions linéaires et des âges, ainsi que la distribution des $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}}$ des régressions linéaires en fonction des âges déterminés.

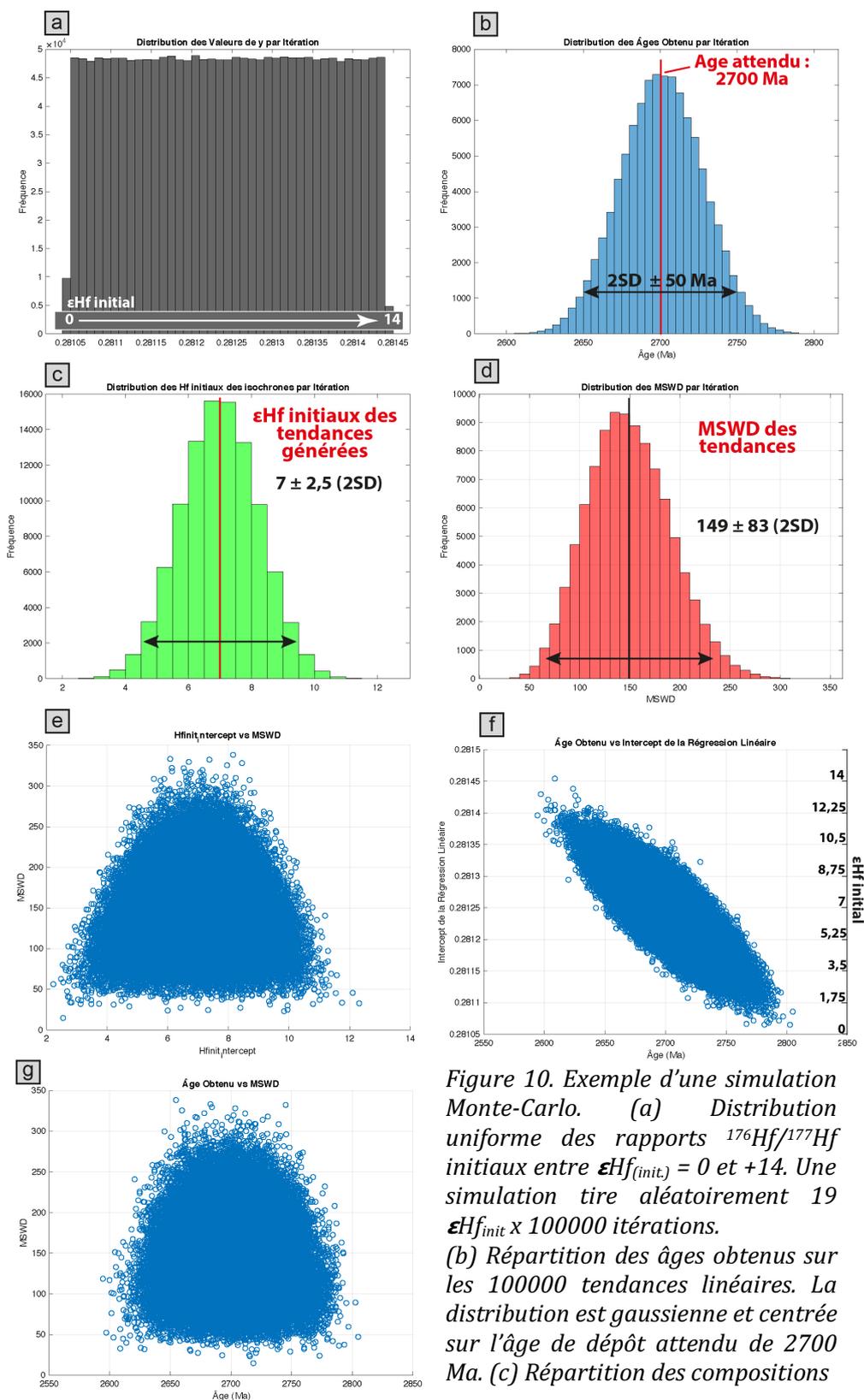


Figure 10. Exemple d'une simulation Monte-Carlo. (a) Distribution uniforme des rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ initiaux entre $\epsilon_{Hf}(\text{init.}) = 0$ et $+14$. Une simulation tire aléatoirement $19 \epsilon_{Hf}(\text{init.}) \times 100000$ itérations. (b) Répartition des âges obtenus sur les 100000 tendances linéaires. La distribution est gaussienne et centrée sur l'âge de dépôt attendu de 2700 Ma. (c) Répartition des compositions

isotopiques initiales en Hf calculées aux intercepts des tendances linéaires avec une composition moyenne centrée entre les deux bornes initialement choisies ($\epsilon_{Hf}(\text{init.}) = +7$). (d) Compilation des MSWD des 100 000 tendances linéaires générées. (e) MSWD vs. $\epsilon_{Hf}(\text{init.})$ des tendances. (f) $\epsilon_{Hf}(\text{init.})$ des tendances vs. âges obtenus. (g) MSWD vs. âges obtenus.

3.2.2. La MSWD : Lien entre précision analytique et dispersion

Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier les compositions isotopiques initiales en Hf dans des gammes d' $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ de 0, 5, 10, 14, 20, 27 et 50 unités epsilon pour modéliser différentes sources d'Hf entre les bandes de BIF. La compilation des simulations réalisées est disponible dans les *Annexes D.6*.

Le calcul de la MSWD prend en compte les erreurs analytiques associées aux données car elle dérive d'une détermination d'un χ^2 résiduel. Pour mieux comprendre l'influence des erreurs analytiques sur la MSWD, j'ai réalisé plusieurs simulations en faisant varier les erreurs associées aux rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ et $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ (Fig. 11). Lors de la mesure des compositions isotopiques en Hf des BIF de Témagami, j'ai obtenu une erreur externe sur le standard JMC 475 Hf de 42 ppm (2SD) qui a été appliquée à tous les échantillons engendrant une erreur absolue sur les rapports $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ des échantillons de 0,000012 (2SD). L'erreur estimée pour les rapports $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ des échantillons provient de la précision des spikes et a été fixée à 0,5 % (c.f. Chapitre 2 section 3.1.3b).

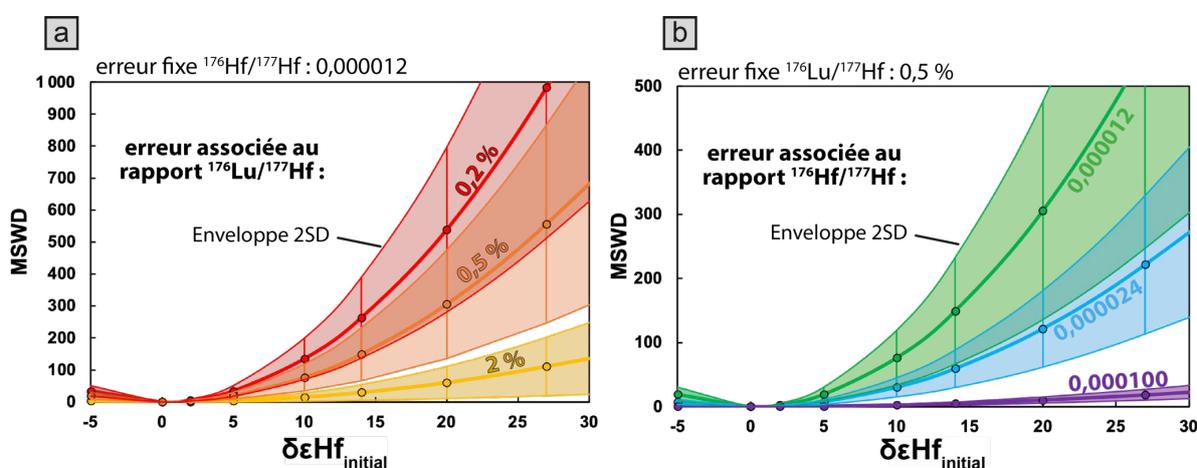


Figure 11. MSWD générées sur l'isochrone ^{176}Lu - ^{176}Hf pour un écart initial donné des compositions isotopiques en Hf ($\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$). (a) Pour différentes erreurs sur le rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ de 0,2 %, 0,5 % et 2 % (2SD) et un rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ fixé à 0,000012 (2SD). (b) Pour une erreur absolue sur le rapport $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ égale à 0,000012 ; 0,000024 et 0,000100 (2SD) avec une erreur sur le rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ fixée à 0,5 % (2SD). Les enveloppes 2SD représentent l'intervalle de confiance à 95 % des MSWD obtenues pour 100 000 itérations par simulation.

La Figure 11a montre les valeurs possibles de MSWD pour différentes gammes de compositions isotopiques initiales en Hf (non-cogénicité) en faisant varier les erreurs sur le rapport $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$. On observe que plus les erreurs analytiques sont faibles, plus les MSWD générées sont élevées. A l'inverse, si les erreurs analytiques sont grandes, par exemple parce que les spikes sont mal calibrés ou que les compositions isotopiques sont mal mesurées, la MSWD est drastiquement plus faible. Une évolution similaire est observée en fonction des erreurs sur les rapports radiogéniques $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ mesurés (Fig. 11b). Plus l'erreur est faible, plus la dispersion des données le long de la tendance est élevée et se traduira par des MSWD élevées.

La conclusion de ces simulations est que la MSWD est un outil de visualisation très sensible aux hétérogénéités de sources initiales en Hf générant des valeurs rapidement très élevées (MSWD \gg 1). Les valeurs de MSWD sont amplifiées lorsque la précision analytique est très bonne, ce qui pose la question de l'utilité de cette valeur aujourd'hui alors que les spectromètres de masse permettent d'atteindre des précisions de l'ordre du ppm.

3.2.3. Résultats des simulations Monte-Carlo

Plusieurs simulations ont été réalisées en faisant varier les compositions isotopiques initiales en Hf avec des $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ de -5, 0, +5, 10, 14, 20, 27 et 50. La figure 12 présente la compilation de ces simulations en regardant la distribution des âges obtenus en fonction des écarts initiaux de compositions isotopiques en Hf. Les distributions des âges obtenus sont toujours centrées sur l'âge attendu de 2700 Ma quel que soit l'écart $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ de 2 (Fig. 12a) ou de 50 (Fig 12b). Les erreurs sur les âges des régressions linéaires augmentent d'autant plus que les compositions isotopiques initiales en Hf sont variables. Ces erreurs (2SD) évoluent de 7 Ma pour une non-cogénicité initiale $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = 2$ (Fig. 12a) à 171 Ma pour un $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = 50$. La 2SD des âges probables des régressions linéaires évolue à une vitesse d'environ 3,7 Ma/1 $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$.

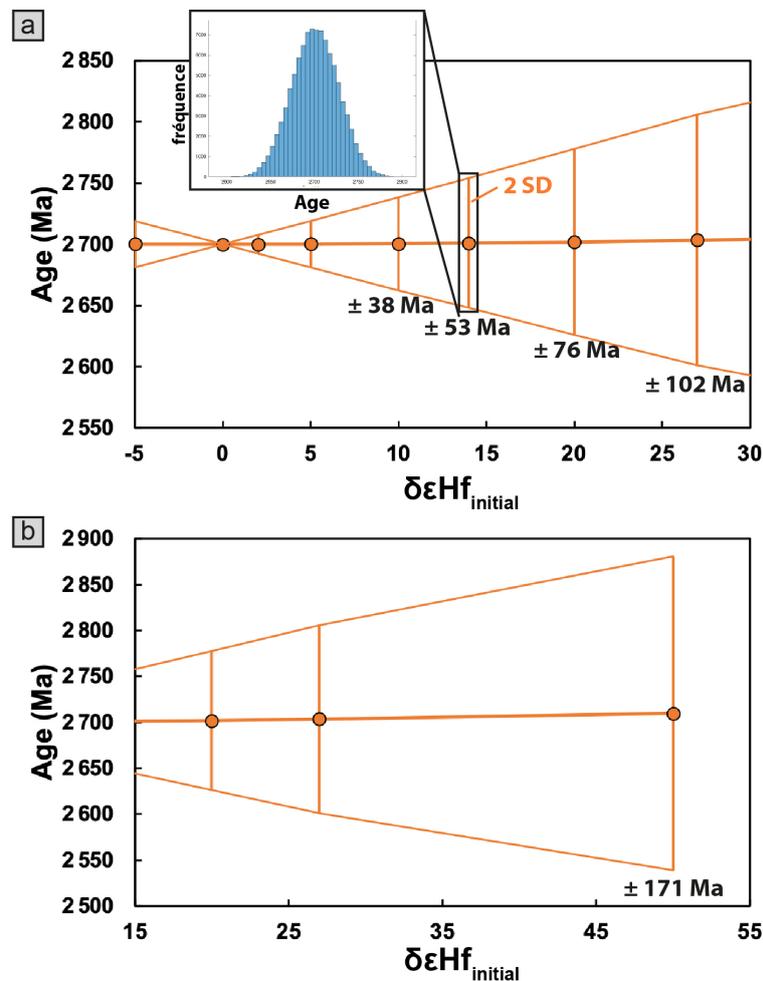


Figure 12. Compilation des simulations réalisées. Age moyen des régressions linéaires en fonction des $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$, avec des écarts de (a) $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ variant de -5 à 27 unités epsilon traduisant la non-cogénicité des bandes de BIF en Hf. (b) $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ variant de 15 à 50 unités epsilon.

La figure 13 présente un résumé des simulations Monte-Carlo montrant l'évolution de la MSWD en fonction des écarts initiaux des compositions isotopiques en Hf dans les BIF. Les résultats de ces simulations montrent qu'il est possible de générer une MSWD similaire aux échantillons naturels (MSWD = 600-640 ; Fig. 7a) par une non-cogénéité avec une gamme d'écart $\delta\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ entre 23 et 47 (Fig. 13a-b). Selon la distribution gaussienne des MSWD, la plus forte probabilité d'écart d'initiaux pouvant générer la MSWD de 600-640 associée à la régression linéaire des BIF de Témagami correspond à un écart initial de 28-29 $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$.

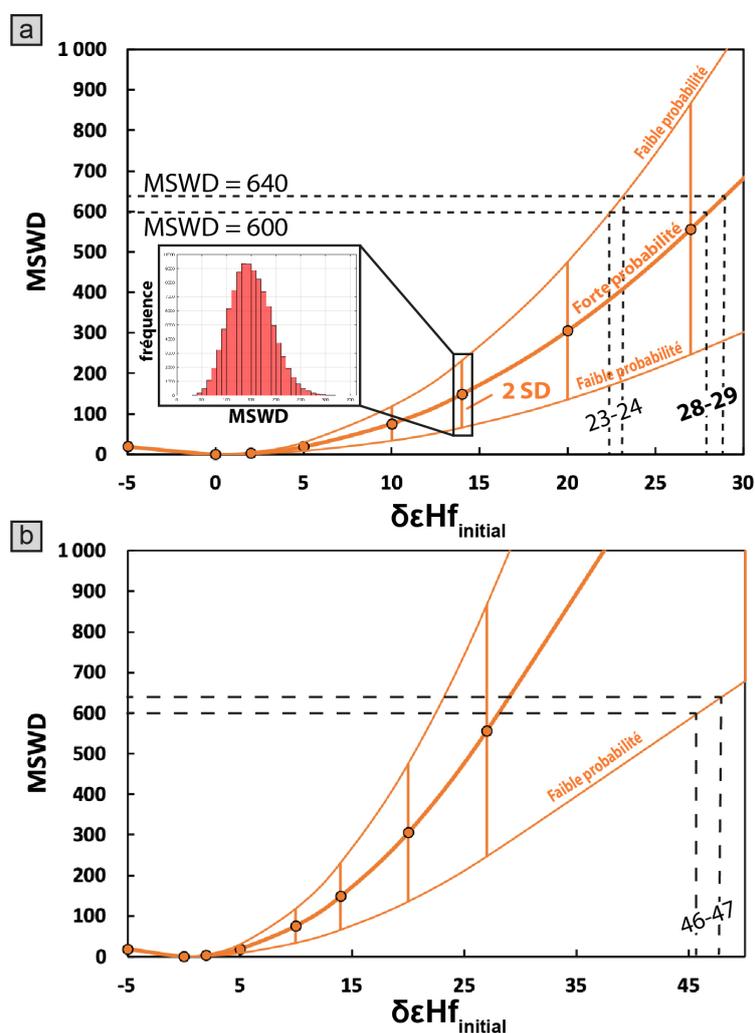


Figure 13. Compilation des résultats des simulations Monte-Carlo réalisées. Détermination de l'écart initial des compositions isotopiques des BIF de Témagami nécessaire pour expliquer une MSWD de 600 à 640 comme observée pour les échantillons.

Les résultats des simulations Monte-Carlo montrent que la non-cogénéité des bandes de BIF n'altère pas l'obtention d'un âge isochrone concordant dans l'erreur avec l'âge de dépôt de 2700 Ma (Fig.7a). Cependant, plus l'écart (δ) des ϵHf initiaux est grand, plus

l'erreur associée à l'âge est grande. Par exemple, les âges donnés par les régressions linéaires peuvent s'étaler de 2650 à 2750 (2700 ± 50 Ma) pour un écart (δ) de compositions isotopiques initiales de $14 \epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$, et de 2600 à 2800 Ma (2700 ± 100 Ma) pour un écart de compositions isotopiques initiales de $27 \epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ (Fig. 12). Pour les BIF de Témagami, la non-cogénicité de l'Hf pourrait donc expliquer les âges de 2648 Ma (sans les bandes ayant des concentrations en Zr > 10 ppm) et de 2718 Ma (toutes les bandes) données par les régressions linéaires ^{176}Lu - ^{176}Hf . La non-cogénicité pourrait expliquer les très fortes MSWD de l'ordre de 600 si les compositions isotopiques initiales en Hf variaient dans une gamme moyenne de $28 \epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ (Fig. 13).

Il n'est pas possible d'exclure l'hypothèse d'une réouverture du système isotopique ^{176}Lu - ^{177}Hf post-dépôt. Cependant, les simulations effectuées montrent qu'une forte variabilité des compositions isotopiques initiales en Hf entre les bandes de BIF pourraient expliquer un âge cohérent dans l'erreur avec l'âge de dépôt et une MSWD très élevée. Si les fortes MSWD des régressions linéaires s'expliquent uniquement par la non-cogénicité des bandes de BIF alors il apparaît inutile de propager l'erreur de 164 Ma (Fig. 7a) sur les compositions isotopiques initiales des échantillons (Fig. 8). Il paraît plus judicieux de propager les erreurs analytiques et l'erreur associée à l'incertitude sur l'âge de dépôt des BIF (c.f. section 1.1.), c'est à dire 2700 ± 30 Ma.

3.3. Comment expliquer la différence de compositions isotopiques initiales en Hf entre les différentes bandes de BIF ?

Les compositions isotopiques ϵHf - ϵNd recalculées à 2700 ± 30 Ma s'étalent de -13,5 à +31,2 en $\epsilon\text{Hf}_{(\text{init.})}$ et de -1,6 à +2,0 en $\epsilon\text{Nd}_{(\text{init.})}$. Les compositions isotopiques en Hf des bandes riches en Fe ont une composition moyenne de $+1,5 \pm 15,0$ (2SD, n = 12) et celles des bandes riches en Si ont une composition moyenne très élevée de $\epsilon\text{Hf}_{(\text{init.})} = +17,0 \pm 20,1$ (2SD, n = 7) (Fig. 14a). A titre de comparaison, un manteau appauvri (Depleted mantle : DM) avec une composition isotopique en Hf correspondant à celle des basaltes des rides médio-océaniques (moyenne des MORB ; Chauvel et al., 2014) et extrait à 4,4 Ga du CHUR aurait un $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})} = +6,0$. Les compositions isotopiques en Hf des bandes riches en Si sont donc bien au-dessus la composition isotopique théorique de manteau appauvri

à 2.7 Ga. La Figure 14b montre que les $\epsilon\text{Nd}_{(init.)}$ des bandes riches en Si et en Fe sont similaires. Les deux types de bandes ont des compositions chondritiques avec une moyenne de $\epsilon\text{Nd}_{(2,7\text{Ga})} = +0,6 \pm 1,5$ (2SD, n = 19).

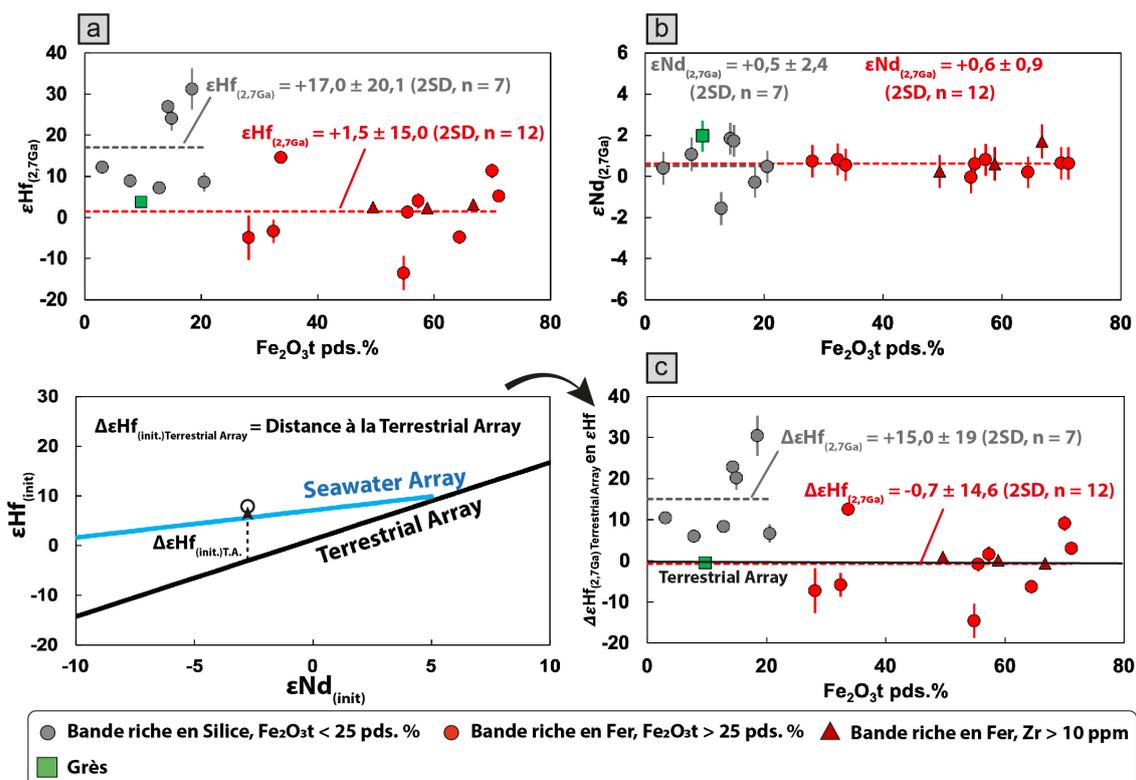


Figure 14. (a) Compositions isotopiques initiales en Hf des bandes de BIF et du grès de Témagami en fonction de leur teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$. Les pointillés indiquent la composition isotopique moyenne des bandes riches en Fe et des bandes riches en Si. (b) Compositions isotopiques initiales en Nd des mêmes échantillons en fonction des teneurs en $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$. (c) Écart vertical à la « Terrestrial Array » ($\epsilon\text{Hf} = 1,55\epsilon\text{Nd} + 1,21$; Vervoort et al. 2011) des échantillons en fonction des teneurs $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$. A gauche de la figure c, un diagramme schématique explique la détermination de l'écart (Δ) à la « Terrestrial array ».

Les barres d'erreurs correspondent aux erreurs propagées de l'âge à ± 30 Ma. Plusieurs erreurs sont inférieures à la taille des points.

La Figure 14c permet de visualiser le découplage des compositions isotopiques en Nd-Hf par rapport à la « Terrestrial Array » (tendance terrestre). L'écart vertical à la « Terrestrial Array » ($\Delta\epsilon\text{Hf}_{(init.)}$) a été calculé pour quantifier le découplage de chaque échantillon. On observe que les 7 bandes riches en Si (< 25 pds. % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{t}$) sont découplées significativement de la « Terrestrial Array ». La moyenne de ce découplage est de $\Delta\epsilon\text{Hf}_{(init.)} = 15,0 \pm 19$ $\epsilon\text{Hf}_{(init.)}$ (2SD, n = 7). Les bandes riches en Fe apparaissent non découplées de la « Terrestrial Array » par l'écart moyen de $\Delta\epsilon\text{Hf}_{(init.)} = -0,7 \pm 14,6$ $\epsilon\text{Hf}_{(init.)}$ (2SD, n = 12). En retirant les 3 bandes significativement contaminées par le terrigène (Zr > 10 ppm), cet écart à la Terrestrial Array des bandes riches en Fe évolue très faiblement à $-1,0 \pm 17,1$

$\epsilon\text{Hf}_{(\text{init.})}$ (2SD, n = 9). On note que le grès et les trois bandes riches en Fe identifiées auparavant comme les plus contaminées par du matériel terrigène sont sur la « Terrestrial Array ».

La Figure 15 reprend les compositions isotopiques de tous les échantillons recalculés à 2700 ± 30 Ma. Cette figure permet d'observer la répartition des compositions individuelles dans l'espace $\epsilon\text{Hf}_{(\text{init.})}$ vs. $\epsilon\text{Nd}_{(\text{init.})}$ par rapport à la « Terrestrial Array » et à la « Seawater Array ». La moyenne des $\epsilon\text{Hf}_{(2,7\text{Ga})}$ et $\epsilon\text{Nd}_{(2,7\text{Ga})}$ des bandes riches en Si ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 25$ pds. %, n = 7) et la moyenne des bandes riches en Fe ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 25$ pds. % ; Zr < 10 ppm, n = 9) se placent de part et d'autre verticalement de la moyenne générale de toutes les bandes, qu'elles soient ou non contaminées par du terrigène. La moyenne générale des compositions isotopiques de toutes les bandes confondues (avec ou sans les échantillons contaminés) se placent sur la « Seawater Array ».

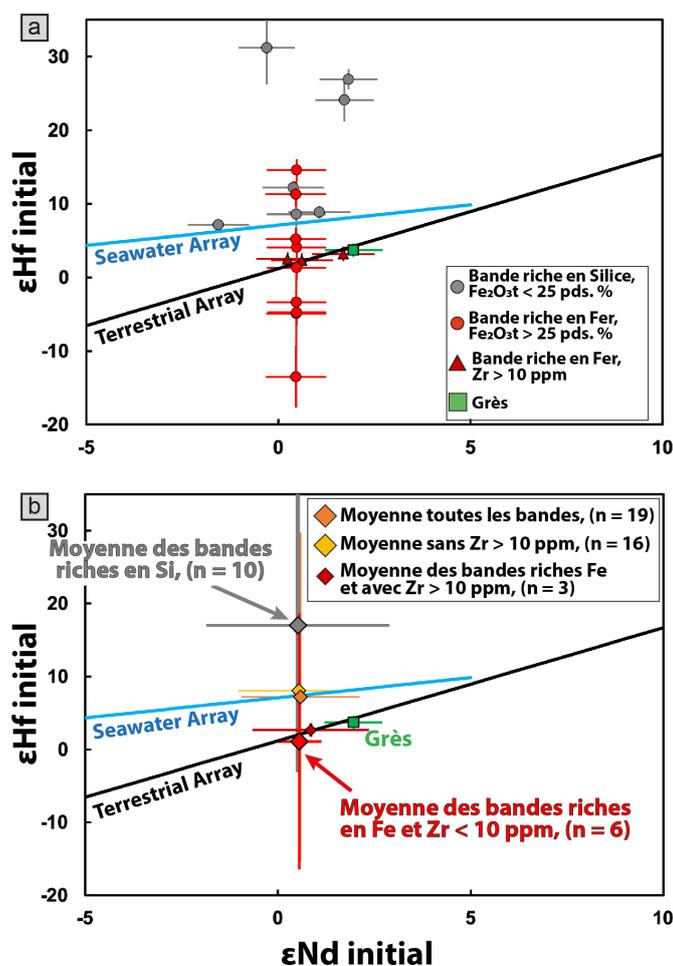


Figure 15. Compositions isotopiques initiales en Hf vs. Nd de (a) toutes les bandes de BIF et du grès de Témagami recalculées à 2700 ± 30 Ma. (b) Même diagramme montrant les compositions isotopiques moyennes des différents ensembles identifiés dans le texte.

Les compositions isotopiques initiales en Hf-Nd tendent donc à montrer un découplage Hf-Nd important dans les bandes de Si alors que les bandes riches en Fe ont des compositions moins découplées, plus proches de la « Terrestrial Array ». Si tel est le cas alors les bandes riches en Si pourraient enregistrer l'altération dite « incongruente » de l'Hf (effet zircon), et donc refléter la part radiogénique d'une source d'Hf continentale, similaire à l'eau de mer actuelle. On estime aujourd'hui que 65 à 70 % de l'Hf crustal est porté par le zircon ($ZrSiO_4$), qui en contient environ 1 pds% (van de Flierdt et al., 2016). Le zircon (minéral ubiquiste des granitoïdes) est très résistant à l'altération et a une composition fortement non-radiogénique, avec des rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$ très faibles de l'ordre de 0,001-0,002. Au contraire, les autres minéraux des granitoïdes (feldspath, mica, amphibole, apatite) sont bien moins résistant à l'altération chimique et sont plus radiogéniques, avec des rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$ élevés. Pour le Nd, l'altération continentale est dite « congruente », c'est à dire que les compositions isotopiques du Nd ne sont pas fractionnées par les processus d'altération et d'érosion. C'est la différence de comportement du Nd et de l'Hf (altération congruente vs. incongruente) sur les continents, qui est à l'origine du découplage des compositions isotopiques en Nd-Hf de l'eau de mer actuelle (Carpentier et al., 2009 ; Garçon et al., 2013 ; Rickli et al., 2013) et qui pourrait être à l'origine du découplage également observé dans les bandes riches en Si des BIF de Témagami.

Au contraire, les bandes riches en Fe pourraient tracer une source plus hydrothermale caractérisée par des compositions isotopiques en Nd-Hf couplées. Il est important de rappeler ici que les compositions isotopiques en Nd seules ne permettent pas de préciser la source des bandes de BIF. En effet, Garçon (2021) montre que la moyenne des compositions isotopiques en Nd des sédiments terrigènes à 2,7 Ga est plutôt juvénile. La composition isotopique en Nd des continents émergés à 2.7 Ga est donc probablement indissociable d'une source hydrothermale qui devrait, elle aussi, présenter des compositions isotopiques en Nd juvéniles.

Enfin, les compositions isotopiques en Nd-Hf des bandes riches en Fe et contaminées par du matériel terrigène se placent sur la « Terrestrial Array » tout comme le grès (Fig. 15a). Pour ces échantillons particuliers, les sources de l'Hf et du Nd sont certainement purement continentales. Les plus fortes teneurs en Hf-Zr de ces échantillons suggèrent que leurs compositions isotopiques en Hf pourraient être contrôlées par les zircons.

Une origine continentale pour les bandes riches en Si et hydrothermale pour les bandes riches en Fe dans les BIF a précédemment été avancée par plusieurs études (Hamade et al., 2003 ; Frei & Polat, 2007 ; Bau et al., 2022 ; Mundi-Petermeier et al., 2022). Deux de ces études l'ont plus spécifiquement proposée pour les BIF de Témagami en se basant sur le rapport Ge/Si et Th/U des différentes bandes (Bau et al., 2022) et sur leurs compositions isotopiques en W (Mundi-Petermeier et al., 2022). Cette différence d'origine entre les bandes de BIF pourrait s'expliquer par l'alternance de précipitation des éléments chimiques contenus dans (1) une eau riche en Si (Hf radiogénique) provenant de l'altération continentale et provoquant la formation des bandes riches en Si ; (2) une eau d'origine hydrothermale profonde riche en Fe (Hf peu radiogénique) provoquant la formation des bandes riches en Fe. Les causes de cette alternance pourraient être liées à une cyclicité de l'activité hydrothermale dans l'océan ou à des remontées d'eaux ferrugineuses périodiques (upwelling) vers des eaux de surfaces plus oxygénées (Holland, 1973 ; Klein, 2005 ; Smith et al., 2013 ; Bekker et al., 2014). Il est important de souligner que nos résultats supportent aussi l'hypothèse de l'origine primaire pour la formation des bandes riches en Si et Fe des BIF et met donc en défaut les quelques études suggérant une origine secondaire, diagénétique, des bandes (Krapež et al., 2003 ; Alibert & Kinsley, 2016). En effet, si les bandes riches en Si et en Fe étaient ségréguées post-dépôt à partir d'un gel de silice et de fer, nous nous attendrions à ce que les deux types de bandes partagent les mêmes compositions isotopiques en Nd-Hf. Or ce n'est pas ce que nous observons dans ce cas d'étude sur les BIF de Témagami.

Conclusions générales & perspectives

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont articulés autour des Formations de fer rubanées (BIF) archéennes, afin de reconstituer certaines caractéristiques environnementales de la Terre primitive. Ces roches sédimentaires d'origine chimique constituent de véritables archives que j'ai analysé d'un point de vue pétrologique et géochimique. J'ai analysé leurs concentrations en éléments traces et majeurs ainsi que leurs compositions isotopiques en Nd-Hf-Pb pour mieux contraindre leur environnement de dépôt, différencier les signatures chimiques primaires des signatures secondaires, et évaluer l'importance des contributions continentales et hydrothermales dans l'océan archéen.

