



# ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA TERRE



Sujet proposé pour un début de contrat en Septembre 2012

**TITRE du SUJET :** Traçage des processus atmosphériques à l'Archéen par les isotopes du soufre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$ ): approche in situ à la sonde ionique

Directeur (trice) : **PHILIPPOT Pascal, PR, philippot@ipgp.fr**

Co-encadrant (e): **ROLLION-BARD Claire, IR, rollion@crpg.cnrs-nancy.fr**

Equipe d'accueil : **IPGP- Géobiosphère actuelle & primitive – UMR7154**

Financement : **Contrat doctoral avec ou sans mission**

*Plus de renseignement voir : <http://ed109.ipgp.fr>, Rubrique : Offres\_de\_thèse  
Il est indispensable de faire acte de candidature sur le site de l'Ecole doctorale*

Développement du Sujet : (1 à 2 pages)

La grande majorité des sulfures et sulfates archéens (4,0 à 2,45 Ga) sont caractérisés par des anomalies des rapports d'abondances des isotopes du soufre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$ ). Ces anomalies, dites indépendantes de la masse (MIF-S,  $\Delta^{33}\text{S} \neq 0$ ), sont attribuées à des processus de photolyse de  $\text{SO}_2$  volcanique conduisant à la formation d'espèces réduites ( $\text{S}_8$ ;  $\Delta^{33}\text{S} > 0$ ) et oxydées ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\Delta^{33}\text{S} < 0$ ) dans une atmosphère pauvre en oxygène. Dans un diagramme  $\delta^{34}\text{S}$  vs  $\Delta^{33}\text{S}$ , l'ensemble des données obtenues jusqu'à ce jour sur les sulfures (plus de 1000 analyses) définit une corrélation positive ( $\delta^{34}\text{S} \approx +0,9 \Delta^{33}\text{S}$ ) pour une grande gamme de compositions isotopiques (jusqu'à +20‰ en  $\delta^{34}\text{S}$  et +11‰ en  $\Delta^{33}\text{S}$ ) appelée "Archean Reference Array". Les sulfates, en revanche, montrent des compositions moins marquées et plus homogènes ( $\delta^{34}\text{S} \sim +2$  à +5‰ et  $\Delta^{33}\text{S} \text{ ‰} \sim -0,1$  à  $-1,0$ ‰). Une autre différence majeure entre les réservoirs de sulfures et sulfates archéens concerne leur distribution tant dans l'espace que dans le temps. Alors que les sulfures sont présents dans tous les sédiments et tous les continents archéens, les sulfates sont présents dans quelques successions de tuffs volcaniques et sédiments terrigènes qui se sont déposées à trois époques bien précises (3,2, 3,4 et 3,5 Ga) en Inde, Australie et Afrique du Sud.

Aucun modèle simple ne permet d'expliquer la distribution de la composition isotopique des sulfures et sulfates archéens. A partir d'expériences de photolyse en conditions contrôlées, Farquhar et al. (2001, *JGR*, 106, 32829-32839,) ont montré que l'utilisation d'une source UV de longueur d'onde 193nm permet de former des aérosols de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{S}_8$  avec la composition isotopique des sulfates archéens mais pas celle des sulfures (corrélation  $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{33}\text{S}$  négative et non positive). Ce modèle n'a pas fait l'objet d'investigations très poussées car il permet d'expliquer qu'une part très restreinte de l'enregistrement sédimentaire et qu'il est associé à une source UV de longueur d'onde fixe non représentative du spectre solaire UV. Un modèle plus consensuel est de définir la composition des sulfates archéens comme un mélange entre deux réservoirs: i) un sulfate d'origine photochimique représentant le pôle oxydé de la réaction formant l'Archean Reference Array et ii)

un sulfate d'origine non-atmosphérique ( $\Delta^{33}\text{S} = 0\text{‰}$ ) issu de l'altération des continents ou de l'activité hydrothermale. Ces deux réservoirs de sulfates n'ont pas été documentés dans la nature et cette hypothèse demeure modèle-dépendant.

Nous avons découvert dans une séquence volcanosédimentaire associée à des dépôts de sulfate de la chaîne de Barberton en Afrique du Sud (Forage BBDP réalisé dans la Formation de Mapepe datée à 3,2 Ga) des sulfures caractérisés par des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  et  $\Delta^{33}\text{S}$  extrêmes de l'ordre de -30 et +14‰ (Philippot et al., *Nature Geoscience*, en révision). Ces compositions définissent une corrélation négative qui se superpose parfaitement à la composition des sulfates archéens, ce qui est en accord avec une origine photolithique commune à la fois des sulfures présents dans les cendres volcaniques et des sulfates associés.

Jusqu'à présent l'ensemble des résultats obtenus ont porté sur 3 des 4 isotopes du soufre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$ ). Par ailleurs, compte tenu de la nature zonée de nombreux sulfures, nous avons privilégié l'approche analytique in situ par sonde ionique, seule méthode capable de pouvoir rendre compte des processus les plus primaires (atmosphériques) dont la signature est à rechercher dans le cœur des minéraux.

L'objet de cette thèse est de réaliser l'étude systématique des 4 isotopes du soufre ( $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$  et  $^{36}\text{S}$ ) dans les deux séquences de sulfates déjà à notre disposition (Dresser Formation datée à 3,5 Ga, Australie et Mapepe Formation, BBDP) et déjà étudiées pour les 3 isotopes du soufre. Il s'agit également de compléter cette étude par l'étude pétrographique et isotopique approfondie du 3<sup>ième</sup> dépôt majeur de sulfate archéen connu sur Terre (Sargur Group, 3,2 Ga, Inde) ainsi que de quatre dépôts mineurs formés à 3,4 et 3,5 Ga que l'on retrouve sur les continents australien et africain (Strelley Pool et Panorama en Australie, et Witkopf et Hoogenoeg en Afrique du Sud). L'ensemble de ces données devraient aboutir à clarifier la nature et l'évolution de la composition de l'atmosphère primitive et également de contraindre le rôle respectif de l'activité microbienne (sulfato-réduction et dismutation du soufre élémentaire) et des processus géodynamiques (hydrothermalisme océanique vs croissance crustale) dans le cycle du soufre Archéen. Dans le cadre de ce projet, nous utiliserons, entre autre, la nouvelle sonde 1280 (HR2) de Nancy sur laquelle le développement analytique pour la mesure des abondances du  $^{36}\text{S}$  vient d'être développé.