Dans le chapitre III, mes travaux sur la Formation Mapepe dans le Groupe Fig Tree (3,25 Ga, ceinture de roches vertes de Barberton) ont permis de préciser l'environnement de dépôt d'une succession sédimentaire associant des BIF, des cherts (BFC) et des sédiments terrigènes. Le modèle que je propose implique un milieu de dépôt profond (> 200 m), distal du continent et au bas d'une pente où se déposent les sédiments chimiques (BIF et cherts). Cet environnement profond est perturbé ponctuellement par des dépôts gravitaires terrigènes caractéristiques d'un système sédimentaire d'éventail sous-marin profond. L'évolution stratigraphique des dépôts chimiques passant de BFC à BIF a été interprété comme résultant d'une augmentation de l'activité hydrothermal dans le bassin au cours du temps.

Les niveaux bréchiques (« chert-plate conglomerate ») observés au sein des cherts, anciennement interprétés comme des tsunamites correspondent à des dépôts gravitaires résultant d'une déstabilisation des BFC le long de la pente. Ce conglomérat de BFC montre une contamination terrigène qui n'est pas identifiable d'un point de vue pétrographique. Cette contamination est uniquement visible d'un point de vue géochimique et efface complètement la signature chimique de l'eau de mer en REE. Cette contamination est interprétée comme résultant de la proximité de l'éventail sous-marin profond portant une signature terrigène fine sur la zone de dépôt. Cette hypothèse est confortée par la progradation de l'éventail sous-marin profond avec l'arrivée d'une séquence turbiditique terrigène (grès) se déposant au-dessus de ce conglomérat.

Les sources terrigènes ont pu être caractérisées grâce aux concentrations éléments traces des grès et des conglomérats. Ces données indiquent que le continent érodé était largement dominé par une composition (ultra)-mafique (70 %, basaltes et komatiites) et que la part felsique (30%) était d'origine volcanoclastique. La part des komatiites et des basaltes dans la source (ultra-)mafique a pu être estimée à environ 25 % de komatiite pour 75 % de basalte. Enfin, nos échantillons terrigènes ont permis de combler le vide stratigraphique des études antérieures (Garçon et al., 2017 ; Drabon et al., 2019a ; Stoll et al., 2021) et de remettre en question l'évolution stratigraphique de la source. La source aurait été dominée par l'érosion de terres émergées (ultra)-mafiques durant toute la durée de sédimentation de Mapepe à l'exception d'une activité volcanique felsique brève au tout début de sa sédimentation.

Dans le chapitre IV, le standard de référence IF-G (BIF) de la ceinture de roches vertes de Isua (3,7 Ga, Groenland) a été analysé de multiple fois pour ses concentrations en éléments traces et majeurs ainsi que ses compositions isotopiques en Nd-Hf-Pb. Des fractions riches en magnétites et en silicates ont pu être isolées et analysées séparément. Les résultats montrent que ce standard de BIF est extrêmement hétérogène d'un point de vue pétrographique, élémentaire et isotopique. Les concentrations en éléments traces et les compositions isotopiques sont fortement influencées par un effet pépite du zircon et de l'apatite.

Les compositions isotopiques en Pb du BIF supportent la présence de zircons avec un âge moyen $^{207}\text{Pb}-^{206}\text{Pb} = 3810 \pm 7 \text{ Ma}$ (MSWD = 1.06). Cet âge est 110 Ma plus vieux que l'âge de dépôt présumé du BIF, témoignant de l'existence d'une source continentale plus ancienne que toutes celles identifiées jusqu'à présent dans cette partie de la ceinture de roches vertes d'Isua. La présence de zircons dans cet échantillon indique aussi qu'un BIF avec de très faibles concentrations en HFSE (1 ppm de Zr ; 20 ppb d'Hf) n'est pas exempt de contamination terrigène. De très faibles quantités de zircons semblent suffisantes pour contrôler fortement les compositions isotopiques en Pb des BIF. Les compositions isotopiques en Hf et Nd sont perturbées donnant notamment des initiaux aberrants pour les compositions isotopiques en Hf ($\epsilon\text{Hf}_{(3.7\text{Ga})} > 100$). Cette perturbation est attribuée à la présence de zircons hérités et à des apatites secondaires. Ce BIF de haut degré métamorphique permet de montrer que le spectre REE+Y de l'eau de mer et les très faibles concentrations en (HFSE) ne sont des garanties ni de la préservation des

compositions isotopiques Hf-Nd primaires de l'eau de mer, ni de l'absence de toute contamination terrigène.

Dans le chapitre V, une étude de cas à l'échelle des bandes de BIF riches en Fe et riches en Si dans la ceinture de roches vertes de Temagami (2,7 Ga, Canada) a permis d'explorer l'origine et la source du Nd et de l'Hf dans ces dépôts. Les compositions isotopiques en Hf et Nd des bandes de BIF de Temagami donnent des âges ^{176}Lu - ^{176}Hf de 2718 ± 164 Ma (MSWD = 604, n = 19) et ^{147}Sm - ^{143}Nd = 2669 ± 284 Ma (MSWD = 22,6, n = 19) qui sont cohérents avec l'âge de dépôt mais très imprécis. Cette imprécision est liée à une grande dispersion des données (MSWD $\gg 1$) autour des tendances linéaires dans les diagrammes isochrones Lu-Hf et Sm-Nd. Cette dispersion est particulièrement grande pour les compositions isotopiques en Hf. Des simulations par méthode Monte-Carlo montrent que la forte dispersion des données (MSWD élevée) pourrait s'expliquer par l'existence de différentes sources d'Hf au moment de la formation des bandes de BIF avec une variabilité des $\epsilon\text{Hf}_{\text{init}}$ de l'ordre de 28 unités epsilon. Les compositions isotopiques initiales en Nd-Hf des bandes de BIF riches en Si montrent un découplage systématique des deux systèmes isotopiques. A l'inverse les bandes riches en Fe ont des compositions isotopiques initiales couplées en Nd-Hf. Je propose que les bandes riches en Si enregistrent une composition isotopique en Hf radiogénique provenant des eaux d'altérations des continents felsiques. A l'inverse l'Hf et le Nd des bandes riches en Fe pourrait provenir principalement de l'hydrothermalisme sous-marin caractérisé par des compositions isotopiques en Nd-Hf couplées sur la « Terrestrial Array ».

Perspectives :

Les résultats obtenus sur l'origine des bandes de BIF dans la ceinture de roches vertes de Témagami (2,7 Ga ; Canada) sont prometteurs mais nécessitent d'être étendus confirmés sur d'autres échantillons de BIF et d'autres localités pour confirmer la plus forte contribution hydrothermale dans les bandes riches en Fe et celle plutôt continentale dans les bandes riches en Si. J'ai analysé beaucoup d'échantillons de BIF en compositions isotopiques en Nd-Hf que je n'ai malheureusement pas eu le temps d'interpréter en détails et d'intégrer dans ce manuscrit. Ces BIF proviennent de Saglek-Hebron (~ 3,8 Ga, Canada) ; Buck Reef Chert (3,42 Ga, Afrique du Sud) ; Barberton (3,25 Ga, Afrique du Sud) ; Brockman (2,49 Ga, Australie) et Hotazel (2,42 Ga, Afrique du Sud). A l'exception des BIF

de Saglek-Hebron, mon exploration préliminaire des compositions isotopiques $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ me permet d'obtenir des âges cohérents avec l'âge de dépôt pour toutes les autres localités analysées. Ces données devront être davantage examinées pour identifier les échantillons contaminés par du matériel terrigène et ceux potentiellement affectés par une perturbation post-dépôt. Si un découplage systématique des compositions isotopiques en Nd-Hf est observé dans les bandes les plus riches en Si sur d'autres BIF, cela renforcera l'hypothèse d'une origine continentale du Si dans les BIF. Si nous n'observons pas de découplage Hf-Nd dans les bandes riches en Fe, cela confirmera l'influence hydrothermale dans l'eau de mer archéenne. Un modèle de dépôt des BIF expliquant l'alternance des bandes et l'interaction des deux masses d'eau, (i) une riche en Si provenant des continents et (ii) une riche en Fe pourra en découler.

Par ailleurs, il serait intéressant de tester un protocole de séparation mécanique des magnétites et des phases silicatées, plutôt qu'une séparation des bandes comme réalisée dans cette thèse, pour tenter d'isoler la signature géochimique primaire des phases riches en Fe de celles riches en Si. Il faudrait donc isoler la fraction magnétique (magnétite) de la fraction silicatée de quelques échantillons de BIF en utilisant un séparateur magnétique et des liqueurs denses. Il serait nécessaire d'effectuer un contrôle pétrographique (binoculaire, SEM) précis sur les fractions séparées pour les purifier au maximum des autres minéraux qui pourraient « polluer » le signal, même s'ils sont présents en très faibles quantités. Enfin le protocole de dissolution pourrait être adapté pour s'affranchir au maximum de la contribution de potentiel petits zircons, et de la contribution terrigène, en utilisant une dissolution à l'HF à faible température à la place du NH_4HF_2 . Cela permettrait peut-être de confirmer un non-découplage des systèmes isotopiques Nd-Hf dans la magnétite, riche en fer et donc potentiellement à plus forte influence hydrothermale. A l'inverse, je m'attendrais à obtenir un découplage en Nd-Hf plus prononcé dans les phases minérales riches en Si (quartz) si la silice provient plutôt de l'altération chimique des continents.

Liste des références

- Abbott, D. H., & Isley, A. E. (2002). The intensity, occurrence, and duration of superplume events and eras over geological time. *Journal of Geodynamics*, 34(2), 265–307.
- Ahn, J. H., & Buseck, P. R. (1990). Hematite nanospheres of possible colloidal origin from a Precambrian banded iron formation. *Science*, 250(4977), 111–113.
- Albarède, F., Simonetti, A., Vervoort, J. D., Blichert-Toft, J., & Abouchami, W. (1998). A Hf-Nd isotopic correlation in ferromanganese nodules. *Geophysical Research Letters*, 25(20), 3895–3898.
- Albut, G., Babechuk, M. G., Kleinhanns, I. C., Bengler, M., Beukes, N. J., Steinhilber, B., Smith, A. J. B., Kruger, S. J., & Schoenberg, R. (2018). Modern rather than Mesoarchaeal oxidative weathering responsible for the heavy stable Cr isotopic signatures of the 2.95 Ga old Ijzermijn iron formation (South Africa). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 228, 157–189. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.02.034>
- Alexandrov, E. A. (1955). Contribution to studies of origin of Precambrian banded iron ores. *Economic Geology*, 50(5), 459–468.
- Alibert, C., & Kinsley, L. (2016). Ge/Si in Hamersley BIF as tracer of hydrothermal Si and Ge inputs to the Paleoproterozoic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 329–343.
- Allwood, A. C., Kamber, B. S., Walter, M. R., Burch, I. W., & Kanik, I. (2010). Trace elements record depositional history of an Early Archean stromatolitic carbonate platform. *Chemical Geology*, 270(1–4), 148–163. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.013>
- Andrault, D., Muñoz, M., Pesce, G., Cerantola, V., Chumakov, A., Kantor, I., Pascarelli, S., Rüffer, R., & Hennet, L. (2018). Large oxygen excess in the primitive mantle could be the source of the Great Oxygenation Event. *Geochemical Perspectives Letters*, 6, 5–10.
- André, L., Cardinal, D., Alleman, L. Y., & Moorbath, S. (2006a). Silicon isotopes in ~3.8 Ga West Greenland rocks as clues to the Eoarchaeal supracrustal Si cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1–2), 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.02.046>
- André, L., Cardinal, D., Alleman, L. Y., & Moorbath, S. (2006b). Silicon isotopes in ~3.8 Ga West Greenland rocks as clues to the Eoarchaeal supracrustal Si cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(1–2), 162–173.
- Appel, P. W. U. (1980). On the early Archean Isua iron-formation, west Greenland. *Precambrian Research*, 11(1), 73–87.
- Appel, P. W. U. (1983). Rare earth elements in the early Archean Isua iron-formation, West Greenland. *Precambrian Research*, 20(2–4), 243–258.
- Arndt, N., & Davaille, A. (2013). Episodic earth evolution. *Tectonophysics*, 609, 661–674.
- Ayer, J. A., Chartrand, J. E., Grabowski, G. P. D., Josey, S., Rainsford, D., & Trowell, N. F. (2006). Geological compilation of the Cobalt–Temagami area, Abitibi greenstone belt. *Ontario Geological Survey, Preliminary Map*, 3581.
- Baker, J., Waight, T., & Ulfbeck, D. (2002). Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(20), 3635–3646.
- Barrat, J. A., Boul`boul`egue, J., Tiercelin, J. J., & Lesourd, M. (2000). *Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa*.

- Barrett, T. J., & Fralick, P. W. (1989). Turbidites and iron formations, Beardmore-Geraldton, Ontario: application of a combined ramp/fan model to Archaean clastic and chemical sedimentation. *Sedimentology*, 36(2), 221–234.
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. In *Chemical Geology* (Vol. 93).
- Bau, M. (1996). Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3), 323–333.
- Bau, M. (1999). Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 67–77.
- Bau, M., & Alexander, B. W. (2009a). Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Research*, 174(3–4), 337–346.
- Bau, M., & Alexander, B. W. (2009b). Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. *Precambrian Research*, 174(3–4), 337–346. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.08.007>
- Bau, M., & Dulski, P. (1999). Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the YrHo ratio of Proterozoic seawater. In *Chemical Geology* (Vol. 155).
- Bau, M., Frei, R., Garbe-Schönberg, D., & Viehmann, S. (2022). High-resolution Ge-Si-Fe, Cr isotope and Th-U data for the Neoproterozoic Temagami BIF, Canada, suggest primary origin of BIF bands and oxidative terrestrial weathering 2.7 Ga ago. *Earth and Planetary Science Letters*, 589, 117579.
- Bau, M., Höndorf, A., Dulski, P., & Beukes, N. J. (1997). Sources of rare-earth elements and iron in Paleoproterozoic iron-formations from the Transvaal Supergroup, South Africa: evidence from neodymium isotopes. *The Journal of Geology*, 105(1), 121–129.
- Bau, M., & Koschinsky, A. (2009). Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. In *Geochemical Journal* (Vol. 43).
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., & Heinz, J. R. (1996). Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. In *Pergamon Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 60, Issue 10).
- Bau, M., & Moller, P. (1992). Mineralogy and Petrology Rare Earth Element Fractionation in Metamorphogenic Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite*. *Mineralogy and Petrology*, 45, 231–246.
- Bau, M., & Moller, P. (1993). Rare earth element systematics of the chemically precipitated component in Early Precambrian iron formations and the evolution of the terrestrial atmosphere-hydrosphere-lithosphere system. In *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Vol. 57).

- Bau, M., Schmidt, K., Koschinsky, A., Hein, J., Kuhn, T., & Usui, A. (2014). Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, *381*, 1–9.
- Bayon, G., Burton, K. W., Soulet, G., Vigier, N., Dennielou, B., Etoubleau, J., Ponzevera, E., German, C. R., & Nesbitt, R. W. (2009). Hf and Nd isotopes in marine sediments: Constraints on global silicate weathering. *Earth and Planetary Science Letters*, *277*(3–4), 318–326.
- Bayon, G., Vigier, N., Burton, K. W., Jean Carignan, A. B., Etoubleau, J., & Chu, N.-C. (2006). The control of weathering processes on riverine and seawater hafnium isotope ratios. *Geology*, *34*(6), 433–436.
- Bekker, A., Holland, H. D., Wang, P.-L., Rumble III, D., Stein, H. J., Hannah, J. L., Coetzee, L. L., & Beukes, N. J. (2004). Dating the rise of atmospheric oxygen. *Nature*, *427*(6970), 117–120.
- Bekker, A., Planavsky, N. J., Krapež, B., Rasmussen, B., Hofmann, A., Slack, J. F., Rouxel, O. J., & Konhauser, K. O. (2014). Iron Formations: Their Origins and Implications for Ancient Seawater Chemistry. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 9, pp. 561–628). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00719-1>
- Bekker, A., Slack, J. F., Planavsky, N., Krapež, B., Hofmann, A., Konhauser, K. O., & Rouxel, O. J. (2010). Iron Formation: The Sedimentary Product of a Complex Interplay among Mantle, Tectonic, Oceanic, and Biospheric Processes. *Economic Geology*, *105*(105), 467–508. <http://www.segweb.org>
- Belousova, E. A., Kostitsyn, Y. A., Griffin, W. L., Begg, G. C., O’reilly, S. Y., & Pearson, N. J. (2010). The growth of the continental crust: constraints from zircon Hf-isotope data. *Lithos*, *119*(3–4), 457–466.
- Bennett, G. (1978). *Geology of the northeast Temagami area, District of Nipissing* (Issue 163). Ontario Ministry of Natural Resources.
- Beukes, N. J., & Gutzmer, J. (2008). *Origin and paleoenvironmental significance of major iron formations at the Archean-Paleoproterozoic boundary*.
- Bindeman, I. N., Zakharov, D. O., Palandri, J., Greber, N. D., Dauphas, N., Retallack, G. J., Hofmann, A., Lackey, J. S., & Bekker, A. (2018). Rapid emergence of subaerial landmasses and onset of a modern hydrologic cycle 2.5 billion years ago. *Nature*, *557*(7706), 545–548.
- Blake, R. E., Chang, S. J., & Lepland, A. (2010). Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archean ocean. *Nature*, *464*(7291), 1029–1032.
- Blichert-Toft, J., Albarède, F., Rosing, M., Frei, R., & Bridgwater, D. (1999). The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(22), 3901–3914.
- Blum, N. (1986). *Geochemical Studies of Archean Iron Formations and Association Volcanic rocks (Kirkland Lake and Temagami/Ontario areas)* [Thesis].
- Boak, J. L., & Dymek, R. F. (1982). Metamorphism of the ca. 3800 Ma supracrustal rocks at Isua, West Greenland: implications for early Archean crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, *59*(1), 155–176.
- Bolhar, R., Hofmann, A., Siah, M., Feng, Y., & Delvigne, C. (2015a). A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the ~ 3.0 Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *158*, 57–78.

- Bolhar, R., Hofmann, A., Siahi, M., Feng, Y. X., & Delvigne, C. (2015b). A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the ~3.0Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 158, 57–78. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.026>
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., & Whitehouse, M. J. (2004a). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43–60.
- Bolhar, R., Kamber, B. S., Moorbath, S., Fedo, C. M., & Whitehouse, M. J. (2004b). Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222(1), 43–60. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>
- Bolhar, R., Van Kranendonk, M. J., & Kamber, B. S. (2005). A trace element study of siderite-jasper banded iron formation in the 3.45 Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton - Formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Research*, 137(1–2), 93–114. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2005.02.001>
- Bonnand, P., Lalonde, S. V., Boyet, M., Heubeck, C., Homann, M., Nonnotte, P., Foster, I., Konhauser, K. O., & Köhler, I. (2020). Post-depositional REE mobility in a Paleoproterozoic banded iron formation revealed by La-Ce geochronology: A cautionary tale for signals of ancient oxygenation. *Earth and Planetary Science Letters*, 547, 116452.
- Bouma, A. H. (1962). Sedimentology of some flysch deposits. *Graphic Approach to Facies Interpretation*, 168.
- Bouvier, A., Vervoort, J. D., & Patchett, P. J. (2008). The Lu–Hf and Sm–Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 273(1–2), 48–57.
- Bowins, R. J., & Heaman, L. M. (1991). Age and timing of igneous activity in the Temagami greenstone belt, Ontario: a preliminary report. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 28(11), 1873–1876.
- Braterman, P. S., Cairns-Smith, A. G., & Sloper, R. W. (1983). Photo-oxidation of hydrated Fe²⁺—significance for banded iron formations. *Nature*, 303(5913), 163–164.
- Bridgwater, D., Watson, J. V., & Windley, B. F. (1973). A discussion on the evolution of the Precambrian crust-The Archaean craton of the North Atlantic region. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 273(1235), 493–512.
- Brocks, J. J., Logan, G. A., Buick, R., & Summons, R. E. (1999). Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science*, 285(5430), 1033–1036.
- Buick, R. (2008). When did oxygenic photosynthesis evolve? *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 363(1504), 2731–2743.
- Byerly, G. R., Kröner, A., Lowe, D. R., Todt, W., & Walsh, M. M. (1996). Prolonged magmatism and time constraints for sediment deposition in the early Archean Barberton greenstone belt: evidence from the Upper Onverwacht and Fig Tree groups. *Precambrian Research*, 78(1–3), 125–138.
- Cairncross, B., & Brink, M. C. (1990). A reference section for part of the Jeppetown and Government subgroups, Witwatersrand Supergroup, Klerksdorp Goldfield, South Africa. *South African Journal of Geology*, 93(1), 147–157.
- Camacho, A., Walter, X. A., Picazo, A., & Zopfi, J. (2017). Photoferrotrophy: remains of an ancient photosynthesis in modern environments. *Frontiers in Microbiology*, 8, 223563.

- Campbell, I. H., & Allen, C. M. (2008). Formation of supercontinents linked to increases in atmospheric oxygen. *Nature Geoscience*, *1*(8), 554–558.
- Carpentier, M., Chauvel, C., Maury, R. C., & Mattielli, N. (2009). The “zircon effect” as recorded by the chemical and Hf isotopic compositions of Lesser Antilles forearc sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, *287*(1–2), 86–99.
- Catling, D. C., & Zahnle, K. J. (2020). The archaic atmosphere. *Science Advances*, *6*(9), eaax1420.
- Cawood, P. A., Hawkesworth, C. J., & Dhuime, B. (2013). The continental record and the generation of continental crust. *Bulletin*, *125*(1–2), 14–32.
- Chakrabarti, R., Knoll, A. H., Jacobsen, S. B., & Fischer, W. W. (2012). Si isotope variability in Proterozoic cherts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *91*, 187–201.
- Chauvel, C., & Blichert-Toft, J. (2001). A hafnium isotope and trace element perspective on melting of the depleted mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, *190*(3–4), 137–151.
- Chauvel, C., Bureau, S., & Poggi, C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *35*(1), 125–143.
- Chauvel, C., Garçon, M., Bureau, S., Besnault, A., Jahn, B., & Ding, Z. (2014). Constraints from loess on the Hf–Nd isotopic composition of the upper continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, *388*, 48–58.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N. T., & Marini, J.-C. (2008). Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle array. *Nature Geoscience*, *1*(1), 64–67.
- Chen, T., Li, G., Frank, M., & Ling, H. (2013). Hafnium isotope fractionation during continental weathering: Implications for the generation of the seawater Nd–Hf isotope relationships. *Geophysical Research Letters*, *40*(5), 916–920.
- Chen, T., Ling, H., Frank, M., Zhao, K., & Jiang, S. (2011). Zircon effect alone insufficient to generate seawater Nd–Hf isotope relationships. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *12*(5).
- Cloud, P. (1973). Paleoecological significance of the banded iron-formation. *Economic Geology*, *68*(7), 1135–1143.
- Cloud, P. E. (1968). Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth: Both secular accretion and biological and geochemical processes have affected earth’s volatile envelope. *Science*, *160*(3829), 729–736.
- Condie, K. C., Macke, J. E., & Reimer, T. O. (1970). Petrology and geochemistry of early Precambrian graywackes from the Fig Tree Group, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*, *81*(9), 2759–2776.
- Condie, K. C., Puetz, S. J., & Davaille, A. (2018). Episodic crustal production before 2.7 Ga. *Precambrian Research*, *312*, 16–22.
- Danielson, A., Möller, P., & Dulski, P. (1992). The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chemical Geology*, *97*(1–2), 89–100.
- De Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G., & Bruland, K. W. (1985). Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(9), 1943–1959.
- De Baar, H. J. W., Brewer, P. G., & Bacon, M. P. (1985). Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(9), 1961–1969.
- De Baar, H. J. W., Schijf, J., & Byrne, R. H. (1991). Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, *28*.

- De Ronde, C. E. J., Hall, C. M., York, D., & Spooner, E. T. C. (1991). Laser step-heating $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra from early Archean (~ 3.5 Ga) Barberton greenstone belt sediments: A technique for detecting cryptic tectono-thermal events. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(7), 1933–1951.
- de Wit, M. J., Furnes, H., & Robins, B. (2011). Geology and tectonostratigraphy of the Onverwacht Suite, Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research*, 186(1–4), 1–27.
- Delstanche, S., Opfergelt, S., Cardinal, D., Elsass, F., André, L., & Delvaux, B. (2009). Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 923–934.
- Delvigne, C., Cardinal, D., Hofmann, A., & André, L. (2012). Stratigraphic changes of Ge/Si, REE+ Y and silicon isotopes as insights into the deposition of a Mesoarchean banded iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 355, 109–118.
- Derry, L. A., & Jacobsen, S. B. (1990). The chemical evolution of Precambrian seawater: evidence from REEs in banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(11), 2965–2977.
- Dhuime, B., Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., & Storey, C. D. (2012). A change in the geodynamics of continental growth 3 billion years ago. *Science*, 335(6074), 1334–1336.
- Dhuime, B., Wuestefeld, A., & Hawkesworth, C. J. (2015). Emergence of modern continental crust about 3 billion years ago. *Nature Geoscience*, 8(7), 552–555.
- Diekrup, D. (2019). *Depositional Pathways and the Post-Depositional History of the Neoarchean Algoma-Type BIF in Temagami, Ontario*. Université d'Ottawa.
- Diekrup, D., Hannington, M. D., Strauss, H., & Ginley, S. J. (2018). Decoupling of Neoarchean sulfur sources recorded in Algoma-type banded iron formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 489, 1–7.
- Douville, E., Bienvenu, P., Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Appriou, P., & Gamo, T. (1999). Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 627–643.
- Drabon, N., Galić, A., Mason, P. R. D., & Lowe, D. R. (2019). Provenance and tectonic implications of the 3.28–3.23 Ga Fig Tree Group, central Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research*, 325, 1–19.
- Drabon, N., Heubeck, C. E., & Lowe, D. R. (2019). Evolution of an Archean fan delta and its implications for the initiation of uplift and deformation in the Barberton greenstone belt, South Africa. *Journal of Sedimentary Research*, 89(9), 849–874.
- Drabon, N., & Lowe, D. R. (2022). Progressive accretion recorded in sedimentary rocks of the 3.28–3.23 Ga fig tree group, Barberton greenstone belt. *Bulletin*, 134(5–6), 1258–1276.
- Dulski, P. (2001). Reference Materials for Geochemical Studies: New Analytical Data by ICP-MS and Critical Discussion of Reference Values. *Geostandards Newsletter*, 25(1), 87–125.
- Dymek, R. F., & Klein, C. (1988). Chemistry, petrology and origin of banded iron-formation lithologies from the 3800 Ma Isua supracrustal belt, West Greenland. *Precambrian Research*, 39(4), 247–302.
- Eriksson, K. A. (1979). Marginal marine depositional processes from the Archaean Moodies group, Barberton Mountain land, South Africa: evidence and significance. *Precambrian Research*, 8(3–4), 153–182.
- Eriksson, K. A. (1983). Siliciclastic-hosted iron-formations in the early Archaean Barberton and Pilbara sequences. *Journal of the Geological Society of Australia*, 30(3–4), 473–482.

- Eriksson, K. A., Kidd, W. S. F., & Krapez, B. (1988). Basin analysis in regionally metamorphosed and deformed Early Archean terrains: examples from southern Africa and Western Australia. In *New perspectives in basin analysis* (pp. 371–404). Springer.
- Eriksson, K. A., Krapez, B., & Fralick, P. W. (1994). Sedimentology of Archean greenstone belts: signatures of tectonic evolution. *Earth-Science Reviews*, 37(1–2), 1–88.
- Eriksson, K. A., Simpson, E. L., & Mueller, W. (2006). An unusual fluvial to tidal transition in the mesoarchean Moodies Group, South Africa: A response to high tidal range and active tectonics. *Sedimentary Geology*, 190(1–4), 13–24.
- Eriksson, K. A., & Wilde, S. A. (2010). Palaeoenvironmental analysis of Archaean siliciclastic sedimentary rocks in the west–central Jack Hills belt, Western Australia with new constraints on ages and correlations. *Journal of the Geological Society*, 167(4), 827–840.
- Eriksson, P. G., Rigby, M. J., Bandyopadhyay, P. C., & Steenkamp, N. C. (2011). The Kaapvaal Craton, South Africa: no evidence for a supercontinental affinity prior to 2.0 Ga? *International Geology Review*, 53(11–12), 1312–1330.
- Fabre, S., Nédélec, A., Poitrasson, F., Strauss, H., Thomazo, C., & Nogueira, A. (2011). Iron and sulphur isotopes from the Carajás mining province (Pará, Brazil): implications for the oxidation of the ocean and the atmosphere across the Archaean–Proterozoic transition. *Chemical Geology*, 289(1–2), 124–139.
- Farquhar, J., Bao, H., & Thiemens, M. (2000). Atmospheric influence of Earth’s earliest sulfur cycle. *Science*, 289(5480), 756–758.
- Farquhar, J., Savarino, J., Airieau, S., & Thiemens, M. H. (2001). Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106(E12), 32829–32839.
- Firdaus, M., Norisuye, K., Nakagawa, Y., Nakatsuka, S., & Sohrin, Y. (2008). Dissolved and labile particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the western North Pacific Ocean. *Journal of Oceanography*, 64, 247–257.
- Flament, N., Coltice, N., & Rey, P. F. (2013). The evolution of the 87Sr/86Sr of marine carbonates does not constrain continental growth. *Precambrian Research*, 229, 177–188.
- Fralick, P., & Pufahl, P. K. (2006). Iron formation in Neoproterozoic deltaic successions and the microbially mediated deposition of transgressive systems tracts. *Journal of Sedimentary Research*, 76(9), 1057–1066.
- Frei, R., Bridgwater, D., Rosing, M., & Stecher, O. (1999). Controversial Pb-Pb and Sm-Nd isotope results in the early Archean Isua (West Greenland) oxide iron formation: Preservation of primary signatures versus secondary disturbances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3–4), 473–488.
- Frei, R., Crowe, S. A., Bau, M., Polat, A., Fowle, D. A., & Døssing, L. N. (2016). Oxidative elemental cycling under the low O₂ Eoarchean atmosphere. *Scientific Reports*, 6(1), 21058.
- Frei, R., & Polat, A. (2007). Source heterogeneity for the major components of ~ 3.7 Ga Banded Iron Formations (Isua Greenstone Belt, Western Greenland): Tracing the nature of interacting water masses in BIF formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 253(1–2), 266–281.
- Friend, C. R. L., & Nutman, A. P. (2010). Eoarchean ophiolites? New evidence for the debate on the Isua supracrustal belt, southern West Greenland. *American Journal of Science*, 310(9), 826–861.
- Friend, C. R. L., Nutman, A. P., Bennett, V. C., & Norman, M. D. (2008). Seawater-like trace element signatures (REE+ Y) of Eoarchean chemical sedimentary rocks from southern

- West Greenland, and their corruption during high-grade metamorphism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 229–246.
- Frings, P. J., Clymans, W., Fontorbe, G., Christina, L., & Conley, D. J. (2016). The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. *Chemical Geology*, 425, 12–36.
- Fryer, B. J. (1977). Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(3), 361–367.
- Fryer, B. J. (1983). Part B. Rare earth elements in iron-formation. In *Developments in Precambrian Geology* (Vol. 6, pp. 345–358). Elsevier.
- Fugmann, P. (2014). Sedimentology of a chert-slab conglomerate, Fig Tree Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *BSc Report*.
- Furnes, H., Robins, B., & De Wit, M. J. (2012). Geochemistry and petrology of lavas in the upper Onverwacht suite, Barberton Mountain Land, South Africa. *South African Journal of Geology*, 115(2), 171–210.
- Fyon, J. A., & Crocket, H. P. (1986). *Exploration potential for base and precious metal mineralization in part of Strathy Township, Temagami Area*.
- Gaillard, F., Scaillet, B., & Arndt, N. T. (2011). Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure. *Nature*, 478(7368), 229–232.
- Galer, S. J. G., & Abouchami, W. (1998). Practical application of lead triple spiking for correction of instrumental mass discrimination. *Mineral. Mag. A*, 62, 491–492.
- Garçon, M. (2021). Episodic growth of felsic continents in the past 3.7 Ga. *Science Advances*, 7(39), eabj1807.
- Garçon, M., Boyet, M., Carlson, R. W., Horan, M. F., Auclair, D., & Mock, T. D. (2018). Factors influencing the precision and accuracy of Nd isotope measurements by thermal ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, 476, 493–514.
- Garçon, M., Carlson, R. W., Shirey, S. B., Arndt, N. T., Horan, M. F., & Mock, T. D. (2017). Erosion of Archean continents: The Sm-Nd and Lu-Hf isotopic record of Barberton sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 206, 216–235.
- Garçon, M., & Chauvel, C. (2014). Where is basalt in river sediments, and why does it matter? *Earth and Planetary Science Letters*, 407, 61–69.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Huyghe, P., & Lavé, J. (2013). Continental sedimentary processes decouple Nd and Hf isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, 177–195.
- Garçon, M., Chauvel, C., France-Lanord, C., Limonta, M., & Garzanti, E. (2014). Which minerals control the Nd–Hf–Sr–Pb isotopic compositions of river sediments? *Chemical Geology*, 364, 42–55.
- German, C. R., Holliday, B. P., & Elderfield, H. (1991). Redox cycling of rare earth elements in the suboxic zone of the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(12), 3553–3558.
- German, C. R., Masuzawa, T., Greaves, M. J., Elderfield, H., & Edmond, J. M. (1995). Dissolved rare earth elements in the Southern Ocean: Cerium oxidation and the influence of hydrography. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(8), 1551–1558.
- Glikson, A. Y. (1976). Trace element geochemistry and origin of early Precambrian acid igneous series, Barberton Mountain Land, Transvaal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(10), 1261–1280.
- Godfrey, L. V., Field, M. P., & Sherrell, R. M. (2008). Estuarine distributions of Zr, Hf, and Ag in the Hudson River and the implications for their continental and anthropogenic sources to seawater. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(12).

- Godfrey, L. V, White, W. M., & Salters, V. J. M. (1996). Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21), 3995–4006.
- Godfrey, L. V, Zimmermann, B., Lee, D., King, R. L., Vervoort, J. D., Sherrell, R. M., & Halliday, A. N. (2009). Hafnium and neodymium isotope variations in NE Atlantic seawater. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(8).
- Govindaraju K. (1984). Report (1984) on two GIT-IWG geochemical reference samples: Albite from Italy, AL-I and Iron Formation sample from Greenland, IF-G. *Geostandards Newsletter*, 8, 63–113.
- Govindaraju, K. (1995). 1995 working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT and IWG-GIT geostandards. *Geostandards Newsletter*, 19, 1–32.
- Greber, N. D., Dauphas, N., Bekker, A., Ptáček, M. P., Bindeman, I. N., & Hofmann, A. (2017). Titanium isotopic evidence for felsic crust and plate tectonics 3.5 billion years ago. *Science*, 357(6357), 1271–1274.
- Gross. (1980). A classification of iron formations based on depositional environment. *Canadian Mineralogist*, 18, 215–222.
- Gruner, J. W. (1922). Organic matter and the origin of the Biwabik iron-bearing formation of the Mesabi range. *Economic Geology*, 17(6), 407–460.
- Guilmette, C., Hébert, R., Wang, C., & Villeneuve, M. (2009). Geochemistry and geochronology of the metamorphic sole underlying the Xigaze ophiolite, Yarlung Zangbo Suture Zone, south Tibet. *Lithos*, 112(1–2), 149–162.
- Gumsley, A. P., Chamberlain, K. R., Bleeker, W., Söderlund, U., De Kock, M. O., Larsson, E. R., & Bekker, A. (2017). Timing and tempo of the Great Oxidation Event. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(8), 1811–1816.
- Halevy, I., & Bachan, A. (2017). The geologic history of seawater pH. *Science*, 355(6329), 1069–1071.
- Hamade, T., Konhauser, K. O., Raiswell, R., Goldsmith, S., & Morris, R. C. (2003). Using Ge/Si ratios to decouple iron and silica fluxes in Precambrian banded iron formations. *Geological Society of America*, 31, 35–38.
- Haugaard, R., Pecoits, E., Lalonde, S., Rouxel, O., & Konhauser, K. (2016). The Joffre banded iron formation, Hamersley Group, Western Australia: Assessing the palaeoenvironment through detailed petrology and chemostratigraphy. *Precambrian Research*, 273, 12–37.
- Hawkesworth, C., Cawood, P., & Dhuime, B. (2013). Continental growth and the crustal record. *Tectonophysics*, 609, 651–660.
- Hawkesworth, C., Cawood, P., Kemp, T., Storey, C., & Dhuime, B. (2009). A matter of preservation. *Science*, 323(5910), 49–50.
- Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., & Dhuime, B. (2020). The evolution of the continental crust and the onset of plate tectonics. *Frontiers in Earth Science*, 8, 326.
- Hawkesworth, C. J., Cawood, P. A., Dhuime, B., & Kemp, T. I. S. (2017). Earth's continental lithosphere through time. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 45, 169–198.
- Heck, P. R., Huberty, J. M., Kita, N. T., Ushikubo, T., Kozdon, R., & Valley, J. W. (2011). SIMS analyses of silicon and oxygen isotope ratios for quartz from Archean and Paleoproterozoic banded iron formations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 5879–5891.
- Heinrichs, T. (1980). *Lithostratigraphische Untersuchungen in der Fig Tree Gruppe des Barberton Greenstone Belt zwischen Umsoli und Lomati (Südafrika)*.

- Heubeck, C., Engelhardt, J., Byerly, G. R., Zeh, A., Sell, B., Luber, T., & Lowe, D. R. (2013). Timing of deposition and deformation of the Moodies Group (Barberton Greenstone Belt, South Africa): Very-high-resolution of Archaean surface processes. *Precambrian Research*, 231, 236–262.
- Heubeck, C., & Lowe, D. R. (1994). Depositional and tectonic setting of the Archean Moodies Group, Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research*, 68(3–4), 257–290.
- Hofmann, A. (2005). The geochemistry of sedimentary rocks from the Fig Tree Group, Barberton greenstone belt: Implications for tectonic, hydrothermal and surface processes during mid-Archaean times. *Precambrian Research*, 143(1–4), 23–49.
- Holland, D. H. (1973). The Oceans: A Possible Source of Iron in Iron-Formations. *Economic Geology*, 68, 1169–1172.
<http://pubs.geoscienceworld.org/segweb/economicgeology/article-pdf/68/7/1169/3484968/1169.pdf>
- Holland, H. D. (2006). The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1470), 903–915.
- Hren, M. T., Tice, M. M., & Chamberlain, C. P. (2009). Oxygen and hydrogen isotope evidence for a temperate climate 3.42 billion years ago. *Nature*, 462(7270), 205–208.
- Hu, Z., & Qi, L. (2014). 15.5-Sample digestion methods. In *Treatise on geochemistry* (Vol. 1, pp. 87–109). Elsevier Oxford.
- Inghram, M. G. (1954). Stable isotope dilution as an analytical tool. *Annual Review of Nuclear Science*, 4(1), 81–92.
- Inghram, M. G., Brown, H., Patterson, C., & Hess, D. C. (1950). The branching ratio of K 40 radioactive decay. *Physical Review*, 80(5), 916.
- Isley, A. E. (1995). Hydrothermal plumes and the Delivery of Iron to Banded Iron Formation. *Journal of Geology*, 103, 169–185.
- Isley, A. E., & Abbott, D. H. (1999). Plume-related mafic volcanism and the deposition of banded iron formation. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 104(B7), 15461–15477. <https://doi.org/10.1029/1999jb900066>
- Ito, T., KUMAZAWA, M., Hamano, Y., MATSUI, T., & Masuda, K. (1993). Long term evolution of the solar insolation variation over 4Ga. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 69(9), 233–237.
- Jackson, M. P. A., Eriksson, K. A., & Harris, C. W. (1987). Early Archean foredeep sedimentation related to crustal shortening: a reinterpretation of the Barberton Sequence, southern Africa. *Tectonophysics*, 136(3–4), 197–221.
- Jacobsen, S. B., & Pimentel-Klose, M. R. (1988). A Nd isotopic study of the Hamersley and Michipicoten banded iron formations: the source of REE and Fe in Archean oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(1–2), 29–44.
- Jaffrés, J. B. D., Shields, G. A., & Wallmann, K. (2007). The oxygen isotope evolution of seawater: A critical review of a long-standing controversy and an improved geological water cycle model for the past 3.4 billion years. *Earth-Science Reviews*, 83(1–2), 83–122.
- James, H. L. (1954). Sedimentary facies of iron-formation. *Economic Geology*, 49(3), 235–293.
- Jochum, K. P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S. A., Haug, G. H., Andreae, M. O., & Enzweiler, J. (2016). Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3), 333–350.
- Johnson, J. E., Gerpheide, A., Lamb, M. P., & Fischer, W. W. (2014). O₂ constraints from Paleoproterozoic detrital pyrite and uraninite. *Bulletin*, 126(5–6), 813–830.

- Johnson, J. E., Muhling, J. R., Cosmidis, J., Rasmussen, B., & Templeton, A. S. (2018). Low-Fe (III) greenalite was a primary mineral from Neoproterozoic Oceans. *Geophysical Research Letters*, *45*(7), 3182–3192.
- Kamber, B. S. (2010). Archean mafic–ultramafic volcanic landmasses and their effect on ocean–atmosphere chemistry. *Chemical Geology*, *274*(1–2), 19–28.
- Kamber, B. S., Bolhar, R., & Webb, G. E. (2004). Geochemistry of late Archean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research*, *132*(4), 379–399.
- Kamber, B. S., Webb, G. E., & Gallagher, M. (2014). The rare earth element signal in Archean microbial carbonate: Information on ocean redox and biogenicity. *Journal of the Geological Society*, *171*(6), 745–763. <https://doi.org/10.1144/jgs2013-110>
- Kamber, B. S., Whitehouse, M. J., Bolhar, R., & Moorbath, S. (2005). Volcanic resurfacing and the early terrestrial crust: zircon U–Pb and REE constraints from the Isua Greenstone Belt, southern West Greenland. *Earth and Planetary Science Letters*, *240*(2), 276–290.
- Kamo, S. L., & Davis, D. W. (1994). Reassessment of Archean crustal development in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on U–Pb dating. *Tectonics*, *13*(1), 167–192.
- Kappler, A., Pasquero, C., Konhauser, K. O., & Newman, D. K. (2005). Deposition of banded iron formations by anoxygenic phototrophic Fe (II)-oxidizing bacteria. *Geology*, *33*(11), 865–868.
- Kasting, J. F., Howard, M. T., Wallmann, K., Veizer, J., Shields, G., & Jaffrés, J. (2006). Paleoclimates, ocean depth, and the oxygen isotopic composition of seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, *252*(1–2), 82–93.
- Kato, Y., Yamaguchi, K. E., & Ohmoto, H. (2006). Rare earth elements in precambrian banded iron formations: Secular changes of Ce and Eu anomalies and evolution of atmospheric oxygen. *Memoir of the Geological Society of America*, *198*, 269–289. [https://doi.org/10.1130/2006.1198\(16\)](https://doi.org/10.1130/2006.1198(16))
- Keller, C. B., & Harrison, T. M. (2020). Constraining crustal silica on ancient Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *117*(35), 21101–21107.
- Kim, K.-H., Byrne, R. H., & Lee, J. H. (1991). Gadolinium behavior in seawater: a molecular basis for gadolinium anomalies. *Marine Chemistry*, *36*(1–4), 107–120.
- Klein, C. (2005). Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origins. *American Mineralogist*, *90*(10), 1473–1499.
- Klein, C., & Beukes, N. J. (1989). Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, *84*(7), 1733–1774.
- Klein, C., & Beukes, N. J. (1992). Proterozoic iron-formations. In *Developments in Precambrian geology* (Vol. 10, pp. 383–418). Elsevier.
- Kleinhanns, I. C., Kramers, J. D., & Kamber, B. S. (2003). Importance of water for Archean granitoid petrology: a comparative study of TTG and potassic granitoids from Barberton Mountain Land, South Africa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, *145*, 377–389.
- Knauth, L. P. (2005). Temperature and salinity history of the Precambrian ocean: implications for the course of microbial evolution. In *Geobiology: Objectives, concepts, perspectives* (pp. 53–69). Elsevier.
- Knauth, L. P., & Lowe, D. R. (1978). Oxygen isotope geochemistry of cherts from the Onverwacht Group (3.4 billion years), Transvaal, South Africa, with implications for

- secular variations in the isotopic composition of cherts. *Earth and Planetary Science Letters*, 41(2), 209–222.
- Knauth, L. P., & Lowe, D. R. (2003). High Archean climatic temperature inferred from oxygen isotope geochemistry of cherts in the 3.5 Ga Swaziland Supergroup, South Africa. *Geological Society of America Bulletin*, 115(5), 566–580.
- Kohler, E. A., & Anhaeusser, C. R. (2002). Geology and geodynamic setting of Archean silicic metavolcaniclastic rocks of the Bien Venue Formation, Fig Tree Group, northeast Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research*, 116(3–4), 199–235.
- Komiya, T., Maruyama, S., Masuda, T., Nohda, S., Hayashi, M., & Okamoto, K. (1999). Plate tectonics at 3.8–3.7 Ga: field evidence from the Isua accretionary complex, southern West Greenland. *The Journal of Geology*, 107(5), 515–554.
- Komiya, T., Yamamoto, S., Aoki, S., Sawaki, Y., Ishikawa, A., Tashiro, T., Koshida, K., Shimojo, M., Aoki, K., & Collerson, K. D. (2015). Geology of the Eoarchean, > 3.95 Ga, Nulliak supracrustal rocks in the Saglek Block, northern Labrador, Canada: the oldest geological evidence for plate tectonics. *Tectonophysics*, 662, 40–66.
- Konhauser, K. O., Amskold, L., Lalonde, S. V., Posth, N. R., Kappler, A., & Anbar, A. (2007). Decoupling photochemical Fe (II) oxidation from shallow-water BIF deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 258(1–2), 87–100.
- Konhauser, K. O., Hamade, T., Raiswell, R., Morris, R. C., Ferris, F. G., Southam, G., & Canfield, D. E. (2002). Could bacteria have formed the Precambrian banded iron formations? *Geology*, 30(12), 1079–1082.
- Konhauser, K. O., Newman, D. K., & Kappler, A. (2005). The potential significance of microbial Fe (III) reduction during deposition of Precambrian banded iron formations. *Geobiology*, 3(3), 167–177.
- Konhauser, K. O., Planavsky, N. J., Hardisty, D. S., Robbins, L. J., Warchola, T. J., Haugaard, R., Lalonde, S. V., Partin, C. A., Oonk, P. B. H., & Tsikos, H. (2017). Iron formations: A global record of Neoproterozoic to Palaeoproterozoic environmental history. *Earth-Science Reviews*, 172, 140–177.
- Korenaga, J. (2021). Was there land on the early Earth? *Life*, 11(11), 1142.
- Krapez, B. (1996). Sequence stratigraphic concepts applied to the identification of basin-filling rhythms in Precambrian successions. *Australian Journal of Earth Sciences*, 43(4), 355–380.
- Krapež, B., Barley, M. E., & Pickard, A. L. (2003). Hydrothermal and resedimented origins of the precursor sediments to banded iron formation: sedimentological evidence from the Early Palaeoproterozoic Brockman Supersequence of Western Australia. *Sedimentology*, 50(5), 979–1011.
- Krapež, B., & Hand, J. L. (2008). Late Archean deep-marine volcanoclastic sedimentation in an arc-related basin: the Kalgoorlie Sequence of the Eastern Goldfields Superterrane, Yilgarn Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, 161(1–2), 89–113.
- Kröner, A., Byerly, G. R., & Lowe, D. R. (1991). Chronology of early Archean granite-greenstone evolution in the Barberton Mountain Land, South Africa, based on precise dating by single zircon evaporation. *Earth and Planetary Science Letters*, 103(1–4), 41–54.
- Kröner, A., Compston, W., & Williams, I. S. (1989). Growth of early Archean crust in the Ancient Gneiss Complex of Swaziland as revealed by single zircon dating. *Tectonophysics*, 161(3–4), 271–298.

- Kröner, A., Hoffmann, J. E., Xie, H., Wu, F., Münker, C., Hegner, E., Wong, J., Wan, Y., & Liu, D. (2013). Generation of early Archaean felsic greenstone volcanic rocks through crustal melting in the Kaapvaal, craton, southern Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, *381*, 188–197.
- Krumbein, W. C. (1938). Size frequency distributions of sediments and the normal phi curve. *Journal of Sedimentary Research*, *8*(3), 84–90.
- Kump, L. R. (2008). The rise of atmospheric oxygen. *Nature*, *451*(7176), 277–278.
- Kurfürst, U., Pauwels, J., Grobecker, K.-H., Stoepler, M., & Muntau, H. (1993). Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials—determination and statistical evaluation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, *345*, 112–120.
- Lantink, M. L., Davies, J. H. F. L., Hennekam, R., Martin, D. M., Mason, P., Reichart, G.-J., & Hilgen, F. J. (2023). *Towards an astrochronological framework for the lower Paleoproterozoic Kuruman and Brockman Iron Formations*.
- Lantink, M. L., Davies, J. H. F. L., Mason, P. R. D., Schaltegger, U., & Hilgen, F. J. (2019). Climate control on banded iron formations linked to orbital eccentricity. *Nature Geoscience*, *12*(5), 369–374.
- Lantink, M. L., Davies, J. H. F. L., Ovtcharova, M., & Hilgen, F. J. (2022). Milankovitch cycles in banded iron formations constrain the Earth–Moon system 2.46 billion years ago. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *119*(40), e2117146119.
- Lapen, T. J., Mahlen, N. J., Johnson, C. M., & Beard, B. L. (2004). High precision Lu and Hf isotope analyses of both spiked and unspiked samples: a new approach. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *5*(1).
- Large, R. R., Halpin, J. A., Danyushevsky, L. V., Maslennikov, V. V., Bull, S. W., Long, J. A., Gregory, D. D., Lounejeva, E., Lyons, T. W., Sack, P. J., McGoldrick, P. J., & Calver, C. R. (2014). Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, *389*, 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.12.020>
- Ledevin, M., Arndt, N., Chauvel, C., Jaillard, E., & Simionovici, A. (2019). The sedimentary origin of black and white banded cherts of the Buck Reef, Barberton, South Africa. *Geosciences*, *9*(10), 424.
- Lee, J. H., & Byrne, R. H. (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(3), 1127–1137.
- Lepland, A., Arrhenius, G., & Cornell, D. (2002). *Apatite in early Archean Isua supracrustal rocks, southern West Greenland: its origin, association with graphite and potential as a biomarker*. www.elsevier.com/locate/precambres
- Lepp, H., & Goldich, S. S. (1964). Origin of Precambrian iron formations. *Economic Geology*, *59*(6), 1025–1060.
- Li, W., Beard, B. L., & Johnson, C. M. (2015). Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(27), 8193–8198.
- Lowe, D. R. (1982). Sediment gravity flows; II, Depositional models with special reference to the deposits of high-density turbidity currents. *Journal of Sedimentary Research*, *52*(1), 279–297.
- Lowe, D. R. (1999a). Geologic evolution of the Barberton Greenstone Belt and vicinity. *Geological Society of America*, *329*.

- Lowe, D. R. (1999b). Petrology and sedimentology of cherts and related silicified sedimentary rocks in the Swaziland Supergroup. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper*, 329, 83–114.
- Lowe, D. R., & Byerly, G. R. (1986). Early Archean silicate spherules of probable impact origin, South Africa and Western Australia. *Geology*, 14(1), 83–86.
- Lowe, D. R., & Byerly, G. R. (1999). Stratigraphy of the west-central part of the Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Geologic Evolution of the Barberton Greenstone Belt, South Africa*, 1.
- Lowe, D. R., Byerly, G. R., Kyte, F. T., Shukolyukov, A., Asaro, F., & Krull, A. (2003). Spherule beds 3.47–3.24 billion years old in the Barberton Greenstone Belt, South Africa: A record of large meteorite impacts and their influence on early crustal and biological evolution. *Astrobiology*, 3(1), 7–48.
- Lowe, D. R., & Nocita, B. W. (1999). Foreland basin sedimentation in the Mapepe Formation, southern-facies Fig Tree Group. *Geological Society of America*, 329.
- Lyons, T. W., Reinhard, C. T., & Planavsky, N. J. (2014). The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506(7488), 307–315.
- Marin-Carbonne, J., Robert, F., & Chaussidon, M. (2014). The silicon and oxygen isotope compositions of Precambrian cherts: A record of oceanic paleo-temperatures? *Precambrian Research*, 247, 223–234.
- Marshall, R. R., & Hess, D. C. (1960). Determination of very small quantities of lead. *Analytical Chemistry*, 32(8), 960–966.
- Masuzawa, T., & Koyama, M. (1989). Settling particles with positive Ce anomalies from the Japan Sea. *Geophysical Research Letters*, 16(6), 503–506.
- Melezhik, V. A. (2006). Multiple causes of Earth's earliest global glaciation. *Terra Nova*, 18(2), 130–137.
- Merschel, G., Bau, M., Schmidt, K., Münker, C., & Dantas, E. L. (2017). Hafnium and neodymium isotopes and REY distribution in the truly dissolved, nanoparticulate/colloidal and suspended loads of rivers in the Amazon Basin, Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 383–399.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 745–750.
- Michard, A., & Albarède, F. (1986). The REE content of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 55(1–2), 51–60.
- Mikhalsky, E. V., Boger, S. D., & Henjes-Kunst, F. (2013). The geochemistry and Sm–Nd isotopic systematics of Precambrian mafic dykes and sills in the southern Prince Charles Mountains, East Antarctica. *Journal of Petrology*, 54(12), 2487–2520.
- Miller R. G., & O'Nions R. K. (1985). Source of Precambrian chemical and clastic sediments. *Nature*, 314, 325–329.
- Mloszewska, A. M., Pecoits, E., Cates, N. L., Mojzsis, S. J., O'Neil, J., Robbins, L. J., & Konhauser, K. O. (2012). The composition of Earth's oldest iron formations: the Nuvvuagittuq Supracrustal Belt (Québec, Canada). *Earth and Planetary Science Letters*, 317, 331–342.
- Moorbath S., O'Nions R. K., & Pankhurst R. J. (1973). Early Archean Age for the Isua Iron Formation, West Greenland. *Nature*, 245, 138–139.
- Moore, E. S. (1918). The iron-formation on Belcher Islands, Hudson Bay, with special reference to its origin and its associated algal limestones. *The Journal of Geology*, 26(5), 412–438.
- Moore, E. S., & Maynard, J. E. (1929). Solution, transportation and precipitation of iron and silica. *Economic Geology*, 24(4), 365–402.

- Morris, R. C. (1993). Genetic modelling for banded iron-formation of the Hamersley Group, Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*, 60(1–4), 243–286.
- Mortlock, R. A., Froelich, P. N., Feely, R. A., Massoth, G. J., Butterfield, D. A., & Lupton, J. E. (1993). Silica and germanium in Pacific Ocean vents and plumes hydrothermal. In *Earth and Planetary Science Letters* (Vol. 119).
- Muhling, J. R., & Rasmussen, B. (2020). Widespread deposition of greenalite to form banded iron formations before the Great Oxidation Event. *Precambrian Research*, 339, 105619.
- Mundl-Petermeier, A., Viehmann, S., Tusch, J., Bau, M., Kurzweil, F., & Münker, C. (2022). Earth's geodynamic evolution constrained by 182W in Archean seawater. *Nature Communications*, 13(1), 2701.
- Nance, W. B., & Taylor, S. R. (1976a). Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12), 1539–1551.
- Nance, W. B., & Taylor, S. R. (1976b). Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(12), 1539–1551.
- Nijman, W., Clevis, Q., & de Vries, S. T. (2010). The waning stage of a greenstone belt: the Mesoarchaeon Mosquito Creek Basin of the East Pilbara, Western Australia. *Precambrian Research*, 180(3–4), 251–271.
- Nishizawa, M., Takahata, N., Terada, K., Komiya, T., Ueno, Y., & Sano, Y. (2005). Rare-earth element, lead, carbon, and nitrogen geochemistry of apatite-bearing metasediments from the ~3.8 Ga isua supracrustal belt, West Greenland. *International Geology Review*, 47(9), 952–970. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.47.9.952>
- Nocita, B. W., & Lowe, D. R. (1990). Fan-delta sequence in the Archean Fig Tree Group, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*, 48(4), 375–393.
- Nutman A. P., Bennett V. C., Friend C. R. L., & Minik R. T. (1997). ~ 3710 and > 3790 Ma volcanic sequences in the Isua (Greenland) supracrustal belt; structural and Nd isotope implications. *Chemical Geology*, 141, 271–287.
- Nutman, A. P., & Friend, C. R. L. (2006). Petrography and geochemistry of apatites in banded iron formation, Akilia, W. Greenland: Consequences for oldest life evidence. *Precambrian Research*, 147(1–2), 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2006.02.005>
- Nutman, A. P., & Friend, C. R. L. (2009). New 1: 20,000 scale geological maps, synthesis and history of investigation of the Isua supracrustal belt and adjacent orthogneisses, southern West Greenland: A glimpse of Eoarchean crust formation and orogeny. *Precambrian Research*, 172(3–4), 189–211.
- Nutman, A. P., Friend, C. R. L., & Bennett, V. C. (2002). Evidence for 3650–3600 Ma assembly of the northern end of the Itsaq Gneiss Complex, Greenland: Implication for early Archean tectonics. *Tectonics*, 21(1), 5–15–28. <https://doi.org/10.1029/2000tc001203>
- Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., Van Kranendonk, M., & Chivas, A. R. (2019). Reconstruction of a 3700 Ma transgressive marine environment from Isua (Greenland): Sedimentology, stratigraphy and geochemical signatures. *Lithos*, 346–347. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105164>
- Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., Wright, D., & Norman, M. D. (2010). ≥ 3700 Ma pre-metamorphic dolomite formed by microbial mediation in the Isua supracrustal belt (W. Greenland): simple evidence for early life? *Precambrian Research*, 183(4), 725–737.
- Nutman, A. P., Friend, C. R. L., Bennett, V. C., Yi, K., & Van Kranendonk, M. (2022). Review of the Isua supracrustal belt area (Greenland) Eoarchean geology from integrated 1:20,000

- scale maps, field observations and laboratory data: Constraints on early geodynamics. In *Precambrian Research* (Vol. 379). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2022.106785>
- Nutman, A. P., Friend, C. R. L., & Paxton, S. (2009). Detrital zircon sedimentary provenance ages for the Eoarchaeon Isua supracrustal belt southern West Greenland: Juxtaposition of an imbricated ca. 3700 Ma juvenile arc against an older complex with 3920-3760 Ma components. *Precambrian Research*, 172(3–4), 212–233. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2009.03.019>
- Nutman, A. P., Mojzsis, S. J., & Friend, C. R. L. (1997). Recognition of ≥ 3850 Ma water-lain sediments in West Greenland and their significance for the early Archaean Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12), 2475–2484.
- Ohmoto, H., Graham, U., Liu, Z.-K., Tsukamoto, Y., Watanabe, Y., Hamasaki, H., & Chorney, A. (2022). Discovery of a 3.46 billion-year-old impact crater in Western Australia. *Authorea Preprints*.
- Ohmoto, H., Watanabe, Y., Yamaguchi, K. E., Naraoka, H., Haruna, M., Kakegawa, T., Hayashi, K., & Kato, Y. (2006). *Chemical and biological evolution of early Earth: constraints from banded iron formations*.
- Oliver, N. H. S., & Cawood, P. A. (2001). Early tectonic dewatering and brecciation on the overturned sequence at Marble Bar, Pilbara Craton, Western Australia: dome-related or not? *Precambrian Research*, 105(1), 1–15.
- Olivier, N., Dromart, G., Coltice, N., Flament, N., Rey, P., & Sauvestre, R. (2012). A deep subaqueous fan depositional model for the Palaeoarchaeon (3.46 Ga) Marble Bar cherts, Warrawoona Group, Western Australia. *Geological Magazine*, 149(4), 743–749.
- O’Neil, J., Maurice, C., Stevenson, R. K., Larocque, J., Cloquet, C., David, J., & Francis, D. (2007). The geology of the 3.8 Ga Nuvvuagittuq (Porpoise Cove) greenstone belt, northeastern Superior province, Canada. *Developments in Precambrian Geology*, 15, 219–250.
- Parks, J., Lin, S., Davis, D. W., Yang, X. M., Creaser, R. A., & Corkery, M. T. (2014). Meso- and Neoproterozoic evolution of the Island Lake greenstone belt and the northwestern Superior Province: Evidence from litho-geochemistry, Nd isotope data, and U-Pb zircon geochronology. *Precambrian Research*, 246, 160–179. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2014.02.016>
- Patchett, P. J., White, W. M., Feldmann, H., Kielinczuk, S., & Hofmann, A. W. (1984). Hafnium/rare earth element fractionation in the sedimentary system and crustal recycling into the Earth’s mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 69(2), 365–378.
- Pavlov, A. A., Kasting, J. F., Brown, L. L., Rages, K. A., & Freedman, R. (2000). Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 105(E5), 11981–11990.
- Peng, Z., Wang, C., Zhang, L., & Zhai, M. (2023). Decoupled neodymium and hafnium isotopes in seawater as insights into the Late Neoproterozoic weathering process. *Precambrian Research*, 397, 107170.
- Pettke, T., Lee, D.-C., Halliday, A. N., & Rea, D. K. (2002). Radiogenic Hf isotopic compositions of continental eolian dust from Asia, its variability and its implications for seawater Hf. *Earth and Planetary Science Letters*, 202(2), 453–464.
- Pickard, A. L. (2002). SHRIMP U–Pb zircon ages of tuffaceous mudrocks in the Brockman Iron Formation of the Hamersley Range, Western Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 49(3), 491–507.

- Piepgras, D. J., & Wasserburg, G. J. (1980). Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, *50*(1), 128–138.
- Pinti, D. L. (2005). The origin and evolution of the oceans. In *Lectures in astrobiology: volume 1* (pp. 83–112). Springer.
- Planavsky, N., Bekker, A., Rouxel, O. J., Kamber, B., Hofmann, A., Knudsen, A., & Lyons, T. W. (2010). Rare Earth Element and yttrium compositions of Archean and Paleoproterozoic Fe formations revisited: New perspectives on the significance and mechanisms of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(22), 6387–6405. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.07.021>
- Planavsky, N. J., McGoldrick, P., Scott, C. T., Li, C., Reinhard, C. T., Kelly, A. E., Chu, X., Bekker, A., Love, G. D., & Lyons, T. W. (2011). Widespread iron-rich conditions in the mid-Proterozoic ocean. *Nature*, *477*(7365), 448–451.
- Polat, A., & Hofmann, A. W. (2003). Alteration and geochemical patterns in the 3.7–3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland. *Precambrian Research*, *126*(3–4), 197–218.
- Polat, A., Hofmann, A. W., & Rosing, M. T. (2002). Boninite-like volcanic rocks in the 3.7–3.8 Ga Isua greenstone belt, West Greenland: geochemical evidence for intra-oceanic subduction zone processes in the early Earth. *Chemical Geology*, *184*(3–4), 231–254.
- Posth, N. R., Canfield, D. E., & Kappler, A. (2014). Biogenic Fe (III) minerals: from formation to diagenesis and preservation in the rock record. *Earth-Science Reviews*, *135*, 103–121.
- Ptáček, M. P., Dauphas, N., & Greber, N. D. (2020). Chemical evolution of the continental crust from a data-driven inversion of terrigenous sediment compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, *539*, 116090.
- Puchelt, H., & Emmermann, R. (1976). Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks. In *Earth and Planetary Science Letters* (Vol. 31).
- Puchtel, I. S., Blichert-Toft, J., Touboul, M., Walker, R. J., Byerly, G. R., Nisbet, E. G., & Anhaeusser, C. R. (2013). Insights into early Earth from Barberton komatiites: evidence from lithophile isotope and trace element systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *108*, 63–90.
- Pujol, M., Marty, B., Burgess, R., Turner, G., & Philippot, P. (2013). Argon isotopic composition of Archaean atmosphere probes early Earth geodynamics. *Nature*, *498*(7452), 87–90.
- Rahlf, P., Laukert, G., Hathorne, E. C., Vieira, L. H., & Frank, M. (2021). Dissolved neodymium and hafnium isotopes and rare earth elements in the Congo River Plume: Tracing and quantifying continental inputs into the southeast Atlantic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *294*, 192–214.
- Rasmussen, B., Fletcher, I. R., Brocks, J. J., & Kilburn, M. R. (2008). Reassessing the first appearance of eukaryotes and cyanobacteria. *Nature*, *455*(7216), 1101–1104.
- Rasmussen, B., Krapež, B., Muhling, J. R., & Suvorova, A. (2015). Precipitation of iron silicate nanoparticles in early Precambrian oceans marks Earth’s first iron age. *Geology*, *43*(4), 303–306.
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., Suvorova, A., & Krapež, B. (2016). Dust to dust: Evidence for the formation of “primary” hematite dust in banded iron formations via oxidation of iron silicate nanoparticles. *Precambrian Research*, *284*, 49–63.
- Rasmussen, B., Muhling, J. R., Suvorova, A., & Krapež, B. (2017). Greenalite precipitation linked to the deposition of banded iron formations downslope from a late Archean carbonate platform. *Precambrian Research*, *290*, 49–62.

- Rasmussen, B., Muhling, J. R., & Tosca, N. J. (2024). Nanoparticulate apatite and greenalite in oldest, well-preserved hydrothermal vent precipitates. *Science Advances*, *10*(4), eadj4789.
- Reading, H. G., & Richards, M. (1994). Turbidite systems in deep-water basin margins classified by grain size and feeder system. *AAPG Bulletin*, *78*(5), 792–822.
- Reynolds, J. H. (1950). A Mass Spectrometric Investigation of Branching in Cu 64, Br 80, Br 82 and I 128. *Physical Review*, *79*(5), 789.
- Rickli, J., Frank, M., Baker, A. R., Aciego, S., De Souza, G., Georg, R. B., & Halliday, A. N. (2010). Hafnium and neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(2), 540–557.
- Rickli, J., Frank, M., & Halliday, A. N. (2009). The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, *280*(1–4), 118–127.
- Rickli, J., Frank, M., Stichel, T., Georg, R. B., Vance, D., & Halliday, A. N. (2013). Controls on the incongruent release of hafnium during weathering of metamorphic and sedimentary catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *101*, 263–284.
- Robert, F., & Chaussidon, M. (2006). A palaeotemperature curve for the Precambrian oceans based on silicon isotopes in cherts. *Nature*, *443*(7114), 969–972.
- Roberts, N. M. W., & Spencer, C. J. (2015). The zircon archive of continent formation through time. *Geological Society Special Publication*, *389*(1), 197–225. <https://doi.org/10.1144/SP389.14>
- Robin-Popieul, C. C. M., Arndt, N. T., Chauvel, C., Byerly, G. R., Sobolev, A. V., & Wilson, A. (2012). A new model for Barberton komatiites: deep critical melting with high melt retention. *Journal of Petrology*, *53*(11), 2191–2229.
- Rudnick, R. L., & Gao, S. (2014). Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 4, pp. 1–51). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>
- Rye, R., & Holland, H. D. (1998). Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen; a critical review. *American Journal of Science*, *298*(8), 621–672.
- Sakamoto, T. (1950). The origin of the Pre-Cambrian banded iron ores. *American Journal of Science*, *248*(7), 449–474.
- Sampaio, G. M. S., & Enzweiler, J. (2015). New ICP-MS results for trace elements in five iron-formation reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *39*(1), 105–119. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.00293.x>
- Satkoski, A. M., Beukes, N. J., Li, W., Beard, B. L., & Johnson, C. M. (2015). A redox-stratified ocean 3.2 billion years ago. *Earth and Planetary Science Letters*, *430*, 43–53.
- Schmidt, K., Bau, M., Hein, J. R., & Koschinsky, A. (2014). Fractionation of the geochemical twins Zr-Hf and Nb-Ta during scavenging from seawater by hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *140*, 468–487. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.036>
- Schulz, T., Viehmann, S., Hezel, D. C., Koeberl, C., & Bau, M. (2021). Highly Siderophile Elements and Coupled Fe-Os Isotope Signatures in the Temagami Iron Formation, Canada: Possible Signatures of Neoproterozoic Seawater Chemistry and Earth's Oxygenation History. *Astrobiology*, *21*(8), 924–939.
- Shimizu, H., Umemoto, N., Masuda, A., & Appel, P. (1990). Sources of iron-formations in the Archean Isua and Malene supracrustals, West Greenland: Evidence from La-Ce and Sm-

- Nd isotopic data and REE abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 1147–1154.
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M., & Lewis, B. L. (1994). Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(6), 1567–1579.
- Siever, R. (1992). The silica cycle in the Precambrian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(8), 3265–3272.
- Sigmarsson, O., Laporte, D., Carpentier, M., Devouard, B., Devidal, J.-L., & Marti, J. (2013). Formation of U-depleted rhyolite from a basanite at El Hierro, Canary Islands. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 165(3), 601–622.
- Simonson, B. M., Chan, M. A., & Archer, A. W. (2003). Origin and evolution of large Precambrian iron formations. *Special Papers-Geological Society of America*, 231–244.
- Smith, A. J. B., Beukes, N. J., & Gutzmer, J. (2013). The composition and depositional environments of Mesoarchean iron formations of the West Rand Group of the Witwatersrand Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 108(1), 111–134.
- Söderlund, U., Patchett, P. J., Vervoort, J. D., & Isachsen, C. E. (2004). The ^{176}Lu decay constant determined by Lu–Hf and U–Pb isotope systematics of Precambrian mafic intrusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 219(3–4), 311–324.
- Spencer, C. J. (2020). Continuous continental growth as constrained by the sedimentary record. *American Journal of Science*, 320(4), 373–401.
- Stoll, E., Drabon, N., & Lowe, D. R. (2021). Provenance and paleogeography of Archean Fig Tree siliciclastic rocks in the east-central Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*, 354, 106041.
- Stracke, A., Scherer, E. E., & Reynolds, B. C. (2014). Application of Isotope Dilution in Geochemistry. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition* (Vol. 15, pp. 71–86). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01404-2>
- Stutenbecker, L., Heubeck, C., & Zeh, A. (2019). The Lomati delta complex: A prograding tidal delta in the Archean moodies group, Barberton greenstone belt. *South African Journal of Geology* 2019, 122(1), 17–38.
- Sun, S., Konhauser, K. O., Kappler, A., & Li, Y.-L. (2015). Primary hematite in Neoproterozoic to Paleoproterozoic oceans. *GSA Bulletin*, 127(5–6), 850–861.
- Tachikawa, K., Jeandel, C., & Roy-Barman, M. (1999). A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(4), 433–446.
- Tang, M., Chen, K., & Rudnick, R. L. (2016). Archean upper crust transition from mafic to felsic marks the onset of plate tectonics. *Science*, 351(6271), 372–375.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*.
- Tice, M. M., Bostick, B. C., & Lowe, D. R. (2004). Thermal history of the 3.5–3.2 Ga Onverwacht and Fig Tree Groups, Barberton greenstone belt, South Africa, inferred by Raman microspectroscopy of carbonaceous material. *Geology*, 32(1), 37–40.
- Tice, M. M., & Lowe, D. R. (2006). The origin of carbonaceous matter in pre-3.0 Ga greenstone terrains: a review and new evidence from the 3.42 Ga Buck Reef Chert. *Earth-Science Reviews*, 76(3–4), 259–300.
- Toulkeridis, T., Goldstein, S. L., Clauer, N., Kröner, A., Todt, W., & Schidlowski, M. (1998). Sm–Nd, Rb–Sr and Pb–Pb dating of silicic carbonates from the early Archaean Barberton Greenstone Belt, South Africa: evidence for post-depositional isotopic resetting at low temperature. *Precambrian Research*, 92(2), 129–144.

- Trendall, A. F. (2002). The significance of iron-formation in the Precambrian stratigraphic record. *Precambrian Sedimentary Environments: A Modern Approach to Ancient Depositional Systems*, 33–66.
- Trendall, A. F., & Blockley, J. G. (1970). The iron formations of the Precambrian Hamersley Group, Western Australia. *West. Austr. Geol. Surv. Bull.*, 119, 365.
- Trower, E. J., & Lowe, D. R. (2016). Sedimentology of the ~ 3.3 Ga upper Mendon Formation, Barberton Greenstone Belt, South Africa. *Precambrian Research*, 281, 473–494.
- van de Flierdt, T., Frank, M., Lee, D. C., Halliday, A. N., Reynolds, B. C., & Hein, J. R. (2004). New constraints on the sources and behavior of neodymium and hafnium in seawater from Pacific Ocean ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19), 3827–3843. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.03.009>
- van de Flierdt, T., Goldstein, S. L., Hemming, S. R., Roy, M., Frank, M., & Halliday, A. N. (2007). Global neodymium-hafnium isotope systematics - revisited. *Earth and Planetary Science Letters*, 259(3–4), 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.05.003>
- van de Flierdt, T., Griffiths, A. M., Lambelet, M., Little, S. H., Stichel, T., & Wilson, D. J. (2016). Neodymium in the oceans: a global database, a regional comparison and implications for palaeoceanographic research. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 374(2081), 20150293.
- Van Kranendonk, M. J. (2006). Volcanic degassing, hydrothermal circulation and the flourishing of early life on Earth: A review of the evidence from c. 3490–3240 Ma rocks of the Pilbara Supergroup, Pilbara Craton, Western Australia. *Earth-Science Reviews*, 74(3–4), 197–240.
- Van Rise, C. R., & Leith, C. K. (1911). The geology of the Lake Superior region: US Geol. Survey Mon, 52, 641.
- Vanderhaeghe, O., Guergouz, C., Fabre, C., Duchêne, S., & Baratoux, D. (2019). Secular cooling and crystallization of partially molten Archaean continental crust over 1 Ga. *Comptes Rendus Geoscience*, 351(8), 562–573.
- Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Blichert-Toft, J., & Albarède, F. (1999). Relationships between Lu–Hf and Sm–Nd isotopic systems in the global sedimentary system. *Earth and Planetary Science Letters*, 168(1–2), 79–99.
- Vervoort, J. D., Patchett, P. J., Söderlund, U., & Baker, M. (2004). Isotopic composition of Yb and the determination of Lu concentrations and Lu/Hf ratios by isotope dilution using MC-ICPMS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5(11).
- Vervoort, J. D., Plank, T., & Prytulak, J. (2011). The Hf–Nd isotopic composition of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20), 5903–5926.
- Viehmann, S. (2018). Hf–Nd isotopes in archaean marine chemical sediments: implications for the geodynamical history of early earth and its impact on earliest marine habitats. *Geosciences*, 8(7), 263.
- Viehmann, S., Bau, M., Hoffmann, J. E., & Münker, C. (2015a). Geochemistry of the Krivoy Rog Banded Iron Formation, Ukraine, and the impact of peak episodes of increased global magmatic activity on the trace element composition of Precambrian seawater. *Precambrian Research*, 270, 165–180. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2015.09.015>
- Viehmann, S., Bau, M., Hoffmann, J. E., & Münker, C. (2018). Decoupled Hf and Nd isotopes in suspended particles and in the dissolved load of Late Archean seawater. *Chemical Geology*, 483, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.017>
- Viehmann, S., Bau, M., Smith, A. J. B., Beukes, N. J., Dantas, E. L., & Bühn, B. (2015b). The reliability of ~2.9 Ga old Witwatersrand banded iron formations (South Africa) as archives

- for Mesoarchean seawater: Evidence from REE and Nd isotope systematics. *Journal of African Earth Sciences*, 111, 322–334. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.08.013>
- Viehmann, S., Hoffmann, J. E., Münker, C., & Bau, M. (2014). Decoupled Hf-Nd isotopes in Neoproterozoic seawater reveal weathering of emerged continents. *Geology*, 42(2), 115–118. <https://doi.org/10.1130/G35014.1>
- Voice, P. J., Kowalewski, M., & Eriksson, K. A. (2011). Quantifying the timing and rate of crustal evolution: Global compilation of radiometrically dated detrital zircon grains. *The Journal of Geology*, 119(2), 109–126.
- Wang, C., Wu, H., Li, W., Peng, Z., Zhang, L., & Zhai, M. (2017). Changes of Ge/Si, REE+ Y and SmNd isotopes in alternating Fe- and Si-rich mesobands reveal source heterogeneity of the ~ 2.54 Ga Sijiyang banded iron formation in Eastern Hebei, China. *Ore Geology Reviews*, 80, 363–376.
- Wang, C., Xie, S., Zhang, X., Tong, X., Bai, Y., Peng, Z., Dong, Z., Zhang, L., & Wan, B. (2024). Deciphering the source of banded iron formations in the North China Craton. *Precambrian Research*, 402, 107298.
- Wang, Y., Xu, H., Merino, E., & Konishi, H. (2009). Generation of banded iron formations by internal dynamics and leaching of oceanic crust. *Nature Geoscience*, 2(11), 781–784. <https://doi.org/10.1038/ngeo652>
- Warke, M. R., Di Rocco, T., Zerkle, A. L., Lepland, A., Prave, A. R., Martin, A. P., Ueno, Y., Condon, D. J., & Claire, M. W. (2020). The great oxidation event preceded a paleoproterozoic “snowball Earth.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(24), 13314–13320.
- Wasserburg, G. J., & Hayden, R. J. (1955). A40-K40 dating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7(1–2), 51–60.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377–392.
- White, W. M., Albarède, F., & Télouk, P. (2000). High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 167(3–4), 257–270.
- Wilde, S. A., Valley, J. W., Peck, W. H., & Graham, C. M. (2001). Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409(6817), 175–178.
- Wilson, A. H., & Versfeld, J. A. (1994). The early Archaean Nondweni greenstone belt, southern Kaapvaal Craton, South Africa, Part I. Stratigraphy, sedimentology, mineralization and depositional environment. *Precambrian Research*, 67(3–4), 243–276.
- York, D., Evensen, N. M., Martínez, M. L., & De Basabe Delgado, J. (2004). Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line. *American Journal of Physics*, 72(3), 367–375.
- Young, G. M. (2002). Stratigraphic and tectonic settings of Proterozoic glaciogenic rocks and banded iron-formations: relevance to the snowball Earth debate. *Journal of African Earth Sciences*, 35(4), 451–466.
- Young, G. M. (2013). Climatic catastrophes in Earth history: two great Proterozoic glacial episodes. *Geological Journal*, 48(1), 1–21.
- Zentner, D. B. (2014). Stratigraphy, sedimentology and provenance of the ca. 3.26 Ga Mapepe Formation in the Manzimnyama Syncline, Barberton greenstone belt, South Africa. *MSc Thesis*.

- Zhang, W., Hu, Z., Liu, Y., Chen, H., Gao, S., & Gaschnig, R. M. (2012). Total rock dissolution using ammonium bifluoride (NH₄HF₂) in screw-top Teflon vials: a new development in open-vessel digestion. *Analytical Chemistry*, *84*(24), 10686–10693.
- Zimmermann, B., Porcelli, D., Frank, M., Rickli, J., Lee, D.-C., & Halliday, A. N. (2009). The hafnium isotope composition of Pacific Ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(1), 91–101.

Annexes

Annexes A

A.1. Tableau de compilation des standards de qualité mesurés au cours de ma thèse. Les valeurs de référence de BHVO-2 sont celles recommandées dans GeoReM. Pour AGV-1 et Jlk-1, les valeurs de références sont celles de Chauvel et al. (2010). Les concentrations sont indiquées en ppm.

Standard	BHVO-2 - BASALTE											AGV-1 - BASALTE			Jlk-1 - sédiment de lac					
Date	déc-22		févr-23			nov-22			nov-22			Ref.	juil-20			Ref.	juil-20			Ref.
nom std.	BHVO-2 Sep		BHVO-2 PC Nuvv			BHVO-2 Ab Seq.1			BHVO-2 Ab Seq.2			Ref.	AGV-1_ Barberton			Ref.	Jlk-1_ Barberton			Ref.
Sc	30,4	34,6	28	29,5	32,6	31,7	33,4	32,4	26,3	31,8	33,2	32	12,6	12,5	12,2	12,8	15,6	15,4	15,4	13,4
Ti	15650	16919	14435	15330	16297	16325	16595	16208	14246	16045	16862	16300	5973	5890	5939	6080	3849	3795	3844	3850
V	310	329	315	316	311	322	324	319	285	318	329	317	115	113	114	117	108	107	108	106
Cr	271	290	267	268	268	281	282	278	250	279	289	280	7,35	7,84	7,47	8,05	59,2	60,3	60	59,4
Co	44,2	46,9	44,1	44,3	44,5	45,4	45,2	45	40,6	45,4	47,1	45	14,9	14,9	14,8	15,3	17,4	17,4	17,4	16,8
Ni	119	126	117	117	119	121	120	119	108	121	125	119	14,2	14	14,2	14,5	35,5	35,2	35,2	33,6
Cu	126	134	122	123	123	127	126	126	116	127	133	127	54,9	55,2	55,1	57,2	60,7	61,1	60,9	60,2
Zn	101	107	106	107	107	107	105	105	88,6	97,6	100	103	87,6	87,9	88,1	91,7	143	145	144	132
Ga	22	23,9	20,8	21,7	22	21,6	21,8	22,1	19,3	21,6	22,7	22	19,9	20	20,1	20,3	23,2	23,2	23,4	24,6
Rb	9,4	8,69	8,96	8,95	8,89	9,02	9,08	9,07	9,68	9,04	8,78	9,11	62,5	63,5	63,9	66,8	137	139	141	138
Sr	402	378	392	390	391	394	394	395	418	391	382	396	632	642	645	657	65,3	66,7	67,2	66,2
Y	26,7	25,2	26,1	26,2	26,1	26,2	26,1	26,2	27,8	25,9	25,5	26	18,6	18,7	18,9	19,5	43,1	43,3	43,8	40,3
Zr	178	168	174	173	174	174	174	175	185	174	170	172	230	229	230	237	135	135	136	134
Nb	18,6	17,6	18,1	18,1	18,2	18	18,2	18,2	19	18,1	17,8	18,1	13,6	13,6	13,7	13,9	15,1	15,2	15,2	14,9
Mo	3,55	3,37	3,11	3,08	3,04	3,27	3,23	3,23	3,41	3,22	3,22	4	2,1	2,04	2,05	2,12	1,65	1,58	1,65	1,86
Cd	0,0806	0,0749	0,081	0,0759	0,0775	0,0896	0,0796	0,0762	0,0832	0,0771	0,0835	0,0600	0,0835	0,0866	0,0705	0,0990	0,209	0,220	0,214	/
Cs	0,103	0,099	0,0952	0,0892	0,0905	0,119	0,108	0,101	0,113	0,111	0,113	0,1	1,23	1,24	1,27	1,29	12,4	12,5	12,6	12,5
Ba	134	135	135	135	135	129	129	130	134	136	135	131	1202	1207	1204	1230	577	571	574	565
La	15,2	15,3	15,2	15,1	15,2	15,1	15,2	15,3	15	15,2	15,2	15,2	36,4	36,6	36,6	38,0	38,5	38,6	38,8	37,7
Ce	37,6	37,9	37,6	37,6	37,8	37,9	37,9	38,1	37,5	37,9	38	37,5	66,7	66,3	65,9	69,0	84,4	84,4	84,7	82,9
Pr	5,35	5,36	5,37	5,38	5,35	5,39	5,37	5,41	5,37	5,43	5,38	5,35	8,2	8,25	8,22	8,47	9,34	9,34	9,37	9,12
Nd	24,4	24,4	24,5	24,5	24,5	24,7	24,7	24,6	24,7	24,7	24,4	24,5	30,5	30,9	30,7	31,8	35,3	35	35,1	34,2
Sm	6,08	6,12	6,11	6,14	6,05	6,17	6,11	6,15	6,13	6,08	6,13	6,07	5,52	5,53	5,58	5,77	7,48	7,47	7,59	7,3
Eu	2,06	2,04	2,04	2,06	2,04	2,05	2,03	2,04	2,04	2,01	2,05	2,07	1,51	1,54	1,52	1,61	1,23	1,24	1,24	1,20
Gd	6,03	5,94	5,98	5,97	6,01	6,15	6,03	6,08	6,02	5,96	6,04	6,24	4,41	4,41	4,27	4,69	6,87	6,88	6,7	6,60
Tb	0,903	0,903	0,905	0,904	0,906	0,911	0,912	0,917	0,913	0,907	0,905	0,92	0,617	0,603	0,599	0,632	1,11	1,1	1,1	1,06
Dy	5,28	5,21	5,21	5,3	5,25	5,34	5,28	5,28	5,3	5,29	5,31	5,31	3,41	3,41	3,38	3,55	6,91	6,9	6,94	6,67
Ho	0,975	0,98	0,975	0,975	0,981	0,982	0,975	0,979	0,985	0,983	0,989	0,98	0,658	0,653	0,64	0,675	1,42	1,4	1,41	1,35
Er	2,53	2,53	2,54	2,54	2,54	2,58	2,54	2,55	2,56	2,55	2,51	2,54	1,78	1,8	1,79	1,84	4,07	4,07	4,1	3,95
Yb	2,01	2,06	2,02	2,02	2,03	1,98	1,99	1,98	1,99	2,01	1,99	2	1,58	1,6	1,6	1,65	3,9	3,9	3,94	3,78
Lu	0,276	0,279	0,277	0,274	0,271	0,274	0,274	0,278	0,279	0,274	0,275	0,274	0,236	0,232	0,235	0,241	0,574	0,58	0,568	0,546
Hf	4,35	4,32	4,34	4,37	4,36	4,42	4,4	4,35	4,41	4,41	4,35	4,36	4,88	4,91	4,9	5,05	3,59	3,6	3,59	3,76
Ta	1,12	1,12	1,14	1,13	1,13	1,15	1,13	1,12	1,15	1,15	1,13	1,14	0,784	0,781	0,773	0,825	1,19	1,16	1,15	1,22
Tl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,0248	0,0226	0,0219	0,0289	0,0269	0,0284	0,0279	0,393	0,37	0,414	0,431	1,11	1,12	1,15	1,26
Pb	1,51	1,51	1,67	1,67	1,68	1,58	1,57	1,57	1,59	1,57	1,59	1,54	34	33,8	34	35,9	43,8	43,8	44	44,1
Th	1,21	1,22	1,19	1,22	1,23	1,23	1,23	1,21	1,22	1,22	1,22	1,22	6,28	6,12	6,02	6,35	18,7	18,5	18,2	17,6
U	0,399	0,406	0,402	0,405	0,408	0,413	0,404	0,398	0,406	0,406	0,405	0,403	1,84	1,78	1,75	1,83	3,71	3,65	3,57	3,61

A.2 Tableau récapitulatif des duplicatas d'échantillons (nouvelles dissolutions) réalisés au cours de ma thèse.

Les concentrations sont indiquées en ppm.

Echantillon	1.17C	1.17Cdup	C.19	C.19dup	126,9A	126.9Adup	138.7C	138.7Cdup	AB73bCH2	AB73bCH2dup	AB73cFe3	AB73cFe3dup	PC198b	PC198bdup
Nature de l'échantillon	BIF bande de Fer		Tuff		BIF bande de Fer		BIF bande de Silice		BIF bande de Silice		BIF bande de Fer		BIF bande de Fer	
Sc	4,77	4,85	19,7	20,8	2,79	2,73	0,307	0,311	< LQ	< LQ	0,575	0,518	0,532	0,539
Ti	248	251	4479	4731	217	222	27,7	26,5	131	126	133	141	54,7	62,7
V	25,4	25,9	154	163	5,49	5,39	3,08	3,09	4,21	3,87	5,47	5,23	3,6	3,76
Cr	70,9	72,4	1257	1323	3,92	3,41	1,26	1,71	5,31	4,73	4,47	4,66	8,89	9,16
Co	36,7	37,2	5,11	5,3	1,66	1,57	1,41	1,28	1,34	1,27	1,03	1,05	6,27	6,8
Ni	247	251	66,2	69,6	3,46	3,29	0,988	1,07	4,22	4,02	3,71	3,92	50,7	51,8
Cu	24,8	22,6	5,64	6,1	< LQ	< LQ	27,4	24,7	9,53	8,72	0,618	0,735	9	9,45
Zn	59,2	60,1	29,1	30,8	41,0	37,5	7,11	< LQ	4,45	31,7	11,2	6,67	68,4	72,6
Ga	5,39	5,53	15,7	16,5	7,92	7,94	1,66	1,57	1,15	1,12	1,73	1,77	1,89	1,96
Rb	26,6	27,3	231	244	149	146	18,1	18,1	0,34	0,343	15,6	16,2	1,94	1,9
Sr	4,76	4,84	9,08	9,62	7,98	7,71	19,0	19,1	1,24	1,23	61,5	63,5	2	1,99
Y	17,8	18,3	22,9	25,3	9,88	9,76	4,70	4,39	2,68	2,59	7,94	8,2	8,36	8,21
Zr	12,7	11,9	110	119	138	135	4,73	4,34	6,68	6,54	7,15	7,19	2,11	2,29
Nb	0,687	0,701	7,16	7,57	7,94	7,76	0,300	0,302	0,444	0,44	0,529	0,543	0,247	0,23
Mo	0,679	0,685	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,18	0,138	< LQ	< LQ	0,696	0,682
Cd	0,0104	0,0095	0,032	0,029	0,0371	0,0358	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,00533	0,00676	< LQ	< LQ
Cs	0,707	0,725	7,83	8,22	17,3	17,4	3,11	3,14	0,0682	0,068	3,81	3,92	1,1	1,09
Ba	151	155	1897	1987	189	189	20,2	20,4	0,579	0,681	6,8	6,56	18,1	18,5
La	12,9	13,2	8,8	9,17	54,2	54,2	1,51	1,53	1,91	1,9	4,83	5,17	3,14	3,35
Ce	31,2	31,8	18,4	19,5	101	99,8	3,31	3,32	3,56	3,56	8,29	8,94	5,71	5,92
Pr	2,91	2,95	1,82	1,93	12,4	12,3	0,430	0,439	0,41	0,41	0,971	0,973	0,637	0,663
Nd	11,3	11,5	6,83	7,23	43,7	43,5	1,83	1,90	1,52	1,53	3,76	3,74	2,42	2,53
Sm	2,5	2,53	1,87	1,97	6,81	6,90	0,531	0,537	0,261	0,271	0,694	0,692	0,531	0,51
Eu	0,931	0,939	0,771	0,816	0,573	0,565	0,160	0,161	0,133	0,135	0,497	0,509	0,337	0,335
Gd	2,49	2,53	2,63	2,88	3,99	3,95	0,663	0,648	0,263	0,256	0,823	0,791	0,701	0,707
Tb	0,384	0,389	0,484	0,529	0,450	0,457	0,107	0,104	0,0381	0,0375	0,113	0,113	0,123	0,126
Dy	2,46	2,5	3,38	3,69	2,24	2,22	0,675	0,672	0,266	0,258	0,746	0,741	0,923	0,924
Ho	0,525	0,54	0,742	0,805	0,419	0,416	0,147	0,141	0,0627	0,0572	0,182	0,181	0,228	0,226
Er	1,54	1,57	2,22	2,39	1,25	1,25	0,444	0,421	0,189	< LQ	0,546	0,549	0,744	0,737
Yb	1,46	1,48	2,04	2,21	1,65	1,67	0,436	0,392	0,199	0,205	0,482	0,468	0,78	0,79
Lu	0,228	0,231	0,296	0,325	0,241	0,249	0,0628	0,0600	0,0292	0,0307	0,0849	0,081	0,12	0,123
Hf	0,345	0,315	2,84	3,09	4,17	4,10	0,0924	0,0838	0,148	0,145	0,177	0,179	0,0485	0,0505
Ta	0,0627	0,0874	0,555	0,586	0,970	0,959	< LQ	0,00419	0,0215	0,0208	0,0281	0,0267	< LQ	< LQ
Tl	0,142	0,136	0,487	0,517	0,255	0,252	0,0629	0,0617	< LQ	< LQ	0,192	0,199	< LQ	< LQ
Pb	2,56	2,42	4,1	4,32	13,0	13,0	4,15	4,11	0,703	0,78	0,505	0,517	0,498	0,52
Th	0,964	0,898	3,81	4,04	15,1	15,0	0,182	0,180	0,259	0,257	0,315	0,316	0,129	0,123
U	0,521	0,483	1,05	1,11	4,37	4,28	0,120	0,115	0,108	0,104	0,105	0,102	0,04	0,0397

A.3 Tableau récapitulatif des répliques instrumentaux sur les échantillons de BIF réalisés au cours de cette thèse.

Les concentrations sont indiquées en ppm.

Echantillon	13.19A	13.19A REP	AB73aCH1	AB73aCH1 REP	AB73aCH2	AB73aCH2 REP	AB73aFe5	AB73aFE5 REP	AB73dCH2	AB73dCH2 REP	PC192	PC192 REP
Nature de l'échantillon	BIF_Bande Silice	BIF_Bande Fer	BIF_Bande Fer	BIF_Bande Silice	BIF_Bande Silice	BIF_Bande Fer	BIF_Bande Fer					
Sc	0,556	0,626	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,422
Ti	18	20,4	25,5	31,7	42,5	46,6	103	95,3	14,2	14	36,8	44,9
V	1,75	1,98	1,21	1,35	1,58	1,53	3,21	3,01	0,943	1,07	3,16	3,1
Cr	19,4	22	3,62	3,53	3,54	3,45	6,64	6,13	2,64	2,91	4,08	4,12
Co	1,48	1,69	0,521	0,535	0,581	0,557	0,75	0,674	0,382	0,425	11,4	11,8
Ni	11,9	13,6	2,24	2,21	2,29	2,3	4,1	3,62	1,35	1,41	44,6	46,5
Cu	4,43	5,08	3,34	3,21	3,82	3,67	1,69	1,49	4,28	4,52	54,7	56,9
Zn	5,38	6,19	8,44	8,4	13	13,2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	40,9	43,4
Ga	0,358	0,423	0,622	0,505	0,544	0,497	1,24	0,989	0,163	0,265	1,07	1,33
Rb	0,21	0,238	6,19	6,18	8,05	7,81	11,7	11,4	0,457	0,441	0,296	0,289
Sr	1,46	1,66	34,6	34,7	41,6	40,8	48,3	47,4	66,6	64,5	2,02	2
Y	2,38	2,64	4,07	4,04	4,87	4,73	6,49	6,32	2,45	2,34	10,1	10
Zr	0,595	0,664	1,13	1,14	2,09	2,02	4,53	4,43	0,614	0,583	3,36	3,34
Nb	0,0421	0,0474	0,229	0,224	0,18	0,176	0,433	0,43	0,0582	0,0566	0,268	0,27
Mo	0,137	0,152	0,109	0,121	0,179	0,161	0,195	0,193	< LQ	< LQ	0,36	0,351
Cd	0,00304	0,00306	0,013	0,0105	0,0144	0,016	0,0143	0,0126	0,00863	0,0073	< LQ	< LQ
Cs	0,222	0,226	6,97	7,03	9,18	9,18	12,4	12,4	0,0986	0,0947	0,335	0,333
Ba	31,4	31,7	9,96	9,97	16	15,8	20,9	20,9	3,32	3,37	5,77	5,92
La	0,973	0,979	2,07	2,07	2,33	2,31	2,74	2,74	0,86	0,857	1,8	1,8
Ce	1,48	1,49	3,19	3,17	3,46	3,44	4,33	4,29	1,46	1,47	3,61	3,61
Pr	0,199	0,201	0,357	0,362	0,395	0,392	0,52	0,516	0,204	0,204	0,464	0,468
Nd	0,801	0,8	1,38	1,39	1,58	1,56	2,12	2,13	0,877	0,879	2,05	2,06
Sm	0,186	0,193	0,264	0,26	0,301	0,303	0,419	0,432	0,211	0,21	0,62	0,593
Eu	0,108	0,111	0,239	0,239	0,285	0,293	0,363	0,356	0,189	0,187	0,278	0,27
Gd	0,249	0,249	0,327	0,329	0,384	0,367	0,516	0,52	0,271	0,272	0,938	0,931
Tb	0,0408	0,0407	0,0466	0,0472	0,0539	0,0544	0,076	0,0791	0,0372	0,0388	0,172	0,168
Dy	0,277	0,278	0,337	0,318	0,368	0,372	0,518	0,518	0,255	0,243	1,25	1,25
Ho	0,0637	0,0638	0,0771	0,0771	0,0855	0,084	0,122	0,118	0,0526	0,0544	0,292	0,288
Er	0,199	0,199	0,247	0,238	0,26	0,249	0,362	0,358	0,162	0,16	0,893	0,898
Yb	0,177	0,173	0,234	0,24	0,229	0,23	0,316	0,309	0,141	0,139	0,829	0,827
Lu	0,026	0,0257	0,0349	0,0337	0,0362	0,0347	0,049	0,0499	0,0214	0,0216	0,132	0,13
Hf	0,017	0,0164	0,0269	0,0289	0,0531	0,0526	0,116	0,109	0,0157	0,012	0,0673	0,0693
Ta	0,0039	0,00399	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0246	0,0228	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tl	0,00598	0,00622	0,0792	0,0771	0,0792	0,0739	0,108	0,111	0,00662	< LQ	< LQ	< LQ
Pb	4,24	4,23	4,17	4,15	5,61	5,57	7,89	7,85	1,91	1,94	0,0575	0,057
Th	0,0429	0,0411	0,0631	0,065	0,103	0,103	0,226	0,232	0,0197	0,0193	0,0599	0,066
U	0,0737	0,0721	0,0366	0,0358	0,0428	0,0434	0,0691	0,0689	0,0114	0,0115	0,0349	0,0398

A.4. Protocole de séparation du Fer par colonne anionique.

Fe column

Quentin AQUILA

Column: 20 ml Anion Resin

AG1-X8

Analyst:

Date:

Sample #
Precipitate
Color
% loaded on col
Beaker #

Step:		Eluent:	Volume (ml):
Clean column		HCl 6N	100 mL
Clean column		H ₂ O	100 mL
Condition		HCl 6N	50 mL
Load sample	Collect Hf and REE	HCl 6N	10 mL /20 mL
Wash		HCl 6N	30 mL/20 mL
Discard Fe		HCl 0.1N - HF 0,05N	2 times 60 mL

Clean column	<i>H₂O</i>	50 ml
Remove & Replace top of Resin		
Clean column	<i>HCl 6N</i>	50 ml
Clean column	<i>HCl 0.1N - HF 0,05N</i>	50 ml

A.5. Protocole de séparation sur colonne cationnique en plusieurs fractions (HFSE, HREE, LREE) et élution des éléments majeurs constituant les BIF.

Primary columns (version 1)

Quentin AQUILA

Hf-Lu-Sm-Nd separation

Biorad Column: 2 ml AG50W-X8, 200-400 mesh

Analyst:

Date:

Nb of use:

Sample #
Precipitate
Color
Beaker #

Step:		Eluent:	Volume (ml):
Condition column		2.0N HCl	2 *10
Collect Hf	Load sample	2.0N HCl (+ 0,5N HF)	3mL HCl (+ 35µL HF)
	Rinse	2.0N HCl	2*2
Discard major elements		2.0N HCl	11
Collect HREE (Lu)	Collect Lu	2.5N HCl	18
Collect LREE (Sm, Nd)		6N HCl	10
Clean up residue		HNO ₃ conc	2 drops

Clean column	6 N HCl	10
Clean column	6 N HCl	10
Clean column	6 N HCl + 10 gouttes HF	10
Clean column	6 N HCl*	10
Clean column	6 N HCl*	10
Clean column	H ₂ O	10
Clean column	H ₂ O	10

A.6. Protocole de purification de l'Hf de la fraction HFSE sur résine spécifique Ln-spec et récupération d'une fraction Pb.

Hf clean up

QUENTIN AQUILA

Column: 1 mL Eichrom LN resin 100-150 um - 3.8 cm length - ID = 6.35 mm

Analyst:

Date:

Nb of use:

Step:	Eluent:	Sample #
		Precipitate
		Color
Volume (ml):		
Condition column	2.5 N HCl	5
Load sample (recup Pb)	2.5 N HCl	5
Rinse matrix (recup Pb)	2.5 N HCl	10
Rinse matrix (residual HREE)	6 N HCl	10
Wash out HCl	H2O	4
Stepwise rinse Ti	0.09M HCit-0.45M HNO3-1 wt% H2O2	60
Wash out H2O2	0.09M HCit-0.45M HNO3	10
Rinse residual Ti/Hcit	6M HCl-0.06M HF	60
Collect Hf	6N HCl-0.4M HF	12
Clean column	2M HF	10
Clean column	6 N HCl	10
Clean column	2.5 N HCl	10
Backwash	2.5 N HCl	

A.7. Protocole de purification du Lu de la fraction HREE sur résine spécifique Ln-spec, la collecte Lu est récupérée, évaporée, et chargée à nouveau (en 3,0 N HCl) à nouveau sur la colonne (second passage).

Lu clean up (1er passage)

Column: 1 mL Eichrom LN resin 50-100 um

Analyst: Quentin AQUILA

Date:

Nb of use:

6,5 cm-resin/4mm diameter

Step:	Eluent:	Sample #
		Precipitate
		Color
Volume (ml):		
Condition column	3.0 N HCl	5
Load sample	3.0 N HCl	0,5
Fixing HREE	3.0 N HCl	0,5
Rinse matrix + Yb	3.0 N HCl	15,5
Collect Lu	6 N HCl	5
Clean column	6N HCl	10
Equilibrate	0.25N HCl	3

A.8. Protocole de séparation et purification du Sm et Nd sur la fraction LREE sur résine spécifique

Sm-Nd column

Column: long. 6.5

diam. 4 mm

Eichrom, Ln Resin 50-100 μm

Analyst: QA

Date:

Nb of uses:

		Sample #
		Beaker #
		Precipitate
		Color
Step:	Eluent:	Volume (ml):
Condition column	0.175 N HCl	1 times 10
Load sample	0.175 N HCl	0.2
Rinse	0.175 N HCl	2 times 0.25
Rinse	0.175 N HCl	0.5
Discard La-Ce	0.175 N HCl	9
Collect Nd	0.175 N HCl	10
Rinse	0.5 N HCl	0.5
Collect Sm	0.5 N HCl	3
Evaporate		
Clean up residue	14 N HNO ₃	2 drops
Evaporate		

Clean column	4 N HCl	1 reservoir
Clean column	H ₂ O	1 reservoir
Clean column	4 N HCl	1 reservoir
Clean column	H ₂ O	1 reservoir

A.9. Protocole de purification du Pb sur résine Sr-spec.

Pb (Sr) clean up (Chantal Bosq)

Column: Sr-spec 250 uL de resin Sr-spec ; 83 mg 50-100 um
5mm diameter - 40 mm-long

Analyst:	Ch.BOSQ	Sample #
Date:		Precipitate
Nb of use:		Color
Step:	Eluent:	Volume (ml):
Rinse resin	6.0 N HCl	3*reservoir
Rinse HCl	0.05 N HNO ₃	1 reservoir
Condition	1N HNO ₃	2*0,5 mL
Load sample	1 N HNO ₃	1,5
Rinse	1 N HNO ₃	2*0,5 mL
	7N HNO ₃	3
	2 N HNO ₃	0,5
elution Sr	0.05N HNO ₃	2
Collect Pb	3 N HCl	2
Clean column	6N HCl	1 reservoir
Clean column	0.05 N HNO ₃	1 reservoir

Annexes B

Table B.1. Recapitulative table of the major element compositions of samples analyzed in this study. Contents are in wt% (pds %). < LD: under limit of detection

Lithology	Banded Ferruginous Chert (BFC)								
band-type	black	white	brown	brown	white	brown		black	white
Sample name	TSU1.17A	TSU1.17B	TSU1.17C	TSU1.19A	TSU1.19B	TSU1.19C	TSU1.19C duplicate	TSU2.19A	TSU2.19B
SiO2 wt%	88,31	96,71	33,01	57,91	93,87	48,39	48,26	80,74	95,50
Al2O3 wt%	0,53	0,01	2,36	0,55	0,01	0,60	0,67	0,33	<LD
Fe2O3 wt% tot	8,75	2,58	55,41	33,89	4,26	41,67	42,04	14,95	3,38
MgO wt%	0,35	0,03	0,32	0,64	0,08	0,61	0,62	0,42	0,05
CaO wt%	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na2O wt%	<LD	<LD	0,14	0,01	<LD	0,05	0,03	<LD	<LD
K2O wt%	0,23	0,11	0,76	0,16	0,12	0,16	0,14	0,16	0,08
TiO2 wt%	0,02	<LD	0,05	0,01	<LD	0,02	0,01	0,02	<LD
MnO wt%	0,19	0,02	1,57	1,29	0,19	1,39	1,40	0,29	0,06
P2O5 wt%	0,07	0,03	0,12	0,05	0,03	0,05	0,05	0,07	0,03
LOI wt%	1,33	0,46	5,63	5,34	0,79	6,27	6,27	2,73	0,62
Sum	99,77	99,94	99,38	99,85	99,35	99,21	99,49	99,70	99,73

Lithology	Banded Iron Formation (BIF)					
band-type	brown	red	brown and red	red	white	brown
Sample name	TSU4.17A	TSU4.17B	TSU8.19	TSU13.19A	TSU13.19B	TSU13.19C
SiO2 wt%	20,45	92,22	40,24	81,99	87,15	57,97
Al2O3 wt%	2,07	0,36	0,98	0,15	0,19	1,48
Fe2O3 wt% tot	66,15	5,40	50,61	15,90	10,35	34,62
MgO wt%	0,70	0,28	0,55	0,22	0,27	0,41
CaO wt%	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD
Na2O wt%	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15	<LD
K2O wt%	0,63	0,16	0,33	0,07	0,13	0,09
TiO2 wt%	0,09	0,02	0,04	<LD	<LD	0,04
MnO wt%	0,27	0,01	0,24	0,06	0,07	0,23
P2O5 wt%	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04
LOI wt%	9,06	0,80	6,74	1,26	1,50	4,59
Sum	99,48	99,29	99,82	99,71	99,86	99,49

Lithology	Chert-plate conglomerate	Conglomeratic sandstone	Polygenic conglomerate	Sandy microconglomerate			
Sample name	TSU3.19	TSU4.19	TSU5.19	TSU5.17	TSU10.19	TSUD.19	TSUD'.19
SiO2 wt%	95,87	89,67	83,77	74,68	71,19	85,92	85,98
Al2O3 wt%	0,31	3,31	6,25	6,07	8,89	3,46	5,20
Fe2O3 wt% tot	2,89	3,68	4,89	13,28	12,66	6,84	4,55
MgO wt%	<LD	0,19	0,33	0,37	0,50	0,45	0,30
CaO wt%	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na2O wt%	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,01
K2O wt%	0,25	1,16	2,14	1,93	2,60	1,16	1,85
TiO2 wt%	0,02	0,23	0,43	0,29	0,48	0,20	0,36
MnO wt%	<LD	<LD	<LD	0,28	0,11	0,01	<LD
P2O5 wt%	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,06	0,04
LOI wt%	0,44	1,06	1,57	2,60	3,01	1,58	1,28
Sum	99,80	99,34	99,43	99,55	99,49	99,70	99,57

Table B.2. Trace element composition of bands of Banded Ferruginous Chert (BFC) samples in ppm. Duplicate of an iron-rich band is shown in this table and represent a second digestion of the sample.

Lithology	Banded Ferruginous Chert (BFC)								
	black	white	brown		brown	white	brown	black-brown	white
band-type	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1
Unit	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1	U1
Sample name	TSU1.17A	TSU1.17B	TSU1.17C	TSU1.17C duplicate	TSU1.19A	TSU1.19B	TSU1.19C	TSU2.19A	TSU2.19B
Sc	0,591	0,248	4,77	4,85	1,5	0,236	1,82	0,239	< LQ
Ti	13,2	7,47	248	251	34,6	4,26	51,5	29,1	3,21
V	1,92	0,781	25,4	25,9	6,33	0,901	8,14	1,58	0,362
Cr	9,4	4,88	70,9	72,4	14,6	4,38	19,1	17,8	3,53
Co	8,22	1,62	36,7	37,2	18,2	3,37	21,2	8,4	1,69
Ni	71,4	13,3	247	251	102	17,5	126	43,7	13,7
Cu	5,09	5,63	24,8	22,6	11	3,93	12,1	39,2	2,66
Zn	13,4	3,55	59,2	60,1	25,2	3,8	31,1	12,2	2,61
Ga	0,644	0,379	5,39	5,53	1,34	0,472	1,56	0,625	0,195
As	1,37	0,343	5,81	5,53	3,52	0,703	3,11	1	0,829
Rb	3,41	1,48	26,6	27,3	3,05	1,43	3,8	0,375	0,307
Sr	1,06	0,426	4,76	4,84	7,33	1,27	7,43	2,3	0,482
Y	3,72	1,03	17,8	18,3	10,2	1,11	11,5	4,39	0,551
Zr	1,42	0,513	12,7	11,9	2,17	0,43	2,95	1,12	< LQ
Nb	0,042	0,0259	0,687	0,701	0,0888	0,0185	0,133	0,0981	< LQ
Cd	0,00308	< LQ	0,0104	0,0095	0,00609	< LQ	0,00656	0,00395	< LQ
Mo	0,0953	0,152	0,679	0,685	0,371	0,921	0,418	0,34	0,0736
Cs	0,159	0,088	0,707	0,725	0,153	0,089	0,168	0,103	0,0447
Ba	23	7,81	151	155	53,7	13,8	57,5	13,2	3,91
La	0,876	0,176	12,9	13,2	2,86	0,348	3,19	0,702	0,13
Ce	2,53	0,402	31,2	31,8	27,1	2,96	30,5	2,68	0,509
Pr	0,243	0,0508	2,91	2,95	0,766	0,0989	0,854	0,2	0,0386
Nd	1,07	0,241	11,3	11,5	2,97	0,373	3,31	0,799	0,156
Sm	0,331	0,0771	2,5	2,53	0,842	0,105	0,932	0,232	0,0443
Eu	0,167	0,0487	0,931	0,939	0,385	0,0472	0,435	0,13	0,024
Gd	0,476	0,12	2,49	2,53	0,954	0,0974	1,06	0,317	0,0501
Tb	0,0772	0,0199	0,384	0,389	0,167	0,0191	0,188	0,0554	0,00927
Dy	0,514	0,136	2,46	2,5	1,16	0,139	1,32	0,408	0,0655
Ho	0,114	0,0304	0,525	0,54	0,268	0,0311	0,304	0,102	0,0153
Er	0,336	0,0968	1,54	1,57	0,822	0,105	0,93	0,321	0,056
Yb	0,305	0,0852	1,46	1,48	0,807	0,104	0,924	0,283	0,0512
Lu	0,0458	0,0133	0,228	0,231	0,123	0,0154	0,141	0,0441	0,00739
Hf	0,035	0,0127	0,345	0,315	0,0566	< LQ	0,0837	0,0294	< LQ
Ta	0,00441	0,0104	0,0627	0,0874	0,00916	0,00517	0,0132	0,00846	< LQ
Tl	0,0179	0,00862	0,142	0,136	0,029	0,00931	0,0324	0,0165	0,00495
Pb	0,627	0,44	2,56	2,42	0,717	0,706	0,789	8,26	0,531
Th	0,0741	0,0241	0,964	0,898	0,154	0,0132	0,205	0,0812	0,00667
U	0,0962	0,0336	0,521	0,483	0,435	0,0589	0,492	0,0828	0,0229
ΣREE+Y	10,8	2,53	88,6	90,5	49,4	5,55	55,6	10,7	1,71
ΣREE+Y (Nd-Lu)	7,2	1,9	41,6	42,5	18,7	2,1	21,0	7,1	1,0
(Pr/Yb)N,PAAS	0,25	0,19	0,64	0,64	0,30	0,30	0,30	0,23	0,24
(Ce/Ce*)N,PAAS	1,35	1,15	1,20	1,21	3,96	3,26	4,00	1,55	1,54
(Eu/Eu*)N,PAAS	2,12	2,53	1,85	1,84	2,06	2,10	2,09	2,33	2,39
Y/Ho	32,6	33,9	33,9	33,9	38,1	35,7	37,8	43,0	36,0
Zr/Hf	40,6	40,4	36,8	37,8	38,3		35,2	38,1	

Table B.3. Trace element composition of bands of Banded Iron Formation (BIF) samples in ppm. Duplicate of a silica-rich band is shown in this table and represent a second digestion of the sample.

Lithology	Banded Iron Formation (BIF)						
	band-type	brown	red	brown and red	red	white	brown
	Unit	U4	U4	U4	U4	U4	U4
Sample name	TSU4.17A	TSU4.17B	TSU8.19	TSU13.19A	TSU13.19A duplicate	TSU13.19B	TSU13.19C
Sc	9,07	0,713	4,48	0,556	0,626	0,828	6,93
Ti	449	16,9	137	18	20,4	22,4	196
V	25,1	1,79	8,96	1,75	1,98	3,56	26,9
Cr	105	9,53	47,6	19,4	22	11,5	66,8
Co	18	1,82	12,2	1,48	1,69	2,78	8,99
Ni	106	11,3	68	11,9	13,6	15	32,9
Cu	12,9	7,3	7,39	4,43	5,08	6,18	16,3
Zn	39,3	3,42	26,4	5,38	6,19	7,22	25,8
Ga	2,17	0,346	1,17	0,358	0,423	0,435	2,43
As	1,74	0,15	0,879	0,515	0,629	0,399	3,74
Rb	26,4	2,23	11,9	0,21	0,238	0,276	0,537
Sr	0,51	0,314	0,764	1,46	1,66	0,389	0,742
Y	13,1	1,14	10,2	2,38	2,64	1,68	7,88
Zr	15	0,542	4,41	0,595	0,664	0,75	7,27
Nb	1,07	0,0517	0,318	0,0421	0,0474	0,0479	0,612
Cd	0,00995	< LQ	0,00461	0,00304	0,00306	0,00269	0,0155
Mo	0,468	0,333	0,276	0,137	0,152	0,119	0,567
Cs	0,799	0,12	0,52	0,222	0,226	0,288	0,137
Ba	276	20,9	186	31,4	31,7	19	39,7
La	3,74	0,471	2,94	0,973	0,979	0,66	4,05
Ce	9,59	0,645	6,82	1,48	1,49	3,19	10,3
Pr	1,05	0,125	0,835	0,199	0,201	0,171	1,06
Nd	4,51	0,526	3,5	0,801	0,8	0,693	4,19
Sm	1,27	0,128	0,936	0,186	0,193	0,171	0,995
Eu	0,564	0,0514	0,416	0,108	0,111	0,0876	0,402
Gd	1,58	0,156	1,07	0,249	0,249	0,192	1,01
Tb	0,271	0,0243	0,174	0,0408	0,0407	0,0334	0,163
Dy	1,84	0,163	1,18	0,277	0,278	0,218	1,05
Ho	0,409	0,0359	0,274	0,0637	0,0638	0,0486	0,224
Er	1,24	0,121	0,845	0,199	0,199	0,152	0,671
Yb	1,25	0,114	0,803	0,177	0,173	0,138	0,633
Lu	0,194	0,0161	0,129	0,026	0,0257	0,0208	0,0949
Hf	0,383	0,014	0,115	0,017	0,0164	0,019	0,176
Ta	0,0823	0,0051	0,0253	0,0039	0,00399	0,126	0,0408
Tl	0,108	0,0105	0,0591	0,00598	0,00622	0,00672	0,0344
Pb	1,21	0,183	2,53	4,24	4,23	0,88	1,42
Th	0,783	0,038	0,239	0,0429	0,0411	0,0315	0,357
U	0,785	0,0568	0,391	0,0737	0,0721	0,0756	0,578
ΣREE+Y	40,6	3,72	30,1	7,16	7,44	7,46	32,7
ΣREE+Y (Nd-Lu)	26,2	2,5	19,5	4,5	4,8	3,4	17,3
(Pr/Yb)N,PAAS	0,27	0,35	0,33	0,36	0,37	0,40	0,53
(Ce/Ce*)N,PAAS	1,15	0,63	1,00	0,87	0,85	2,19	1,11
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,94	1,84	2,06	2,51	2,52	2,32	1,96
Y/Ho	32,0	31,8	37,2	37,4	41,4	34,6	35,2
Zr/Hf	39,2	38,7	38,3	35,0	40,5	39,5	41,3

Table B.4. Trace element composition terrigenous-rich samples and chert-plate conglomerate in ppm.

Lithology	Chert-plate conglomerate	Conglomeratic sandstone		Polygenic conglomerate		Sandy microconglomerate	
Unit	U1 (U1b)	U2	U2	U4	U4	U5	U5
Sample name	TSU3.19	TSU4.19	TSU5.19	TSU5.17	TSU10.19	TSUD.19	TSUD'.19
Sc	1,96	8,1	14,6	10,5	13,9	9,79	13,6
Ti	142	1432	2505	1637	2775	1067	2066
V	11,6	64,2	100	70	96,4	51,3	91,5
Cr	54,1	343	595	336	419	304	593
Co	1,61	1,97	3,43	23,4	13,4	5,75	3,26
Ni	14,5	14,8	31,7	130	107	76,4	27,9
Cu	2,86	3,96	41,6	57,1	24,5	24,3	22,2
Zn	1,64	2,9	13,3	18	21,2	177	36,2
Ga	1,32	4,62	9,3	7,79	9,86	4,55	7,39
As	1,05	10,6	4,77	28,4	3,72	5,4	5,77
Rb	7,65	45,2	85,8	84,3	110	50,7	84
Sr	0,902	3,65	2,79	3,64	2,73	2,36	1,48
Y	1,52	5,8	10,5	9,29	10	5,24	9,47
Zr	5,77	31,9	68	58,8	64,6	28,9	45,6
Nb	0,344	2,16	4,01	2,66	3,98	1,58	2,46
Cd	0,00252	0,0107	0,0172	0,018	0,0283	0,0183	0,0172
Mo	0,136	1,05	0,62	0,481	< LQ	2,73	1,23
Cs	0,259	1,9	2,87	2,72	3,56	2,04	3,59
Ba	134	449	1002	594	694	346	513
La	0,853	7,33	14,7	7,51	5,52	14,5	11,5
Ce	1,69	12,6	18,4	10,5	7,71	10,9	11,1
Pr	0,205	1,51	2,26	1,96	1,32	1,94	1,57
Nd	0,79	5,4	6,98	7,58	5,24	5,17	4,69
Sm	0,173	1,22	1,47	1,55	1,27	0,813	0,969
Eu	0,0621	0,342	0,524	0,454	0,417	0,259	0,338
Gd	0,206	0,959	1,62	1,43	1,43	0,749	1,09
Tb	0,034	0,138	0,262	0,226	0,245	0,128	0,2
Dy	0,227	0,917	1,66	1,49	1,64	0,843	1,44
Ho	0,0499	0,191	0,361	0,32	0,346	0,184	0,315
Er	0,156	0,632	1,14	0,979	1,1	0,564	1
Yb	0,147	0,614	1,17	0,953	1,08	0,538	0,924
Lu	0,0214	0,0888	0,171	0,141	0,163	0,0739	0,132
Hf	0,155	0,811	1,74	1,49	1,71	0,766	1,15
Ta	0,0258	0,169	0,277	0,212	0,297	0,405	0,334
Tl	0,0586	0,21	0,364	0,389	0,441	0,278	0,461
Pb	1,06	6,34	23,2	1,68	1,84	10,5	6,58
Th	0,23	1,1	2,14	1,62	1,91	0,926	1,1
U	0,117	0,516	0,708	0,543	0,732	0,357	0,434
ΣREE+Y	6,13	37,74	61,22	44,38	37,48	41,90	44,74
ΣREE+Y (Nd-Lu)	3,4	16,3	25,9	24,4	22,9	14,6	20,6
(Pr/Yb)N,PAAS	0,45	0,79	0,62	0,66	0,39	1,15	0,54
(Ce/Ce*)N,PAAS	0,92	0,87	0,76	0,60	0,67	0,48	0,64
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,62	1,54	1,68	1,48	1,50	1,57	1,55
Y/Ho	30,5	30,4	29,1	29,0	28,9	28,5	30,1
Zr/Hf	37,2	39,3	39,1	39,5	37,8	37,7	39,7

Table B.5. In-situ trace element composition performed by laser ablation on different part of the chert-plate conglomerate (U1b). Results are in ppm, b.d.l. indicates below detection level.

Lithology	Chert-Plate conglomerate										
	Fe-Microquartzitic cement					Brownich cement (Go + Qz)					Chert-clasts
Sample name	poxTSU3.19_8	poxTSU3.19_4	poxTSU3.19_5	poxTSU3.19_6	poxTSU3.19_7	poxTSU3.19_4Clast	poxTSU3.19_6	poxTSU3.19_9	poxTSU3.19_11	poxTSU3.19_15	
Li	19,4	0,176	0,815	18,6	7,68	2,58	b.d.l	b.d.l	0,733	3,41	
Sc	81,3	5,16	8,09	50,6	33,1	7,48	2,88	2,70	3,49	3,13	
Ti	10257	21,5	96,3	2058	1081	319	7,35	1,9	218	95,4	
Ni	148	9,57	12,1	66,2	38	3,73	3,22	1,62	7,88	3,83	
Rb	575	3,23	14,1	324	169	39,7	1,51	1,57	14,8	19,8	
Y	43,6	1,593	1,18	5,22	2,67	0,488	0,0541	0,0091	1,06	0,0518	
Zr	371	4,91	2,23	42,6	22,62	3,55	1,04	1,044	7,18	0,103	
Nb	15,7	0,0111	0,047	1,25	0,604	0,198	0,0483	0,00406	0,519	0,0839	
Ba	8801	42,8	187	4811	2096	386	27,1	14,8	250	280	
La	33,4	0,132	0,136	0,768	1,10	0,184	0,00799	0,0089	0,0767	0,0659	
Ce	44,1	0,366	0,337	1,41	2,22	0,206	0,00933	0,0098	0,0994	0,0365	
Pr	3,99	0,0590	0,0546	0,241	0,342	0,0369	0,00169	0,00617	0,017	0,0236	
Nd	10,2	0,334	0,334	1,20	1,42	0,133	0,0167	0,0253	0,0814	0,0674	
Sm	2,01	0,201	0,214	0,34	0,4	0,0329	0,0172	0,0077	0,0639	0,0139	
Eu	0,94	0,128	0,119	0,154	0,165	0,0228	0,0088	b.d.l	0,0213	0,0091	
Gd	3,08	0,521	0,469	0,561	0,266	0,0407	0,0105	b.d.l	0,076	b.d.l	
Tb	0,712	0,0768	0,067	0,0840	0,081	0,0228	0,00393	0,0038	0,0119	0,00166	
Dy	5,51	0,352	0,325	0,743	0,543	0,0753	0,0063	< b.d.l	0,115	0,00660	
Ho	1,54	0,0644	0,0491	0,179	0,106	0,0444	0,00249	0,00114	0,0385	0,00266	
Er	4,26	0,164	0,115	0,588	0,437	0,0738	0,0088	0,012	0,114	0,0107	
Tm	0,998	0,0207	0,0155	0,097	0,073	0,0173	b.d.l	b.d.l	0,0233	0,00028	
Yb	7,08	0,188	0,118	0,661	0,445	0,0817	0,0086	0,0055	0,16	0,0112	
Lu	1,1	0,0243	0,0153	0,099	0,058	0,0264	0,00054	0,00095	0,0281	b.d.l	
Hf	7,67	0,0945	0,0406	1,01	0,579	0,202	0,0166	0,338	0,16	0,0124	
Ta	2,53	0,00069	0,0040	0,041	0,071	0,0172	b.d.l	b.d.l	0,0758	0,0128	
Th	18,5	0,156	0,136	3,31	3,01	0,161	0,0205	0,00265	0,176	0,019	
U	7,27	0,244	0,233	1,52	0,99	0,0709	0,0287	0,0209	0,138	0,00949	
(Pr/Yb)N,PAAS	0,18	0,10	0,15	0,12	0,25	0,14	0,06	0,36	0,03	0,67	
(Ce/Ce*)N,PAAS	0,92	1,31	1,68	0,92	0,78	0,58	0,19	0,86	0,14	0,14	
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,59	2,07	2,01	1,85	1,84	1,53	2,17	1,54	3,53	3,53	
Y/Ho	28,3	24,7	24,0	29,2	25,2	11,0	21,7	8,0	27,6	19,5	
Zr/Hf	48,4	52,0	54,9	42,4	39,1	17,6	62,7	3,1	44,9	8,3	

Table B.6. In-situ trace element composition performed by laser ablation on different part of the conglomeratic sandstones (U2). Results are in ppm, b.d.l. indicates below detection level.

Lithology	Conglomeratic sandstones											
	Description	Fe-Microquartzitic cement				Zircon-quartz-sericite mixture				Sericite-rutile-quartz mixture		
Sample name	poxtSU2.17_9	poxtSU2.17_Zr9	poxtSU2.17_Zr10	poxtSU2.17_Zr15	poxtSU2.17_5	poxtSU2.17_6	poxtSU2.17_7	poxtSU2.17_16	poxtSU2.17_17	poxtSU2.17_18	poxtSU2.17_19	
Li	128	10,2	10,4	12,2	20,5	21,3	20,6	19,7	17,8	18,97	20,8	
Sc	308	50,4	22,3	29,0	35,8	39,4	30,7	30,6	27,1	28,1	32,6	
Ti	19000	1624	1359	1807	2189	2273	8765	2130	1848	2949	2287	
Ni	468	22,2	15,2	17,5	29,2	30,6	31,3	30,7	26,2	27,9	34,0	
Rb	2159	170	178	201	361	359	369	364	324	360	374	
Y	8,49	125	13,1	5,74	1,37	1,87	0,351	1,30	1,27	1,28	0,71	
Zr	60,9	1020	144	43	0,592	0,133	1,07	0,664	0,516	0,664	0,63	
Nb	9,99	1,3	0,668	1,66	1,11	1,12	14,5	0,994	0,896	1,80	1,06	
Ba	20972	1609	1677	2055	2595	2773	2590	2527	2237	2494	2664	
La	9,33	2,346	0,443	1,09	1,61	2	0,633	1,38	1,27	2,59	1,07	
Ce	13,6	9,4	1,11	1,88	0,5	0,766	0,215	0,384	0,696	1,844	0,506	
Pr	1,16	0,752	0,112	0,185	0,387	0,505	0,115	0,31	0,252	0,502	0,232	
Nd	4,29	3,53	0,443	0,636	1,35	1,71	0,423	1,20	1,01	1,648	1,10	
Sm	1,11	3,09	0,381	0,22	0,241	0,339	0,086	0,232	0,156	0,325	0,186	
Eu	0,348	1,54	0,226	0,112	0,0757	0,0762	0,0212	0,0648	0,0765	0,0803	0,0373	
Gd	b.d.l	8,15	0,942	0,483	0,19	0,237	0,048	0,198	0,253	0,275	0,101	
Tb	0,177	2,506	0,218	0,0969	0,0306	0,0361	0,0034	0,0377	0,052	0,0312	0,0214	
Dy	1,02	20,5	1,64	0,868	0,191	0,259	0,039	0,187	0,309	0,217	0,08	
Ho	0,231	4,58	0,429	0,214	0,0399	0,0598	0,0068	0,0461	0,0426	0,0361	0,0186	
Er	0,96	16,1	1,59	0,695	0,127	0,18	0,0229	0,121	0,114	0,101	0,069	
Tm	0,163	2,42	0,259	0,109	0,0172	0,0289	0,0023	0,0141	0,0159	0,0143	0,01	
Yb	1,14	18,0	1,307	0,737	0,109	0,163	0,0169	0,094	0,058	0,074	0,071	
Lu	0,201	2,807	0,237	0,135	0,0186	0,029	0,0027	0,0092	0,0061	0,0145	0,0058	
Hf	1,81	24,83	2,66	1,27	0,0762	0,0841	0,096	0,0713	0,0768	0,088	0,064	
Ta	0,446	0,101	0,0272	0,126	0,0151	0,0338	1	b.d.l	0,0094	0,0644	0,0135	
Th	1,82	33,1	1,89	1,16	0,0263	0,0326	0,175	0,0317	0,0409	0,101	0,0441	
U	1,02	14,7	1,19	0,684	0,0089	0,0101	0,0137	0,0073	0,0084	0,0123	0,0079	
(Pr/Yb)N,PAAS	0,32	0,01	0,03	0,08	1,13	0,99	2,17	1,05	1,39	2,17	1,04	
(Ce/Ce*)N,PAAS	1,26	1,78	1,13	1,02	0,13	0,15	0,20	0,14	0,32	0,36	0,31	
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,54	0,98	1,50	1,52	1,66	1,25	1,66	1,36	1,72	1,42	1,09	
Y/Ho	36,8	27,4	30,5	26,8	34,3	31,3	51,6	28,2	29,7	35,5	38,2	
Zr/Hf	33,6	41,1	53,9	33,8	7,8	1,6	11,2	9,3	6,7	7,5	9,8	

Following table

Lithology	Conglomeratic sandstones								Hematitic veins	
Description	Sericite-quartz-zircon mixture									
Sample name	poxTSU2.17_11	poxTSU2.17_12	poxTSU2.17_13	poxTSU2.17_20	poxTSU2.17_21	poxTSU2.17_22	poxTSU2.17_23	poxTSU2.17_V10	poxTSU2.17_V11	
Li	9,82	9,02	9,3	12,1	10,5	15,4	14,1	b.d.l	b.d.l	
Sc	22,3	19,3	20,1	24,8	21,5	31,6	28,7	109	35,3	
Ti	1146	1076	1087	1317	1161	1686	1541	43,3	8,43	
Ni	15,1	11,9	12,2	17,2	16,4	22,6	18,2	105	42,4	
Rb	168	151	147	214	185	259	234	2,96	0,072	
Y	1,39	1,30	2,02	1,80	1,60	2,34	3,48	12,9	4,34	
Zr	9,35	9,99	17,6	13,9	11,2	17,2	26,9	4,62	0,046	
Nb	0,415	0,424	0,307	0,543	0,482	0,639	0,641	0,0415	0,0087	
Ba	1705	1444	1350	2074	1800	2589	2271	40,1	0,521	
La	0,428	0,349	0,155	0,149	0,103	0,132	0,316	4,11	0,979	
Ce	0,387	0,199	0,139	0,129	0,117	0,167	0,403	10,3	3,06	
Pr	0,0836	0,0659	0,0318	0,0369	0,0216	0,0371	0,0502	1,27	0,562	
Nd	0,254	0,222	0,114	0,129	0,0898	0,134	0,245	6,13	3,03	
Sm	0,0729	0,084	0,058	0,0624	0,0387	0,065	0,095	2,9	1,51	
Eu	0,0363	0,0319	0,0457	0,0425	0,0408	0,0465	0,0717	1,59	0,796	
Gd	0,125	0,133	0,169	0,118	0,102	0,177	0,286	6,09	3,17	
Tb	0,0219	0,0232	0,0325	0,0299	0,0232	0,0412	0,0597	0,903	0,437	
Dy	0,211	0,193	0,307	0,239	0,215	0,344	0,513	4,67	1,988	
Ho	0,0394	0,0405	0,0705	0,0654	0,0545	0,0892	0,133	0,611	0,269	
Er	0,141	0,154	0,255	0,185	0,175	0,287	0,427	1,39	0,498	
Tm	0,0212	0,026	0,0391	0,0284	0,0272	0,0391	0,071	0,161	0,068	
Yb	0,155	0,169	0,31	0,18	0,235	0,34	0,521	1,23	0,438	
Lu	0,0251	0,025	0,0512	0,0351	0,0322	0,0518	0,0858	0,181	0,0594	
Hf	0,279	0,179	0,471	0,443	0,379	0,499	0,898	0,092	b.d.l	
Ta	0,0091	0,0139	0,0036	0,0119	0,009	0,0186	0,0243	b.d.l	0,0042	
Th	0,199	0,227	0,375	0,3	0,254	0,384	0,68	3,92	0,00307	
U	0,126	0,133	0,257	0,223	0,205	0,315	0,486	5,73	3,16	
(Pr/Yb)N,PAAS	0,17	0,12	0,03	0,07	0,03	0,03	0,03	0,33	0,41	
(Ce/Ce*)N,PAAS	0,42	0,30	0,46	0,36	0,65	0,47	1,22	1,22	1,01	
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,85	1,47	2,02	1,93	2,58	1,69	1,79	2,00	2,00	
Y/Ho	35,2	32,1	28,7	27,5	29,4	26,2	26,2	21,0	16,1	
Zr/Hf	33,5	55,8	37,4	31,3	29,6	34,5	30,0	50,2		

Table B.7. In-situ trace element composition performed by laser ablation on different band of Banded Ferruginous Chert (BFC) and Banded Iron Formation (BIF). Results are in ppm, b.d.l. indicates below detection level.

Lithology	Banded Ferruginous Chert						Banded Iron Formation							
	White band (quartz)		Brown band (goethite-rich)				Red band (quartz-hematite)				Brown band (goethite-rich)			
Sample name	pox2.19_Qz6	pox2.19_Qz7	pox2.19_Go7	pox2.19_Go8	pox2.19_Go9	pox2.19_Go10	pox13.19_J12	pox13.19_J13	pox13.19_J14	pox13.19_J15	pox13.19_Go3	pox13.19_Go4	pox13.19_Go5	pox13.19_Go6
Li	0,147	b.d.l	0,653	0,964	0,98	1,64	0,12	0,086	0,102	0,042	1,78	2,53	1,6	1,63
Sc	4,5	4,36	9,85	9,78	9,92	9,73	3,84	3,64	3,9	3,8	6,41	7,36	3,77	4,92
Ti	3,47	2,69	2154	2015	376	324	17,1	15,7	21,5	37,1	121	129	72,6	111
Ni	6,61	7,03	74,5	68,9	78,8	82,1	12,6	10,5	16,8	14,3	96,2	102	88,4	94,5
Rb	0,0865	0,167	1,52	0,89	0,777	0,85	0,0575	0,0529	0,0554	0,0464	0,77	1,5	0,817	0,657
Y	0,142	0,103	10,1	11,9	10,7	10,4	1,63	1,42	1,55	1,69	4,08	4,11	3,3	4,09
Zr	0,125	0,0501	27,6	27,7	21,4	25,9	0,353	0,209	0,281	0,222	3,21	3,47	4,29	5,83
Nb	0,01698	0,00666	2,76	2,54	0,828	0,752	0,0348	0,0345	0,0447	0,0605	0,458	0,541	0,269	0,396
Ba	0,567	1,03	30,5	26,2	43,1	43,6	9,75	11,2	13,9	12,3	9,76	13,6	7,38	9,49
La	0,0401	0,0676	8,26	14,7	12,8	11,6	0,447	0,318	0,474	0,471	1,74	1,49	1,49	2,4
Ce	0,0772	0,1971	62,0	124	94,1	85,9	0,759	0,507	0,71	0,725	8,92	6,83	9,46	14,9
Pr	0,01253	0,022	2,33	4,23	3,41	3,04	0,0993	0,0674	0,111	0,107	0,502	0,458	0,457	0,644
Nd	0,0611	0,09	9,72	17,2	13,8	12,4	0,405	0,284	0,454	0,447	2,19	2,03	1,94	2,74
Sm	0,0278	0,0253	2,2	3,69	2,96	2,71	0,112	0,0789	0,128	0,113	0,613	0,556	0,523	0,698
Eu	0,0146	0,0135	0,741	1,01	0,912	0,84	0,0616	0,0427	0,0676	0,0625	0,333	0,311	0,224	0,317
Gd	0,0147	0,017	1,88	2,63	2,27	2,15	0,161	0,123	0,162	0,136	0,581	0,595	0,484	0,591
Tb	0,00269	0,00418	0,283	0,373	0,323	0,299	0,0263	0,02171	0,025	0,0276	0,0862	0,0817	0,0727	0,0948
Dy	0,023	0,0239	1,78	2,36	2	1,81	0,197	0,1598	0,190	0,193	0,552	0,597	0,475	0,624
Ho	0,00505	0,00497	0,359	0,442	0,383	0,358	0,0448	0,0401	0,0436	0,0458	0,122	0,127	0,111	0,135
Er	0,0144	0,0112	1,07	1,31	1,12	1,06	0,146	0,1272	0,134	0,147	0,377	0,4	0,306	0,41
Tm	0,0039	0,00237	0,16	0,196	0,166	0,15	0,01978	0,01736	0,02071	0,0258	0,059	0,0553	0,0509	0,0645
Yb	0,0226	0,0107	1,09	1,28	1,10	1,03	0,15	0,12	0,14	0,156	0,425	0,456	0,354	0,449
Lu	0,0026	0,00327	0,165	0,187	0,167	0,162	0,0232	0,0171	0,0223	0,0279	0,0723	0,0822	0,062	0,0789
Hf	0,0035	0,00154	0,648	0,573	0,402	0,507	0,01191	0,00892	0,0071	0,0061	0,0791	0,101	0,0842	0,141
Ta	b.d.l	b.d.l	0,169	0,16	0,0562	0,0618	0,00373	0,00341	0,00305	0,0141	0,0365	0,0573	0,03	0,042
Th	0,00389	0,00239	0,759	0,814	0,451	0,458	0,01961	0,01608	0,022	0,0249	0,183	0,19	0,183	0,222
U	0,01312	0,01211	0,769	0,797	0,656	0,6	0,0671	0,0504	0,0889	0,0787	0,467	0,489	0,47	0,525
(Pr/Yb)N,PAAS	0,18	0,66	0,68	1,06	0,99	0,94	0,22	0,18	0,25	0,22	0,38	0,32	0,41	0,46
(Ce/Ce*)N,PAAS	0,94	1,06	3,23	3,44	3,23	3,35	0,90	0,92	0,75	0,82	2,28	1,96	2,57	2,88
(Eu/Eu*)N,PAAS	3,01	2,58	1,78	1,55	1,71	1,71	2,30	2,10	2,39	2,28	2,78	2,82	2,20	2,35
Y/Ho	28,1	20,8	28,2	26,9	28,0	29,0	36,3	35,3	35,6	36,9	33,5	32,3	29,9	30,3
Zr/Hf	35,7	32,5	42,6	48,3	53,3	51,1	29,6	23,4	39,6	36,4	40,6	34,4	51,0	41,3

Table B.8. In-situ trace element composition performed by laser ablation on macro-crystals of Hematite and Goethite in the BFC and on small magnetite found in the red bands of BIF. Results are in ppm, b.d.l. indicates below detection level.

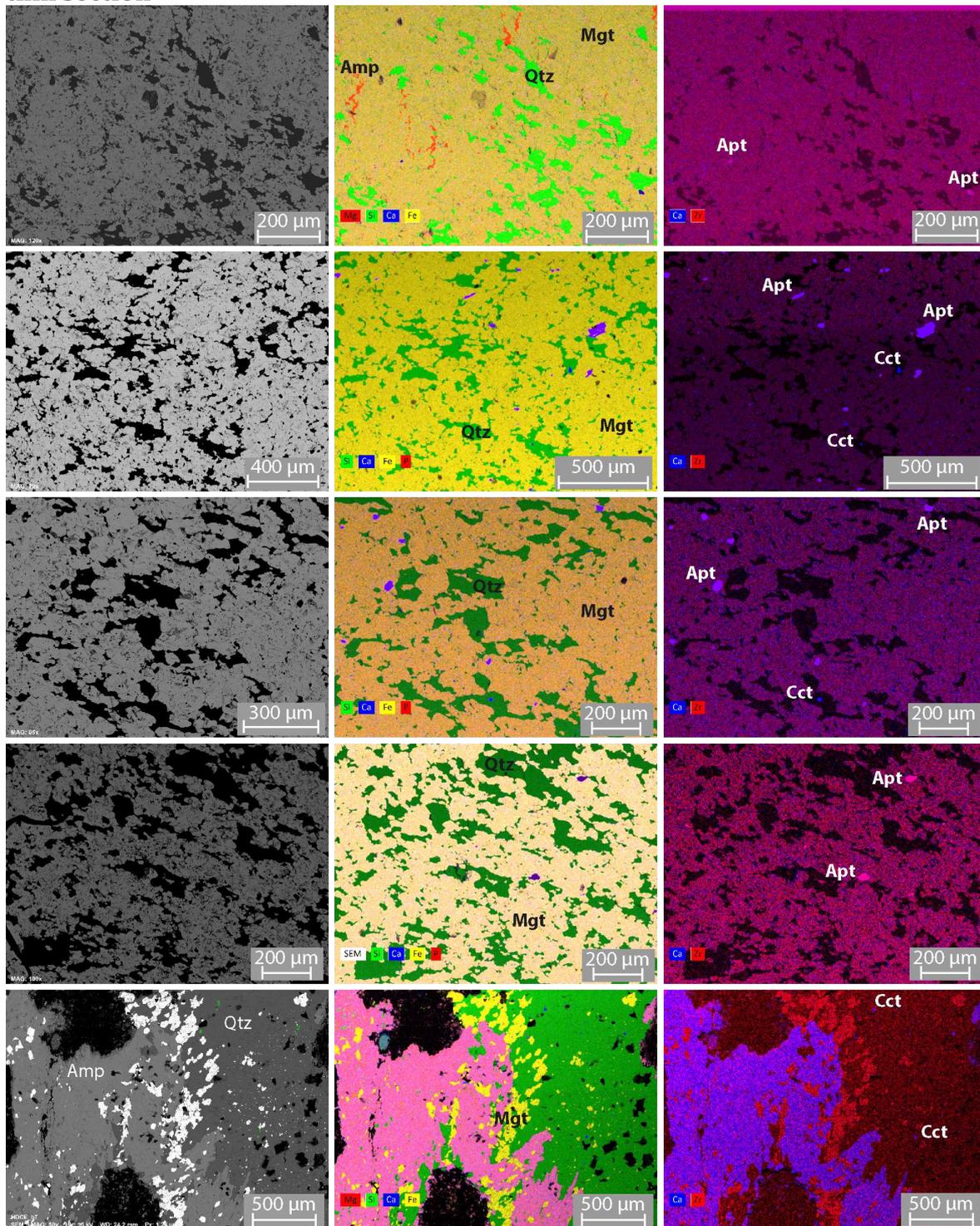
band-type	Macrocrystals			
	BFC - white band	BFC - white band		BIF - red band
Description	Macro-goethite (>150 um)	Macro-hematite (> 150 um)		Magnetite (50 um)
Sample name	pox2.19_cGo16	pox2.19_cHm17	pox2.19_cHm18	pox13.19_Mgt10
Li	0,096	0,18	0,108	b.d.l
Sc	0,528	0,797	0,778	b.d.l
Ti	3,58	8,61	8,72	4,34
Ni	225	223	180	24,6
Rb	0,0772	0,183	0,188	b.d.l
Y	0,685	2,42	2,39	0,316
Zr	0,197	0,428	0,491	0,388
Nb	0,0231	0,0507	0,0452	b.d.l
Ba	0,0652	8,77	6,54	1,14
La	0,335	8,79	7,99	0,0813
Ce	0,897	21,8	20,9	0,149
Pr	0,182	2,12	2,02	0,0471
Nd	0,856	7,4	7,04	0,24
Sm	0,261	1,46	1,34	0,087
Eu	0,0884	0,378	0,359	0,0278
Gd	0,198	0,862	0,767	0,122
Tb	0,0312	0,116	0,107	0,0202
Dy	0,188	0,707	0,653	0,058
Ho	0,036	0,123	0,117	0,0169
Er	0,108	0,356	0,359	0,04
Tm	0,01637	0,0533	0,0539	0,0042
Yb	0,160	0,391	0,383	b.d.l
Lu	0,0202	0,056	0,057	0,0077
Hf	0,00449	0,0127	0,0105	b.d.l
Ta	0,00104	0,00288	0,00243	b.d.l
Th	0,01	0,0229	0,0165	0,0058
U	0,397	0,636	0,623	0,0377
(Pr/Yb)N,PAAS	0,36	1,73	1,69	
(Ce/Ce*)N,PAAS	0,71	1,05	1,05	0,52
(Eu/Eu*)N,PAAS	1,83	1,55	1,60	1,34
Y/Ho	19,0	19,6	20,4	18,7
Zr/Hf	44,0	33,7	46,6	

Table B.9. In-situ trace element composition performed by laser ablation on data quality control standard BCR-2G. Average trace element composition measured of 16 BCR-2G compared to the LMV reference values of Sigmarsson et al. (2013). Results are in ppm.

	BCR-2G_LMV		BCR-2G_ref value LMV	Deviation from ref. value
	n = 16 (ppm)	2SD (n = 16)	Sigmarsson et al., 2013	(%)
Li	9,70	0,956	9,36	3,63
Sc	33,9	4,06	33	2,63
Ti	14731	1886		
Ni	12,8	4,72	12,5	2,29
Rb	48,5	5,28	47,7	1,75
Y	32,1	5,15	31,3	2,45
Zr	189	17,6	168	12,45
Nb	12,5	1,22	11,8	5,61
Ba	695	65,4	645	7,78
La	24,6	2,53	23,1	6,31
Ce	53,3	4,53	49,8	7,04
Pr	6,47	0,608	6,1	6,14
Nd	28,6	2,72	26,4	8,17
Sm	6,54	0,726	6,12	6,81
Eu	1,90	0,166	1,8	5,67
Gd	6,24	0,706	5,77	8,08
Tb	0,937	0,130	0,873	7,35
Dy	6,13	0,833	5,76	6,50
Ho	1,21	0,175	1,14	6,17
Er	3,45	0,490	3,34	3,33
Tm	0,491	0,0717	0,44	11,58
Yb	3,27	0,459	3	9,06
Lu	0,475	0,081	0,435	9,09
Hf	4,43	0,696	4,28	3,39
Ta	0,763	0,0935	0,723	5,48
Th	5,68	0,768	5,19	9,43
U	1,75	0,187	1,61	8,89

Annexes C

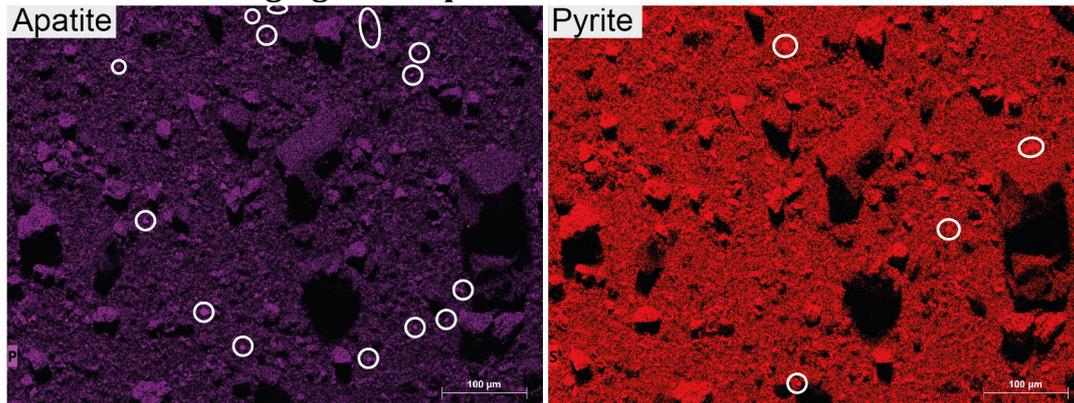
C.1. SEM associated chemical SEM images of magnetite bands performed on IF-G thin section



As magnetite is opaque in natural light, a reconnaissance phase has been performed on magnetite bands of the IF-G standard to check if zircon grains could be found. The chemical mapping did not find zircon with grain size larger than 10 μm. Chemical acquisition was performed at 15 kV and 73 μA in backscattered electron mode.

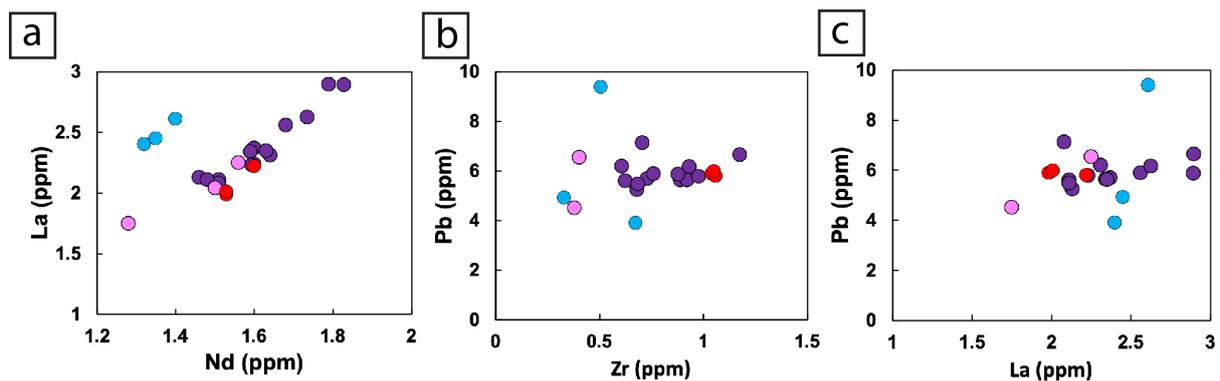
Amp: amphibole (actinolite); Qtz: quartz; Apt: aptatite; Mgt: magnetite; Cct: calcite.

C.2. Chemical SEM imaging of Phosphorus and Sulfur:



Apatite and pyrite mineral are visible with phosphorus (P) and sulfur (S) chemical SEM mapping, respectively. Apatite content in the powder has been estimated based on the surface area having high P signal to be around 1 to 2 %, whereas pyrite content is less than 1 %. Chemical acquisition performed at 15 kV in backscattered electron mode.

C.3. Presence or absence of elemental relations with mineralogy

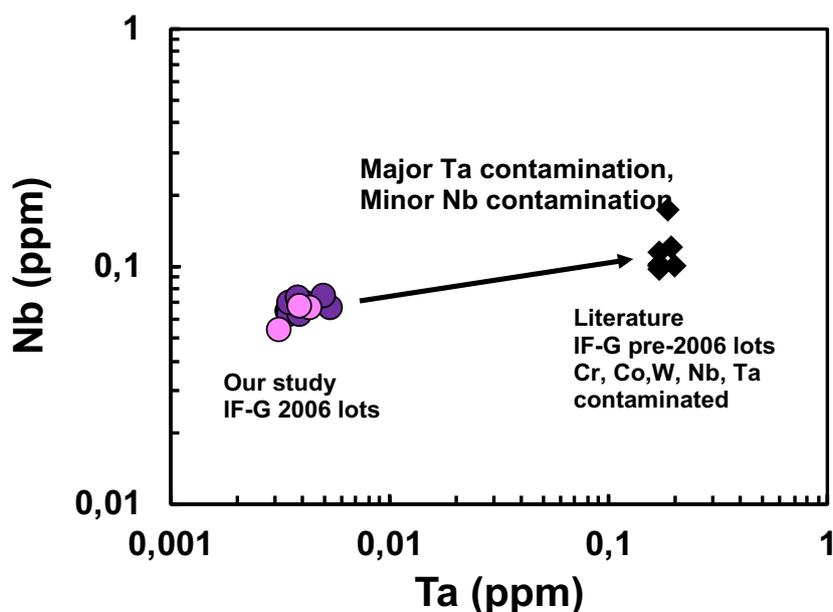


The diagram (a) show that La is correlated with Nd as expected since these LREE have similar electronic configuration and typically show similar geochemical behavior. If apatite is responsible for a nugget effect on LREE, it is highly probable that Nd isotopic composition would be affected by the apatite origin. (b) and (c) show that there is no correlation of Pb with Zr or La implying that the Pb budget of the bulk IF-G powder is not controlled by zircon or apatite.

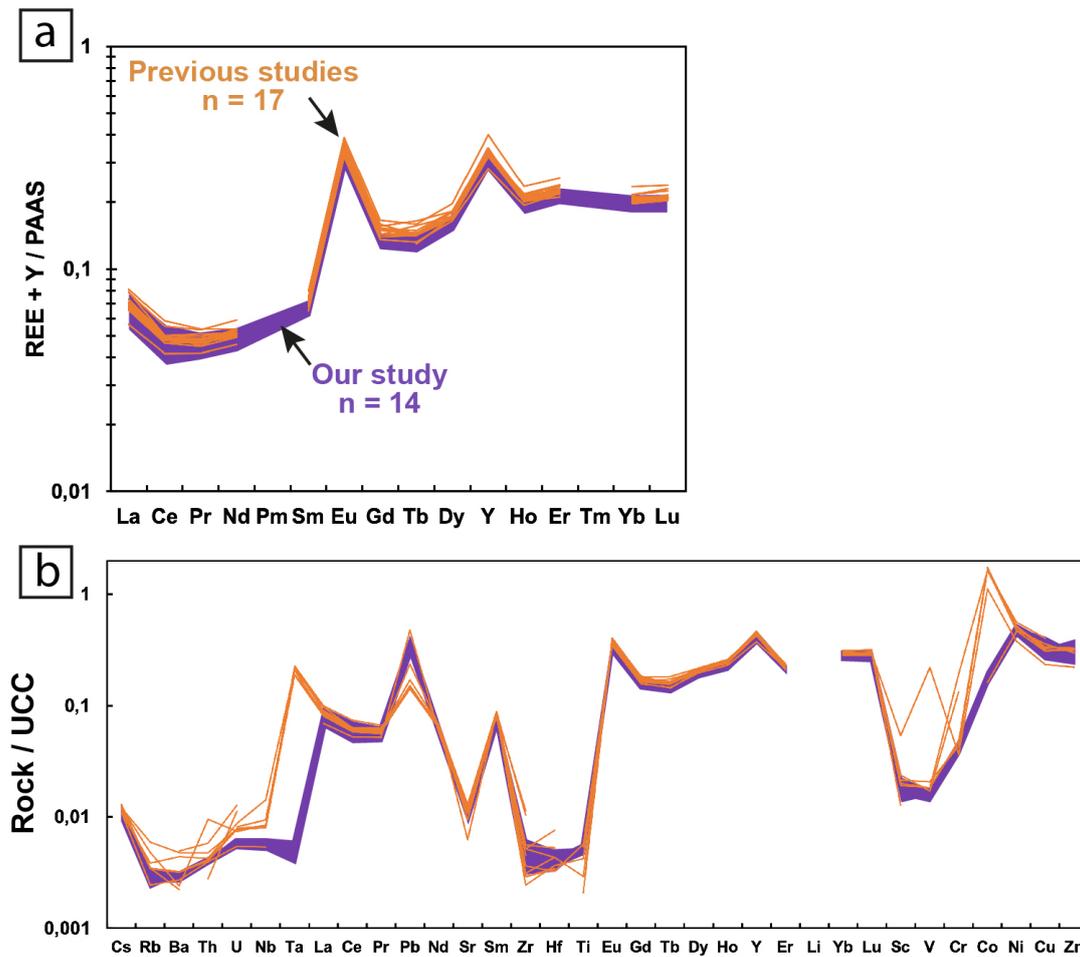
C.4. Nb, Ta contamination in the pre-2006 IF-G lot

Literature data that have mainly analyzed pre-2006 IF-G reference material lots show drastic differences with our 2006 IF-G reference material that have been preserved of the crusher contamination such as Nb, Ta. These elements present differences with our average composition of respectively $+60 \pm 84 \%$ (2SD, $n = 9$) and $+4378 \pm 609 \%$ (2SD, $n = 9$).

The literature on pre-2006 IF-G lots have ratio of $(\text{Nb}/\text{Ta})_{\text{N,UCC}}$ of 0.0470 ± 0.0186 (2SD, $n = 8$) where our ratio show a non-decoupled ratio from the UCC of 1.26 ± 0.32 (2SD, $n = 12$) in the IF-G bulk digested in NH_4HF_2 and 1.21 ± 0.16 (2SD, $n = 3$) for those digested with HF. This decoupling of Nb/Ta ratio from literature when normalized to the average Upper Continental Crust (Rudnick and Gao, 2014) is not expected for two similar elements with similar behavior relative to the UCC. In conjunction with previous observed contaminations of Cr, Co and W presented in the certificate of analysis, we imply that pre-2006 lots of IF-G standard powder is also contaminated by Nb and particularly by Ta. This Nb and Ta should come from the material used before 2006 for standard preparation (crusher) before 2006 and not from an analytical issue when these lots were analyzed.



C.5. IF-G Trace element patterns comparison between Literature and our study



Comparison of the trace element patterns from the literature and our study. (a) Literature REE+Y pattern agree with our IF-G pattern and highlight similar variability in Light Rare Earth Elements. (b) However, multi-element patterns compiled from the literature disagree with our data for various elements, reflecting contamination of elements in the bulk IF-G reference standard powder in pre-2006 lots used in previous studies.

C.6. Analysis of zircon enriched solution of IF-G

Following dissolution using weak dissolution protocol, the residual zircon-enriched solution was analyzed to test whether trace element signature confirm the presence of zircon.

Dissolution protocol:

0.8513 g of IF-G reference material powder has been weighed, digestion procedure is detailed as following:

i) - 3 mL 2M HF + 1 mL 7M HNO₃ at 90 °C during 24-hours

This step would remove silicates by breaking the Si-O bounds in silicates. At such concentration and temperature, zircon should be preserved from total dissolution. Then, evaporation step at 80 °C.

ii) – 3 Cycles of 10 mL HCl at 80°C during 12-hours, dissolution of main magnetite, phosphate and carbonates. Used of ultrasonic bath during 30 min after each new addition of HCl. Then evaporation steps at 85°C.

iii) For the last step of HCl, the 10 mL with the residue is centrifuged, the supernatant is separated from the residue. Several water cleaning by water addition, centrifugation and separation of the supernatant has enable a clean purification of the residue.

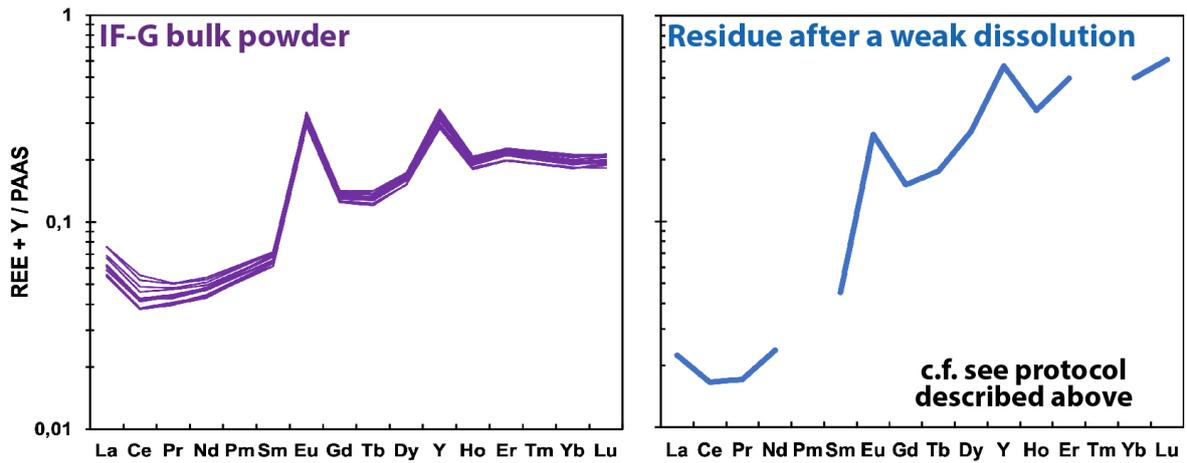
iv) the residue has been then dissolved using 205 mg of NH₄HF₂ at 220°C during 24-hours.

v) The sample is converted in nitrate using 3 mL of 14N HNO₃ during 48-hours, then evaporated at 85°C.

vi) After evaporation, the residue is dissolved in a solution of 5 mL of 7N HNO₃. Then an aliquot of 10 % has been diluted in 5 mL of 0.4N HNO₃ +0.05N HF for ICP-MS analysis on a 8900 Agilent-QQQ-ICPMS.

Results presented below:

As the mass of the residue is unknown, results are semi-quantitative and only ratios remain consistent. For this reason, we do not show y axis. Concentrations of all trace elements are highly underestimated, but ratios are sufficient to demonstrate zircon characteristics of the HF undissolved residue. Residue REE+Y concentration has been multiplied by 5 to adjust the pattern as similar level than IF-G bulk to easily compare their general pattern.



	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}^*$	Th/U	Zr/Th	Zr/Hf	Y/Ho	$(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$
IF-G bulk n = 14	0.56 ± 0.11 (2SD)	2.78 ± 0.31 (2SD)	19.2 ± 7.8 (2SD)	37.5 ± 6.9 (2SD)	45.4 ± 3.6 (2SD)	0.31 ± 0.06 (2SD)
Residue (zircon)	0.035	1.57	1210	37.6	46.5	0.045

*Estimate based on Lu and Hf concentrations measured by ICP-MS and natural abundances of ^{176}Lu and ^{177}Hf ; the average $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ obtained by the ID-MC-ICP-MS method based on 11 analyses of the bulk IF-G powders is 0.620112 ± 0.097351 (2SD).

C.7. Table of major element contents of IF-G reference material, and separated fractions in wt%. LOI: loss on ignition. < LD: under limit of detection

	IF-G lot 0600797		IF-G lot 0600998	IF-G lot 0600797	
	Bulk reference material			Silicate-phosphate-carbonate enriched fraction	Magnetite enriched Fraction
	IFGA	IFGB	IFGC	IFG silicates	IFG mgt
SiO ₂	43,00	41,37	41,10	82,07	18,25
Al ₂ O ₃	0,18	0,14	< LD	< LD	< LD
Fe ₂ O ₃	57,21	56,94	56,68	3,48	76,19
MgO	2,07	1,98	2,00	1,91	1,31
CaO	1,62	1,52	1,48	1,36	0,98
K ₂ O	< LD	< LD	< LD	0,03	0,01
MnO	< LD	< LD	< LD	0,02	0,04
P ₂ O ₅	< LD	< LD	< LD	0,03	0,03
LOI	-1,4	/	-1,5	/	/
Sum	102,7	101,9	99,8	88,8	96,8

C.8. Table of trace element contents of IF-G reference material in ppm (n = 14). < LQ: under limit of quantification.

Sample type	Bulk IF-G powder													
	IFG D	IFG-E	IFG F	IFG G	IFG H	IFG I	IFG J	IFG K'	IFG L	IFG-NH4_1	IFG10 wlt	IFG sep	IFG PC Nuvv	IFG abit
Sample name	0,047	0,0522	0,1036	0,1096	0,1091	0,1007	0,1048	0,153	0,150	0,1057	0,1034	0,1186	0,0990	0,1019
Mass of sample	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2
Digestion protocol	0,220	0,251	0,230	0,273	0,308	0,273	0,252	0,239	0,225	0,286	0,221	< LQ	0,254	0,197
Sc	18,5	21,5	18,2	20,0	21,9	20,0	20,3	20,3	20,6	21,6	19,7	20,9	20,3	21,7
Ti	1,40	1,47	1,36	1,52	1,62	1,5	1,5	1,51	1,43	1,58	1,43	1,50	1,71	1,57
V	3,48	3,77	3,45	4,16	4,35	3,80	3,88	3,90	3,71	4,06	3,53	4,07	3,72	3,98
Cr	2,76	3,29	2,95	3,09	3,43	3,33	3,12	3,19	3,03	3,27	2,78	3,47	3,26	3,19
Co	21,1	22,2	21,0	22,9	25,0	23,0	23,2	23,0	21,7	24	20,9	24,2	23,3	23,3
Ni	8,48	9,14	8,70	9,49	10,4	10,5	10,5	11,3	8,86	9,82	7,49	9,94	9,14	9,77
Cu	18,3	18,6	18,7	19,0	21,4	18,8	20,9	20,0	18,1	20,7	16	16,5	25,6	18,4
Zn	0,532	0,583	0,560	0,610	0,630	0,611	0,609	0,621	0,508	0,674	0,565	0,654	0,599	0,577
Ga	1,45	1,33	2,11	2,61	1,69	2,74	1,76	3,02	2,22	2,4	< LQ	3,35	1,31	1,97
As	0,223	0,242	0,222	0,226	0,237	0,226	0,24	0,245	0,235	0,259	0,198	0,282	0,25	0,273
Rb	2,91	3,03	2,95	2,99	3,03	2,82	3,12	3,08	3,11	3,17	2,87	3,46	3,39	3,43
Sr	8,28	8,69	8,18	8,35	8,77	7,95	8,86	8,78	8,88	9,18	8,07	9,55	9,78	9,46
Y	0,680	0,625	0,705	0,73	0,607	0,684	0,889	0,76	0,92	< LQ	1,17	0,932	0,976	0,877
Zr	0,0632	0,0654	0,0641	0,0614	0,0658	0,0611	0,0687	0,067	0,0691	0,0693	0,062	0,0741	0,0752	0,0719
Nb	0,357	0,283	0,342	0,284	0,295	0,265	0,397	0,292	0,346	0,281	0,287	0,297	0,214	0,272
Mo	0,00819	0,0074	0,00732	0,00758	0,00799	0,00715	0,00887	0,00823	0,00747	0,00814	< LQ	0,0127	0,0102	0,0123
Cd	0,0481	0,0519	0,0475	0,0462	0,0504	0,0469	0,0486	0,0487	0,0491	< LQ	0,0574	0,0592	0,0503	0,0607
Cs	1,68	1,84	1,73	1,71	1,78	1,68	1,97	1,80	1,80	< LQ	1,93	2,02	1,96	1,99
Ba	2,13	2,11	2,08	2,37	2,31	2,11	2,34	2,56	2,35	2,24	2,90	2,63	2,23	2,89
La	3,04	3,01	3,02	3,39	3,38	3,05	3,39	3,65	3,40	3,3	4,17	3,88	3,37	4,41
Ce	0,353	0,357	0,351	0,389	0,385	0,362	0,386	0,419	0,394	0,385	0,444	0,424	0,378	0,447
Pr	1,46	1,51	1,51	1,60	1,64	1,48	1,59	1,68	1,63	1,6	1,79	1,74	1,59	1,83
Nd	0,352	0,354	0,341	0,364	0,377	0,34	0,359	0,378	0,377	0,381	0,393	0,394	0,388	0,398
Sm	0,316	0,331	0,316	0,331	0,345	0,314	0,337	0,335	0,34	0,356	0,365	0,363	0,364	0,364
Eu	0,580	0,612	0,590	0,605	0,647	0,58	0,638	0,627	0,622	0,641	0,661	0,656	0,648	0,660
Gd	0,0933	0,101	0,0952	0,0985	0,105	0,0955	0,102	0,0988	0,103	0,105	0,106	0,110	0,106	0,107
Tb	0,711	0,756	0,707	0,742	0,777	0,709	0,761	0,758	0,77	0,791	0,781	0,808	0,803	0,803
Dy	0,18	0,194	0,182	0,187	0,196	0,178	0,193	0,191	0,195	0,197	0,201	0,201	0,206	0,203
Ho	0,568	0,606	0,567	0,598	0,625	0,564	0,605	0,601	0,616	0,623	0,634	0,648	0,646	0,64
Er	0,519	0,541	0,512	0,534	0,563	0,513	0,55	0,555	0,551	0,56	0,577	0,597	0,588	0,583
Yb	0,0791	0,0837	0,0831	0,0847	0,0893	0,0815	0,0869	0,0850	0,0846	0,0895	0,0920	0,0919	0,0897	0,091
Lu	0,0189	0,0189	0,0202	0,0205	0,0175	0,0203	0,0243	0,0199	0,0241	0,0224	0,0262	0,0235	0,0233	0,0219
Hf	0,00347	0,00545	0,00354	0,00355	0,00421	0,00393	0,00362	0,00392	0,00357	0,00416	< LQ	0,00509	< LQ	0,00391
Ta	0,0141	0,0171	0,0112	0,0113	0,0146	0,0108	0,013	0,0149	0,0122	0,0139	0,0136	< LQ	< LQ	0,0138
Tl	5,25	5,60	7,13	5,69	6,20	5,48	5,64	5,89	5,63	< LQ	6,65	6,17	5,78	5,87
Pb	0,0405	0,0432	0,0426	0,0420	0,0445	0,0411	0,0438	0,0428	0,0428	0,0413	0,0426	0,0423	0,0412	0,0422
Th	0,0145	0,0148	0,0147	0,0143	0,0151	0,0152	0,0152	0,0170	0,0156	0,0158	< LQ	0,0148	0,0146	0,0169
U														

C.9. Table of trace element contents of IF-G separated fractions, bulk IF-G weakly dissolved fraction, and residue after a weak dissolution.

Sample type	Silicate-phosphate-carbonate enriched fraction			Magnetite enriched fraction			Bulk IF-G powder weakly dissolved			weak dissolution
	SiIA	SiIB	SiIC	Mgt1	Mgt2	Mgt3	IFG HF B	IFG HF C	IFG-HF_1	Residue (zircon)
Sample name	0,0947	0,1792	0,1205	0,0946	0,1048	0,1364	0,102	0,1014	0,1078	0,8513 (initial)
Mass of sample	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	NH4HF2	HF	HF	HF	NH4HF2, Semi-Quant.
Digestion protocol										
Sc	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,191	0,27	0,24	< LQ
Ti	5,35	3,27	3,05	29,2	29	25,4	18,8	21,1	20,4	7
V	0,0993	0,128	0,0889	2,22	2,11	2,26	1,18	1,51	1,55	0,0767
Cr	0,717	0,784	1,23	5,43	5,06	11,2	3	3,87	3,9	0,415
Co	4,18	4,78	4,09	3,01	2,91	2,98	2,47	3,16	3,19	0,117
Ni	8,78	9,26	8,27	29,4	28,9	28,9	17,8	23,1	23	1,25
Cu	7,40	5,09	4,46	9,06	9,05	9,91	8,3	9,36	9,59	0,67
Zn	8,55	9,76	8,5	18,7	18,4	22,4	15,3	18,7	19,9	< LQ
Ga	0,02315	0,0737	0,0317	0,897	0,846	0,841	0,503	0,604	0,615	0,0255
As	1,37	1,31	1,4	3,04	2,95	3,08	2,27	2,38	1,66	0,269
Rb	0,0756	0,075	0,0721	0,336	0,33	0,326	0,193	0,258	0,259	0,02
Sr	2,49	2,58	2,45	2,92	2,83	2,88	2,49	3,09	3,12	0,326
Y	6,96	7,09	6,75	8,755	8,38	8,63	7,41	8,58	9,07	3,19
Zr	0,675	0,506	0,331	1,04	1,06	1,05	0,38	0,403	< LQ	7,87
Nb	0,0188	0,0189	0,0213	0,0966	0,0929	0,0931	0,0528	0,0659	0,0668	0,01
Mo	0,105	0,101	0,117	0,326	0,318	0,316	0,231	0,284	0,262	0,04
Cd	0,009805	0,0116	0,0109	0,01	0,00922	0,00931	0,00597	0,00845	0,00737	0,01
Cs	0,0147	0,0143	0,015	0,0741	0,0711	0,0725	0,0408	0,0491	< LQ	0,02
Ba	0,745	0,731	0,62	2,42	2,32	2,39	1,46	1,98	< LQ	0,290
La	2,4	2,61	2,45	1,99	2,22	2,01	1,75	2,25	2,04	0,171
Ce	3,38	3,65	3,45	3,07	3,38	3,11	2,56	3,23	3,02	0,263
Pr	0,349	0,372	0,353	0,351	0,378	0,357	0,303	0,373	0,352	0,03
Nd	1,32	1,4	1,35	1,53	1,6	1,53	1,28	1,56	1,5	0,161
Sm	0,274	0,282	0,273	0,366	0,359	0,363	0,314	0,355	0,362	0,05
Eu	0,256	0,262	0,25	0,344	0,334	0,338	0,286	0,331	0,343	0,06
Gd	0,45	0,449	0,437	0,609	0,585	0,608	0,515	0,602	0,626	0,140
Tb	0,0758	0,0753	0,0731	0,102	0,0981	0,101	0,0852	0,0987	0,102	0,03
Dy	0,578	0,566	0,555	0,753	0,718	0,727	0,642	0,741	0,774	0,257
Ho	0,143	0,144	0,139	0,187	0,179	0,187	0,162	0,189	0,192	0,07
Er	0,448	0,454	0,447	0,604	0,577	0,591	0,512	0,59	0,606	0,283
Yb	0,412	0,41	0,403	0,5515	0,539	0,528	0,455	0,533	0,547	0,281
Lu	0,0613	0,0617	0,0613	0,0887	0,0842	0,0874	0,0716	0,0831	0,0847	0,0529
Hf	0,0178	0,0126	0,0113	0,0258	0,0268	0,0275	0,012	0,0128	0,0182	0,210
Ta	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,00318	0,0044	0,00393	< LQ
Tl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	0,0103	0,016	0,0147	< LQ
Pb	3,91	9,38	4,92	5,89	5,79	5,98	4,51	6,54	< LQ	0,61
Th	0,0223	0,0201	0,0213	0,0458	0,0445	0,0405	0,0350	0,0416	0,0388	0,0065
U	< LQ	< LQ	< LQ	0,0196	0,0184	0,0188	0,0129	0,0149	0,0148	0,0041

C.10. Our recommended value for post 2006-lots of IF-G trace element contents (in ppm). Average composition calculated from 12 IF-G dissolutions with a sample uptake of 100 to 150 mg.

Method sample uptake	Determined by ICPMS		Determined by ID-MC-ICPMS	
	100 to 150 mg		250 to 500 mg	
	Average (n = 12)	2SD	Average (n = 11)	2SD
Sc	0,251	0,065		
Ti	20,5	2,0		
V	1,52	0,19		
Cr	3,88	0,52		
Co	3,18	0,39		
Ni	23,0	2,5		
Cu	9,66	2,03		
Zn	19,5	5,1		
Ga	0,601	0,089		
As	2,29	1,22		
Rb	0,241	0,046		
Sr	3,12	0,42		
Y	8,82	1,20		
Zr	0,841	0,325		
Nb	0,0675	0,0095		
Mo	0,298	0,092		
Cd	0,0089	0,0039		
Cs	0,0514	0,0103		
Ba	1,85	0,25		
La	2,42	0,55		
Ce	3,53	0,84		
Pr	0,397	0,061		
Nd	1,64	0,21	1,716	0,064
Sm	0,374	0,039	0,391	0,006
Eu	0,344	0,037		
Gd	0,631	0,054		
Tb	0,103	0,009		
Dy	0,767	0,068		
Ho	0,194	0,017		
Er	0,614	0,056		
Yb	0,557	0,055		
Lu	0,0874	0,0072	0,0923	0,0020
Hf	0,022	0,005	0,0214	0,0039
Ta	0,00395	0,00094		
Tl	0,0129	0,0029		
Pb	6,01	1,00		
Th	0,0424	0,0020		
U	0,0154	0,0018		

C.11. Compilation of BHVO-2 measured during the IF-G reference material analysis and previous BHVO-2 measured in LMV by M. Garçon.

Compilation BHVO-2 measured during the different sequences of IF-G bulk & separated fractions measurements and previous sequences by M. Garçon														
	BHVO2-1	BHVO2-2	BHVO2-3	BHVO2-4	BHVO2-5	BHVO2-6	BHVO2-7	BHVO2-8	BHVO2-9	BHVO2-10	BHVO2-11	BHVO2-12	BHVO2-13	BHVO2-14
Sc	32,1	32,5	30,0	31,5	31,3	31,9	31,8	31,9	32,0	31,2	31,5	31,6	31,8	31,9
Ti	16113	16285	15354	16047	15841	16071	16100	15962	15978	15901	16230	16188	16296	16562
V	315	319,5	314	316	307,4	312	311	307	310	312	317	316	316	323
Cr	279	280,5	268	277	276,5	279	277	274	275	270	283	277	279	283
Co	44,6	45,55	44,3	44,8	44,6	44,6	43,9	43,7	43,7	45,2	44,8	44,9	45,0	46,2
Ni	119	122,5	118	119	120,5	119	117	116	116	121	118	120	120	123
Cu	128	130	123	126	128,6	128	124	123	125	128	127	127	127	129
Zn	104	104	107	101	100,3	99,2	99,4	98,0	99,9	103	103	103	104	105
Ga	21,6	22,95	21,5	21,5	21,5	22,1	22,1	21,7	22,2	21,7	21,6	22,5	21,7	22,2
As	< LQ	0,789	0,788	0,431	1,51	1,49	1,38	1,52	1,40	1,01	0,715	0,809	0,537	< LQ
Rb	8,94	9,05	8,93	9,11	9,6	9,89	10,1	10,1	10,1	9,13	9,01	9,15	9,17	9,2
Sr	395	390	391	396	399	397	395	395	398	394	395	396	396	406
Y	26,1	25,95	26,1	26,3	26,0	26,1	25,9	25,9	26,0	25,9	26,1	26,0	26,0	27,0
Zr	174	173	174	175	174,3	174	174	173	174	185	172	173	171	180
Nb	18,1	18,1	18,1	18,2	18,5	18,5	18,4	18,6	18,6	17,98	18,00	18,10	18,02	18,8
Mo	4,95	3,46	3,08	3,26	5,3	5,5	5,3	5,3	5,4	3,09	4,11	3,91	3,92	4,19
Cd	0,0833	0,0778	0,0781	0,0815	0,0814	0,0800	0,0851	0,0852	0,0882	0,0792	0,0681	0,0613	0,0548	0,078
Cs	0,104	0,101	0,0916	0,111	0,108	0,093	0,110	0,092	0,105	0,0976	0,0965	0,100	0,0959	0,108
Ba	132	134,5	135	132	132	132	131	131	131	131	131	131	130	137
La	15,2	15,25	15,2	15,2	15,2	15,3	15,2	15,3	15,2	15,2	15,2	15,1	15,1	15,7
Ce	37,7	37,75	37,7	37,9	37,9	38,3	38,2	38,2	38,0	37,5	37,3	37,5	37,3	40,2
Pr	5,37	5,355	5,37	5,39	5,4	5,35	5,33	5,33	5,39	5,33	5,31	5,39	5,31	5,55
Nd	24,5	24,4	24,5	24,6	24,2	24,6	24,1	24,6	25,1	24,3	24,4	24,8	24,1	25,5
Sm	6,05	6,1	6,1	6,13	6,01	5,98	5,96	6,00	5,89	6,23	5,96	6,01	6,12	6,41
Eu	2,06	2,05	2,05	2,04	2,04	2,01	2,08	2,06	2,05	2,06	2,08	2,08	2,05	2,14
Gd	6,05	5,985	5,99	6,05	6,15	6,07	6,04	6,16	6,10	6,02	6,09	6,22	6,31	6,20
Tb	0,902	0,903	0,905	0,911	0,905	0,916	0,94	0,96	0,94	0,91	0,91	0,94	0,93	0,944
Dy	5,24	5,245	5,25	5,30	5,37	5,29	5,26	5,24	5,25	5,26	5,23	5,34	5,31	5,50
Ho	0,974	0,9775	0,977	0,982	0,987	0,975	0,980	1,00	0,988	0,977	0,979	0,982	0,973	1,03
Er	2,54	2,53	2,54	2,55	2,55	2,53	2,49	2,54	2,49	2,52	2,57	2,53	2,46	2,65
Yb	2	2,035	2,02	1,99	2,00	1,96	2,00	1,98	1,97	1,99	1,98	2,00	2,00	2,03
Lu	0,274	0,2775	0,274	0,276	0,267	0,276	0,285	0,273	0,278	0,276	0,271	0,280	0,265	0,291
Hf	4,37	4,335	4,36	4,39	4,35	4,44	4,40	4,41	4,32	4,37	4,35	4,36	4,34	4,52
Ta	1,13	1,12	1,13	1,14	1,13	1,11	1,13	1,12	1,14	1,13	1,14	1,13	1,16	1,16
Tl	0,0274	< LQ	< LQ	0,0256	< LQ	0,0251	0,0269	0,0298	0,0276	< LQ				
Pb	1,52	1,51	1,67	1,58	1,77	1,67	1,53	1,51	1,50	1,41	1,95	1,89	1,88	1,79
Th	1,22	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21	1,25	1,23	1,25	1,24	1,23	1,22	1,22	1,27
U	0,402	0,4025	0,405	0,405	0,373	0,392	0,388	0,388	0,400	0,411	0,411	0,403	0,403	0,429

C.12. Instrumental replicate (new measurement on same daughter solution) of some IF-G and separated fractions.

	IFG sep-1	IFG sep-2	IFG PC Nuvv-1	IFG PC Nuvv-2	IFG PC Nuvv-3	SilA-1	SilA-2	Mgt1-1	Mgt1-2
Sc	< LQ	< LQ	0,283	0,237	0,242	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Ti	21,6	20,2	18	22,5	20,3	4,41	6,29	30,6	27,7
V	1,51	1,48	1,83	1,46	1,84	0,0876	0,111	2,16	2,28
Cr	4,1	4,04	3,86	3,54	3,76	0,716	0,718	5,32	5,54
Co	3,43	3,5	3,32	3,12	3,35	4,14	4,22	2,97	3,05
Ni	24,1	24,2	23,5	22,5	23,9	8,66	8,9	28,5	30,2
Cu	9,92	9,96	9,36	8,77	9,28	7,36	7,43	8,94	9,18
Zn	16,3	16,7	26,6	24,1	26,2	8,61	8,48	18,2	19,1
Ga	0,68	0,628	0,713	0,457	0,627	0,0286	0,0177	0,801	0,993
As	3,4	3,3	1,45	1,18	1,3	1,32	1,42	3,04	3,04
Rb	0,286	0,278	0,266	0,234	0,25	0,0738	0,0774	0,351	0,321
Sr	3,47	3,45	3,56	3,27	3,33	2,42	2,55	3	2,84
Y	9,65	9,45	10,3	9,41	9,63	6,77	7,15	9	8,51
Zr	0,931	0,933	1,02	0,925	0,983	0,66	0,69	1,07	1,01
Nb	0,0734	0,0748	0,0785	0,0735	0,0736	0,018	0,0196	0,0979	0,0953
Mo	0,299	0,295	0,23	0,202	0,21	0,105	0,104	0,332	0,319
Cd	0,0119	0,0135	0,0114	0,0115	0,00767	0,00963	0,00998	0,0109	0,0091
Cs	0,0593	0,059	0,0551	0,0482	0,0477	0,0144	0,015	0,0728	0,0754
Ba	1,99	2,05	1,99	1,97	1,92	0,743	0,746	2,42	2,41
La	2,62	2,63	2,29	2,24	2,16	2,39	2,41	1,98	1,99
Ce	3,88	3,87	3,45	3,4	3,26	3,37	3,38	3,06	3,08
Pr	0,428	0,419	0,389	0,377	0,368	0,349	0,349	0,353	0,349
Nd	1,72	1,75	1,61	1,62	1,55	1,32	1,32	1,52	1,54
Sm	0,393	0,395	0,408	0,385	0,372	0,274	0,274	0,365	0,367
Eu	0,364	0,362	0,377	0,37	0,344	0,255	0,257	0,342	0,346
Gd	0,651	0,66	0,666	0,65	0,628	0,452	0,448	0,607	0,61
Tb	0,108	0,111	0,108	0,108	0,102	0,0763	0,0752	0,101	0,103
Dy	0,807	0,809	0,818	0,82	0,77	0,574	0,581	0,755	0,75
Ho	0,203	0,198	0,212	0,211	0,194	0,142	0,144	0,189	0,185
Er	0,645	0,651	0,672	0,656	0,61	0,447	0,448	0,605	0,602
Yb	0,611	0,583	0,599	0,613	0,551	0,411	0,412	0,55	0,553
Lu	0,0922	0,0915	0,0924	0,0905	0,0861	0,0613	0,0612	0,0901	0,0873
Hf	0,0238	0,0232	0,0236	0,0217	0,0246	0,0185	0,0171	0,0253	0,0262
Ta	0,00509	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Tl	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Pb	6,16	6,17	5,78	5,78	5,78	3,91	3,9	5,89	5,88
Th	0,0418	0,0428	0,0393	0,0423	0,0421	0,0232	0,0213	0,0451	0,0464
U	0,015	0,0146	0,0149	0,0142	0,0146	< LQ	< LQ	0,0185	0,0206

C.13. Pb isotopic compositions of the multiple analysis of IF-G reference material and separated fractions.

	Bulk or separated fractions	mass of sample (g)	208Pb/204Pb	2SD	207Pb/204Pb	2SD	206Pb/204Pb	2SD
IFG1	Bulk sample	0,2497						
IFG2	Bulk sample	0,2526						
IFG3	Bulk sample	0,5017	34,6893	0,0058	14,6874	0,0022	14,7835	0,0018
IFG4	Bulk sample	0,5060	34,6953	0,0058	14,6896	0,0022	14,7911	0,0018
IFG5	Bulk sample	0,5080	34,7409	0,0058	14,7060	0,0022	14,8392	0,0019
IFG6	Bulk sample	0,5018	34,8076	0,0058	14,7328	0,0022	14,9039	0,0019
IFG7	Bulk sample	0,5056	34,7492	0,0058	14,7108	0,0022	14,8441	0,0019
IFG8	Bulk sample	0,5079	34,7982	0,0058	14,7290	0,0022	14,8931	0,0019
IFG9	Bulk sample	0,5062	34,8246	0,0058	14,7399	0,0022	14,9221	0,0019
IFG10	Bulk sample	0,5104	35,6523	0,0035	15,0651	0,0014	15,7934	0,0015
IFG11	Bulk sample	0,5103	34,7232	0,0034	14,7019	0,0014	14,8265	0,0014
Mgt4	Magnetite enriched	0,5049	34,6097	0,0034	14,6601	0,0014	14,7301	0,0014
Mgt5	Magnetite enriched	0,5029	34,6242	0,0034	14,6658	0,0014	14,7451	0,0014
Mgt6	Magnetite enriched	0,5021	34,5958	0,0034	14,6543	0,0014	14,7152	0,0014
Mgt7	Magnetite enriched	0,5082	34,6232	0,0034	14,6661	0,0014	14,7503	0,0014
Mgt8	Magnetite enriched	0,5009	34,5893	0,0034	14,6540	0,0014	14,7249	0,0014
Mgt9	Magnetite enriched	0,5054	34,6732	0,0034	14,6850	0,0014	14,7959	0,0014
Mgt10	Magnetite enriched	0,5000	34,7016	0,0034	14,6964	0,0014	14,8309	0,0014
Mgt11	Magnetite enriched	0,5016	35,0559	0,0035	14,8329	0,0014	15,1796	0,0014
SiID	Silicate-phosphate-carbonate enriched	0,5017	34,6430	0,0037	14,6730	0,0011	14,7553	0,0009
SiIE	Silicate-phosphate-carbonate enriched	0,3245	34,8853	0,0037	14,7677	0,0011	15,0076	0,0009

C.14. Hf-Nd isotopic compositions of the multiple analysis of IF-G reference material and separated fractions as well as concentration determined by isotopic dilution (ID).

	Bulk or separated fractions	¹⁷⁶ Hf/ ¹⁷⁷ Hf	2SD	¹⁷⁶ Lu/ ¹⁷⁷ Hf	error (0.5%)	Lu (ppm)	Hf (ppm)	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	2SD	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	error (0.5%)	Sm (ppm)	Nd (ppm)
IFG1	Bulk sample	0,325899	0,000089	0,565566	0,002828	0,0931	0,0236	0,511244	0,000030	0,136518	0,000683	0,385	1,705
IFG2	Bulk sample	0,322477	0,000088	0,521857	0,002609	0,0938	0,0257	0,511271	0,000030	0,138607	0,000693	0,390	1,701
IFG3	Bulk sample	0,327062	0,000027	0,599108	0,002996	0,0930	0,0222	0,511270	0,000016	0,139616	0,000698	0,392	1,698
IFG4	Bulk sample	0,330591	0,000027	0,636773	0,003184	0,0920	0,0207	0,511260	0,000016	0,139264	0,000696	0,394	1,708
IFG5	Bulk sample	0,327718	0,000027	0,621700	0,003109	0,0905	0,0208	0,511202	0,000016	0,135937	0,000680	0,393	1,749
IFG6	Bulk sample	0,331912	0,000027	0,662072	0,003310	0,0929	0,0201	0,511297	0,000016	0,140278	0,000701	0,386	1,665
IFG7	Bulk sample	0,333704	0,000027	0,700348	0,003502	0,0910	0,0186	0,511259	0,000016	0,137558	0,000688	0,392	1,720
IFG8	Bulk sample	0,330616	0,000027	0,643998	0,003220	0,0918	0,0204	0,511195	0,000016	0,134327	0,000672	0,395	1,777
IFG9	Bulk sample	0,330125	0,000027	0,619934	0,003100	0,0927	0,0214	0,511287	0,000016	0,138679	0,000693	0,392	1,710
IFG10	Bulk sample	0,328250	0,000040	0,597306	0,002987	0,0930	0,0223	0,511190	0,000022	0,134790	0,000674	0,391	1,751
IFG11	Bulk sample	0,331426	0,000041	0,652570	0,003263	0,0916	0,0201	0,511210	0,000022	0,139063	0,000695	0,388	1,686
Mgt4	Magnetite enriched	0,323381	0,000040	0,517883	0,002589	0,0848	0,0234	0,511407	0,000022	0,145100	0,000725	0,347	1,446
Mgt5	Magnetite enriched							0,511351	0,000022	0,142561	0,000713	0,350	1,485
Mgt6	Magnetite enriched	0,325835	0,000040	0,552728	0,002764	0,0850	0,0220	0,511325	0,000022	0,139585	0,000698	0,353	1,530
Mgt7	Magnetite enriched	0,323318	0,000040	0,518612	0,002593	0,0851	0,0235	0,511368	0,000022	0,143546	0,000718	0,351	1,476
Mgt8	Magnetite enriched	0,325638	0,000040	0,555897	0,002779	0,0846	0,0218	0,511391	0,000022	0,144016	0,000720	0,350	1,457
Mgt9	Magnetite enriched	0,324158	0,000040	0,527771	0,002639	0,0844	0,0229	0,511289	0,000022	0,140732	0,000704	0,351	1,509
Mgt10	Magnetite enriched	0,321990	0,000040	0,504337	0,002522	0,0844	0,0239	0,511290	0,000022	0,141086	0,000705	0,350	1,501
Mgt11	Magnetite enriched	0,324327	0,000040	0,530081	0,002650	0,0841	0,0227	0,511196	0,000022	0,133861	0,000669	0,357	1,613
SiID	Silicate-phosphate-carbonate enriched	0,358152	0,000044	1,086192	0,005431	0,0610	0,0081	0,510911	0,000022	0,118908	0,000595	0,271	1,378
SiIE	Silicate-phosphate-carbonate enriched	0,324242	0,000040	0,591603	0,002958	0,0607	0,0147	0,510792	0,000022	0,114196	0,000571	0,271	1,436

C.15 Initial Hf-Nd isotopic compositions calculated at 3.7 Ga with propagated analytical error and with propagated analytical error with a 500 Ma error age defined by the linear trend of Hf isotopic compositions from magnetite-rich fractions.

	Bulk or separated fractions	ϵ_{Hf} (3.7 Ga)	Analytical error (2SD)	Error +/- 500 Ma (2SD)	ϵ_{Nd} (3.7 Ga)	Analytical error (2SD)	Error +/- 500 Ma (2SD)
IFG1	Bulk sample	180,7	10,4	202,1	1,4	0,9	4,9
IFG2	Bulk sample	170,2	9,8	185,8	0,9	0,9	4,8
IFG3	Bulk sample	136,6	8,6	212,5	0,4	0,7	4,4
IFG4	Bulk sample	166,4	9,1	226,5	0,4	0,6	4,5
IFG5	Bulk sample	102,4	8,9	220,9	0,8	0,6	4,7
IFG6	Bulk sample	149,0	9,4	236,0	0,6	0,7	4,4
IFG7	Bulk sample	115,3	9,9	250,3	1,2	0,6	4,6
IFG8	Bulk sample	148,9	9,2	229,2	1,5	0,6	4,8
IFG9	Bulk sample	192,8	8,9	220,2	1,2	0,6	4,5
IFG10	Bulk sample	183,6	9,1	212,2	1,2	0,8	4,9
IFG11	Bulk sample	155,9	9,8	232,9	-0,5	0,8	4,6
Mgt4	Magnetite enriched	212,6	8,0	182,5	0,5	0,8	4,2
Mgt5	Magnetite enriched				0,6	0,8	4,4
Mgt6	Magnetite enriched	219,7	8,5	185,0	1,5	0,8	4,6
Mgt7	Magnetite enriched	208,5	8,0	182,8	0,5	0,8	4,3
Mgt8	Magnetite enriched	196,1	8,5	196,7	0,7	0,8	4,3
Mgt9	Magnetite enriched	215,0	8,2	186,2	0,2	0,8	4,5
Mgt10	Magnetite enriched	197,5	7,8	177,4	0,1	0,8	4,5
Mgt11	Magnetite enriched	215,2	8,2	187,1	1,7	0,8	4,9
SiID	Silicate-phosphate-carbonate enriched	3,0	15,4	395,1	3,3	0,7	5,9
SiIE	Silicate-phosphate-carbonate enriched	55,2	9,0	210,2	3,3	0,7	6,2

Annexes D

D.1 Composition en éléments majeurs des bandes de BIF et du grès (AB74) de Témagami. L'échantillon AB73cCH1 a été normalisé à 100 % car l'analyse ne bouclait qu'à 81,1 pds% (dont 77,7 pds % de SiO₂). La LOI de certains échantillons n'a pas été mesurée du fait des faibles quantités de poudre disponible. Les bandes sont classés par ordre croissant des teneurs en Fe₂O_{3t}

	AB73cCH1	AB73bCH2	AB73bCH1	AB73bFe1	AB73dCH1	AB73dCH2	AB73cCH2	AB73aCH1	AB73aCH2	AB73cCH3
SiO ₂	95,81	85,24	77,98	83,51	81,72	78,25	78,52	66,33	61,52	64,96
Al ₂ O ₃	0,27	0,74	0,74	0,28	0,24	0,07	0,22	0,34	0,39	0,27
Fe ₂ O _{3t}	3,03	7,82	12,78	14,3	14,93	18,44	20,5	28,13	32,42	33,69
MgO	0,36	0,69	0,93	0,24	0,38	0,17	0,28	0,67	0,63	0,43
CaO	0,46	0,22	0,12	0,12	0,38	0,48	0,35	2,38	2,59	0,34
Na ₂ O	0,04	0	0,05	0,04	0,07	0,08	0,02	0,06	0,06	0,01
K ₂ O	0,01	-0,01	0,04	0	0,07	0,03	0,03	0,07	0,09	0,08
TiO ₂	0	0,02	0,03	0,01	0,01	0	0,01	0	0,01	0,01
MnO	0,02	0,11	0,21	0,06	0,03	0,03	0,01	0,06	0,07	0,02
P ₂ O ₅	0	0,01	0,05	0,07	0,02	0,16	0,09	0,08	0,11	0,09
LOI	/	3,39	5,82	1,40	/	0,07	0,22	1,45	1,58	0,58
total	100,0	98,2	98,8	100,0	97,9	97,8	100,3	99,6	99,5	100,5

	AB73cCH4	AB73aFe1	AB73aFe5	AB73aFe3	AB73cFe2	AB73aFe4	AB73dFe1	AB73cFe1	AB73cFe3	AB74 (grès)
SiO ₂	40,53	38,38	37,29	34,65	35,16	27,89	21,00	26,19	24,8	44
Al ₂ O ₃	3,21	0,28	0,44	0,33	1,2	0,36	3,72	0,72	0,71	11,08
Fe ₂ O _{3t}	49,54	54,79	55,46	57,28	58,81	64,41	66,72	69,98	71,16	9,68
MgO	2,16	0,91	0,9	0,69	1,19	0,97	3,71	0,85	0,91	12,33
CaO	0,64	2,89	2,97	3,04	1,1	3,77	0,06	0,33	0,47	8,43
Na ₂ O	1,01	0,04	0,04	0,03	0,26	0,01	0,35	0,04	0,01	0,08
K ₂ O	0,81	0,08	0,12	0,11	0,28	0,09	1,86	0,14	0,22	0,01
TiO ₂	0,11	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,2	0,03	0,03	0,73
MnO	0,04	0,07	0,08	0,09	0,03	0,1	0,02	0,01	0,02	0,17
P ₂ O ₅	0,07	0,17	0,15	0,18	0,29	0,18	0,05	0,17	0,2	0,46
LOI	0,11	0,92	1,15	/	0,53	/	/	1,73	1,67	12,43
total	98,2	98,5	98,6	96,4	98,9	97,8	97,7	100,2	100,2	99,4

D.2. Composition en éléments traces des bandes de BIF et du grès (AB74) de Témagami. Les bandes sont classées par ordre croissant des teneurs en Fe₂O₃t.

< LQ : inférieur à la limite de quantification

	AB73cCH1	AB73bCH2	AB73bCH1	AB73bFe1	AB73dCH1	AB73dCH2	AB73cCH2	AB73aCH1	AB73aCH2	AB73cCH3	AB73cCH4	AB73aFe1	AB73aFe5	AB73aFe3	AB73cFe2	AB73aFe4	AB73dFe1	AB73cFe1	AB73cFe3	AB74 (grès)
Sc	< LQ	1,68	< LQ	< LQ	< LQ	0,879	< LQ	2,29	0,475	0,5465	24,1									
Ti	23,3	128,5	176	39,3	42,2	14,1	37,5	28,6	44,55	63,9	624	52,4	99,15	82,7	250	104	1069	158	137	4041
V	0,879	4,04	3,71	3,89	2,89	1,0065	1,52	1,28	1,555	2,77	9,63	1,94	3,11	2,56	5,87	3,34	21	5,51	5,35	164
Cr	1,1	5,02	7,31	4,49	1,81	2,775	4,27	3,575	3,495	3,72	10,6	2,92	6,385	2,26	4,95	3,18	13,6	5,38	4,565	1091
Co	0,133	1,305	0,986	0,456	0,716	0,4035	0,377	0,528	0,569	0,581	1,93	0,997	0,712	0,808	2,04	2,21	1,91	1,04	1,04	42
Ni	0,784	4,12	4,47	2,48	1,39	1,38	2,62	2,225	2,295	2,95	9,65	2,35	3,86	1,6	4,83	2,22	5,8	4,13	3,815	293
Cu	11,8	9,125	1,76	1,29	21,4	4,4	13,1	3,275	3,745	6,66	6,47	3,3	1,59	1,51	1,86	1,55	3,48	1,17	0,6765	27,5
Zn	10,8	18,075	8,3	3,52	< LQ	< LQ	14,6	8,42	13,1	4,42	14,8	< LQ	< LQ	16,3	< LQ	< LQ	47,1	7,57	8,935	130
As	< LQ	1,84	1,14	0,407	0,979	< LQ	0,259	1,65	1,39	1,01	1,75	3,9	1,325	1,69	1,96	1,95	1,27	0,553	0,494	0,741
Rb	1,74	0,3415	0,649	0,247	5,04	0,449	1,77	6,185	7,93	6,95	66,1	7,57	11,55	8,04	22,9	10,1	166	6,39	15,9	0,148
Sr	63,7	1,235	2,89	3,94	68,2	65,55	37,4	34,65	41,2	42,7	96,8	44,6	47,85	40,6	137	56,7	9,76	34,1	62,5	136
Y	0,405	2,635	4,54	2,84	2,54	2,395	3,71	4,055	4,8	2,99	8,18	6,52	6,405	7,57	10,9	7,7	8,43	6,56	8,07	20,3
Zr	1,28	6,61	7,67	2	1,63	0,5985	1,95	1,135	2,055	2,18	32,2	2,51	4,48	4,57	12,1	5,32	59,4	7,06	7,17	84
Nb	0,0929	0,442	0,603	0,165	0,166	0,0574	0,158	0,2265	0,178	0,212	1,53	0,473	0,4315	0,345	0,643	0,392	2,37	0,487	0,536	3,74
Cd	0,0101	< LQ	0,01175	0,0152	< LQ	< LQ	0,0129	0,01345	< LQ	0,0444										
Cs	0,406	0,0681	0,116	0,0464	1,3	0,09665	0,428	7	9,18	1,9	17	7,91	12,4	9,39	6,04	11,1	39,5	1,64	3,865	0,218
Ba	5,05	0,63	4,53	0,701	7,85	3,345	4,98	9,965	15,9	5,19	22,4	11,7	20,9	13,1	12,3	14,1	50,7	4,57	6,68	4,08
La	0,238	1,905	3,64	1,3	1,39	0,8585	1,41	2,07	2,32	1,2	5,59	3,23	2,74	3,18	7,76	3,36	8,74	4,59	5	21,1
Ce	0,522	3,56	7,14	2,41	2,69	1,465	2,42	3,18	3,45	2,07	10,8	5,31	4,31	5,02	12,4	5,22	17,9	7,93	8,615	48,1
Pr	0,0836	0,41	0,619	0,299	0,347	0,204	0,289	0,3595	0,3935	0,248	1,24	0,611	0,518	0,591	1,4	0,618	2,16	0,91	0,972	6,45
Nd	0,318	1,525	2,39	1,24	1,4	0,878	1,13	1,385	1,57	1,01	4,74	2,33	2,125	2,4	5,45	2,5	8,28	3,51	3,75	27,6
Sm	0,0583	0,266	0,438	0,259	0,298	0,2105	0,229	0,262	0,302	0,203	0,79	0,449	0,4255	0,475	0,928	0,483	1,36	0,629	0,693	5,88
Eu	0,0424	0,134	0,228	0,175	0,198	0,188	0,189	0,239	0,289	0,156	0,4	0,333	0,3595	0,402	0,629	0,429	0,607	0,431	0,503	1,47
Gd	0,0531	0,2595	0,454	0,325	0,302	0,2715	0,297	0,328	0,3755	0,251	0,769	0,523	0,518	0,593	1,01	0,608	1,01	0,702	0,807	4,91
Tb	0,00733	0,0378	0,0665	0,0452	0,0437	0,038	0,0467	0,0469	0,05415	0,0371	0,114	0,0791	0,07755	0,085	0,139	0,0924	0,131	0,103	0,113	0,668
Dy	0,0477	0,262	0,447	0,303	0,276	0,249	0,335	0,3275	0,37	0,261	0,809	0,554	0,518	0,561	0,925	0,607	0,841	0,702	0,7435	3,82
Ho	0,00967	0,05995	0,0985	0,0669	0,0633	0,0535	0,0777	0,0771	0,08475	0,0608	0,198	0,131	0,12	0,138	0,228	0,143	0,204	0,166	0,1815	0,74
Er	< LQ	0,189	0,308	0,184	0,189	0,161	0,239	0,2425	0,2545	0,201	0,637	0,41	0,36	0,419	0,707	0,441	0,659	0,511	0,5475	2,07
Yb	0,0298	0,202	0,285	0,171	0,183	0,14	0,236	0,237	0,2295	0,199	0,665	0,367	0,3125	0,367	0,59	0,351	0,713	0,49	0,475	1,84
Lu	0,00482	0,02995	0,0446	0,0251	0,0292	0,0215	0,0319	0,0343	0,03545	0,0282	0,11	0,0603	0,04945	0,0564	0,0941	0,0579	0,118	0,0833	0,08295	0,27
Hf	0,0289	0,1465	0,198	0,0474	0,0283	0,01385	0,0469	0,0279	0,05285	0,0546	0,874	0,0603	0,1125	0,12	0,300	0,141	1,49	0,171	0,178	2,32
Ta	0,00597	0,02115	0,0313	< LQ	0,00758	< LQ	0,122	0,0189	0,0237	< LQ	0,0463	0,0208	0,152	0,0297	0,0274	0,21				
Tl	0,0483	< LQ	< LQ	< LQ	0,0789	0,00662	0,0165	0,07815	0,07655	0,0787	0,886	0,16	0,1095	0,105	0,29	0,122	2,08	0,0762	0,1955	< LQ
Pb	1,05	0,7415	0,429	0,198	6,44	1,925	0,886	4,16	5,59	0,702	6,51	3,29	7,87	0,929	0,854	1,81	14	0,444	0,511	11
Th	0,044	0,258	0,396	0,106	0,0466	0,0195	0,0647	0,06405	0,103	0,0778	1,42	0,124	0,229	0,235	0,53	0,266	1,45	0,3	0,3155	2,63
U	< LQ	0,106	0,162	0,0739	0,0162	0,01145	0,0324	0,0362	0,0431	0,0375	0,271	0,0597	0,069	0,0728	0,0999	0,072	0,169	0,0801	0,1035	0,738

**D.3 Compositions isotopiques ^{176}Lu - ^{177}Hf et ^{147}Sm - ^{143}Nd , erreurs associées, répliques instrumentaux des rapports radiogéniques et duplicatas de deux échantillons (nouvelles dissolutions). Les erreurs sur les rapports radiogéniques sont calculées à partir de la reproductibilité externe sur le Standard JMC 475 Hf. L'erreur sur les rapports père/fils de 0,5 % à partir de tests effectués sur les spikes mixtes. Les bandes sont classées par ordre croissant des teneurs en Fe_2O_3
Les blancs de chimie ont été mesurés et sont tous de l'ordre de la dizaine de pg avec 19 pg de Lu, 72 pg de Hf, 18 pg de Sm et 39 pg de Nd.**

	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	Précision du spike (0,5 %)	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$	2SD	2SE	répliques instrumentaux	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	Précision du spike (0,5 %)	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	2SD	2SE	répliques instrumentaux
AB73cCH1	0,020535	0,000103	0,282453	0,000012	0,000005		0,107668	0,000538	0,511076	0,000014	0,000007	
AB73bCH2	0,024062	0,000120	0,282541	0,000012	0,000005		0,100791	0,000504	0,510988	0,000014	0,000007	
AB73bCH1	0,026811	0,000134	0,282634	0,000012	0,000004		0,108949	0,000545	0,511000	0,000014	0,000019	
AB73bFe1	0,055340	0,000277	0,284665	0,000012	0,000005		0,126175	0,000631	0,511479	0,000014	0,000008	
AB73dCH1	0,106714	0,000534	0,287242	0,000012	0,000004		0,121944	0,000610	0,511398	0,000014	0,000008	0,511382
AB73dCH2	0,175159	0,000876	0,290981	0,000012	0,000005		0,139282	0,000696	0,511604	0,000014	0,000007	
AB73cCH2	0,084548	0,000423	0,285661	0,000012	0,000005		0,119870	0,000599	0,511297	0,000014	0,000006	
AB73aCH1	0,190566	0,000953	0,290763	0,000012	0,000005		0,113970	0,000570	0,511206	0,000014	0,000007	
AB73aCH2	0,105412	0,000527	0,286403	0,000012	0,000005		0,116015	0,000580	0,511247	0,000014	0,000006	
AB73cCH3	0,059750	0,000299	0,284547	0,000012	0,000005		0,120016	0,000600	0,511304	0,000014	0,000007	
AB73cCH4	0,018353	0,000092	0,282067	0,000012	0,000004	0,282037	0,101400	0,000507	0,510957	0,000014	0,000007	0,510994
AB73aFe1	0,149323	0,000747	0,288389	0,000012	0,000010		0,111693	0,000558	0,511126	0,000014	0,000007	
AB73aFe5	0,064800	0,000324	0,284435	0,000012	0,000004		0,119135	0,000596	0,511291	0,000014	0,000008	
AB73aFe3	0,072064	0,000360	0,284888	0,000012	0,000005		0,118599	0,000593	0,511292	0,000014	0,000008	
AB73cFe2	0,042945	0,000215	0,283333	0,000012	0,000003	0,283343	0,102342	0,000512	0,510993	0,000014	0,000007	
AB73aFe4	0,065403	0,000327	0,284295	0,000012	0,000005		0,120665	0,000603	0,511298	0,000014	0,000007	
AB73dFe1	0,010995	0,000055	0,281706	0,000012	0,000005		0,097486	0,000487	0,510961	0,000014	0,000006	0,510978
AB73cFe1	0,068416	0,000342	0,284903	0,000012	0,000004		0,110952	0,000555	0,511147	0,000014	0,000007	
AB73cFe3	0,060981	0,000305	0,284347	0,000012	0,000004		0,111695	0,000558	0,511160	0,000014	0,000007	
AB74 (grès)	0,016136	0,000081	0,281986	0,000012	0,000004		0,128315	0,000642	0,511524	0,000014	0,000007	
Duplicatas d'attaque (nouvelle digestion) :												
cCH3dup	0,064623	0,000323	0,285034	0,000012	0,000005		0,122315	0,000612	0,511337	0,000014	0,000007	
AB74dup	0,015998	0,000080	0,281970	0,000012	0,000004		0,129030	0,000645	0,511546	0,000014	0,000008	

D.4 Concentrations en Lu, Hf, Sm et Nd déterminées par dilution isotopique (DI), répliques instrumentaux et duplicatas de deux échantillons. Compositions isotopiques initiales Hf-Nd recalculées à 2,7 Ga et leurs erreurs analytiques propagées (2SD). On note une mauvaise reproductibilité sur le duplicata d'analyse AB73cCH3 dup que j'attribue à une hétérogénéité de la poudre. Les bandes sont classées par ordre croissant des teneurs en Fe₂O₃t

	Lu (ppm) DI	Répliques instrumentaux	Hf (ppm) DI	Répliques instrumentaux	Sm (ppm) DI	Répliques instrumentaux	Nd (ppm) DI	Répliques instrumentaux	εHf (2,7Ga)	Erreur analytique propagée (2SD)	erreur propagée avec +/- 30 Ma, (2SD)	εNd (2,7Ga)	Erreur analytique propagée (2SD)	erreur propagée avec +/- 30 Ma, (2SD)
AB73cCH1	0,0044		0,0304		0,0549		0,3081		12,2	0,6	0,9	0,38	0,5	0,8
AB73bCH2	0,0249		0,1469		0,2480		1,4873		8,9	0,6	0,8	1,1	0,4	0,8
AB73bCH1	0,0280		0,2051		0,4194		2,3264		7,1	0,7	0,8	-1,6	0,5	0,8
AB73bFe1	0,0193		0,0495		0,2569		1,2305		26,9	0,9	1,4	1,8	0,5	0,8
AB73dCH1	0,0178		0,0238		0,2642		1,3095	1,3095	24,1	1,4	2,9	1,7	0,5	0,8
AB73dCH2	0,0150		0,0122		0,1992		0,8646		31,2	2,0	5,0	-0,3	0,5	0,7
AB73cCH2	0,0290		0,0486		0,2192		1,1050		8,6	1,2	2,3	0,5	0,5	0,8
AB73aCH1	0,0360		0,0268		0,2628		1,3933		-4,9	2,2	5,5	0,7	0,5	0,8
AB73aCH2	0,0366		0,0493		0,2961		1,5426		-3,4	1,4	2,9	0,8	0,5	0,8
AB73cCH3	0,0245		0,0582		0,1923		0,9684		14,6	1,0	1,5	0,6	0,5	0,8
AB73cCH4	0,1151	0,1150	0,8893	0,8895	0,7825		4,6634	4,6672	2,5	0,6	0,9	0,2	0,4	0,8
AB73aFe1	0,0598		0,0569		0,4311		2,3326		-13,5	1,8	4,2	0,0	0,5	0,8
AB73aFe5	0,0491		0,1076		0,4064		2,0618		1,3	1,0	1,7	0,6	0,5	0,8
AB73aFe3	0,0582		0,1147		0,4523		2,3047		4,1	1,1	1,9	0,8	0,5	0,8
AB73cFe2	0,0935	0,0936	0,3090	0,3088	0,9038	0,9038	5,3371		2,3	0,8	1,0	0,6	0,4	0,8
AB73aFe4	0,0574		0,1245		0,4679		2,3435		-4,8	1,0	1,7	0,2	0,5	0,8
AB73dFe1	0,1171		1,5111		1,3289		8,2382	8,24159	3,2	0,5	1,0	1,7	0,4	0,8
AB73cFe1	0,0831		0,1725		0,6320		3,4424		11,3	1,1	1,8	0,6	0,5	0,8
AB73cFe3	0,0781		0,1818		0,6850		3,7066		5,2	1,0	1,5	0,6	0,5	0,8
AB74 (grès)	0,2705		2,3784		5,8295		27,459		3,7	0,6	0,9	2,0	0,5	0,8
Duplicatas d'attaque (nouvelle digestion) :														
cCH3dup	0,0303		0,0667		0,1980		0,9785		23,0	1,0	1,7	0,4	0,5	0,8
AB74dup	0,2691		2,3861		5,6103	5,6104	26,2803		3,4	0,6	0,9	2,1	0,5	0,8

D.5. Code pour les simulations Monte-Carlo réalisées sur Matlab pour simuler la non-cogénicité des bandes de BIF en Hf.

```
% J'initialise le code
clear all;
close all;

% Définir les coordonnées x (e.g. 176Lu/177Hf), !!!! ATTENTION il faut
reporter ici une 1 SD,
x = [0.010995, 0.018353, 0.020535, 0.024062, 0.026811, 0.042945, 0.055340,
0.059750, 0.060981, 0.064800, 0.065403, 0.068416, 0.072064, 0.084548,
0.105412, 0.106714, 0.149323, 0.175159, 0.190566];

x_error = 0.0025 .* x; % erreur se basant sur une précision de 0,5% sur le
176Lu/177Hf (précision des spikes mixtes sur Géostandards)
yi_error = 0.000006; % erreur constante pour tous les yi, notre erreur
absolue sur les échantillons (à partir de la reproductibilité du standard
42 ppm : 0,000012 soit ici une 1SD de: 0,000006

% Droites affines théoriques 2.7 Ga de deux initiaux distincts dans
lesquelles
% je vais piocher des y
axisa1 = 0;
axisb1 = 0.281048; % 0 epsilonHf(t = 2,7Ga)
axisa2 = 0;
axisb2 = 0.281807; % +27 epsilonHf(t = 2,7Ga)

% Nombre d'itération
num_iterations = 100000;

% Matrices pour stocker mes résultats
regression_coefficients = zeros(num_iterations, 2);
MSWD_values = zeros(num_iterations, 1);
slope_values = zeros(num_iterations, 1);

% Boucle sur les itérations
for iter = 1:num_iterations
    % Générer un seul y (avec un hasard spécifique) par x entre les deux
droites
    y = random('Uniform', axisb1, axisb2, 1, length(x)); % distribution
%Uniforme entre les deux initiaux
    %y = random('Normal', (axisb1 + axisb2) / 2, abs(axisb2-axisb1) / 4, 1,
length(x)); %distribution gaussienne autour de la moyenne des initiaux

    % Stocker les valeurs de y générées
    all_generated_y_values(iter, :) = y;

    % Faire la désintégration sur 2.7Ga pour calculer le yi et t
    yi = y + x * (exp(1.867*10^-11 * 2.7*10^9)-1);

    % Encadrer les valeurs par les barres d'erreur
    x_with_error = [x - x_error; x + x_error];
    yi_with_error = [yi - yi_error; yi + yi_error];

    % Stocker les résultats (évolution des itérations)
    all_generated_points_evolution{iter} = [x; yi; x_with_error(1, :);
x_with_error(2, :); yi_with_error(1, :); yi_with_error(2, :)];
end
```

```

% Maximum Likelihood Method (Weighted Linear Regression)
% York et al.(2004) algorithm to perform weighted linear
% regression using the maximum likelihood method (MLM).

%Weighting Errors

wX = abs(1./(x_error.^2));
wY = abs(1./(yi_error.^2));
alpha = sqrt(wX.*wY);
ri=0;
%ri = mat(:,5);          % CorrCoef entre sig(X) and sig(Y)
%définitions des paramètres initiaux de la boucle while
b = 0.0515;
tol = 1e-8;
d = tol;
i = 0;

% York et al. (2004) Algorithm:

while (d > tol || d == tol)          % Tolerance check loop
    i = i+1;
    b2 = b;
    W = wX.*wY./((wX) + ((b^2).*wY) - (2.*b.*alpha.*ri));
    meanX = sum(W.*x)/sum(W);
    meanY = sum(W.*yi)/sum(W);
    U = x(:) - meanX;
    V = yi(:) - meanY;
    Beta = W.*((U./wY)+((b.*V)./wX) - (b.*U + V).*(ri./alpha));
    meanBeta = sum(W.*Beta)/sum(W);
    b = sum(W.*Beta.*V)/sum(W.*Beta.*U);
    dif = b - b2;
    d = abs(dif);
    % Recalculer meanX et meanY après la mise à jour de b
    meanX = sum(W.*x)/sum(W);
    meanY = sum(W.*yi)/sum(W);

end

U2 = U.^2;
V2 = V.^2;
a = meanY - b.*meanX;
X = meanX + Beta;
meanX = sum(W.*X)/sum(W);
u = X - meanX;
sigbsq = 1./(sum(W.*(u.*u)));
sigb = sqrt(sigbsq);
sigasq = 1./(sum(W)) + meanX.^2.*(sigbsq);
siga = sqrt(sigasq);
S = sum(W.*((yi - b.*x - a).^2));

% Calculer la pente et l'ordonnée à l'origine de la régression
slope = b;
intercept = a; % Utiliser la formule de la régression linéaire;

% Stocker les résultats de la régression et du Chi2
regression_coefficients(iter, 1) = b;

```

```

    regression_coefficients(iter, 2) = a;
    MSWD = S/17; % La MSWD c'est S (Chi2) / nombre de points - 2 (degrés de
liberté, ici 19 points donc 19-2)
    MSWD_values(iter) = MSWD;

    % Stocker la pente
    %slope_values(iter) = slope;

end

% matrice pour stocker les pentes, les intercepts et les ages
slope_and_results = zeros(num_iterations, 4);

% Boucle pour parcourir les valeurs de pente et calculer l'age et la
% composition isotopique initiale
for iter = 1:num_iterations
    % Calcul spécifique que j'impose, détermination de l'age
    result = log(regression_coefficients(iter, 1) + 1) / (1.867 * 10^(-5));

    % Stocker la pente, l'age et l'ordonnée à l'origine
    slope_and_results(iter, 1) = regression_coefficients(iter, 1); %
Colonne 1 : Pente
    slope_and_results(iter, 3) = result; % Colonne 2 : age
    slope_and_results(iter, 2) = regression_coefficients(iter, 2); %
Colonne 3 : Coefficient b

end

for iter = 1:num_iterations
    Hfinit_intercept = ((regression_coefficients(iter, 2) / (0.282785 -
0.0336 * (exp(1.867 * 10^(-5)*slope_and_results(iter, 3))-1)))-1) * 10^(4);
    slope_and_results(iter, 4) = Hfinit_intercept;
end

% Calculer la moyenne et l'écart-type des pentes, intercepts, ages et MSWD
% pour extraction des données de chaque model
mean_slope = mean(slope_and_results(:, 1));
std_slope = std(slope_and_results(:, 1));

mean_intercept = mean(slope_and_results(:, 2));
std_intercept = 2*std(slope_and_results(:, 2));

mean_age = mean(slope_and_results(:, 3));
std_age = 2*std(slope_and_results(:, 3));

mean_MSWD = mean(MSWD_values);
std_MSWD = 2*std(MSWD_values);

mean_Hfinit = mean(slope_and_results(:, 4));
std_Hfinit = 2*std(slope_and_results(:, 4));

% Créer un tableau récapitulatif
summary_statistics = table(mean_slope, std_slope, mean_intercept,
std_intercept, mean_age, std_age, mean_MSWD, std_MSWD, mean_Hfinit,
std_Hfinit, 'VariableNames', {'Mean_Slope', '2SD_Slope', 'Mean_Intercept',

```

```

'2SD_Intercept', 'Mean_Age', '2SD_Age', 'Mean_MSWD', '2SD_MSWD',
'mean_Hfinit', '2std_Hfinit'});

%Figure1
% Histogramme des ages obtenus par les itérations
figure;
histogram(slope_and_results(:, 3), 'BinWidth', 5); % BinWidth c'est le Bin
de mes colonnes de l'histogramme
xlabel('√Çge (Ma)');
ylabel('Fr√quence');
title('Distribution des √Çges Obtenu par Itv@ration');

%Figure2
% Histogramme des valeurs de y g@n@r@es par it@ration avant d@sin@t@gr@ation
figure;
histogram(all_generated_y_values(:, 'BinWidth', 0.000010, 'Facecolor',
'black'); % Ajuster mon Bin pour l'affichage
ylabel('Fr√quence');
title('Distribution des Valeurs de y par Itv@ration');

%Figure3
% Histogramme des Hfinit calcul@es par it@ration
figure;
histogram(slope_and_results(:, 4), 'BinWidth', 0.5, 'Facecolor', 'green');
% Ajuster mon Bin pour l'affichage
ylabel('Fr√quence');
title('Distribution des Hf initiaux des isochrones par Itv@ration');

%Figure4
% Figure des intercepts versus Hfinit_intercept
figure;
scatter(slope_and_results(:, 2), slope_and_results(:, 4));
xlabel('Intercept de la Rv@gression Linv@aire');
ylabel('Hfinit_intercept');
title('Intercept vs Hfinit_intercept');
grid on;

%Figure5
% Figure des Hfinit_intercept versus MSWD
figure;
scatter(slope_and_results(:, 4), MSWD_values);
xlabel('Hfinit_intercept');
ylabel('MSWD');
title('Hfinit_intercept vs MSWD');
grid on;

%Figure6
% Figure des Hfinit_intercept versus l'age
figure;
scatter(slope_and_results(:, 4), slope_and_results(:, 3));
xlabel('Hfinit_intercept');
ylabel('√Çge (Ma)');
title('Hfinit_intercept vs √Çge');
grid on;

%Afficher les droites g@n@r@es avec les barres d'erreur : ATTENTION trop
lourd comme

```

```

%affichage, ne pas l'activer si num itération > 1000 : temps d'affichage
pas optimiser
%figure;
%hold on;

% Tracer les valeurs de x et yi pour chaque itération
%for iter = 1:num_iterations
    % Utiliser errorbar pour afficher les barres d'erreur pour x et yi
    %errorbar(all_generated_points_evolution{iter}(1, :),
all_generated_points_evolution{iter}(2, :), ...
    %all_generated_points_evolution{iter}(2, :) -
all_generated_points_evolution{iter}(5, :), ...
    %all_generated_points_evolution{iter}(6, :) -
all_generated_points_evolution{iter}(2, :), ...
    %all_generated_points_evolution{iter}(1, :) -
all_generated_points_evolution{iter}(3, :), ...
    %all_generated_points_evolution{iter}(4, :) -
all_generated_points_evolution{iter}(1, :), 'b. ');
    % Tracer la r\@gression lin\@aire
    %plot(all_generated_points_evolution{iter}(1, :),
polyval(regression_coefficients(iter, :),
all_generated_points_evolution{iter}(1, :)), 'r-');
%end

%hold off;
%xlabel('x');
%title('Valeurs de x et yi avec Rv\@gressions Linv\@aires');
%legend('Points avec barres d''erreur', 'Rv\@gressions linv\@aires');

%Figure7
% Figure des ages vs les intercepts
figure;
scatter(slope_and_results(:, 3), slope_and_results(:, 2));
xlabel('age (Ma)');
ylabel('Intercept de la Régression Linéaire');
title('age Obtenu vs Intercept de la Régression Linv\@aire');
grid on;

%Figure8
% Figure pente vs intercept des r\@gressions linv\@aires
figure;
scatter(regression_coefficients(:, 1), regression_coefficients(:, 2));
xlabel('Pente de la Regression Lineaire');
ylabel('Intercept de la Regression Lineaire');
title('Pente vs Intercept des Regressions Lineaires');
grid on;

%Figure9
% Figure de MSWD versus l'age obtenu
figure;
scatter(slope_and_results(:, 3), MSWD_values);
xlabel('age (Ma)');
ylabel('MSWD');
title('age Obtenu vs MSWD');
grid on;

%Figure10
% Histogramme des MSWD obtenus par iteration
figure;

```

```

histogram(MSWD_values, 'BinWidth', 10, 'Facecolor', 'red'); % Je peux
ajuster mon Bin de mes colonnes, ici je prends un bin de 10 MSWD pour
chaque colonne
xlabel('MSWD');
ylabel('Frequence');
title('Distribution des MSWD par Iteration');
grid on;

% Creer un tableau recapitulatif: extraction de mes donnees pour excel
summary_table = table((1:num_iterations)', slope_and_results(:, 3),
regression_coefficients(:, 1), regression_coefficients(:, 2), MSWD_values,
slope_and_results(:, 4), 'VariableNames', {'Iteration', 'Age',
'Coefficient_a', 'Coefficient_b', 'MSWD', 'Hfinit'});

% Afficher le tableau recapitulatif : temps d'affichage supplementaire
optionnel
%disp('Tableau r\@capitulatif :');
%disp(['Iter | a      | b      | Chi2']);
%disp('-----');
%for iter = 1:num_iterations
    %row_data = [iter, regression_coefficients(iter, :),
chi_squared_values(iter)];
    %disp(row_data);
%end

grid on;

```

D.6. Compilations des résultats des simulations Monte-Carlo sur Matlab :

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,2 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,000012
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta\epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	1,85E-04	0,280977	3,31E-05	2700,1	18,88	33,9	16,2	-2,50	0,85
0	0,05170	1,18E-16	0,281048	2,89E-15	2700,0	0,00	0,0	0,00	0,01	0,00
2	0,05170	7,35E-05	0,281076	1,31E-05	2700,0	7,49	5,4	2,6	1,00	0,34
5	0,05170	1,85E-04	0,281118	3,31E-05	2700,1	18,87	33,9	16,3	2,51	0,85
10	0,05171	3,70E-04	0,281188	6,61E-05	2700,4	37,69	134,6	64,4	5,00	1,70
14	0,05171	5,17E-04	0,281244	9,26E-05	2700,7	52,63	263,2	125,9	6,99	2,38
20	0,05173	7,38E-04	0,281327	1,32E-04	2701,4	75,13	538,9	257,8	9,98	3,39
27	0,05175	9,96E-04	0,281425	1,78E-04	2702,6	101,41	983,2	471,2	13,47	4,55
50	0,05183	1,65E-03	0,281673	2,96E-04	2706,6	168,46	2721,4	1305,1	22,40	7,60

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,5 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,000012
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta\epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	1,88E-04	0,280977	3,42E-05	2700,1	19,11	19,2	10,72	-2,51	0,88
0	0,05170	1,18E-16	0,281048	2,89E-15	2700,0	0,00	0,0	0,00	0,01	0,00
2	0,05170	7,42E-05	0,281076	1,36E-05	2700,0	7,56	3,0	1,69	1,00	0,35
5	0,05170	1,88E-04	0,281118	3,41E-05	2700,1	19,11	19,2	10,68	2,51	0,88
10	0,05171	3,73E-04	0,281188	6,83E-05	2700,5	38,02	76,3	42,52	5,00	1,76
14	0,05172	5,20E-04	0,281244	9,52E-05	2700,9	52,99	149,2	82,95	6,99	2,46
20	0,05174	7,45E-04	0,281327	1,36E-04	2701,9	75,86	305,5	169,89	9,99	3,51
27	0,05177	1,01E-03	0,281425	1,83E-04	2703,5	102,39	556,8	309,93	13,49	4,72
50	0,05189	1,68E-03	0,281672	3,06E-04	2709,6	170,94	1540,9	862,13	22,43	7,89

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 2 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,000012
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta\epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05171	2,11E-04	0,280977	4,21E-05	2700,2	21,5	3,8	3,2	-2,50	1,09
0	0,05170	7,63E-17	0,281048	2,89E-15	2700,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
2	0,05170	8,38E-05	0,281076	1,67E-05	2700,0	8,5	0,6	0,5	1,00	0,43
5	0,05171	2,11E-04	0,281118	4,21E-05	2700,2	21,5	3,8	3,2	2,51	1,09
10	0,05172	4,22E-04	0,281188	8,43E-05	2700,8	43,0	15,2	12,5	5,01	2,18
14	0,05173	5,89E-04	0,281243	1,17E-04	2701,6	60,0	29,7	24,4	7,00	3,04
20	0,05176	8,41E-04	0,281327	1,68E-04	2703,2	85,6	60,7	50,0	10,01	4,34
27	0,05181	1,13E-03	0,281424	2,26E-04	2705,7	115,5	111,0	91,2	13,53	5,86
50	0,05202	1,89E-03	0,281670	3,77E-04	2716,1	192,0	305,0	253,1	22,53	9,78

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,2 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,000024
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta\epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	1,86E-04	0,280977	3,31E-05	2700,0	18,9	10,3	4,8	-2,50	0,85
0	0,05170	3,47E-16	0,281048	3,11E-15	2700,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
2	0,05170	7,34E-05	0,281076	1,32E-05	2700,0	7,5	1,6	0,8	1,00	0,34
5	0,05170	1,85E-04	0,281118	3,31E-05	2700,0	18,9	10,3	4,8	2,51	0,85
10	0,05171	3,69E-04	0,281188	6,59E-05	2700,3	37,5	41,0	19,1	5,00	1,69
14	0,05171	5,18E-04	0,281244	9,27E-05	2700,2	52,8	80,2	37,3	7,00	2,38
20	0,05172	7,40E-04	0,281328	1,32E-04	2700,8	75,4	163,9	76,1	9,99	3,38
50	0,05178	1,66E-03	0,281675	2,97E-04	2703,9	168,9	829,9	386,0	22,41	7,63

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,2 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,0001
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta\epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	1,86E-04	0,280978	3,32E-05	2700,0	18,9	0,7	0,3	-2,50	0,85
0	0,05170	2,91E-16	0,281048	3,11E-15	2700,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
2	0,05170	7,36E-05	0,281076	1,31E-05	2700,0	7,5	0,1	0,0	1,00	0,34
5	0,05170	1,86E-04	0,281118	3,32E-05	2700,0	18,9	0,7	0,3	2,51	0,85
10	0,05170	3,69E-04	0,281188	6,58E-05	2700,0	37,6	2,6	1,2	5,00	1,69
14	0,05170	5,19E-04	0,281244	9,27E-05	2700,0	52,8	5,1	2,4	6,99	2,38
20	0,05170	7,41E-04	0,281329	1,32E-04	2700,0	75,5	10,4	4,8	10,00	3,38
50	0,05171	1,67E-03	0,281680	2,97E-04	2700,2	169,8	52,9	24,6	22,49	7,61

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,2 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,0005
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta \epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	1,85E-04	0,280978	3,31E-05	2700,0	18,8	0,0	0,0	-2,50	0,85
2	0,05170	7,33E-05	0,281076	1,31E-05	2700,0	7,5	0,0	0,0	1,00	0,34
5	0,05170	1,85E-04	0,281119	3,31E-05	2700,0	18,8	0,0	0,0	2,51	0,85
10	0,05170	3,70E-04	0,281189	6,61E-05	2700,0	37,7	0,1	0,0	5,01	1,70
14	0,05170	5,17E-04	0,281244	9,21E-05	2700,0	52,7	0,2	0,1	7,00	2,36
20	0,05170	7,39E-04	0,281329	1,32E-04	2700,1	75,3	0,4	0,2	10,00	3,38
50	0,05170	1,67E-03	0,281680	2,97E-04	2699,8	169,9	2,1	1,0	22,49	7,60

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,5 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,000024
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta \epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	0,00019	0,280977	0,00003	2700,1	18,9	7,7	3,7	-2,50	0,85
0	0,05170	0,00000	0,281048	0,00000	2700,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
2	0,05170	0,00007	0,281076	0,00001	2700,0	7,5	1,2	0,6	1,00	0,34
5	0,05170	0,00019	0,281118	0,00003	2700,1	18,9	7,6	3,7	2,51	0,85
10	0,05171	0,00037	0,281188	0,00007	2700,4	37,6	30,4	14,9	4,99	1,71
14	0,05171	0,00052	0,281244	0,00009	2700,6	52,8	59,4	29,2	6,99	2,38
20	0,05173	0,00074	0,281327	0,00013	2701,7	75,4	121,6	59,7	9,97	3,39
27	0,05176	0,00100	0,281424	0,00018	2702,9	101,3	221,5	108,0	13,46	4,59
50	0,05185	0,00166	0,281671	0,00030	2707,8	169,4	614,8	300,4	22,35	7,63

barre d'erreur 2SD 176Lu/177Hf (x) 0,5 %'
 barre d'erreur 2SD 176Hf/177Hf (y) 0,0001
 Nombre de valeurs générées 19

$\Delta \epsilon_{Hf}$ (2,7 Ga)	Mean_Slope	2SD_Slope	Mean_intercept	2SD_intercept	Mean_age	2SD_age	Mean_MSWD	2SD_MSWD	Mean_Hfinit	2SD_Hfinit
-5	0,05170	0,00019	0,280978	0,00003	2699,9	19,0	0,6	0,3	-2,50	0,85
0	0,05170	0,00000	0,281048	0,00000	2700,0	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
2	0,05170	0,00007	0,281076	0,00001	2700,0	7,5	0,1	0,0	1,00	0,34
5	0,05170	0,00019	0,281118	0,00003	2700,0	18,9	0,6	0,3	2,51	0,85
10	0,05170	0,00037	0,281188	0,00007	2700,2	37,6	2,5	1,2	5,00	1,69
14	0,05170	0,00052	0,281244	0,00009	2700,2	52,7	4,9	2,3	6,99	2,37
20	0,05171	0,00074	0,281329	0,00013	2700,3	75,6	10,1	4,7	10,00	3,39
27	0,05172	0,00100	0,281426	0,00018	2700,7	101,8	18,4	8,5	13,49	4,59
50	0,05173	0,00167	0,281678	0,00030	2701,4	169,6	50,9	23,7	22,45	7,61

Résumé :

Les Formations de fer Rubanées (BIF) sont des archives sédimentaires uniques pour étudier les océans primitifs de l'Archéen. Cependant, l'environnement de formation et les mécanismes en jeu dans la formation de ces sédiments chimiques riches en fer et en silicium sont peu contraints. Les BIF ont été très peu étudiés pour leurs compositions isotopiques en Nd-Hf alors qu'elles pourraient permettre d'apporter de nouvelles contraintes sur les sources hydrothermales et continentales alimentant les anciens océans. Pour mieux contraindre l'environnement de formation des BIF, j'ai combiné des aspects de terrains et une étude pétro-géochimique sur une succession sédimentaire de la ceinture de Barberton (3,25 Ga, Afrique du Sud). Le modèle de dépôt des BIF de Barberton implique un milieu de dépôt profond, au bas d'une pente et distal du continent. Cet environnement est perturbé ponctuellement par des dépôts gravitaires terrigènes (mafiques) caractéristiques d'un système sédimentaire d'éventail sous-marin profond. J'ai évalué si la signature géochimique de l'eau de mer (REE+Y, faibles HFSE) permettait d'indiquer la préservation des compositions isotopiques Hf-Nd-Pb primaires sur un BIF de la ceinture de Isua (3,7 Ga, Groenland). Le BIF de Isua montre des perturbations post-dépôts des compositions isotopiques Hf-Nd attribués à la présence d'apatites secondaires. Il a cependant préservé un âge ^{207}Pb - ^{206}Pb de 3810 ± 7 Ma hérité de zircons détritiques. Le spectre REE-Y typique de l'eau de mer ne garantit donc ni la préservation des compositions isotopiques Hf-Nd primaires de l'eau de mer, ni de l'absence de toute contamination terrigène. Enfin, j'ai exploré l'origine et la source du Nd et de l'Hf dans les BIF à l'échelle des bandes sur des échantillons provenant de la ceinture de Témagami (2,7 Ga, Canada). Les compositions isotopiques initiales en Nd-Hf des bandes de BIF de Témagami riches en Si montrent un découplage des deux systèmes isotopiques. A l'inverse, celles des bandes riches en Fe demeurent couplées en Nd-Hf. Les bandes riches en Si enregistrent une composition isotopique en Hf radiogénique provenant des eaux d'altérations des continents felsiques. A l'inverse, l'Hf et le Nd des bandes riches en Fe pourrait provenir principalement de l'hydrothermalisme sous-marin.

Mots-clés : BIF, océan archéen, environnement de formation, signature de l'eau de mer, compositions isotopiques Hf-Nd, sources hydrothermales et continentales.